Беляев А.Ю., Изюмов Р.И., Свистков А.Л. Влияние поверхностного заряда на формирование рельефа карбонизированного слоя на поверхности полимера при ионно-плазменной обработке // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 2. С. 88–97. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.08

Beliaev A.Yu., Izyumov R.I., Svistkov A.L. Influence of surface charge on the formation of the carbonized layer relief on the polymer surface during ion-plasma treatment. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 2, pp. 88-97. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.08

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 2, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.08
УДК 539.3

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА НА ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФА КАРБОНИЗИРОВАННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

А.Ю. Беляев[1], Р.И. Изюмов[2], А.Л. Свистков[1]

[1]Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия
[2]Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 15 октября 2022 г.
Одобрена: 06 марта 2023 г.
Принята к публикации: 30 апреля 2023 г.

Ключевые слова:

ионно-плазменная обработка, углеродный нанослой, численное моделирование, метод конечных элементов, упругость, устойчивость.

АННОТАЦИЯ

Рассматривается гипотеза происхождения волнообразного рельефа на поверхности полиуретана, обработанного плазмой. Выдвинуто предположение, что напряжения и деформации возникают из-за накопленного в приповерхностном слое одноименного заряда. Предложена методика расчета напряжений при условии равномерного распределения заряда. Получены определяющие уравнения упругой среды с распределенным зарядом, исходя из закона сохранения энергии и термодинамического неравенства. В полученных уравнениях тензор напряжений Коши содержит слагаемое, зависящее от плотности распределения заряда. Проведен расчет, показывающий зависимость величины напряжений от энергии и накопленной дозы. Расчет по предложенной модели показывает, что напряжения, возникающие в материале при некоторых дозах обработки достаточно высокие, чтобы вызвать изменение формы поверхности. Показано, что потеря устойчивости и, как следствие, возникновение волн на поверхности материала, характерно для низкомодульных полимеров. Проведено сравнение результатов расчета с реальными снимками поверхностей образцов после обработки, полученных с помощью оптического и атомно-силового микроскопов. Сделаны выводы о состоятельности выдвинутой гипотезы.

© ПНИПУ

© **Беляев Антон Юрьевич** – м.н.с., e-mail: belyaev@icmm.ru
Изюмов Роман Игоревич – м.н.с., e-mail: izumov@icmm.ru
Свистков Александр Львович – д.ф.-м.н., зав. лаб., e-mail: svistkov@icmm.ru

Anton Yu. Beliaev – Junior Researcher, e-mail: belyaev@icmm.ru
Roman I. Izyumov – Junior Researcher, e-mail: izumov@icmm.ru
Aleksandr L. Svistkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Department, e-mail: svistkov@icmm.ru

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

INFLUENCE OF SURFACE CHARGE ON THE FORMATION OF THE CARBONIZED LAYER RELIEF ON THE POLYMER SURFACE DURING ION-PLASMA TREATMENT

A.Yu. Beliaev[1], R.I. Izyumov[2], A.L. Svistkov[1]

[1]Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation
[2]Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 15 October 2022
Approved: 06 March 2023
Accepted for publication:
30 April 2023

Keywords:

ion-plasma treatment, carbon nanolayer, numerical simulation, finite element method, elasticity, stability.

ABSTRACT

The origin hypothesis of the wavy relief on the surface of plasma-treated polyurethane is considered in this paper. It has been suggested that stresses and strains appear due to the eponymous charge accumulated in the near-surface layer. A technique for calculating stresses under the condition of a uniform charge distribution is proposed. The constitutive equations of an elastic medium with a distributed charge, based on the law of conservation of energy and thermodynamic inequality, are obtained. The Cauchy stress tensor contains a term that depends on the charge distribution density in the resulting equations. A calculation, showing the dependence of the magnitude of stresses on energy and fluence of implanted ions, has been carried out. According to the proposed model, calculations show that the stresses in the material are high enough to cause a change in the shape of the surface at certain treatment regimes. It is shown that the loss of stability and, as a consequence, the appearance of waves on the surface of the material is typical for low-modulus polymers. The calculation results are compared with real images, obtained using optical and atomic force microscopes, of the samples surfaces after the treatment. Conclusions about the viability of the proposed hypothesis are drawn.

© PNRPU

Введение

Ионно-плазменная обработка полимеров является перспективным направлением в создании нанокомпозитных материалов. Такая обработка позволяет создавать на поверхности полимеров специфический слой с особыми физико-механическими свойствами [1–5]. Исследования с помощью инфракрасной и рентгеновской спектроскопии показывают высокое содержание углерода в слое. Получение таких слоев интересно с практической точки зрения, особый интерес вызывает использование таких материалов в медицинских целях [6–8]. Во-первых, высокое содержание углерода говорит о возможности получения электропроводящих слоев. Во-вторых, слой имеет достаточно высокую жесткость, в сравнении с исходным материалом [9]. В-третьих, слой имеет уникальные биофизические свойства, что коренным образом меняет поведение посаженных на обработанный материал биологических объектов (клетки, молекулы протеина, бактерии) [10–14].

Много вопросов возникает вокруг рельефа полученного слоя. Образовавшийся слой принимает волнистую форму [15; 16]. Амплитуда и ширина волн зависят от энергии обработки, накопленной дозы ионов и, судя по всему, от жесткости исходного материала. От полученного рельефа зависит трещиностойкость слоя и шероховатость поверхности [17; 18]. Оба фактора имеют значение при взаимодействии с биологическими объектами. В связи с этим возникает фундаментальная задача: объяснить причины образования волнообразного рельефа и научиться контролировать этот процесс для получения подходящих физико-механических свойств полученного материала.

Ряд работ посвящен расчетам, задачей в которых является установить границы появления волн, обладающих критическими значениями амплитуд и длин [19–21]. В других работах показано, что на микроуровне полиуретан содержит жесткие и мягкие блоки [22; 23], которые могут являться фактором формы потери устойчивости. При этом, как правило, фундаментальный вопрос о причинах появления напряжений, следствием которых является потеря устойчивости в материале, обычно не рассматривается.

Некоторые предыдущие попытки объяснить данный феномен давали совсем неубедительные результаты. Например, попытка объяснить феномен с позиции классической термоупругости или давления ионов на материал в процессе обработки. Другие попытки казались более перспективными. Рассмотрение процесса возможно с точки зрения неравновесной термодинамики с релаксирующими потоками тепла [24]. В работе показано, что в процессе обработки в приповерхностном слое возникают напряжения, которые могут быть причиной потери устойчивости. Однако тщательная численная проверка показала, что вклад напряжений вряд ли может считаться определяющим [27]. Подобный подход использовался и другими исследователями при рассмотрении схожих процессов, проходящих при малых временах и на малых масштабах [25; 26].

