Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Штеренберг, Моделирование процессов коагуляции полимерных субмикронных частиц в тлеющих разрядах, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 1998, выпуск 6, 55–65

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu8>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.89.197.203

26 апреля 2023 г., 17:33:02

Химическая физика

УДК 541.182

А.М. Штеренберг

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОАГУЛЯЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ В ТЛЕЮЩИХ РАЗРЯДАХ

На основе анализа экспериментальных данных проводится моделирование кинетики процессов коагуляции частиц дисперсной фазы в объеме тлеющих разрядов. Формирование адекватных физическим процессам систем нелинейных дифференциальных уравнений базируется на использовании кинетических уравнений Смолуховского и на методе замены спектра масс коагулирующих частиц на спектр с более высокой дискретностью.

Процессы коагуляции играют ведущую роль при формировании частиц дисперсной фазы в тлеющих разрядах. При столкновениях происходит образование новых, более крупных частиц. Число столкновений частиц в плазме определяется целым рядом причин. Описание системы частиц функцией распределения по размерам можно осуществить путем решения интегро-дифференциального кинетического уравнения коагуляции.

Моделирование процессов коагуляции, формирующихся в объеме плазмохимических реакторов полимерных макрочастиц размерами от 10 нм до нескольких микрометров, путем численного интегрирования систем нелинейных дифференциальных уравнений позволяет рассчитывать скорости данных процессов и дает возможность оценить вклад макрочастиц в рост полимеров в тлеющем разряде. Теоретическое описание процессов коагуляции опирается на использование кинетического уравнения Смолуховского и ему подобных [1,2]. В тлеющем разряде процессы коагуляции, образования частиц дисперсной фазы и их расходования протекают одновременно. Поэтому в кинетическое уравнение необходимо добавить члены, описывающие процессы генерации и стока полимерных частиц по некоагуляционному каналу [3,4]:

$$dX_i / dt = I_i + 0,5 \sum_{j=1}^{j=i-1} K_{j,i-j} X_j X_{i-j} - X_i \sum_{j=1}^{j=\infty} K_{ij} X_j - J_i. \quad (1)$$

Однако основная трудность при использовании уравнений типа (1) как раз и возникает при попытках экспериментального определения интенсивности генерации I_i и стока J_i образующихся полимерных частиц дисперсной фазы. Здесь X_i - концентрация частиц из i первичных, X_j - концентрация частиц из j первичных, K_{ij} - коэффициент столкновения частиц классов i и j . Коэффициенты столкновения в газокинетическом режиме в условиях пониженного давления тлеющего разряда определяются выражением для числа столкновений между газовыми молекулами. Если считать, что плотность частиц не зависит от их размера, а образование новой частицы происходит за счет слияния первичных в сферическую каплю, то

$$K_{ij} = [(i^{1/3} + j^{1/3})^2 ((i+j)/ij)^{1/2}] [(9\pi/16\rho)^{1/3} m^{1/6} (kT)^{1/2}] = C_{ij} F'(m, \rho, T),$$

где C_{ij} - функция только i и j , ρ - плотность; T - температура; m - масса первичной частицы.

Система указанного вида содержит бесконечное число уравнений с бесконечным числом членов в правой части. Для получения численного решения ограничивают число уравнений и применяют методы приближенного описания коагуляции. Учитывая, что размеры полимерных частиц меняются в диапазоне от $D_0 = 10$ нм до $D_k = 1$ мкм и изредка более, необходимо для описания кинетики коагуляции использовать минимум $n = (D_k / D_0)^3 = 10^6$ уравнений, что нереально. Поэтому в данной работе используются методы, основанные на схеме Розински - Сноу и на схеме, предложенной Сутугиным и Лушниковым [2]. Метод Розински - Сноу базируется на замене спектра масс коагулирующих частиц на спектр с более высокой дискретностью, в ко-

тором массы частиц кратны 2^n , где n - числа натурального ряда. Замена спектра масс частиц, состоящего из значений кратных натуральным числам, на спектр из значений кратных 2^n означает объединение частиц с массами в интервале от $0,75 \times 2^n m$ до $1,5 \times 2^n m$ в группы с усредненной массой $2^n m$, где m - масса первичной частицы. Так как сумма $2^n + 2^p$ не является целой степенью двух, делается условное предположение, что при столкновении частиц с массами 2^n и 2^{n-1} образуются частицы с массой 2^{n+1} , но в количестве 0,75 числа столкновений, а при столкновениях $2^n + 2^{p-n}$ ($p > 1$) возрастает не масса частицы, а образуются новые частицы с массой 2^n в количестве 2^{p-n} числа столкновений.

Предложенная авторами [2] схема является комбинацией метода, основанного на использовании уравнений Смолуховского, и метода Розински - Сноу. Уравнения коагуляции первичных частиц описываются уравнениями типа (1), потом следуют два переходных уравнения, описывающих формирование частиц в группах из первичных, а затем идут уравнения, описывающие коагуляцию частиц, объединенных в группы.

