

УДК 538.915

ДЕГРАДАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕЛАМИН-ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПЫЛЕВОЙ ПЛАЗМЕ В НЕОНЕ И КРИПТОНЕ

© 2023 г. В. А. Полищук¹, *, Е. С. Дзлиева², М. А. Ермоленко², В. Ю. Карасев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Государственный университет морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова”,
Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: vpvova2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Экспериментально установлено всестороннее уменьшение размера пылевых частиц и изменение морфологии поверхности, зависящие от времени экспозиции в плазме в криптоне. Проведено сравнение результатов деградации размера и модификации поверхности с результатами, полученными в более легком инертном газе. Показано, что в условиях эксперимента деградация частиц в тяжелом газе начинается быстрее.

DOI: 10.31857/S0367676523702496, EDN: XVMTYP

ВВЕДЕНИЕ

Изучению влияния на поверхность различных материалов компонентов низкотемпературной плазмы посвящено много работ [1–8]. Взаимодействие плазмы с диэлектрическими частицами микронных размеров имеет ряд особенностей, которые обусловлены свойствами самой плазмы. Непосредственно содержащая микрочастицы плазма называется пылевой или комплексной [9–11].

Большой интерес к всесторонней плазменной обработке частиц и материалов ионами малых энергий связан с внесением изменений в их гидрофильные свойства, степень шероховатости и др., что способствует эффективному применению в технологических процессах, химических производствах, лекарственных технологиях [1, 12]. Влияние массы ионов, типа плазмоформирующего газа на состояние поверхности “мягких” полимерных частиц в пылевой плазме до сих пор не изучалось.

В пылевой плазме изменение размеров частиц было обнаружено экспериментально в работах, использующих ВЧ разряд в кислородной плазме [13, 14]. В [13] с помощью оптических методов было зарегистрировано уменьшение размеров частиц меламин-формальдегида на 20% относительно исходного размера. В стратифицированном разряде постоянного тока в неоне потоки плазмы и температура электронов выше по сравнению с пылевой ловушкой в ВЧ разряде [15, 16]. В работе [17] наблюдалось уменьшение диаметра частиц меламин-формальдегида за время 25 мин

нахождения в разряде в Ne на 1.6 мкм по отношению к исходному размеру в 7.3 мкм. Наряду с большим уменьшением размера был обнаружен эффект модификации структуры поверхности частиц [17].

В представленной работе изучается воздействие плазменных потоков тяжелого инертного газа криптона на диэлектрические частицы меламин-формальдегида. Как отмечено выше, научная важность исследования заключается в изучении взаимодействия плазменных частиц с поверхностью полимерных гранул именно в пылевой плазме, где параметры гранул и плазмы согласованы условием левитации. Практическая важность работы связана с возможностью всесторонней прецизионной обработки полимерных частиц ионами низких энергий. Для выявления роли массы ионов Kг проведены контрольные исследования в плазме в Ne с теми же исходными частицами. По наблюдению извлеченных частиц в микроскоп проведена оценка влияния времени их пребывания в плазме на состояние поверхности. Определение размеров частиц и анализ структуры их поверхности после взаимодействия с плазмой осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка

Для проведения экспериментов была применена разрядная камера, позволяющая извлекать

левитирующие частицы из разряда, она представлена на рис. 1. Вертикальная трубка камеры имела длину 10 см, радиус 1 см. Положением стоячих страт — пылевых ловушек в ней можно было управлять посредством подвижной узкой диафрагмы, находящейся в левом нижнем горизонтальном отростке камеры перед катодом. Контейнер с частицами находился в верхнем горизонтальном отростке. В правом нижнем горизонтальном отростке располагалось устройство для сбора и извлечения левитировавших частиц из разряда. Устройство состояло из небольшой каретки, управляемой постоянным магнитом извне, на которой сверху располагался фрагмент стекла (или фрагмент проводящей кремниевой пластинки) на который улавливались пылинки. После зажигания разряда и инжектирования пылинок с помощью подсветки лазером наблюдалось формирование пылевой структуры в ловушке в страте. После заданного времени нахождения частиц в плазме каретка для сбора частиц подводилась под вертикальный участок трубки и разряд гасился. Процесс попадания пылинок на собирающее устройство контролировался видеокамерой. Более подробно методика описана в [18–22].