В данном исследовании осуществлен анализ разумности «электрической» гипотезы возникновения волнообразного рельефа. Так как ионы, которыми обрабатывается поверхность, имеют одноименный заряд, можно предположить, что при определенной накопленной дозе плотность заряда примет критическое значение. В ряде работ наличие заряда установлено экспериментально

[28; 29]. Под критическим значением понимается такое значение плотности заряда, когда силы электростатического отталкивания будут способны вызвать значительные напряжения и деформации материала в приповерхностном слое и произойдет потеря устойчивости. Теоретические основы использования теории для моделирования изгиба балки с учетом эффектов электроупругости изложены в работе [30]. В предложенной нами работе использован несколько иной подход.

В работе получены зависимости для сил, возникающих между равномерно распределенными ионами, и напряжений, возникающих вследствие этого. Проведена оценка возникающих напряжений. Показано, что результаты расчетов коррелируют с реальной картиной, полученной на оптическом и атомно-силовом микроскопе.

1. Электрическая гипотеза формирования волнообразной поверхности

Облучение материала происходит ионами азота. Ионы – это частицы, имеющие электрический заряд, соответственно при увеличении дозы обработки происходит накопление заряда в приповерхностном слое. Опишем влияние заряда на появление деформаций в материале.

Рассмотрим ровную поверхность, на которой расположены частицы с одинаковыми электрическими зарядами. Поскольку все заряды равны, то их расположение образует правильную треугольную решетку (рис. 1, *a*). Энергия взаимодействия W двух одинаковых зарядов q вычисляется по формуле Кулона

$$W = \frac{kq^2}{r},$$

где r – расстояние между зарядами. Коэффициент k имеет значение $8{,}988\cdot10^9$ Н·м^2/Кл^2. На рис. 1, *a*, штриховкой выделена шестиугольная область, которую имеет смысл рассматривать как окрестность одного электрического заряда. Этот заряд показан на иллюстрации в виде черного кружка. Между геометрическими размерами l, l_1, l_2, показанными на рисунке, имеется простая связь

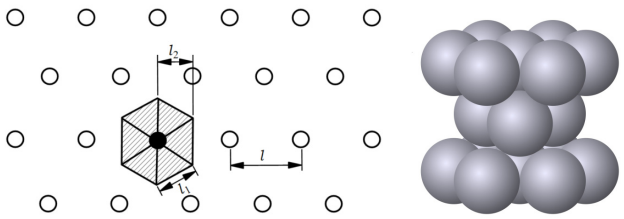
$$l = 2l_2, \quad l_2 = \frac{\sqrt{3}\,l_1}{2}, \quad l_1 = \frac{l}{\sqrt{3}}.$$

Ионы с определенной энергией проникают в полиуретан на некоторую глубину h. Таким образом, заряды распределены в материале в виде множества слоев. Можно считать, что места расположения зарядов находятся в узлах гексагональной решетки. Иллюстрация такой решетки, собранной для наглядности из касающихся друг друга шаров, показана на рис. 1, *b*.

Таким образом, выражение для l будет иметь вид

$$l = \left(\frac{4h}{3N}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

В рассматриваемом примере при $N = 10^{16}$ ион/см^2 и $h = 80$ нм расстояние между зарядами примет значение $l = 1{,}02$ нм. В реальности эта величина может быть больше, поскольку часть заряженных частиц может диффундировать глубже в полиуретановый материал.



a *b*

Рис. 1. Выделенная область около одного заряда, используемая для нахождения плотности энергии взаимодействия электрических зарядов на плоской поверхности (*a*), гексагональная плотноупакованная решетка (*b*)

Fig. 1. Illustration of a selected region near a single charge, used to find the interaction energy density of electric charges on a flat surface (*a*), a hexagonal densely packed lattice (*b*)

2. Определяющие уравнения упругой среды с распределенным зарядом

Рассмотрим углеродный нанослой как очень тонкий слой около поверхности материала. Поскольку мы полагаем, что слой очень тонкий, то он должен напоминать оболочку, в которой важную роль в уравнениях должны играть касательные вектора к поверхности образца. Используем следующее упрощающее предположение, связанное с особенностями деформирования материала. Будем считать, что составляющая работы электрических зарядов при движении по направлению нормали при изменении толщины нанослоя, существенно меньше, чем составляющая работы, совершаемая зарядами при деформировании нанослоя в касательной плоскости. Поэтому этой составляющей можно пренебречь. В этом разделе будет предложена математическая модель, в которой электрические заряды приведут к появлению растягивающих двумерных напряжений в приповерхностном нанослое. Эти напряжения будут стремиться растянуть материал в касательной плоскости. Все приведенные ниже уравнения будут записаны в актуальной конфигурации.

В качестве первой исходной посылки для получения определяющих уравнений является формулировка первого начала термодинамики для деформируемого континуума

$$\frac{d}{dt}\int_V \left(\rho\, e + \frac{1}{2}\rho\, \mathbf{v}\cdot\mathbf{v}\right) dV =$$

$$= \int_V \rho\, r\, dV + \int_S \mathbf{T}_{\text{el}}\mathbf{n}\cdot\mathbf{v}\, dS + \int_S \mathbf{T}_{\text{ch}}\mathbf{n}\cdot\mathbf{O}\mathbf{v}\, dS - \int_S \mathbf{n}\cdot\mathbf{q}\, dS,$$

где V, S, $\mathbf{n}$ – произвольно выделенный объем среды в углеродном слое, ограничивающая его поверхность и внешняя нормаль, t – текущий момент времени, e – массовая плотность внутренней энергии, ρ – плотность массы континуума, $\mathbf{v}$ – скорость точки континуума, $\mathbf{q}$ – тепловой поток, $\mathbf{T}_{\text{ch}}$ – электрическая составляющая тензора напряжений Коши, возникающая в результате наличия заряженных частиц в деформируемой среде, $\mathbf{T}_{\text{el}}$ – упругая составляющая тензора напряжений Коши, определяющая упругую реакцию деформирования среды. В уравнении присутствует тензор $\mathbf{O}$. Это ортопроектор. Он имеет следующие свойства.

$$\mathbf{O}=\mathbf{O}^{\mathrm{T}}=\mathbf{O}^{2}. \tag{1}$$

Ортопроектор имеет вид

$$\mathbf{O}=\boldsymbol{\tau}_1\otimes\boldsymbol{\tau}_1+\boldsymbol{\tau}_2\otimes\boldsymbol{\tau}_2.$$

Символами $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$ обозначены касательные к плоскости поверхности векторы. Это ортогональные векторы единичной длины. В предлагаемой модели использована посылка, что скорость совершения работы, вызванная электрическими силами, не зависит от движения точек нанослоя по направлению нормали к поверхности. Учитываются только проекции скоростей точек на касательную плоскость. Именно в касательной плоскости совершается работа электрическими зарядами. Поэтому в законе сохранения энергии появилось выражение $\mathbf{O}\mathbf{v}$ при учете скорости совершения работы электрическими зарядами.