Для исследования процессов роста полимерных частиц были составлены две схемы систем нелинейных дифференциальных уравнений. Система, основанная на методе Розински - Сноу, состояла из 30 уравнений, описывающих изменения концентрации макрочастиц, объединенных в 30 групп. Система, основанная на схеме Лушниковой - Сутугина, состояла из 50 уравнений. Уравнения вида (1) использовались для описания изменения концентрации частиц с массами от 1 до 24 масс первичной частицы. Кроме того использовались 26 уравнений типа Розински - Сноу с модифицированными членами прихода. Эти уравнения описывают изменения концентрации частиц с массами в 32, 64, 128 и т.д. раз превышающих первичные, т. е. объединенных в группы со средней массой $2^n m$, где m - масса первичной частицы. Данный метод пригоден для описания систем, в которых первичные частицы образуются вследствие плазмохимических реакций, протекающих и на поверхности растущих частиц. Учет генерации частиц и их уход по некоагуляционному каналу вызвал необходимость введения в уравнения соответствующих выражений.

Для установления окончательного вида уравнений и определения начальных параметров рассмотрим основные факторы, определяющие условия формирования дисперсной фазы в тлеющем разряде пониженного давления в парах полимеризующихся мономеров, и определим возможные источники данных, необходимых для проведения численного расчета.

1. Размер первичных макрочастиц устанавливается по данным электронной микроскопии.
2. Время образования первичных частиц определяется скоростями химических реакций образования и роста олигомеров и зависит от условий полимеризации и рода мономера. Определяется экспериментально.
3. За счет плазмохимических реакций генерируются частицы только первичных размеров, т. е. исходный золь монодисперсен. Это означает, что $I_1 \neq 0$, $I_i = 0$ при $i \geq 2$.
4. Считаем, что скорость роста частиц размерами крупнее первичных определяется в основном процессами коагуляции, а не процессами увеличения их размеров за счет непосредственного присоединения молекул и олигомеров путем химических реакций. Реальное время начала процессов коагуляции отсчитываем от момента образования первичных частиц и принимаем его за $t = 0$.
5. Уход макрочастиц из объема осуществляется в пленку и на стенки. Скорость ухода пропорциональна числу макрочастиц. Если K_i рассматривать как эффективную константу скорости первого порядка для реакции частиц с поверхностью, то скорость ухода

$$V_i = k_{\text{пленка}} X_i + k_{\text{стенка}} X_i = K_i X_i.$$

6. Необходимо помнить, что не каждое столкновение приводит к слипанию частиц. Вероятность слипания α зависит от многих факторов. Учтем ее, представив $\alpha F(m, p, T)$ как $F(m, p, T)$.

7. Макрочастицы больших размеров быстро седиментируют в разреженной атмосфере реактора. С помощью аэрозольного спектрометра изучались частицы из объема размерами до 2 мкм в диаметре. Максимальный размер частицы определяется количеством содержащихся в ней первичных частиц $N = 2^n m_0$, т. е. $D = N^{1/3} D_0$. При размерах первичных частиц порядка 10 нм это означает, что при расчете системы дифференциальных уравнений при $n = 30$ диаметр самых крупных равен 1,02 мкм. Частицы таких размеров практически не наблюдались ни при электронно-микроскопическом анализе, ни при использовании лазерного счетчика, что означает достаточность 30 уравнений, описывающих поведение групп частиц, для моделирования

процесса коагуляции.

С учетом вышеизложенного система уравнений, основанная на методе Розински - Сноу, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
 dZ_1 / dt &= I_1 - F(m, \rho, T) (Z_1 \sum_{p=1}^{30} \psi C''_{1p} Z_p) - K_1 Z_1, \\
 dZ_2 / dt &= F(m, \rho, T) (0,5 Z_1^2 - Z_2 \sum_{p=2}^{30} \psi C''_{2p} Z_p) - K_2 Z_2, \\
 dZ_n / dt &= F(m, \rho, T) (\sum_{p < n-1} 2^{p-n} C''_{np} Z_n Z_p + 0,75 C''_{n-1, n-2} Z_{n-1} Z_{n-2} + \\
 &\quad + 0,5 C''_{n-1, n-1} Z_{n-1}^2 - Z_n \sum_{p=n-1}^{30} \psi C''_{np} Z_p) - K_n Z_n.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Система уравнений, основанная на комбинированной схеме, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 dX_1 / dt &= I_1 - F(m, \rho, T) X_1 (\sum_{j=1}^{24} C_{1j} X_j + \sum_{n=5}^{30} C'_{1n} Z_n) - K_1 X_1, \\
 dX_g / dt &= F(m, \rho, T) (\sum_{j+k=g} \psi C_{jk} X_j X_k - X_g \sum_{j=1}^{24} C_{gj} X_j - X_g \sum_{n=5}^{30} C'_{gn} Z_n) - K_g X_g, \\
 dZ_5 / dt &= F(m, \rho, T) (\sum_{j+k=25}^{48} \frac{j+k}{32} C_{jk} X_j X_k + Z_5 \sum_{j=1}^{12} \frac{j}{32} C'_{5j} X_j + \\
 &\quad + Z_5 \sum_{k=13}^{24} C'_{5k} X_k - Z_5 \sum_{p=5}^{30} \psi C''_{5p} Z_p) - K_5 X_5, \\
 dZ_6 / dt &= F(m, \rho, T) (Z_5 \sum_{g=13}^{24} \frac{g+32}{64} C'_{5g} X_g + Z_6 \sum_{g=1}^{24} \frac{g}{64} C'_{6g} X_g + \\
 &\quad + 0,5 C''_{55} Z_5^2 - Z_6 \sum_{n=5}^{30} \psi C''_{6n} Z_n) - K_6 X_6, \\
 dZ_n / dt &= F(m, \rho, T) (\sum_{p < n-1} 2^{p-n} C''_{np} Z_n Z_p + Z_n \sum_{g=1}^{24} \frac{g}{2^n} C'_{gn} X_g + \\
 &\quad + 0,75 C''_{n-1, n-2} Z_{n-1} Z_{n-2} + 0,5 C''_{n-1, n-1} Z_{n-1}^2 - Z_n \sum_{p=n-1}^{30} \psi C''_{np} Z_p) - K_n Z_n.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Здесь Z_n - концентрация частиц, состоящих из n первичных. Индексы при Z начинаются с 5, потому что $32 = 2^5$. При $p = n$ и $i = j$ $\psi = 0,5$, а при $p \neq n$ и $i \neq j$ $\psi = 1$.

