

Изменение текстуры поверхности полимерных материалов в пылевой плазме

© В.Ю. Карасев,¹ Е.С. Дзалиева,¹ А.П. Горбенко,¹ И.Ч. Машек,¹ В.А. Полищук,^{1,2} И.И. Миронова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.karasev@spbu.ru

(Поступило в Редакцию 20 июня 2016 г.)

Исследовано изменение текстуры поверхности полимерных частиц в пылевой плазме. Монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида вбрасывались в плазму тлеющего разряда в неоне. При определенном токе разряда и давлении газа в разрядной трубке частицы зависали в плазменно-пылевых ловушках и находились под воздействием плазмы в течение времени от 5 до 25 min. Далее частицы извлекались, а собранный материал изучался с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа. Среди полученных результатов установлено изменение диаметра и шероховатости поверхности от времени пребывания частиц в пылевой плазме. Обнаружено, что усредненные на длине оценки абсолютные отклонения всех точек профиля поверхности находились в наноразмерном диапазоне. Установлено время полной деградации частиц в условиях эксперимента.

DOI: 10.21883/JTF.2017.03.44259.1938

Изучение поверхностных слоев различных материалов и их модификации в связи с развитием нанотехнологий является актуальной темой исследований [1–3]. В [4–6] были опубликованы первые данные о воздействии пылевой плазмы на полимерные частицы. В работах было отмечено, что в условиях эксперимента происходит нагревание микрочастиц до температуры выше температуры плазмы. В настоящей работе мы продолжаем исследование частиц меламин-формальдегида, которые под воздействием плазмы уменьшаются в размерах и подвергаются всесторонней модификации поверхности [5–6]. В отличие от первых работ изменение текстуры поверхности определяется не в относительных, а в абсолютных значениях. Также вводится размерный параметр шероховатости поверхности.

Детали экспериментальной установки, в которой проводились вброс, удержание и последующее извлечение частиц, подробно описаны в [5]. В разрядной трубке зажигался стратифицированный тлеющий разряд при условиях: Ne, $p = 40$ Pa, $i = 2.5$ mA. Монодисперсные сферические частицы меламин-формальдегида (MF-R), которые вбрасывались в плазму разряда, имели диаметр $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$, плотность 1.5 g/cm^3 . В подобранных условиях частицы зависали в плазменно-пылевых ловушках и находились под воздействием плазмы от 5 до 25 min. С помощью методики сбора и извлечения пылевых частиц [7–9] был подготовлен материал для дальнейшего изучения микросфер, побывавших в разряде.

Анализ изменений микрочастиц проводился с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Merlin Zeiss. При обработке полученных снимков использовалась программа анализа полей высот и изображений Gwyddion. В зависимости от времени пребывания

частиц MF-R в плазме изменялся их размер и текстура поверхности, при этом сферическая форма сохранялась. В [5,6] высота неровностей на поверхности частиц была определена в условных единицах (на изображениях это

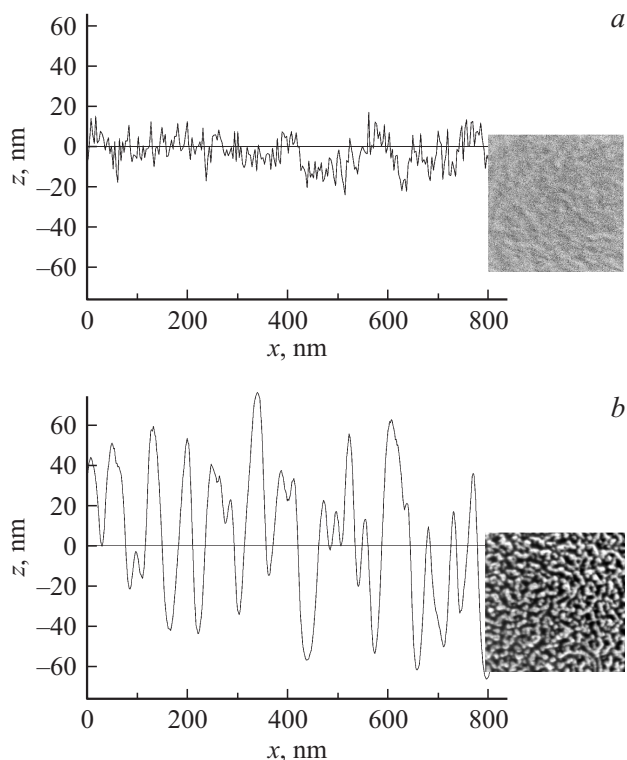


Рис. 1. Текстура поверхности частиц: *a* — исходные, *b* — после 20 минут пребывания в плазме в условиях: Ne, $p = 40$ Pa, $i = 2.5$ mA. Справа приведены фрагменты изображений поверхности, полученных на Merlin Zeiss.