Опуская промежуточные выкладки, остановимся на получаемых выводах. Справедливость второго закона термодинамики в любой инерциальной системе отсчета (инвариантность к преобразованиям Галилея) возможна только в случае, когда выполняется закон сохранения массы

$$\lambda_1\lambda_2\lambda_3\,\rho=\rho_0=\text{const},$$

уравнение движения

$$\rho\dot{\mathbf{v}}=\operatorname{div}(\mathbf{T}_{\text{el}}+\mathbf{O}\mathbf{T}_{\text{ch}})$$

и более простая формулировка закона сохранения энергии, в которую не входит кинетическая энергия точек среды

$$\rho\dot{e}=\left(\mathbf{T}_{\text{el}}+\mathbf{O}\mathbf{T}_{\text{ch}}\right)\cdot(\mathbf{D}+\mathbf{W})-\operatorname{div}\mathbf{q}. \tag{2}$$

Символами обозначены $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ – кратности удлинений материала, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{W}$ – симметричная (тензор скоростей деформации) и антисимметричная часть в разложении градиента деформации $\operatorname{grad}\mathbf{v}$. Точка между тензорами $\mathbf{T}$ и $\mathbf{D}$ означает скалярное умножение векторов девятимерного векторного пространства, которое образует множество тензоров второго ранга. Точка над символами означает взятие материальной производной. Это скорость изменения величины в выбранной точке континуума.

Второе начало термодинамики для деформируемого континуума формулируется в виде неравенства Клаузиуса – Дюгема

$$\frac{d}{dt}\int_V\rho\, s\,dV\geq-\int_S\frac{\mathbf{n}\cdot\mathbf{q}}{\theta}\,dS,$$

где s – массовая плотность энтропии, θ – температура. В дифференциальной форме оно принимает вид ограничение

$$\rho\,\dot{s}\geq-\operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{n}\cdot\mathbf{q}}{\theta}\right). \tag{3}$$

Из равенства (2) и ограничения (3) нетрудно получить важное термодинамическое неравенство, которое должно автоматически удовлетворяться в рамках предлагаемой математической модели

$$\left(\mathbf{T}_{\text{el}}+\mathbf{O}\mathbf{T}_{\text{ch}}\right)\cdot\left(\mathbf{D}+\mathbf{W}\right)-\rho\,\dot{f}-\rho\,s\dot{\theta}-\frac{\operatorname{grad}\theta\cdot\mathbf{q}}{\theta}\geq 0, \tag{4}$$

где $f=e-\theta\,s$ – массовая плотность свободной энергии материала.

Нас интересуют упругие изотропные среды. Используем для формулировки массовой плотности свободной энергии следующее выражение

$$f=f_{\text{eq}}\left(\theta,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\right)+\int_{t_0}^{t}\sigma\mathbf{O}\cdot\mathbf{D}\,dt.$$

Величина σ является функцией параметров состояния среды, которая зависит в том числе от плотности зарядов в нанослое. Неравенство (4) принимает в этом случае вид

$$\begin{aligned}&\left(\mathbf{T}_{\text{el}}-\rho\sum_{i=1}^{3}\lambda_i\frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial\lambda_i}\mathbf{n}_i\otimes\mathbf{n}_i\right)\cdot\mathbf{D}+\\&+\left(\mathbf{O}\mathbf{T}_{\text{ch}}-\sigma\rho\mathbf{O}\right)\cdot\mathbf{D}+\left(\mathbf{T}_{\text{el}}+\mathbf{O}\mathbf{T}_{\text{ch}}\right)\cdot\mathbf{W}-\\&-\rho\left(s+\frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial\theta}\right)\dot{\theta}-\frac{\operatorname{grad}\theta\cdot\mathbf{q}}{\theta}\geq 0.\end{aligned} \tag{5}$$

Использование следующих определяющих уравнений является достаточным условием выполнения термодинамического ограничения в любом процессе в рассматриваемом материале. Упругая составляющая тензора напряжений Коши задается обычной для теории упругости формулой

$$\mathbf{T}_{\text{el}}=\rho\sum_{i=1}^{3}\lambda_i\frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial\lambda_i}\mathbf{n}_i\otimes\mathbf{n}_i,$$

где $\mathbf{n}_1,\mathbf{n}_2,\mathbf{n}_3$ – ортонормированная тройка собственных векторов левого тензора растяжений. $\mathbf{T}_{\text{ch}}$ – электрическая составляющая тензора напряжений Коши, имеет вид

$$\mathbf{T}_{\text{ch}}=\sigma\rho\mathbf{O}.$$

Поскольку тензор $\mathbf{O}$ является ортопроектором, выполняется равенство (1). То есть второе слагаемое в неравенстве (5) всегда равно нулю.

$$\mathbf{OT}_{\text{ch}} - \sigma\mathbf{O} = \sigma\mathbf{O}^2 - \sigma\mathbf{O} = 0.$$

Третье слагаемое в неравенстве (5) равно нулю, так как является скалярным умножением симметричного на антисимметричный тензор. Энтропию материала следует вычислять, используя массовую плотность свободной энергии.

$$s = -\frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial \theta}.$$

При этом всегда должно выполняться ограничение

$$\operatorname{grad}\theta \cdot \mathbf{q} \le 0.$$

Это означает, что тепло всегда должно передаваться из горячих областей в холодные. В заключение отметим, что тензор напряжений Коши в рассматриваемой математической модели имеет вид:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{el}} + \mathbf{OT}_{\text{ch}} = \rho\sum_{i=1}^{3}\lambda_i \frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial \lambda_i}\mathbf{n}_i \otimes \mathbf{n}_i + \sigma\rho(\boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2).$$

Уравнение теплопроводности можно получить из равенства (2).