Коэффициенты коагуляции определяются выражениями типа:

$$\begin{aligned}
 C_{jk} &= (j^{1/3} + k^{1/3})^2 [(j+k) / jk]^{1/2}; & C_{gi} &= (g^{1/3} + i^{1/3})^2 [(g+i) / ig]^{1/2}; \\
 C'_{gn} &= (g^{1/3} + 2^{n/3})^2 [(g+2^n) / 2^n g]^{1/2}; & C''_{np} &= (2^{n/3} + 2^{p/3})^2 [(2^n + 2^p) / 2^n 2^p]^{1/2}.
 \end{aligned}$$

При представлении результатов в виде зависимости количества макрочастиц от их размеров следует помнить, что из-за объединения в группы $X_8 = Z_3/6$, $X_{16} = Z_4/12$, $X_{32} = Z_5/24$, $X_{64} = Z_6/48$, $X_{128} = Z_7/96$ и т. д., а для X_4 в схеме групп берется величина $Z_2/4$.

Экспериментальные оценки параметров уравнений

Для количественных расчетов проведем оценки значения переменных, входящих в уравнения.

1. Время образования и размер первичных частиц.

Время образования первичных частиц определяется параметрами разряда и химическим строением синтезируемых полимеров. Тем не менее для всех исходных веществ характерна одинаковая последовательность процессов после начала разряда, приводящая к возникновению частиц дисперсной фазы.

Скорость возникновения ионов, радикалов и возбужденных частиц во многом определяется

концентрацией электронов и функцией распределения электронов по энергиям. Время установления функции распределения $\tau \approx (10^{-8}-10^{-7})$ с зависит от времени формирования самостоятельного газового разряда, т. е. от таких параметров, как давление, прикладываемое напряжение, расстояние между электродами и т.д. Кинетика дальнейшего изменения функции распределения электронов по энергиям определяется эволюцией газового состава плазмы, изменением величины E/p (E и p - меняющиеся в процессе полимеризации напряженность электрического поля и давление) и концентрации электронов [5]. Взаимодействие активных частиц между собой и с молекулами мономера приводит к появлению молекул сложного строения. Синтезируемые и первичные молекулы вновь активируются, и процесс их роста приводит к увеличению молекулярного веса части формируемых продуктов, концентрация которых с увеличением размеров резко падает. На процесс роста частиц начинает накладываться коагуляция. Спустя очень короткое время она становится основным фактором, определяющим размеры растущих частиц.

С помощью электронной микроскопии скоагулированные агрегаты были извлечены из объема реактора уже на 1 с после начала коагуляции. Авторами [6,7] изучались процессы образования макрочастиц в ВЧ-разряде. Из полученных данных следует, что оно может быть оценено значениями порядка 10 мс. Размеры первичных частиц по данным электронной микроскопии, а также по результатам, полученным в [6,8,9], можно принять равными ~ 10 нм.

2. Определение значений $F(m, p, T)$.

Учитывая, что плотность частиц для различных полимеров изменяется в диапазоне $(1,1-1,5) \times 10^3$ кг/м³ [9-11], находим, что масса первичной частицы варьируется в диапазоне $m_n = (6-8) \times 10^{-22}$ кг. Тогда $F(m, p, T)$ с учетом температуры макрочастиц порядка (300-320) К принимает значения порядка 2×10^{-9} см³с⁻¹. По формуле Смолуховского для частиц равных размеров коэффициент коагуляции $K = 8kT/3\eta$, где η - вязкость среды. Для давлений от 10 до 100 Па можно считать, что вязкость газов с учетом их молярной массы равна $(2-5) \times 10^{-6}$ кг/мс. Тогда K принимает значения $K = (2-6) \times 10^{-15}$ м³с⁻¹ = $(2-6) \times 10^{-9}$ см³с⁻¹, т. е. имеет тот же порядок, что и $F(m, p, T)$.

Для определения $F(m, p, T)$ необходимо найти значения α . Данный коэффициент характеризует эффективность соударений сталкивающихся частиц. Известно [12,13], что воздействие неравновесной плазмы газового разряда приводит к структурно-химическим изменениям в поверхностном слое полимеров. Они проявляются в образовании свободных радикалов, межмолекулярных сшивок, двойных связей за счет электронной бомбардировки, УФ-облучения, взаимодействия с возбужденными частицами. Таким образом, как в момент слипания частиц, так и в дальнейшем может происходить химическая сшивка коагулирующих агрегатов. Если процесс коагуляции сопровождается образованием химических связей почти при каждом столкновении, то вероятность слипания α близок к единице. Такого же мнения придерживаются авторы [14], моделировавшие процессы сажеобразования при пиролизе ацетилена.