Наблюдение поверхности частиц

После извлечения частиц меламин-формальдегида производилось изучение их поверхности с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа (РСЭМ) “Merlin” Zeiss. Исследование диэлектрических материалов методом РСЭМ имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать для получения контрастных изображений. Прежде всего, на качество изображения влияет зарядка объекта электронами, что приводит к размытию границ контраста. Существуют два способа борьбы с этим явлением: “сдувание” заряда с поверхности объекта потоком азота и использование малых ускоряющих напряжений и максимально малых токов электронного пучка. Первый способ не пригоден по причине неконтролируемого воздействия потока на частицы на поверхности платформы. Для уменьшения заряда объекта (частицы меламин-формальдегида) использовался режим низких ускоряющих напряжений и малых токов электронного пучка.

Выбор параметров эксперимента

Основной задачей представленного исследования было изучение модификации частиц под воздействием тяжелых ионов плазмы. Первоначально планировалось исследование с рабочим газом ксеноном частицами, размер которых более удобен для исследования поверхности (от 7 мкм и более). Однако, при подборе условий в плазме оказалось, что в ксеноне стабильные пылевые ловушки в стратах, обеспечивающие длительное

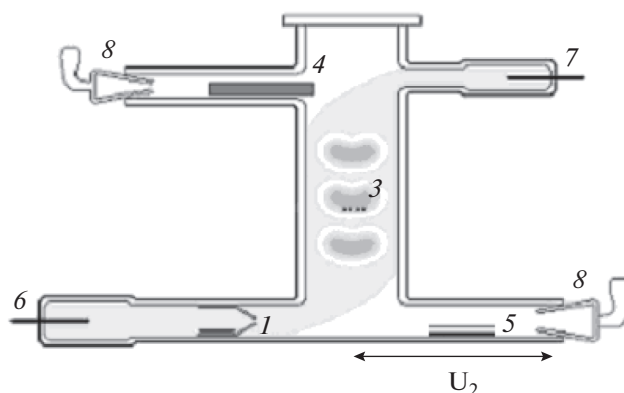


Рис. 1. Схема разрядной трубки. Обозначения: 1 — диэлектрическая вставка, сужающая разряд; 2 — постоянный магнит, управляющий подвижными частями в разрядной камере; 3 — пылевая структура, левитирующая в страте; 4 — контейнер для инжекции пылевых частиц в плазму; 5 — собирающее устройство; 6 — катод; 7 — анод; 8 — вакуумные краны.

пребывает частиц в них, возможны только при давлении не выше 0.1 Торр. Но и при этом число частиц в страте было порядка единиц. Обширные исследования модификации частиц меламин-формальдегида выполнены в отличающихся условиях, но в широком размерном диапазоне от 1 до 12 мкм. Для сопоставления с ранее полученными данными было решено “сдвинуть” параметры исследования. Размер частиц был подобран исходя из двух соображений: возможность левитации в тяжелом газе (значение удерживающего поля и заряд); сопоставление с имеющимися данными в более легком газе. В качестве рабочего газа был выбран криптон, размер используемых частиц уменьшен до 4.1 мкм. Давление и ток разряда были выбраны в соответствии серией исследований в неоне [17–22]: $p = 0.3$ Торр, $i = 2.0$ мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а показан пример изображения пылевой частицы, полученной в электронном микроскопе после ее нахождения в разряде криптона. Хорошо видна развиваемая структура поверхности частицы. Для сравнения на рис. 2б приведено изображение исходной пылевой частицы, полученное при сходном увеличении. Сопоставляя полученные результаты в плазме криптона с достаточно большим объемом имеющихся данных по разряду в неоне [17, 19, 21, 22], заметим, что в криптоне развитие поверхности начинается с начальных моментов нахождения в плазме. В итоге, уменьшение размера частиц и развитие поверхности происходят одновременно спустя некоторое время t_1 нахождения в плазме. Рисунок 2а демонстрирует появление рельефа поверхности, в то время как изменение диаметра частицы d за 30 мин нахождения в плазме составило всего 0.2 мкм, или 5%.