Для решения задач необходимо задать конкретный вид массовой плотности свободной энергии и электрической составляющей тензора напряжений Коши. Для эластомерного материала можно использовать потенциал:

$$f_{\text{eq}} = c_1\theta\left(\lambda_1^{\,2} + \lambda_2^{\,2} + \lambda_3^{\,2} - 3\right).$$

Сложнее задать электрическую составляющую тензора напряжений Коши. Но ее легко получить в простом частном случае, когда все заряды располагаются на равном расстоянии друг от друга на некоторой поверхности и кривизна этой поверхности существенно больше расстояния между зарядами. В этом случае электрическая составляющая тензора напряжений Коши определяется выражением

$$\mathbf{T}_{\text{ch}} = \sigma\left(\boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2\right),$$

где σ – величина, зависящая от плотности зарядов на поверхности, $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$ – ортогональные касательные векторы единичной длины к плоскости поверхности. Это означает, что при решении задач на компьютере можно использовать стандартные программы, в которых тензор, отвечающий за механическое поведение материала, имеет вид:

$$\mathbf{T}_{\text{el}} = -\sigma\left(\boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2\right) + \rho\sum_{i=1}^{3}\lambda_i \frac{\partial f_{\text{eq}}}{\partial \lambda_i}\mathbf{n}_i \otimes \mathbf{n}_i.$$

Первое слагаемое в правой части выражения дает деформацию материала вследствие распределенного заряда.

Рассмотрим конечную область материала. Вырежем тонкий слой образца около его границы с воздухом и заменим отброшенный материал силами, которые заменяют влияние удаленной части образца (рис. 2). На рисунке действие упругих сил и действие сил поверхностного натяжения показано маленькими черными стрелками. Красными стрелками показаны силы, которые создают заряды, располагающиеся на удаленной части материала. Поскольку система находится в равновесии, то их можно сосчитать как силы им противодействующие, взятые с противоположным знаком. Это силы, возникающие со стороны зарядов в выделенной части материала. Положение этих зарядов отмечено на рисунке черными кружками. Действуют они на крайние заряды, подписанные буквами A и B.

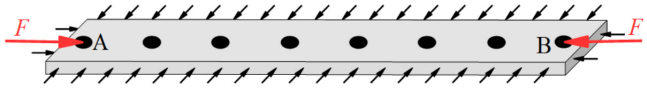


Рис. 2. Иллюстрация, поясняющая геометрию выбранного участка материала и действующие силы, которые используются при построении математической модели

Fig. 2. Illustration explaining the geometry of the selected material section and the acting forces used to build the mathematical model

Абсолютную величину интересующей нас силы нетрудно определить. Вычисляется она по формуле

$$F = \frac{kq^2}{l^2}\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i^2}$$

при условии, что выделенная полоса имеет большую длину и число зарядов в ней можно считать очень большим. Значение суммы заряда известно.

$$\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1}{i^2} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Следовательно,

$$F = \frac{\pi^2 kq^2}{6\,l^2}.$$

Силу можно рассматривать как действующую на участок поверхности шириной $l_{\text{A}} = 0{,}5\sqrt{3}\,l$. Толщина одного слоя электрических зарядов при их расположении в узлах гексагональной решетки, как уже было отмечено ранее, равна $0{,}5\sqrt{3}\,l$. То есть можно считать, что сила F действует на сечение углеродного слоя площадью $S_F = 0{,}5\sqrt{3}\,l \cdot 0{,}5\sqrt{3}\,l = 0{,}75l^2$. Поэтому можно утверждать, что электрические заряды вызывают в карбонизированном слое появление сжимающих напряжений вдоль границы образца, определяемых формулой

$$\sigma = \frac{F}{S_F} = \frac{2\pi^2 kq^2}{9l^4}.$$

Ранее уже отмечалось, величина q равна заряду одного электрона $1{,}602\cdot10^{-19}$ Кл, коэффициент k имеет значение $8{,}988\cdot10^{9}$ Н·м^2/Кл^2. При накопленной дозе

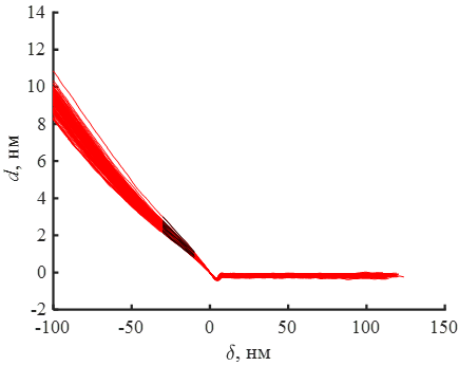
$N = 10^{16}$ ион/см^2 и кинетической энергии ионов 20 кэВ расстояние между зарядами равно $l = 1{,}02$ нм. В этом случае $\sigma = 4{,}67 \cdot 10^8$ Н/м^2 = 467 МПа. Это очень большие напряжения, сжимающие тонкий углеродный слой толщиной 80 нм вдоль поверхности образца. В результате потери устойчивости углеродного слоя на массивном полиуретановом образце должна появиться волнообразная поверхность.

3. Численный эксперимент

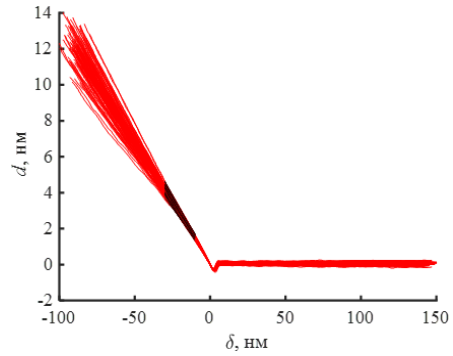
Для осуществления вычислительных экспериментов необходимо знать упругие свойства материалов, задать геометрию рассматриваемой системы и сформулировать граничные условия. Модуль упругости материала был определен из стандартных механических испытаний и составил 10 МПа. Для нахождения толщины возникающего углеродного слоя использована программа SRIM. В ней рассматривается глубина проникновения частиц в материал. Она принимает во внимание химическую формулу материала и влетающих в него частиц. Безусловно, при таком подходе возникнет некоторая неточность, связанная с тем, что при инно-плазменной обработке меняется сам материал. В начале процесса это полиуретан. На завершении процесса это углеродный слой. Тем не менее такой анализ позволяет сделать необходимые оценки. Вычислительное моделирование с помощью программы SRIM, осуществленное в прошлые годы, позволило установить, что ионы азота с кинетической энергией 10 кеВ проникают в полиуретан на глубину 40 нм, а с энергией 20 кэВ – на глубину 80 нм.

Сложной проблемой является определение упругих свойств карбонизированного слоя. Для этого были использованы кривые индентирования полиуретанового материала с углеродным слоем (рис. 3).