Таким образом, если значения α лежат в диапазоне $\alpha = (0,25-1)$, то значения $F(m, p, T)$ изменяются от 5×10^{-10} см³с⁻¹ до 2×10^{-9} см³с⁻¹.

3. Скорость генерации первичных частиц.

Одним из важных параметров, определяющих процессы коагуляции, является интенсивность генерации первичных частиц. В настоящее время не представляется возможным провести прямые измерения скорости генерации первичных частиц размерами порядка 10 нм непосредственно в объеме разряда. Поэтому проведем анализ процессов полимеризации и экспериментальных результатов изучения дисперсной фазы для установления диапазона возможных значений скоростей генерации первичных частиц.

Разработанные методы оптической диагностики дисперсных частиц позволяют определять их характеристики в диапазоне размеров (0,05-15) мкм и выше. Оптико-фотографическими исследованиями установлено [15], что макрочастицы рождаются в узкой полосе катодного свечения на границе с положительным столбом в непосредственной близости от электродов. В зависимости от параметров разряда первичные регистрируемые оптико-фотографическими методами глобулы размерами более 0,5 мкм появляются через (10-20) с после момента подачи напряжения (при больших плотностях тока разряда и больших начальных давлениях формирование макрочастиц происходит быстрее). Так при полимеризации гексаметилдисилазана в замкнутом реакторе объемом $V_p = 6 \times 10^{-3}$ м³, начальном давлении $p_0 = 55$ Па, плотности тока разряда $j = 5$

A / m^2 и суммарной площади электродов $S_3 = 5 \times 10^{-3} m^2$ были проведены измерения количества макрочастиц методом фотографирования в различные моменты времени от начала разряда. Концентрация макрочастиц в фотографируемом объеме V_c $c = N_c / V_c$, где N_c - количество частиц в счетном объеме $V_c = 1,2 \times 10^{-2} cm^3$. К 10 с макрочастицы группировались в межэлектродном пространстве над поверхностью электродов в зонах толщиной около 1 мм. Объем этих двух зон для выбранных электродов составляет $5 cm^3$. Концентрация макрочастиц в зоне в данный момент времени уже достигает максимально определяемую оптико-фотографическими методами величину $c = 5 \times 10^5 cm^{-3}$. Считая, что частицы не встраиваются в пленки и не покидают приэлектродную зону, можно определить минимально возможную скорость генерации макрочастиц. Так как первичных частиц, участвующих в коагуляции, больше, чем частиц размерами более 0,5 мкм, минимально возможную скорость генерации первичных частиц определим как $I_1 = c / t = 5 \times 10^6 cm^{-3} s^{-1}$.

Интенсивность генерации первичных глобул также можно определить по результатам анализа дисперсной фазы с помощью лазерного аэрозольного счетчика. Измеренные распределения макрочастиц по размерам на 15 с от начала полимеризации в парах гексаметилдисилазана и гексаметилдисилоксана представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Распределение макрочастиц по размерам для различных моментов времени после начала полимеризации

Количество макрочастиц $\times 10^3$							
Диаметр макрочастицы, мкм							
Время, с	0,1-0,15	0,15-0,2	0,2-0,25	0,25-0,3	0,3-0,4	0,4-0,5	0,5-0,7
Гексаметилдисилазан							
15	6890,4	344,4	34,8	3,6	1,2	1	1
45	34186	2734,8	273,6	136,8	10,8	1,2	1
Гексаметилдисилоксан							
15	4816,8	568,8	37,2	6	2,4	1	1
45	22392	5598	447,6	44,4	2,4	1	1

Экстраполируя распределение до размеров 0,01 мкм для гексаметилдисилазана (рис.1), имеем число частиц этого размера равным приблизительно $N \approx 1,2 \times 10^9$ глобул в объеме реактора. По данным оптико-фотографических исследований объем зон сосредоточения макрочастиц равен $V = 5 cm^3$. Тогда концентрация первичных частиц на 15 с равна $c = 2,4 \times 10^8 cm^{-3}$. Таким образом, с учетом вышеуказанных допущений скорость генерации первичных частиц равна $I_1 = 1,6 \times 10^7 cm^{-3} s^{-1}$. Для других режимов при изменении давления или плотности тока разряда она несколько меняется и ее значение можно оценить как $I_1 = (10^6 - 10^7) cm^{-3} s^{-1}$. При полимеризации гексаметилдисилоксана и ряда других полимеров получают аналогичные по порядку значения величины I_1 .