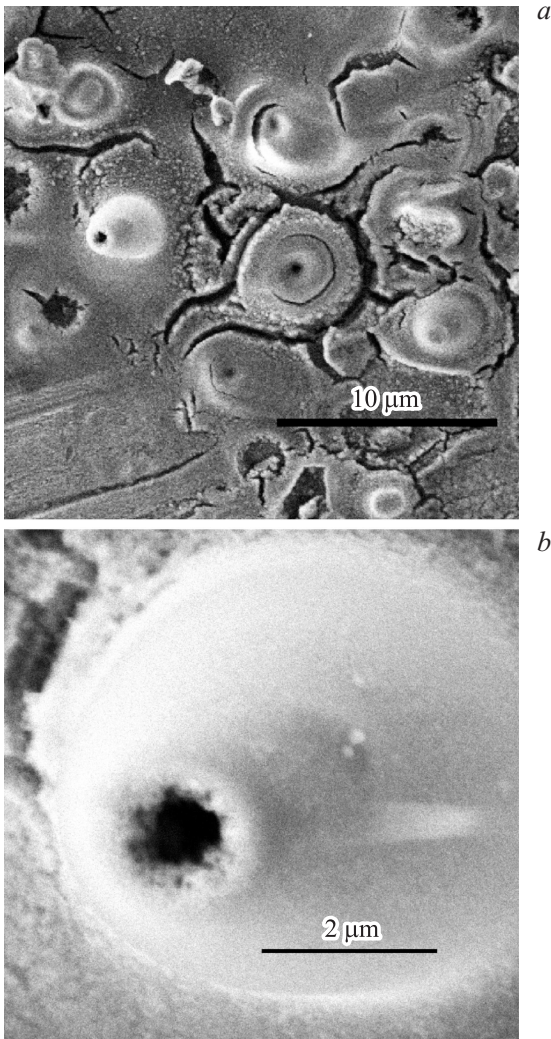


Рис. 2. Деградация частиц MF-R после 30 min минут пребывания в плазме: *a* — расплавленные частицы на собирающей платформе, *b* — изображение одной из частиц в увеличенном масштабе.

соответствовало градациям серого). В настоящей работе были получены размерные данные, характеризующие текстуру поверхности частиц. В частности, как информативный был предложен параметр R_a , или шероховатость поверхности, которая определяется как усредненное на длине оценки абсолютное отклонение всех точек профиля от средней линии (согласно ГОСТ 25142MF-82):

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|. \quad (1)$$

Обсудим полученные результаты. На рис. 1 представлены профили поверхности и фрагменты изображений, полученных с помощью электронного микроскопа для исходных частиц и частиц, побывавших в разряде. Средняя линия профиля соответствует нулевому значению высоты z , длина оценки — 800 nm. Максимальное отклонение от средней линии оказалось равным: для

исходных частиц 23 ± 5 nm (*a*), для модифицированных 65 ± 7 nm (*b*). Усредненное отклонение для исходных частиц 10 ± 3 nm, для модифицированных 21 ± 3 nm.

Из рисунка видно, что текстура поверхности частиц под воздействием плазмы изменяется: увеличиваются усредненное и максимальное отклонения от средней линии, также увеличивается расстояние между локальными максимумами. В исходных и в модифицированных частицах абсолютные отклонения от средней линии находятся в наноразмерном диапазоне. Частицы, побывавшие в плазменно-пылевых ловушках 5 min и более, уменьшаются в диаметре. На временах более 30 min меламин-формальдегид расплавляется, частицы дергадируют и утрачивают сферическую форму (рис. 2).

До полной деградации частиц в диапазоне от 5 до 25 min существует зависимость диаметра частиц MF-R и параметра R_a от времени пребывания в разряде. Как видно из рис. 3, изменения размера и шероховатости частиц согласованы между собой. Первые 5–10 min изменения диаметра и шероховатости незначительные. Затем частицы начинают резко уменьшаться в размере и приобретают рельефную, „изрытую“ поверхность (20, 25 min). Характерный изгиб на графиках *a* и *b* (15 min) указывает на изменение скорости деградации поверхности.