При этом за основу брался наклон кривых при достаточной глубине внедрения зонда. На рисунке эти области показаны черным цветом. Такой прием позволил использовать для анализа те глубины внедрения зонда, при которых роль поверхностных эффектов в формировании силы противодействия зонду незначительна, и можно провести достаточно точный расчет силы противодействия внедрению зонда методом конечного элемента. Не потребуется в этом случае знать константы, характеризующие влияние поверхностных эффектов на особенности индентирования материала. При большом погружении зонда основную роль в противодействии внедрению играют в основном только упругие силы. Проведенные эксперименты позволили установить среднее значение начального модуля. Как видно из рис. 3, разбросы кривых индентирования достаточно большие. Это обусловлено тем, что полученный слой неоднороден: некоторые области могут быть недостаточно карбонизированы, при этом области с высокой степенью карбонизации содержат углерод в разных формах. Модуль упругости слоя, принятый для расчета составляет 1 ГПа.



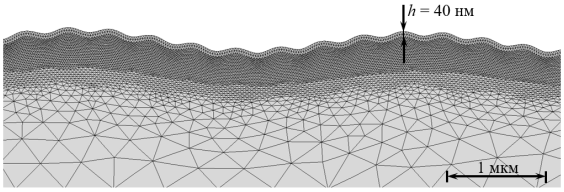
a



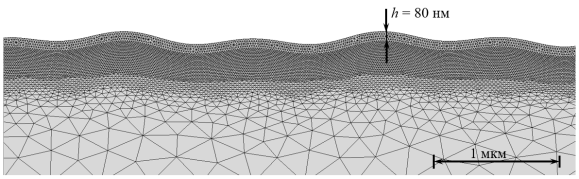
b

Рис. 3. Кривые индентирования полиуретанового материала с карбонизированным слоем, которые использовались для нахождения упругого модуля слоя. Полиуретан с обработкой ионами азота с кинетической энергией 10 кэВ и дозой обработки: *a* – 10^{15} ион/см^2; *b* – 10^{16} ион/см^2

Fig. 3. Indentation curves of polyurethane material with the carbonized layer used to find the elastic modulus of the layer. Polyurethane treated with nitrogen ions with kinetic energy of 10 keV and fluence: a - 10^{15} ions/cm^2; b - 10^{16} ions/cm^2



a



b

Рис. 4. Геометрия волнообразной поверхности углеродного слоя с толщиной: *a* – 40 нм; *b* – 80 нм

Fig. 4. Wave surface geometry of carbon layer with thickness of (*a*) 40 nm and (*b*) 80 nm

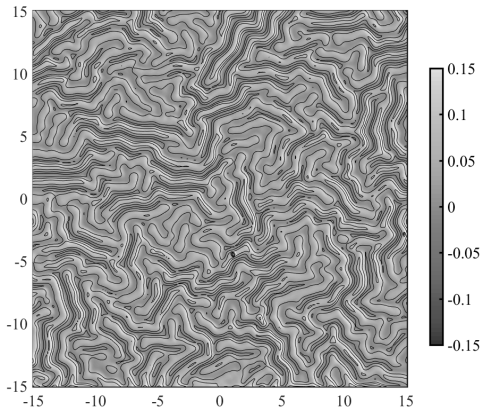
Расчеты выполнены методом конечного элемента в линейно упругой постановке. Решалась задача плоскодеформированного состояния подложки с тонким

слоем на поверхности. В слое задавалась деформация и на разных шагах деформирования рассчитывалась сила, действующая в слое.

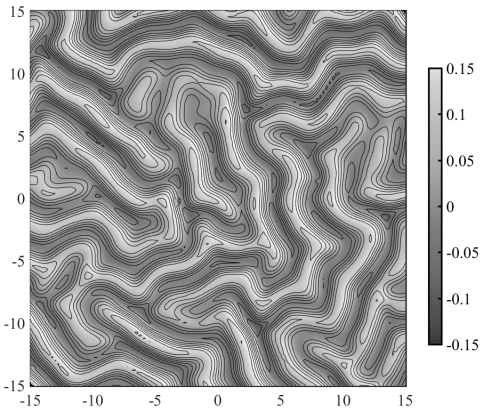
Результаты вычисления для разных толщин карбонизированного слоя показаны на рис. 4. Также проведены расчеты для разных модулей подложки и слоя.

4. Обсуждение результатов

Картина, полученная в результате численного эксперимента, качественно схожа с реальной. Наблюдается появление волн, размеры которых сопоставимы с размерами волн, измеренных с помощью АСМ (характерные длины волн в несколько микрон и высоты в десятки нанометров). К сожалению, нельзя сказать о хорошем численном совпадении численного эксперимента и реальной картины. Длины и амплитуды волн отличаются на 10–50 %, в зависимости от условий счета.



a



b

Рис. 5. Рельеф полиуретана после ионно-плазменной обработки снятый с помощью АСМ. Размеры области и перепады высот приведены в мкм. Накопленная доза 10^{16} ионов/см^2 при энергии ионов 10 кэВ (*a*) и 20 кэВ (*b*)

Fig. 5. Relief of polyurethane after ion-plasma treatment taken by AFM. Area dimensions and height differences are given in μm. Fluence is 10^{16} ions/cm^2 at ion energies of 10 keV (*a*) and 20 keV (*b*)

Как можно заметить на рис. 4, *a*, в численном эксперименте наблюдается несколько мод потери устойчивости. Сначала проявляется мелкая мода, по мере увеличения деформации появляется вторая, более крупная. В численном эксперименте деформация определяет накопленную дозу ионов, так как чем выше доза, тем выше напряжения в слое. На рис. 5 приведены снимки поверхности обработанных полиуретанов с разной накопленной дозой. Можно заметить, что картина качественно схожа с результатами численного моделирования.

Расхождения численного эксперимента и картины, наблюдаемой для реальных материалов, обусловлено рядом упрощающих предположений, принятых в расчетах. Во-первых, углеродный материал не способен деформироваться на большую величину. Он разрушается при конечных деформациях. Иначе ведет себя полиуретан. Он может удлиниться при растяжении в несколько раз. При этом полиуретан размягчается, и в нем растут большие остаточные деформации. То есть под действием зарядов должен деформироваться только материал пока он еще не стал карбонизированным слоем. Следовательно, количество зарядов в процессе искривления поверхности образца может быть меньше, чем принятое исходя из накопленной дозы.

Во-вторых, по мере накопления зарядов около поверхности образца будет усиливаться электрическое поле, которое начнет тормозить движение ионов. При этом процесс торможения будет нарастать, ионы будут проникать в полиуретан на меньшую глубину. Указанное явление будет усиливаться в процессе обработки образца.

В-третьих, результаты численного моделирования показывают регулярную структуру складок, в то время как реальная картина достаточно хаотична, и геометрические характеристики (амплитуда и ширина) реальных волн имеют некоторое распределение. Связано это с тем, что реальная потеря устойчивости происходит на плоскости, и волны, идущие под разными углами, натыкаются друг на друга, оказывая влияние на конечную форму. Расчет в трехмерной постановке, в свою очередь, показывает картину, качественно схожую с реальной.