Р и с. 1. Распределение количества макрочастиц по размерам в реакторе на 15 с от начала разряда

Рассчитаем максимально возможные скорости генерации первичных частиц. Считаем, что все превращения мономера проходят через стадию образования глобул размерами 10 нм. Такой процесс и определяет предел максимально возможных скоростей генерации первичных микрочастиц. Оценим на конкретном примере количество продуктов, формируемых в процессе газоразрядного синтеза. Условия проведения

опыта: исходное вещество - гексаметилдисилазан, молярная масса $M = 161 kg / kmol$, объем реактора $V = 1,5 \times 10^{-2} m^3$, площадь внутренней поверхности реактора $S = 0,36 m^2$, площадь двух

электродов $S = 5 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, начальное давление в реакторе $p_0 = 75 \text{ Па}$, температура газа $T = 300 \text{ К}$, плотность тока $j = 5 \text{ А / м}^2$, частота тока разряда $\nu = 1 \text{ кГц}$, время от начала разряда $t = 180 \text{ с}$, толщина пленки $d = 1,05 \times 10^{-6} \text{ м}$ (измерена микроинтерферометром МИИ-4). Плотность пленки по весовым измерениям равна $\rho = 1,3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, напуск мономера однократный. Считая газ идеальным, определим массу исходного вещества $m = MpV / RT = 7,28 \times 10^{-5} \text{ кг}$. Масса полимера на электродах $m = \rho S_0 d = 6,84 \times 10^{-6} \text{ кг}$ или $\sim 9 \%$ от массы исходного вещества.

Методом масс спектроскопии установлено, что через 180 с после начала разряда основными продуктами в газовой фазе являются гексаметилдисилазан, водород, этан, метан и ацетилен. Общее давление в камере, измеренное сильфонным датчиком, составляет 95 Па. Прокалибровывая масс-спектрометр, установили, что общее давление образуется из 50 Па остаточного давления гексаметилдисилазана, 14 Па водорода, 8 Па этана, 5 Па метана, 5 Па ацетилена и 13 Па давления остальных газов. Массы указанных газов составляют: гексаметилдисилазана - $4,85 \times 10^{-5} \text{ кг}$; метана - $4,8 \times 10^{-7} \text{ кг}$; этана - $1,45 \times 10^{-6} \text{ кг}$; ацетилена - $7,2 \times 10^{-7} \text{ кг}$; остальных газов - не менее $2,35 \times 10^{-6} \text{ кг}$. Общая масса газов в реакторе при $t = 180 \text{ с}$ составляет $5,38 \times 10^{-5} \text{ кг}$ или 74% от массы исходного вещества. Следовательно, к 180 с превращается 16% от начальной массы мономера, т.е. $M \approx 1,2 \times 10^{-5} \text{ кг}$. По экспериментальным данным все глобулы сосредотачиваются у электродов площадью $S = 5 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ в зоне толщиной $d = 10^{-3} \text{ м}$, т. е. объемом $V = 5 \times 10^{-6} \text{ м}^3 = 5 \text{ см}^3$. Тогда максимальная скорость генерации первичных частиц $I_1 = M / m_n V t = 2,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Если оценить скорость генерации с использованием данных о скорости роста пленки, считая, что вся она состоит из макрочастиц размерами 10 нм, то, зная что масса пленки $m \approx 6,8 \times 10^{-6} \text{ кг}$, имеем $I_1 = m / m_n V t = 1,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что при наблюдении в объеме разряда облака дисперсных частиц скорость генерации первичных размерами порядка 10 нм должна лежать в интервале $I_1 = (10^6 - 10^{13}) \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, причем наиболее вероятными являются значения $I_1 \approx 10^7 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

4. Скорости ухода макрочастиц.

Максимальная скорость расхода макрочастиц наблюдается в отсутствие коагуляции. Тогда

$$dX_1/dt = I_1 - K_1 X_1.$$

По данным [16] концентрация первичных частиц меняется незначительно в течение длительного времени и по результатам выше проведенной экстраполяции ее значение $X_1 \approx 2,4 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, т. е. для нахождения K_1 можно использовать метод стационарных состояний. Считая, что $dX_1 / dt = 0$, имеем для различных скоростей генерации первичных частиц максимальные значения K_1 ухода макрочастиц из разряда в диапазоне $K_1 = I_1 / X_1 = (10^{-1} - 10^5) \text{ с}^{-1}$.

При наличии процесса коагуляции рассчитаем скорость ухода макрочастиц в пленку. Оценим вклад порошкообразных частиц в формирование пленок по имеющимся экспериментальным данным электронно-микроскопического анализа. Для определения массы макрочастиц необходимо знать их распределение по размерам. Особенности отбора пробы для электронно-микроскопического анализа, а также другие факторы сказываются на точности оценок. Отметим наиболее существенные: а) наличие заряда у полимерных частиц приводит к различию в количестве и распределении по размерам макрочастиц, встраивающихся в пленки, которые растут на электродах и на подложках под плавающим потенциалом; б) распределение частиц по размерам в процессе разряда меняется, к тому же распределение в приэлектродных областях может отличаться от распределения вне зоны разряда; в) в течение процесса полимеризации меняются условия, определяющие встраивание порошка в пленки на электродах. Поэтому были проведены исследования по определению искажений распределения макрочастиц в зависимости от условий отбора пробы. Для этого одновременно отбирались пробы на подложки под плавающим потенциалом, находившиеся как в зоне разряда, так и вне ее. Несмотря на различные условия осаждения макрочастиц для указанных подложек, формы распределений получились мало отличающимися друг от друга. Это позволяет предположить, что распределение макрочастиц по размерам на поверхности подложки, предназначенной для отбора пробы, отражает их распределение в объеме. Для большей надежности распределение частиц по размерам определяли по электронно-микроскопическим фотографиям трех различных экспериментов для поверхности подложек суммарной площадью $S = 5,7 \times 10^{-10} \text{ м}^2$.