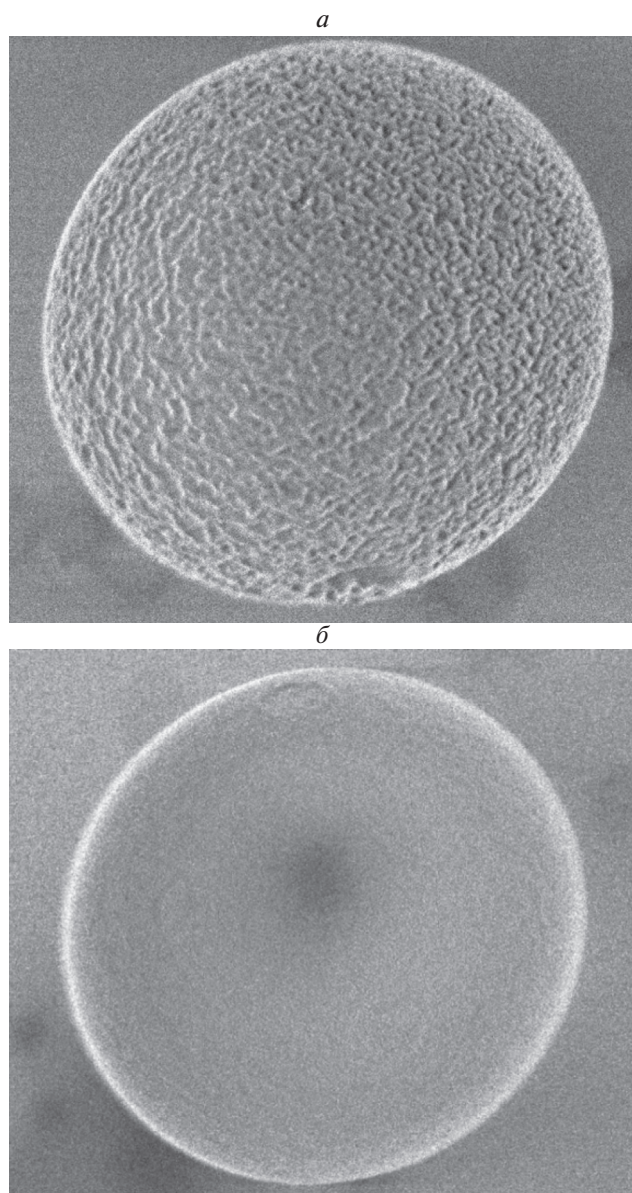


Рис. 2. Примеры изображения пылевых частиц. Частица, извлеченная из разряда в криптона после 30 минут экспозиции, горизонтальный размер изображения 4.45 мкм (а); исходная частица, горизонтальный размер изображения 4.95 мкм (б).

Динамика уменьшения размера частиц меламинформальдегида от времени в плазме криптона показана на рис. 3. В интервале времени 60 мин размер частиц сокращается на 0.6 мкм или на 15%. Изменение размера не равномерное, как и в более легком газе неоне. Сначала наблюдается фаза медленного изменения размера, оцененная для 4.1 мкм частиц как $t_1 = 10$ мин, после которой наблюдается фаза быстрого уменьшения размера. Скорость уменьшения размера частицы в ней увеличивается в 5 раз.

