

# Изменение гидрофильных свойств перламутра после обработки плазмой и УФ-излучением электрических разрядов

\* А. Е. Дубинов<sup>a,b,c</sup>, Е. А. Зуймач<sup>a</sup>, Ю. П. Кожаева<sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,

г. Саров, Нижегородская обл., 607188, Российская Федерация,

\*e-mail: [dubinov-ae@vandex.ru](mailto:dubinov-ae@vandex.ru)

<sup>b</sup>Саровский физико-технический институт,

г. Саров, Нижегородская обл., 607185, Российская Федерация

<sup>c</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», г. Москва, 115409, Российская Федерация

Поступила в редакцию 15.01.2018

После доработки 05.06.2018

Принята к публикации 21.07.2018

Продemonстрировано влияние плазмы и ультрафиолетового (УФ) излучения наносекундных электрических разрядов в воздухе атмосферного давления на природный материал перламутр. После обработки перламутра в течение 5 и 10 мин излучением прибора «ГЕЙМ» наблюдалась модификация поверхности, в результате которой смачиваемость водой увеличивалась, но ее декоративные свойства исчезали.

*Ключевые слова:* перламутр, УФ-излучение, плазма, поверхность, смачиваемость.

УДК 537.5

DOI: 10.5281/zenodo.1968549

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в мире все больше проводится исследований физических свойств композитных материалов биологического происхождения [1, 2]. Одним из интересных природных композитов, активные исследования которого сейчас ведутся во многих лабораториях, является перламутр. Благодаря своему микростроению перламутр обладает высокой механической прочностью [3–6], уникальными оптическими свойствами, позволяющими причислить его к природным фотонным кристаллам [7–9], а процесс роста перламутра делает его схожим с жидкими биокристаллами [10].

Интенсивное изучение перламутра продиктовано, например, открывающимися возможностями в создании новых инновационных материалов для протезирования костей животных и человека [11, 12].

Известно несколько публикаций, в которых описываются результаты воздействия низкотемпературной плазмы [13, 14], ионного пучка [15] и лазерного излучения [16] на перламутр. Воздействия осуществлялись с целью изучения структуры перламутра, а также для размерной обработки.

Цель данной работы – продолжить исследования воздействия плазмы на перламутр. Мы сосредоточились на проблеме изменения

гидрофильных свойств перламутра под действием ультрафиолетового (УФ) излучения и плазмы. Сведения об изменении гидрофильных свойств перламутра под действием ионного пучка и лазерного излучения в работах [13–16] отсутствуют. Тем не менее можно сразу указать на возможные недостатки обработки ионным пучком и лазерным излучением больших криволинейных поверхностей, если бы такие эксперименты проводились: пятно облучения, как правило, может иметь площадь порядка 1 мм<sup>2</sup> и менее, при перемещении пятна вдоль поверхности необходимо менять фокусировку ионного или лазерного луча, кроме того, ионное облучение необходимо производить в вакууме. Используемый нами метод облучения УФ-излучением плазмы разряда свободен от этих недостатков.

Определенным мотивом послужили работы [17–23], в которых изучалось влияние плазмы на гидрофильные свойства небиологических материалов: стекла [17] и полимерных пленок [18–23]. В них было обнаружено, что плазма может существенным образом модифицировать смачиваемость поверхности обрабатываемого материала.

В указанных работах использовались различные источники плазмы для обработки. Так, в [17] для обработки стекла применялась струя аргоновой плазмы, получаемой в импульсно-

периодическом микрозаряде. Наблюдалось уменьшение контактного угла для капли воды с  $55^\circ$  до  $3,7^\circ$ . В [18, 19] использовался высоко-частотный емкостный разряд для обработки поверхности полиамида и полидиметил-силоксана (аналога тефлона). В обоих случаях было зарегистрировано уменьшение контактного угла, что было связано с изменением микро-рельефа поверхности. В [20] производилась обработка материалов различных полимеров плазмой тлеющего разряда в кислороде и других газах при давлении  $\sim 200$  мТор. Было также обнаружено, что обработанные поверхности становятся менее гидрофильными. Аналогичные результаты были получены при обработке поверхностей полимеров (полиэтилен, тефлон, полистирол, полиамид) плазмой коронного разряда в [21, 23]. Уменьшение контактного угла воды на тефлоне было зарегистрировано после обработки поверхности плазмой барьерного разряда в [22].