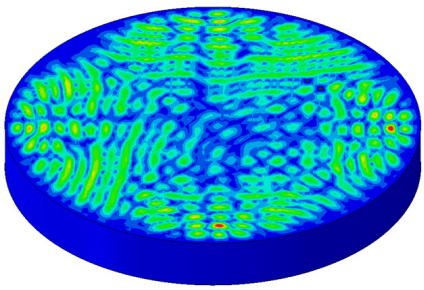


Рис. 6. Поле перемещений в трехмерной реализации численного эксперимента

Fig. 6. The displacement field in the three-dimensional numerical experiment implementation

Расчет для жестких подложек (модуль упругости 30 МПа) показал слабое изменение поверхности и отсутствие ярко выраженных волн, что тоже соответствует наблюдаемой картине на обработанных полиуретанах более жестких композиций.

Заключение

Предложена математическая модель, позволяющая связать накопленную дозу (количество ионов, попавших на единицу поверхности образца), толщину и модуль карбонизированного слоя с амплитудой и частотой волн, возникающих на границе материала. Дано обоснование накопления зарядов около поверхности образца в результате проникновения в него ионов азота в качестве физического объяснения причины появления волн.

Полученный в математической модели прогноз искривления карбонизированного слоя на полимерном образце находится в согласии с наблюдаемыми экспериментами. Возрастание жесткости карбонизированного слоя при увеличении накопленной дозы (в определенном диапазоне изменения) приводит к увеличению амплитуды волн и расстояния между вершинами волн.

Аналогичная картина наблюдается при увеличении кинетической энергии ионов. Отсутствие волн на жестких подложках также находится в согласии с экспериментом.

При большом накоплении зарядов на поверхности образца происходит его пробой. Этот факт говорит о том, что электрическим явлениям необходимо уделять серьезное внимание.

Понимание причины появления данного явления дает инструмент для практического использования. Например, в результате увеличения размеров волн при деформировании материала будет происходить выравнивание углеродного слоя, и только при значительных деформациях в нем начнут появляться трещины, что положительно скажется на взаимодействии биологических объектов (клетки, молекулы протеина) с материалом.

Библиографический список

1. Oehr C. Plasma surface modification of polymers for biomedical use // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2003. – Vol. 208. – P. 40–7.

2. Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods / A.P. Alekhin, G.M. Boleiko, S.A. Gudkova, A.M. Markeev, A.A. Sigarev, V.F. Toknova, A.G. Kirilenko, R.V. Lapshin, E.N. Kozlov, D.V. Tetyukhin // Nanotechnologies in Russia 2010. – Vol. 5. – P. 696–708.

3. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers / P. Slepička, N.S. Kasálková, E. Stránská, L. Bačáková, V. Švorčík // eXPRESS Polymer Letters. – 2013. – Vol. 7. – P. 535–545. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.50

4. Горошкина У.В., Лапуть О.А., Курзина И.А. Влияние ионно-плазменной обработки на поверхностные физико-химические свойства материалов на основе полилактида и гидроксиапатита // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2020. – № 19. – С. 45–50. DOI: 10.17223/24135542/19/5

5. Nageswaran G., Jothi L., Jagannathan S. Chapter 4 – Plasma Assisted Polymer Modifications // Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials. – 2019. – P. 95–127. DOI: 10.1016/B978-0-12-813152-7.00004-4

6. Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications / N.K. Kaushik, N. Kaushik, N.N. Linh, B. Ghimire, A. Pengkit, J. Sornsakdanuphap, S.-J. Lee, E.H. Choi // Nanomaterials. – 2019. – № 9. – P. 98. DOI: 10.3390/nano9010098

7. Plasmas for medicine / T. Von Woedtke, S. Reuter, K. Masur, K.D. Weltmann // Phys. Rep. – 2013. – No. 530. – P. 291–320. DOI: 10.1016/j.physrep.2013.05.005

8. Патент № 2721280 C1 Российская Федерация, МПК A61L 33/02, A61L 27/22, A61L 31/08. Способ создания антитромбогенного покрытия на полимерных сосудистых протезах: № 2019119336: заявл. 19.06.2019: опубл. 18.05.2020 / И.Н. Шардаков, В.С. Чудинов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «ИМБИОКОМ».

9. Kondyurin A., Volodin P., Weber J. Plasma Immersion Ion Implantation of Pebax Polymer // Nuclear Instruments and Methods B. – 2006. – Vol. 251, no. 2. – P. 407–412. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.06.026

10. Improvement of polyurethane surface biocompatibility by plasma and ion beam techniques / V. Melnig, N. Apetroaei, N. Dumitrascu, Y. Suzuki, V.J. Tura // Optoelectron. Adv. Mater. – 2005. – Vol. 7. – P. 2521.

11. Free radical functionalization of surfaces to prevent adverse responses to biomedical devices / M.M.M. Bilek, D.V. Bax, A. Kondyurin, Y.B. Yin, N.J. Nosworthy, K.P. Fisher // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2011. – Vol. 108. – P. 14405-14410.

12. Studying the Influence of Surface Topography on Bacterial Adhesion using Spatially Organized Microtopographic Surface Patterns / D. Perera-Costa, J.M. Bruque, M.L. González-Martín, A.C. Gómez-García, V. Vadillo-Rodríguez // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – P. 4633–41.

13. Елинсон В.М., Щур П.А. Технология формирования антимикробных фторуглеродных покрытий с углеродным подслоем на поверхности полимеров // Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14, № S6. – С. 211–220. DOI: 10.22184/1993-8578.2021.14.6s.211.220

14. Елинсон В.М., Щур П.А., Кравчук Е.Д. Параметры рельефа антиадгезионных антимикробных покрытий, сформированных методами ионно-плазменной технологии на поверхности ПЭТФ // Наноиндустрия. – 2020. – Т. 13, № S2. – С. 228–235. DOI: 10.22184/1993-8578.2020.13.2s.228.235

15. Control of Nanotexture and Wetting Properties of Polydimethylsiloxane from Very Hydrophobic to Super-Hydrophobic by Plasma Processing / K. Tsougeni, A. Tserepi, G. Boulousis, V. Constantoudis, E. Gogolides // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – Vol. 4, no. 4. – P. 398–405.

16. Croll A.B., Crosby A.J. Pattern driven localization in thin diblock copolymer films // Macromolecules. – 2012. – Vol. 45. – P. 4001–6.

17. Structural-mechanical and antibacterial properties of a soft elastic polyurethane surface after plasma immersion N2+ implantation / I.A. Morozov, A.S. Mamaev, I.V. Osorgina, L.M. Lemkina, V.P. Korobov, A.Yu. Belyaev, S.E. Porozova, M.G. Sherban // Materials Science & Engineering C. – 2016. – Vol. 62. – P. 242–248.