Сопоставление динамики процесса деградации в плазме с тяжелыми ионами криптона и легкими ионами неона в сходных разрядных услови-

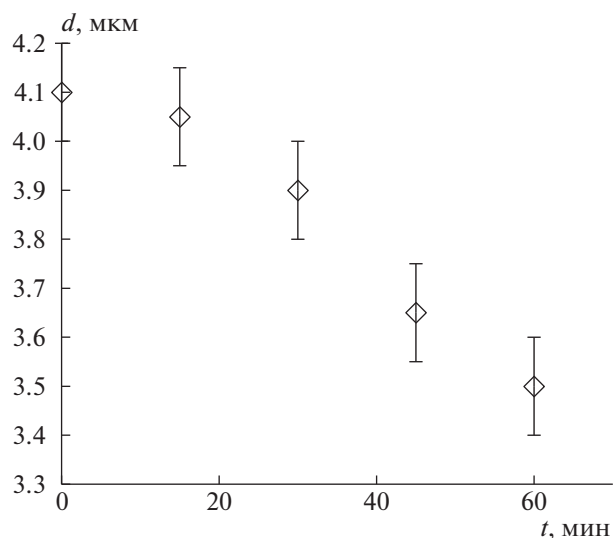


Рис. 3. Изменение размера частиц в разряде криптона в зависимости от времени нахождения в плазме.

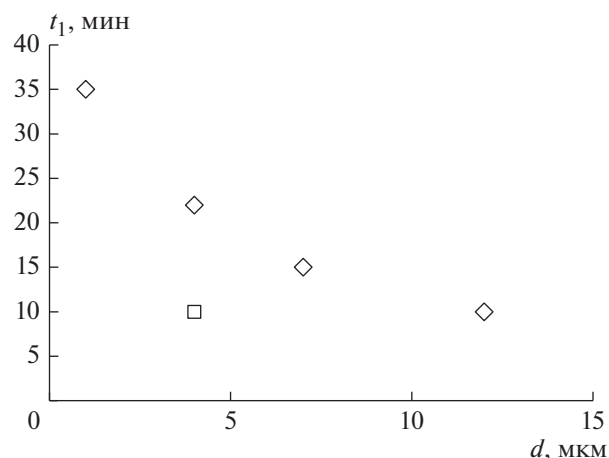


Рис. 4. Длительности медленной фазы деградации частиц t_1 . Измерение времени в криптона (квадрат) сопоставлено с зависимостью времени деградации от размера частиц в неоне (ромбы).

ях представлено на схеме на рис. 4. При исходном размере частиц в 4.1 мкм в криптона начало фазы быстрой потери массы наступает раньше. По нашим оценкам эти промежутки времени t_1 в неоне и криптона относятся как 22/10.

В [21] предложена, а в [23] развита гипотеза о том, что модификация поверхности частиц в пылевой плазме происходит при попадании ионов на поверхность частицы в процессе поддержания стационарного заряда на ее поверхности. Ключевым моментом процесса является переход от фазы медленного изменения размера к фазе быстрого изменения. Согласно численным оценкам с использованием данных из [24–26], в криптона в одинаковых разрядных условиях число плазменных частиц, достигающих поверхности пылевой гранулы, в 5 раз больше, чем в неоне. Энергия