Мы позаимствовали из этих работ методику измерения гидрофильности, которая была основана на измерении контактного угла смачиваемости капель воды поверхности исследуемых образцов.

## МАТЕРИАЛЫ

Для проведения исследования использовались раковины перловицы толстой (*Unio crassus*). Происхождение материала – река Мокша (Республика Мордовия, РФ). Раковины перловицы имеют яйцевидную форму и максимальные размеры  $3 \times 7$  см. С внутренней стороны раковины покрыты перламутром толщиной менее 1 мм.

Перламутр представляет собой органико-неорганический композит природного, биологического происхождения, из которого состоит внутренний слой раковин пресноводных и морских моллюсков. Известно, например, что жемчуг и перламутр имеют почти одинаковое строение и состав.

Перламутр состоит из тонких пластинок арагонита (кристаллов карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ ) размером 10–50 мкм в ширину и  $\sim 0,5$ –1 мкм в толщину, расположенных параллельными слоями. Эти слои разделены органическими прослойками, состоящими из эластичных биополимеров (таких как хитин и лиострин).

## ГЕНЕРАТОР ПЛАЗМЫ И ИМПУЛЬСОВ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ РАЗРЯДОВ

В качестве генератора плазмы и импульсов УФ-излучения был выбран прибор «ГЕЙМ»,

предназначенный для исследования воздействия плазмы и ее излучений на биологические объекты. Он был разработан и изготовлен в четырех экземплярах, детально описан и успешно использовался для обеззараживания [24] и модификации поверхностей [25] различных биоматериалов. Прибор состоит из двух основных частей – блока питания и плазменного аппликатора, которые соединены между собой кабелем.

Блок питания, действие которого основано на зарядке и разрядке конденсаторной батареи, обеспечивает подачу на аппликатор непрерывной последовательности высоковольтных импульсов амплитудой 25 кВ и длительностью 200 нс, следующих с регулируемой частотой от 0,1 до 6 Гц. Максимальная потребляемая мощность от электрической сети составляет 100 Вт.

Плазменный аппликатор представляет собой изготовленную из полиамида головку, имеющую цилиндрическую с переходом на конус форму. При подаче на электроды аппликатора импульса напряжения внутри него возникает 10-канальный поверхностный разряд. Приведем ранее измеренные в [24] основные характеристики одного импульса многозарядного электрического разряда: электрическая энергия разряда – 0,35 Дж; поток генерируемого УФ-излучения –  $0,5 \cdot 10^{21}$  фотон/с; максимальная мощность излучения со средней длиной волны 250 нм – 6,3 кВт.

Большой диаметр конуса аппликатора равен 80 мм для того, чтобы аппликатор мог сопрягаться со стандартной чашкой Петри. При этом конструкция аппликатора такова, что плазма разряда отстоит от дна чашки Петри на расстоянии 25 мм. Это позволяет равномерно воздействовать УФ-излучением и потоками заряженных частиц на объекты, размещенные в чашке Петри. При необходимости расстояние между обрабатываемым объектом и плазмой может быть изменено с помощью подставки.