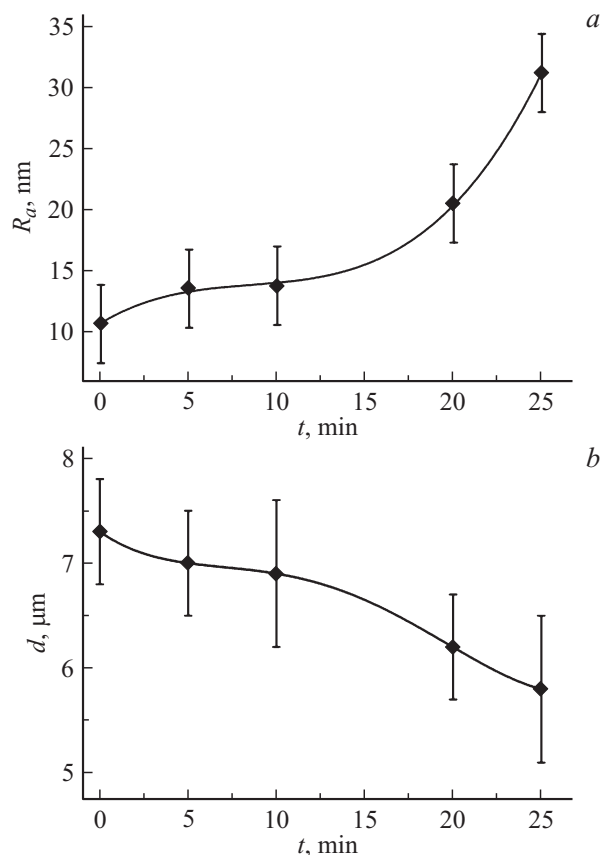


Рис. 3. *a* — изменение шероховатости поверхности R_a в зависимости от времени пребывания в плазме; *b* — изменение диаметра частиц d в зависимости от времени пребывания в плазме.

Было сделано предположение [6], что поверхность частиц к этому времени размягчается, а температура приближается к температуре плавления меламинформальдегида (350°C). В условиях эксперимента определено характерное время для полной деградации частиц диаметром $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ — 30 min. В [6] была представлена модель и сделаны численные оценки. Разогрев частиц происходит под воздействием ионного потока, непрерывно идущего на поверхность пылевой частицы в процессе поддержания ее заряда. В условиях эксперимента энергия ионов в низкотемпературной плазме 0.03 eV, заряд частиц порядка $1 \cdot 10^5$ элементарных, число ионов, попадающих в единицу времени на поверхность частицы, $1 \cdot 10^9$. Ионы, ускоренные полем заряженной частицы, достигают энергий порядка 10 eV. Такой энергии достаточно, чтобы разогреть частицы MF-R до температуры плавления.

В результате эксперимента и обработки данных было обнаружено следующее:

1) сферические частицы MF-R $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ подвергаются всестороннему воздействию плазмы в плазменно-пылевых ловушках. В диапазоне от 5 до 25 min сохраняется форма, изменяется диаметр частиц и шероховатость их поверхности;

2) изменение шероховатости согласуется с изменением диаметра частиц на временах от 5 до 25 min, неровности поверхности при этом находятся в наноразмерном диапазоне (до 100 nm);

3) время полной деградации частиц MF-R $7.3 \pm 0.4 \mu\text{m}$ в неоновой плазме тлеющего разряда при условиях $p = 40 \text{ Pa}$, $i = 2.5 \text{ mA}$ составляет 30 min.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-12-00094 „Исследование неравновесных самоорганизованных систем в низкотемпературной плазме“. В части электронно-микроскопических исследований — при поддержке гос. задания № 2014/190 Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 5. С. 381–388.
- [2] Chan C.-M., Ko T.-M., Hiraoka H. // Surf. Sci. Report. 1996. Vol. 24. N 1–2. P. 1–54.
- [3] Maurer H.R., Kersten H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 174029.
- [4] Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Новиков Л.А., Павлов С.И., Эйхвальд А.И., Полищук В.А. // Ученые записки Петрозаводского гос. ун-та. Серия: естественные и технические науки. 2014. Т. 2. № 8(145). С. 91–96.
- [5] Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю., Павлов С.И., Полищук В.А., Горбенко А.П. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 24. С. 77–82.
- [6] Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П., Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Макара М.М. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 5. С. 1007–1010.
- [7] Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 51–55.
- [8] Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // Физика плазмы. 2012. Т. 38. № 7. С. 591–596.
- [9] Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Ivanov A.Yu., Éikhval'd A.I., Golubev M.S., Ermolenko M.A. // P. Rev. E. Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics. 2009. Vol. 79. N 2. P. 026406_1-6.