В табл. 2 представлено распределение макрочастиц в объеме реактора по размерам и по

суммарным объемам для частиц определенных размеров. Из результатов отбора проб следует, что рост массы дисперсной фазы в начальные периоды полимеризации можно считать линейной функцией времени. Величина массы полимера в глобулах, выпавших на поверхность подложки вблизи электродов за время (160-180) с от начала разряда, т.е. в течение $\Delta t = 20$ с, составляет $m = \rho_r V_r$, что с использованием данных из табл. 2 для площади подложки $S = 5,7 \times 10^{-10} \text{ м}^2$ дает $m = 2,9 \times 10^{-14}$ кг. Если предположить, что такое же количество макрочастиц за это же время выпадает на электроды, получаем, что их масса $m_s = m S_s / S = 2,54 \times 10^{-7}$ кг. Скорость ухода макрочастиц $v = m_s / \Delta t = 1,78 \times 10^{-8}$ кг/с. Учитывая, что для начальных стадий полимеризации (когда содержание исходного вещества в реакторе по данным масс-спектрометрического анализа составляет 68%) масса глобул возрастает линейно, а их образование начинается с момента времени $t_n = 10$ мс и заканчивается в момент отбора пробы на $t = 180$ с, имеем при $t_n \ll t$ $m_r = 0,5vt \approx 2,3 \times 10^{-6}$ кг.

Т а б л и ц а 2

**Распределение макрочастиц по размерам по данным
электронно-микроскопического анализа**

Диаметр макрочастицы, $\times 10^{-8}$ м	Количество макрочастиц, 180с	Максимальный объем частицы, $\times 10^{-22}$ м ³	Объем частиц на поверхности, $\times 10^{-20}$ м ³
до 12	1050	9	93
12 - 24	620	72	448
24 - 36	310	245	758
36 - 48	65	579	376
48 - 60	27	1131	305
60 - 72	6	1954	117
72 - 84	2	3103	62
84 - 96	1	4632	46
Сумма	2081	-	2205

При площади двух электродов $S_s = 5 \times 10^{-2} \text{ м}^2$ и толщине пленки по данным оптической интерферометрии (микроинтерферометр МИИ-4) на 180 с от начала полимеризации $d = 1,05 \times 10^{-6}$ м, объем пленки $V = 5,25 \times 10^{-9} \text{ м}^3$. Плотность пленки по весовым измерениям $\rho = 1,3 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$. Масса полимера на электроде $m_n = \rho V = 6,83 \times 10^{-6}$ кг. Таким образом, масса глобул составляет примерно 33,5 % от массы пленки на электродах.

Проведенные оценки с достаточной точностью совпадают с результатами других авторов. Например, в работе [5] показано, что масса макрочастиц составляет десятки процентов от массы пленки, а при определенных условиях до 50 % пленки может состоять из дисперсных частиц.

В случае равенства констант скоростей ухода макрочастиц для глобул всех размеров $K_1 = K_i = \text{const}$ счетное распределение дисперсных частиц в пленке отражает их распределение в объеме разряда. В процессе полимеризации распределения меняются, но с 15 с по 180 с не очень значительно (табл. 1). Выберем для расчета K_i распределение, измеренное на 90 с. Аналитически его можно представить в виде $N_i = N_n e^{-kD}$, где среднее арифметическое значение k по результатам экспериментов равно $k \approx 28,5$, если D измеряется в микрометрах. Количество первичных частиц диаметром $D_0 = 10 \text{ нм}$ $N_0 \approx 1,2 \times 10^9$, а $N_n \approx 1,6 \times 10^9$. Макрочастицы могут достигать значительных размеров, однако диаметром свыше $D = 2 \text{ мкм}$ встречаются крайне редко. Так как измеренная толщина пленки составляет $d = 1,05 \times 10^{-6}$ м, постулируем, что пленка не содержит макрочастиц диаметром более 1 мкм. Пусть объем первичной частицы V_0 . Тогда объем любой частицы можно представить в виде $V_i = iV_0$, где i - число первичных частиц в макрочастице. Следовательно, $D_i = i^{1/3} D_0$ и макрочастица размерами $D = 1 \text{ мкм}$ содержит $i = (D_i / D_0)^3 = 10^6$ первичных частиц. Разобьем диапазон размеров макрочастиц диаметрами от 0,01 до 1 мкм на 20 частей с постоянной разностью диаметров $\Delta D = 0,05 \text{ мкм}$. Найдем распределение частиц по размерам по формуле $N_i = N_n e^{-kD}$. Для глобул размерами менее 0,3 мкм результаты представлены в табл. 3.

Из расчетов следует, что количество первичных частиц в макрочастицах в 1 см³ объема ре-

актора составляет порядка $7,5 \times 10^{11}$ частиц. По выше приведенным оценкам пленка на электродах может на 20÷50 % состоять из глобул различных размеров, содержащих $N = V/V_n$ первичных частиц, где V - суммарный объем глобул в пленке, а V_n - объем первичной частицы. Для выбранных условий (объем пленки $V = 5,25 \times 10^{-9} \text{ м}^3$, диаметр первичной частиц $D = 10 \text{ нм}$) $N \approx (1,7-5) \times 10^{15}$.