## РЕЖИМЫ ОБРАБОТКИ ПЕРЛАМУТРА ПЛАЗМОЙ

Сухие раковины перловицы располагались в чашке Петри на диэлектрической подставке так, чтобы расстояние от поверхности раковины до разрядных промежутков составляло 10 мм. Раковины были обращены внутренней (перламутровой) стороной к разрядным промежуткам. Обработка проводилась в импульсно-периодическом режиме работы прибором «ГЕЙМ» на частоте 1 Гц. Время обработки – 5 мин; 10 мин. Обработка осуществлялась в воздухе атмосферного давления при температуре  $22^\circ\text{C}$ , давлении 750 Тор и влажности 80%.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНТАКТНОГО УГЛА СМАЧИВАЕМОСТИ НА ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Самый простой метод измерения контактного угла основан на непосредственной визуализации или фотографировании капли жидкости на горизонтальной плоской поверхности исследуемого материала. Таким методом определялся контактный угол в работе [22]. Но иногда приходится фотографировать каплю на поверхности под углом к горизонтали. Примеры таких изображений капли приведены в [17, 20]. На таком изображении угол между горизонталью и касательной, проведенной из тройной точки, не будет равен контактному углу.

В нашем случае внутренняя поверхность раковины перловицы искривлена и имеет борта. Поэтому каплю жидкости на этой поверхности также можно сфотографировать только под углом к горизонтали (рис. 1). Покажем, что и из изображения, полученного при фотографировании под углом, также можно определить контактный угол.

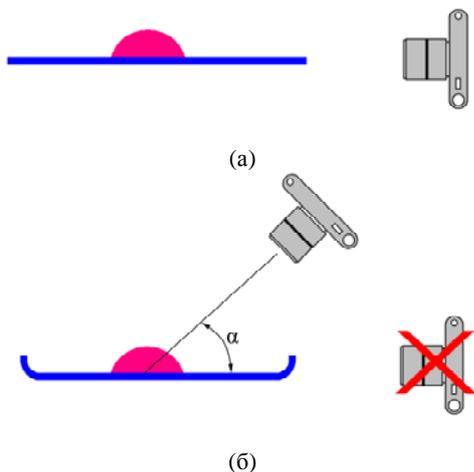


Рис. 1. К методике измерения контактного угла: (а) – на плоской поверхности; (б) – на искривленной поверхности.

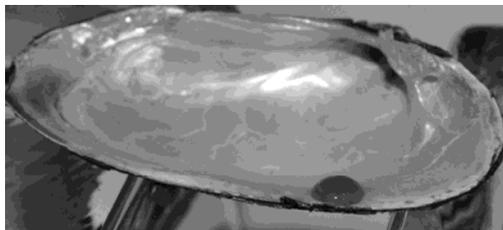


Рис. 2. Фотография капли на внутренней поверхности раковины.

В качестве жидкости мы использовали слабый водный раствор  $\text{KMnO}_4$  для достижения наилучшего контраста капли на фоне почти белого перламутра (рис. 2). Капли фотографировались под углом к плоскому участку горизонтальной поверхности раковины. Контактный угол может быть определен по фотоизображению капли

после несложной процедуры вычисления. Рассмотрим такое изображение (рис. 3). Так как сама капля имеет форму тела вращения и ее основание круглое, то нижняя граница изображения представляет собой полуэллипс. После измерения длин его полуосей можно определить угол  $\alpha$ , под которым производилось фотографирование:  $\sin \alpha = a/R$ . Затем из точки сопряжения верхней границы изображения капли с полуэллипсом следует провести касательную к верхней границе до пересечения с вертикальной осью капли. Это построение даст видимую высоту  $h$ . Реальная же высота подъема касательной до оси будет выражаться при этом как

$$H = h / \cos \alpha = h / \sqrt{1 - (a/R)^2}. \quad (1)$$

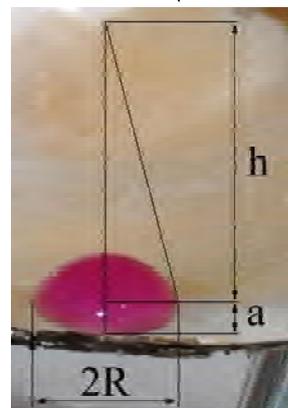


Рис. 3. Измерение размеров по фотографии для вычисления контактного угла.