18. Evaluation of the deformation strength properties of a fluorinated polymer layer on the surface of poly(ethylene terephthalate) films / A.L. Volynskii, V.G. Nazarov, L.M. Yarysheva, V.P. Stolyarov, S.V. Tsypysheva, D.V. Bagrov, E.G. Rukhlya,

A.Yu. Yarysheva, N.F. Bakeev // Doklady Physical Chemistry. – 2012. – Vol. 442. – P. 5–7. DOI: 10.1134/S0012501612010034

19. Nikravesh S., Ryu D., Shen Y.-L. Instabilities of Thin Films on a Compliant Substrate: Direct Numerical Simulations from Surface Wrinkling to Global Buckling // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 5728. DOI: 10.1038/s41598-020-62600-z

20. Nikravesh S., Ryu D., Shen Y.-L. Surface Instability of Composite Tin Films on Compliant Substrates: Direct Simulation Approach // Frontiers in Materials. – 2019. – Vol. 6. – P. 214. DOI: 10.3389/fmats.2019.00214

21. Folding wrinkles of a thin stiff layer on a soft substrate / J.-Y. Sun, S. Xia, M.-W. Moon, K. Hwan Oh, K.-S. Kim // Proc. R. Soc. – 2011. – A. 468932. – P. 953. DOI: 10.1098/rspa.2011.0567

22. Surface and subsurface AFM study of carbon-implanted polyurethane / I.A. Morozov, A.S. Kamenetskikh, A.Y. Beliaev, R.I. Izumov, M.G. Scherban, D.M. Kiselkov // Plasma Processes Polym. – 2022. – Vol. 19. – P. 2100156. DOI: 10.1002/ppap.202100156

23. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G.L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review // Polymer. – 2015. – Vol. 58. – P. 1–36. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.014.

24. Müller I., Ruggeri T. Extended Thermodynamics V. 37. Springer Tracts in Natural Philosophy. – Springer, Berlin, 1993.

25. Lurie S.A., Belov P.A. On the nature of the relaxation time, the Maxwell–Cattaneo and Fourier law in the thermodynamics of a continuous medium, and the scale effects in thermal conductivity // Continuum Mech. Thermodyn. – 2020. – Vol. 32. – P. 709–728. DOI: 10.1007/s00161-018-0718-7

26. Wave reflection at a free interface in an anisotropic pyroelectric medium with nonclassical thermoelasticity / Aen. Abdalla, I. Giorgio, L. Galantucci [et al.] // Continuum Mech. Thermodyn. – 2016. – Vol. 28. – P. 67–84. DOI: 10.1007/s00161-014-0400-7

27. Комар Л.А., Свистков А.Л., Беляев А.Ю. Метод решения линеаризированных тепловых задач с учетом явления релаксации теплового потока // Вычислительная механика сплошных сред. – 2022. – № 15(2). – С. 185–192. DOI: 10.7242/1999-6691/2022.15.2.14

28. Kukushkin Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings / V.M. Elinson [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1713. – P. 012016. DOI: 10.1088/1742-6596/1713/1/012016

29. Влияние поверхностного заряда электретов на грибостойкость фторуглеродных полимерных материалов / В.М. Елинсон, А.С. Аболенцев, Т.В. Ходырев, П.А. Щур // Вакуумная наука и техника: материалы XXVIII Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов, Крым, Судак, 16–21 сентября 2021 года. – Судак, 2021. – С. 260-267.

30. Lurie S., Solyaev Y. On the formulation of elastic and electroelastic gradient beam theories // Continuum Mech. Thermodyn. – 2019. – Vol. 31. – P. 1601–1613. DOI: 10.1007/s00161-019-00781-3

References

1. Oehr C. Plasma surface modification of polymers for biomedical use // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2003. – Vol. 208. – P. 40–7.

2. Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods / A.P. Alekhin, G.M. Boleiko, S.A. Gudkova, A.M. Markeev, A.A. Sigarev, V.F. Toknova, A.G. Kirilenko, R.V. Lapshin, E.N. Kozlov, D.V. Tetyukhin // Nanotechnologies in Russia 2010. – Vol. 5. – P. 696–708.

3. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers / P. Slepička, N.S. Kasálková, E. Stránská, L. Bačáková, V. Švorčík // eXPRESS Polymer Letters. – 2013. – Vol. 7. – P. 535–545. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.50

4. U.V. Goroshkina, O.A. Laput', I.A. Kurzina Vliyaniye ionno-plazmennoy obrabotki na poverkhnostnyye fiziko-khimicheskiye svoystva materialov na osnove polilaktida i gidroksiapatita. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*, 2020, no. 19, pp. 45-50. DOI: 10.17223/24135542/19/5

5. Nageswaran G., Jothi L., Jagannathan S. Chapter 4 – Plasma Assisted Polymer Modifications // Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials. – 2019. – P. 95–127. DOI: 10.1016/B978-0-12-813152-7.00004-4

6. Kaushik, N.K.; Kaushik, N.; Linh, N.N.; Ghimire, B.; Pengkit, A.; Sornsakdanuphap, J.; Lee, S.-J.; Choi, E.H. Plasma and Nanomaterials: Fabrication and Biomedical Applications. Nanomaterials, 2019, no. 9, p. 98. DOI: 10.3390/nano9010098

7. Von Woedtke, T.; Reuter, S.; Masur, K.; Weltmann, K.D. Plasmas for medicine. *Phys. Rep.*, 2013, no. 530, pp. 291–320. DOI:10.1016/j.physrep.2013.05.005

8. Patent No 2721280 C1 Russian Federation, IPC A61L 33/02, A61L 27/22, A61L 31/08. Method for creation of antithrombogenic coating on polymeric vascular prostheses : No. 2019119336 : application. 19.06.2019 : publ. 18.05.2020 / I.N. Shardakov, V.S. Chudinov ; applicant Imbiokom Limited Liability Company.

9. Патент № 2721280 C1 Российская Федерация, МПК A61L 33/02, A61L 27/22, A61L 31/08. Способ создания антитромбогенного покрытия на полимерных сосудистых протезах: № 2019119336: заявл. 19.06.2019: опубл. 18.05.2020 / И.Н. Шардаков, В.С. Чудинов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «ИМБИОКОМ».