иона в неоне почти в 2 раза выше, чем иона криптона за счет разного плавающего потенциала. В итоге, время разогрева частицы меламин-формальдегида до критической температуры, при которой начинается интенсивная модификация поверхности в криптоне по сравнению с неоном, оказывается меньше в 2–2.5 раза (в зависимости от возможных, но строго не известных характеристик материала частицы). Эта численная оценка достаточно хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые зафиксирована модификация поверхности пылевых частиц меламин-формальдегида в пылевой плазме в тяжелом инертном газе криптоне. Посредством электронной микроскопии определен размер пылевых частиц в зависимости от времени нахождения в плазме. Проведены контрольные эксперименты в неоне с идентичными частицами. Обнаружено, что модификация поверхности и деградация размера частиц в криптоне происходит быстрее. На основании развиваемой модели модификации выполнены численные оценки скорости потери материала частиц. Обнаружено, что скорость потери материала частиц в плазме криптона выше, чем в плазме неона, из-за большего отношения числа ионов, попадающих на частицу в единицу времени и энергии ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 374 с.
2. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Оболонкова Е.С., Кузнецов А.А. // Хим. выс. энерг. 2007. Т. 41. С. 520.
3. Гильман А.Б., Пискарев М.С., Стариченко О.В. и др. // Хим. выс. энерг. 2008. Т. 42. С. 368.
4. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии. М: МИФИ, 2001. 34 с.
5. OldeRiekerink M.B., Claase M.B., Engbers G.H.M. et al. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2003. V. 65A. P. 417.
6. Svirachev D.M., Tabaliov N.A. // Bulg. J. Phys. 2005. V. 32. P. 22.
7. Slepíčka P., Trostová S., Slepíčková N. et al. // Plasma Process. Polym. 2012. V. 9. P. 197.
8. Rachel M., Thurston J.D., Clay M.D. // J. Plast. Film Sheeting. 2007. V. 23. P. 63.
9. Boushoule A. Dusty plasmas. Orlean, 1999. 408 p.
10. Фортв В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. и др. // УФН. 2004. Т. 174. № 5. С. 495; Fortov V.E., Khrapak A.G., Khrapak S.A. et al. // Phys. Usp. 2004. V. 47. No. 5. P. 447.
11. Fortov V.E., Morfill G.E. Complex and dusty plasmas: from laboratory to space. Boca Raton: CRC Press, 2009. 440 p.
12. Abourayana H.M., Dowling D.P. Plasma processing for tailoring the surface properties of polymers. INTECH, 2015. 123 p.
13. Stoffels W.W., Stoffels E., Swinkels G.H.P.M. et al. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 2302.
14. Hayashii Y., Tachibana K. // Japan. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. No. 6A. Art. No. L804.
15. Golubovskii Y., Karasev V., Kartasheva A. // Plasma Sources Sci. Technol. 2017. V. 26. Art. No. 115003.
16. Golubovskii Y.B., Kozakov R., Maiorov V. et al. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2707.
17. Карасев В.Ю., Дзлиева Е.С., Горбенко А.П. и др. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 3. С. 473; Karasev V.Yu., Dzlieva E.C., Gorbenko A.P. et al. // Tech. Phys. 2017. V. 62. P. 496.
18. Karasev V.Yu., Dzlieva E.S., Eikhval'd A.I. et al. // Phys. Rev. E. 2009. V. 79. Art. No. 026406.
19. Karasev V., Dzlieva E., Pavlov S. et al. // CPP. 2019. V. 59. No. 4–5. Art. No. 201800145.
20. Дзлиева Е.С., Ермоленко М.А., Карасев В.Ю. // ЖТФ. 2012. Т. 82. № 1. С. 147; Dzlieva E.C., Ermolenko M.A., Karasev V.Yu. // Tech. Phys. 2012. V. 57. No. 1. P. 145.
21. Ермоленко М.А., Дзлиева Е.С., Карасев В.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 24. С. 77; Ermolenko M.A., Dzlieva E.C., Karasev V.Yu. et al. // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. No. 12. P. 1199.
22. Карасев В.Ю., Полищук В.А., Горбенко А.П. и др. // ФТФ. 2016. Т. 58. № 5. С. 1007; Karasev V.Yu., Polishchuk V.A., Gorbenko A.P. et al. // Phys. Solid State. 2016. V. 58. No. 5. P. 1041.
23. Karasev V., Polishchuk V., Dzlieva E. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1556. Art. No. 012080.
24. Воробьев А. // Компон. и технол. 2004. № 3. С. 178.
25. Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1966. 184 с.
26. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 536 с.

Degradation of the surface of melamine formaldehyde particle in dusty plasma in neon and krypton

V. A. Polishchuk^{a,*}, E. S. Dzlieva^b, M. A. Ermolenko^b, V. Yu. Karasev^b

^aAdmiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, St. Petersburg, 198035 Russia

^bSaint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: vpvova@rambler.ru

A comprehensive decrease in the particle size and a change in the surface morphology, depending on an exposure time in plasma in krypton, have been experimentally established. The results of the size degradation and the surface modification are compared with the results obtained in a lighter inert gas. It is shown that, under similar experimental conditions, the degradation of particles in the heavy gas begins faster.