В итоге контактный угол  $\varphi$  окажется равен:

$$\theta = \arctan(H/R) = \arctan\left(h / \sqrt{R^2 - a^2}\right). \quad (2)$$

Таким образом, измеряя длины  $a$ ,  $R$  и  $h$  на фотографическом изображении капли, можно вычислить контактный угол.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились с пятью образцами раковин. Для необработанных образцов контактный угол составил  $63 \pm 5^\circ$ .

При осмотре необработанной и обработанной поверхностей раковин с помощью оптического микроскопа обнаружилась их заметная разница. Необработанная поверхность является гладкой, хорошо видны ступени на краях микронных слоев арагонита. На обработанной плазмой поверхности эти ступени уже не видны, при этом вся поверхность оказалась покрытой микрократерами с характерными размерами  $\sim 1$  мкм, возникающими обычно при точечном энерговыделении или облучении плазмой и УФ-фотонами. Визуально было обнаружено, что после обработки плазмой исчезла и радужность перламутра.

Такое сильное различие в морфологии поверхностей до и после обработки плазмой обязательно должно приводить к количественным различиям в значениях контактных углов смачивания. Из литературы также известно (например, из [22]), что после обработки плазмой полимеров или стекол значения контактных углов смачиваемости могут изменяться с характерными временными масштабами 1–10 часов. Эти изменения происходят благодаря различным релаксационным процессам, которые присущи данному типу веществ.

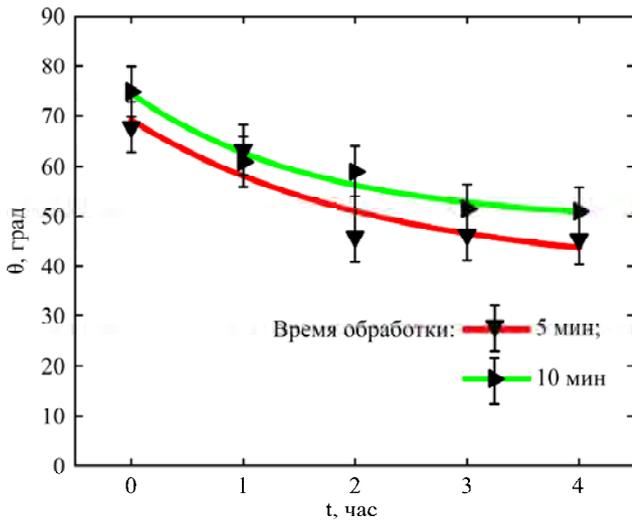


Рис. 4. График зависимости контактного угла от времени после двух режимов обработки.

Поэтому в данной работе измерялся контактный угол смачиваемости не только непосредственно сразу после обработки плазмой, но и в течение последующих четырех часов с шагом один час. Результаты измерений представлены на рис. 4. Из графика следует, что сначала контактный угол слегка увеличивается на несколько градусов, а затем сокращается с характерным временем 2–2,5 часа. При этом чем больше время обработки, тем заметнее уменьшается контактный угол. Все это соответствует тому, что смачиваемость водой перламутра спустя некоторое время после обработки улучшается.

Таким образом, обработка перламутра УФ-излучением и частицами воздушной плазмы приводит к модификации рельефа поверхности, к увеличению смачиваемости ее водой, но и к потере декоративных качеств.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в данной работе описано влияние плазмы и УФ-излучения наносекундных электрических разрядов в воздухе атмосферного давления на природный материал перламутр. После обработки перламутра в течение 5 и 10 мин излуче-