Таблица 3

Счетные распределение макрочастиц

Диаметр частицы, $\times 10^{-9} \text{ м}$					
25	75	125	175	225	275
Количество первичных частиц в глобуле					
16	422	1953	5359	11391	20797
Количество макрочастиц, см^{-3}					
$1,2 \times 10^9$	$7,5 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$1,1 \times 10^7$	$2,6 \times 10^6$	$6,3 \times 10^5$
Количество первичных частиц в макрочастицах, $\times 10^{10}$					
1,9	31,7	31,2	5,9	2,9	1,3

Объем зоны сосредоточения макрочастиц для электродов площадью $S_z = 5 \times 10^{-2} \text{ м}^2$ равен $V = 5 \times 10^{-5} \text{ м}^3 = 50 \text{ см}^3$. Таким образом, количество первичных макрочастиц в реакторе в частицах дисперсной фазы на 90 с от начала полимеризации равно $N_p = 3,75 \times 10^{13}$. Так как общее время роста пленки $t = 180 \text{ с}$, будем считать значение N_p на $t = 90 \text{ с}$ средней величиной. Средняя скорость прихода первичных частиц в пленку $v = N / t = (9,5-27,8) \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Тогда искомое значение $K = K_i = v / N_p = (0,25-0,75) \text{ с}^{-1}$.

Р и с. 2 Кинетические кривые изменения концентрации первичных макрочастиц

Для расчета процессов коагуляции проводили численное интегрирование систем дифференциальных уравнений содержащих 50 уравнений либо классического типа (1), либо 30 уравнений схемы частиц, основанной на их объединении в группы (2), или 50 уравнений комбинированной схемы (3). Была создана программа, позволяющая получать на ПК системы из 50 нелинейных дифференциальных уравнений в развернутом виде при задании как одинаковых, так и различных скоростей генерации, коэффициентов коагуляции и стока по некоагуля-

ционному каналу частиц различных размеров. Затем методом Рунге-Кутты проводили численное интегрирование систем уравнений в среде "Borland Pascal". Использование трех видов систем дифференциальных уравнений объясняется стремлением получить наиболее точные решения во всем диапазоне размеров макрочастиц и временных параметров кинетических процессов. Кинетические кривые изменения концентрации первичных частиц в отсутствие их генерации при $I_1 = 0$, т. е. для первоначально монодисперсного золя с концентрацией $C_0 = 5 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$, скорости генерации частиц других размеров за счет химических реакций равной нулю ($I_i = 0$ при $i > 1$), коэффициенты коагуляции $K_i = 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, коэффициенты ухода макрочастиц из объема $K_i = 0$ представлены на рис.2. (расчет системы 50 уравнений по комбинированной схеме (кривая 1); расчет системы 50 уравнений по классиче-

Р и с. 3 Кинетические кривые изменения концентрации первичных макрочастиц

ской схеме (2); расчет системы 30 уравнений по схеме групп) и рис.3 (расчет системы 50 уравнений по комбинированной схеме (кривая 1); расчет системы 50 уравнений по классической схеме (2); расчет системы 30 уравнений по схеме групп (3)).

Кривые убыви первичных частиц, рассчитанные для классической и комбинированной схем, на начальном участке совпадают. Различия, наблюдаемые с некоторого момента времени (на рис. 3 для вышеуказанных условий после 5-й секунды) обусловлены формированием для комбинированной схемы переходных групп частиц с массами, равными $m = 2^n m_0$, где $5 \leq n \leq 8$ (рис.4). При расчете по схеме Розински - Сноу более быстрая убывь концентрации первичных частиц, как и более быстрый рост концентрационных кривых частиц малых размеров, обусловлена объединением частиц в группы с массами, кратными $2^n m_0$.

Р и с. 4. Кинетические кривые изменения концентрации первичных макрочастиц (кривая 1) и частиц с массами $m = 2^7 m_0$ (2)

10 нм размеры данных частиц составляют около 0,04 мкм.

Искажения, возникающие в распределениях по массам для данных схем без источников первичных частиц, достаточно подробно рассмотрены в работе [2]. Поэтому представляет интерес анализ решений для случая коагуляции дисперсных систем с источниками и стоками.

Ход кинетических кривых для макромономера при скорости его генерации $I = 10^8 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$; коэффициенте $F = 2 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и равной для всех частиц скорости стока при $K = 0,5 \text{ с}^{-1}$ на начальном участке, рассчитанный по схеме групп и комбинированной схеме, одинаков (рис.6, кривые 1 и 2). Однако затем наблюдается принципиальное различие в полученных результатах. При расчетах по схеме групп кинетические кривые частиц малых размеров достигают квазистационарного (при больших значениях K - стационарного) состояния и в дальнейшем их концентрация меняется незначительно.

При расчетах по комплексной схеме получаются результаты, означающие, что дисперсная система перешла в автоколебательный режим (см. рис.6, кривая 3). Колебания концентраций наблюдаются для полимерных макрочастиц всех размеров.

Данное явление объясняется двумя причинами. Первая, назовем ее математической, обусловлена выбранным способом формирования групп частиц переходных размеров, когда от уравнений, описывающих коагуляцию частиц, переходят к уравнениям, описывающим коагуляцию системы частиц, объединенных в группы. Выбранные условия перехода к спектру с более высокой дискретностью [2] приводят к завышению концентрации частиц в группе с массами $m = 2^7 m_0$ (см. рис. 6, кривая 3).