10.Kondyurin A., Volodin P., Weber J. Plasma Immersion Ion Implantation of Pebax Polymer // Nuclear Instruments and Methods B. – 2006. – Vol. 251, no. 2. – P. 407–412. DOI: 10.1016/j.nimb.2006.06.026

11. Bilek, M. M. M.; Bax, D. V.; Kondyurin, A.; Yin, Y. B.; Nosworthy, N. J.; Fisher, K. P. et all. Free radical functionalization of surfaces to prevent adverse responses to biomedical devices. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, vol. 108, pp. 14405-14410.

12. Studying the Influence of Surface Topography on Bacterial Adhesion using Spatially Organized Microtopographic Surface Patterns / D. Perera-Costa, J.M. Bruque, M.L. González-Martín, A.C. Gómez-García, V. Vadillo-Rodríguez // Langmuir. – 2014. – Vol. 30. – P. 4633–41.

13. V.M. Yelinson, P.A. Shchur Tekhnologiya formirovaniya antimikrobnykh ftoruglerodnykh pokrytiy s uglerodnym podsloyem na poverkhnosti polimerov [Technology of formation of antimicrobial fluorocarbon coatings with a carbon sublayer on the surface of polymers]. *Nanoindustriya*, 2021, vol. 14, no. S6, pp. 211-220. DOI 10.22184/1993-8578.2021.14.6s.211.220.

14. V.M. Yelinson, P.A. Shchur, Ye.D. Kravchuk Parametry rel'yefa antiadgezionnykh antimikrobnykh pokrytiy, sformirovannykh metodami ionno-plazmennoy tekhnologii na poverkhnosti PETF [Relief parameters of anti-adhesive antimicrobial coatings formed by ion-plasma technology on the surface of PET].

Nanoindustriya, 2020, vol. 13, no. S2, pp. 228-235. DOI 10.22184/1993-8578.2020.13.2s.228.235.

15. Control of Nanotexture and Wetting Properties of Polydimethylsiloxane from Very Hydrophobic to Super-Hydrophobic by Plasma Processing / K. Tsougeni, A. Tserepi, G. Boulousis, V. Constantoudis, E. Gogolides // Plasma Processes and Polymers. – 2007. – Vol. 4, no. 4. – P. 398–405.

16. Croll A.B., Crosby A.J. Pattern driven localization in thin diblock copolymer films // Macromolecules. – 2012. – Vol. 45. – P. 4001–6.

17. Structural-mechanical and antibacterial properties of a soft elastic polyurethane surface after plasma immersion N2+ implantation / I.A. Morozov, A.S. Mamaev, I.V. Osorgina, L.M. Lemkina, V.P. Korobov, A.Yu. Belyaev, S.E. Porozova, M.G. Sherban // Materials Science & Engineering C. – 2016. – Vol. 62. – P. 242–248.

18. Evaluation of the deformation strength properties of a fluorinated polymer layer on the surface of poly(ethylene terephthalate) films / A.L. Volynskii, V.G. Nazarov, L.M. Yarysheva, V.P. Stolyarov, S.V. Tsypysheva, D.V. Bagrov, E.G. Rukhlya, A.Yu. Yarysheva, N.F. Bakeev // Doklady Physical Chemistry. – 2012. – Vol. 442. – P. 5–7. DOI: 10.1134/S0012501612010034

19. Nikravesh S., Ryu D., Shen Y.-L. Instabilities of Thin Films on a Compliant Substrate: Direct Numerical Simulations from Surface Wrinkling to Global Buckling // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – P. 5728. DOI: 10.1038/s41598-020-62600-z

20. Nikravesh S., Ryu D., Shen Y.-L. Surface Instability of Composite Tin Films on Compliant Substrates: Direct Simulation Approach // Frontiers in Materials. – 2019. – Vol. 6. – P. 214. DOI: 10.3389/fmats.2019.00214

21. Folding wrinkles of a thin stiff layer on a soft substrate / J.-Y. Sun, S. Xia, M.-W. Moon, K. Hwan Oh, K.-S. Kim // Proc. R. Soc. – 2011. – A. 468932. – P. 953. DOI: 10.1098/rspa.2011.0567

22. Morozov, I.A., Kamenetskikh, A.S., Beliaev, A.Y., Izumov, R.I., Scherban, M.G., Kiselkov, D.M. Surface and subsurface AFM study of carbon-implanted polyurethane. *Plasma Processes Polym*, 2022, vol. 19, 2100156. DOI: 10.1002/ppap.202100156

23. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G.L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review // Polymer. – 2015. – Vol. 58. – P. 1–36. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.014.

24. Müller I., Ruggeri T. Extended Thermodynamics V. 37. Springer Tracts in Natural Philosophy. – Springer, Berlin, 1993.

25. Lurie S.A., Belov P.A. On the nature of the relaxation time, the Maxwell–Cattaneo and Fourier law in the thermodynamics of a continuous medium, and the scale effects in thermal conductivity // Continuum Mech. Thermodyn. – 2020. – Vol. 32. – P. 709–728. DOI: 10.1007/s00161-018-0718-7

26. Wave reflection at a free interface in an anisotropic pyroelectric medium with nonclassical thermoelasticity / Aen. Abdalla, I. Giorgio, L. Galantucci [et al.] // Continuum Mech. Thermodyn. – 2016. – Vol. 28. – P. 67–84. DOI: 10.1007/s00161-014-0400-7

27. Komar, L.A., Svistkov, A.L., Beliaev, A.Yu. Method for solving linearized thermal problems taking into account the phenomenon of heat flow relaxation. *Computational Continuum Mechanicsthis*, 2022, no. №15(2), pp. 185–192. DOI: 10.7242/1999-6691/2022.15.2.14

28. V.M. Elinson, P.A. Shchur, D.Yu. Kukushkin Surface charge of polymer materials modified by nanostructured fluorocarbon coatings. *J. Phys.: Conf. Ser*., 2020, vol. 1713, 012016. DOI 10.1088/1742-6596/1713/1/012016

29. V.M. Yelinson, A.S. Abolentsev, T.V. Khodyrev, P.A. Shchur Vliyaniye poverkhnostnogo zaryada elektretov na gribostoykost' ftoruglerodnykh polimernykh materialov [The effect of the surface charge of electretes on the fungal resistance of fluorocarbon polymer materials]. *Vakuumnaya nauka i tekhnika: Materialy XXVIII nauchno-tekhnicheskoy konferentsii s uchastiyem zarubezhnykh spetsialistov, Krym, Sudak*, 2021.. 260-267.

30. Lurie S., Solyaev Y. On the formulation of elastic and electroelastic gradient beam theories // Continuum Mech. Thermodyn. – 2019. – Vol. 31. – P. 1601–1613. DOI: 10.1007/s00161-019-00781-3

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00574-П).
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Financing. The work was supported by RSF Grant 18-19-00574-P.
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The contribution of the authors is equivalent.