нием прибора «ГЕЙМ» наблюдалась модификация его поверхности, в результате которой смачиваемость водой увеличивается, но декоративные свойства перламутра исчезают.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Meyers M.A., Chen P.-Y., Lin A.Y.-M., Seki Y. *Progress in Materials Science*. 2008, **53**(1), 1–206.
2. Arey B.W., Park J.J., Mayer G. *J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015, **46**(1), 343–349.
3. Gao H., Ji B., Jäger I.L., Arzt E., Fratzl P. *Proc Nat Acad Sci. USA*. 2003, **100**(10), 5597–5600.
4. Schmidt D.F. *Materials Letters*. 2013, **108**(1), 328–335.
5. Chintapalli R.K., Breton S., Dastjerdi A.K., Barthelat F. *Acta Biomaterialia*. 2014, **10**(12), 5064–5073.
6. Bertoldi K., Bigoni D., Drugan W.J. *Composites Science and Technology*. 2008, **68**(6), 1363–1375.
7. Tan T.L., Wong D., Lee P. *Optics Express*. 2004, **20**(12), 4847–4854.
8. Brink D.J., van der Berg N.G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, **38**(2), 338–343.
9. Choi S.H., Kim Y.L. *Phys Rev B*. 2014, **89**(3), 035115.
10. Cartwright J.H.E., Checa A.G., Estribano B., Sainz-Diaz C.I. *Proc Nat Acad Sci*. 2009, **106**(26), 10499–10504.
11. Delattre O., Catonne Y., Berlarid S., Borzeix S., Lopez E. *Eur J Orthopaedic Survey & Traumatology*. 1997, **7**(2), 143–147.
12. Richter B.I., Kellner S., Menzel H., Behrens P., Denkena B., Ostermeier S., Hurschler C. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*. 2011, **131**(2), 191–196.
13. Arnold J.M., Mutvel H., Landman N.H., Kuzirian A.M. *American Museum Novitates*. 1990, **2974**, 1–9.
14. Parratt K., Yao J.M., Poirier G.R., Yao N. *Soft Nanoscience Letters*. 2014, **4**(3), 63–68.
15. Towe K.M., Thompson G.R. *Calcified Tissue International*. 1972, **10**(1), 38–48.
16. Valashani S.M.M., Barthelat F. *Bioinspiration & Biomimetics*. 2015, **10**(2), 026005.
17. Blajan M., Umeda A., Shimizu K. *IEEE Trans on Industry Applications*. 2013, **49**(2), 714–720.
18. Canal C., Molina R., Bertran E. *J Adhesion Sci Technol*. 2004, **18**(9), 1077–1089.
19. Tserepi A., Godolides E., Tsougeni K., Constantoudis V., Valamontes E.S. *J Appl Phys*. 2005, **98**(11), 113502.
20. Hsu S.-H., Chen K.-S., Lin H.-R., Chang S.-J., Tang T.-P. *Int J of Distributed Sensor Network*. 2009, **5**(5), 429–436.

21. Wolf R., Spravigna A.C. *Engineering*. 2010, **2**(6), 397–402.
22. Shao X.-J., Zhang G.-J., Zhan J.-Y., Xu G.-M. *IEEE Trans on Plasma Science*. 2011, **39**(11), 3095–3102.
23. Lepore E., Faraldi P., Bongini D., Boarino L., Pugno N. *Composites: Part B*. 2012, **43**(2), 681–690.
24. Spirov G.M., Bochkaryev A.V., Dubinov A.E., Loboda A.V., Zuimatch E.A., Bespalova A.N. *IEEE Trans on Plasma Science*. 2013, **41**(8), 2381–2386.
25. Dubinov A.E., Kozhayeva J.P., Zuimatch E.A. *IEEE Trans on Plasma Science*. 2017, **45**(2), 294–300.

### Summary

The paper demonstrates the influence of plasma and UV radiation of nanosecond electrical discharges in air at atmospheric pressure on a natural material mother-of-pearl (nacre). After the radiation treatment of nacre for 5 and 10 min with the device "GAME", the surface modification was noticed, which resulted in a higher wettability with water, but its decorative properties disappeared.

*Keywords:* nacre, UV radiation, plasma, surface, wettability.