Вторая, назовем ее физической, обусловлена

Р и с. 5. Кинетические кривые изменения количества частиц с массами в 64 раза больше первичной

уходом крупных частиц из дисперсной системы, что сильно влияет на происходящие в ней процессы. В результате при наличии источника первичных частиц процессы коагуляции, описываемые по комплексной схеме, протекают следующим образом.

Сперва синтезируются макроdimеры, тримеры, тетрамеры и т. д. Затем образуются группы переходных размеров со значительной концентрацией частиц. Их концентрация быстро падает по мере формирования крупных частиц. Крупные частицы поглощают значительное количество частиц малых размеров и переходных групп. В результате их концентрация падает, источник сырья для крупных частиц иссякает, и они уходят из объема системы. Это приводит к возрастанию количества частиц малых размеров, опять растет концентрация частиц переходных размеров, и процесс вновь и вновь повторяется. В результате в системе устанавливается динамическое равновесие.

Р и с. 6. Кинетические кривые изменения концентрации макрочастиц

Исследование поведения систем данным методом показало, что частота и амплитуда колебаний зависит от параметров I , F и K , но не было найдено условий (процессы длительностью до 2000 с; более продолжительные не исследо-

вались), когда бы колебания со временем затухали. Были найдены режимы, когда колебания имеют форму биений с изменяющейся амплитудой. Изменения ее для определенных условий могут происходить в интервале от нуля до максимальных значений.

Данные явления весьма интересны, так как при используемом способе математического описания в рассматриваемом интервале размеров частиц учитывается их наибольшее количество. Происходящие процессы определяются еще и физико-химическими особенностями дисперсных систем, а не только выбранными условиями математической формализации. В плазмохимических системах подобные явления могут протекать, так как наличие источника мелких частиц (размерами около 10 нм) и стока крупных (до нескольких микрометров диаметре) за счет встраивания в пленки и седиментации является их неотъемлемым свойством. Например, при полимеризации толуола постоянно наблюдались изменения в количестве измеряемых макрочастиц в одинаковых условиях (что крайне затрудняло исследование кинетических характеристик). Это может быть объяснено возникновением концентрационных колебаний большой частоты.

Для других мономеров кинетические кривые подобного типа не были зарегистрированы, поэтому для описания коагуляции крупных частиц (а именно они и измеряются лазерным спектрометром) использовалась схема объединения частиц в группы, основанная на методе Розински - Сноу.

Полученные путем моделирования кинетические кривые соответствуют наблюдаемым экспериментально, а это означает, что процессы коагуляции, протекающие по газокинетическому механизму, играют определяющую роль при синтезе полимерных субмикронных частиц дисперсной фазы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 198 с.
2. Сутугин А.Г., Лушников А.А. О моделировании коагуляции высокодисперсных аэрозолей // ТОХТ. 1975. N 2. С. 210–218.
3. Лушников А.А., Пискунов В.Н. Коагуляция в присутствии внешних источников // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 6. С. 1403–1406.
4. Лушников А.А., Пискунов В.Н., Осидзе И.Г. Коагуляция в системах с периодическим источником частиц // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 3. С. 1403–1406.
5. Popov N.A., Slovetsky D.I., Volynets V.N. Plasma Parameters Temporal Dependences in Modulated CF_4 DC Discharge // Nonequilibrium processes in gases and low temperature plasma: Int. Sch. Semin. Minsk, 1992. С.97–98.
6. Саксонский В.А., Щуров А.Н., Потапов В.К. Особенности кинетики осаждения пленок в импульсном ВЧ-разряде // Докл. АН СССР. 1985. Т.280. № 1. С. 137–140.

7. *Саксонский В.А.* Кинетика полимеризации ряда углеводородов в ВЧ-разряде низкого давления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М, 1986. 152 с.
8. *Штеренберг А.М.* Кинетика объемной полимеризации гексаметилдисилоксана и гексаметилдисилазана в тлеющем разряде: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М, 1987. 160 с.
9. *Опарин В.Б.* Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М, 1988. 171 с.
10. *Ткачук Б.В., Колотыркин В.М.* Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия, 1977. 233 с.
11. *Паркин А.А.* Исследование процесса плазмохимической полимеризации и разработка методов направленного формирования диэлектрических структур: Дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1982. 206 с.
12. *Пучкин Ю.Н., Байдаровцев Ю.П., Василец В.Н. и др.* Исследование накопления радикалов в политетрафторэтилене под действием плазмы тлеющего разряда низкого давления // Химия высоких энергий. 1983. Т.17, № 4. С. 368-371.
13. *Василец В.Н., Тихомиров Л.А., Пономарев А.Н.* Исследование действия плазмы стационарного высокочастотного разряда низкого давления на поверхность полиэтилена // Химия высоких энергий. 1981. Т.15, № 1. С. 77-81.
14. *Меркулов А.А., Овсянников А.А., Полак Л.С. и др.* Моделирование кинетики образования и роста частиц сажи в процессе термического пиролиза ацетилена // Формирование и свойства высокодисперсных систем: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ, 1989. С. 70-82.
15. *Зынь В.И., Потапов В.К., Тузов Л.С., Штеренберг А.М.* Образование, движение и конденсация кремнийорганических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1986. Т.20, № 6. С. 541-547.
16. *Wrobel A.M., Wertheimer M.R., Dib J., Schreiber H. P.* Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges // J. Macromol. Sci. : Chem. 1980. V. A 14, № 3. P. 321-337.