

## КОНВЕКЦИЯ И КОАГУЛЯЦИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В СРЕДЕ ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛА

© 2004 В.Б.Опарин

Самарский государственный технический университет

Рассмотрено возникновение конвективных потоков в низкочастотном тлеющем разряде в среде гексафторбензола. Показано, что конвективные потоки выносят макрочастицы из разряда, при этом возникает распределение частиц по размерам и скоростям. В результате этого в таком потоке происходит коагуляция частиц с разными размерами. Исходя из модели коагуляции, а также экспериментальных данных, определены скорости потока, распределение макрочастиц по скоростям и их количество в потоке.

Известно, что наряду с формированием пленок в тлеющем разряде происходит образование порошка. Его появление отмечают многие авторы при полимеризации практически всех соединений и во всех типах разряда: НЧ [1–6], ВЧ [1, 7–9], СВЧ [10]. Исследования проводились визуально и с помощью аэрозольного спектрометра [5, 6].

Однако изучению механизма образования дисперсной фазы посвящено всего несколько работ [5, 6, 9]. В работе [9] экспериментально установлено, что процесс образования макрочастиц включает в себя стадии конденсации высокомолекулярных продуктов с последующей коагуляцией мелких частиц. Показано, что требуется некоторый индукционный период для образования дисперсной фазы. В работах [5, 6] определялась кинетика развития макрофазы, ее зависимость от параметров разряда, моделировались процессы коагуляции.

Вообще говоря, исследования дисперсной фазы представляет собой сложную задачу, поскольку сильно ограничен круг экспериментальных методов. Их можно насчитать всего несколько:

визуальные методы (без количественного контроля дисперсной фазы) – позволяют определять параметры и локализацию области, где возникает аэрозоль в больших количествах;

оптические методы с использованием длиннофокусной оптики – позволяют фотографировать счетный объем и определять в нем количество частиц;

электронномикроскопические – изучается поверхность с выпавшими частицами, что косвенно подтверждает их наличие и распределение по размерам;

лазероспектрометрические – определяется количество макрочастиц по диапазонам с определенными размерами в счетном объеме.

Все эти методы имеют свои недостатки. Оптические методы имеют малый счетный объем, что в результате не позволяет определить концентрацию частиц в реакторе, так как распределение частиц зависит от локализации объема. Методы электронной микроскопии дают косвенное представление о количестве частиц в том или ином объеме реактора. Единственным методом, позволяющим оценивать концентрацию частиц в реакторе, то есть фактически скорость их генерации, является метод лазерной спектрометрии, хотя и в этом случае приходится мириться с потерями частиц при разбавлении атмосферы реактора воздухом [6].

Все приведенные выше методы диагностики не определяют скоростей движения частиц (за исключением фотометода), тем более распределение скоростей по их размерам и не дают ответа на вопрос о причинах возникновения потоков макрочастиц. Однако и метод фотографирования счетного объема имеет ряд ограничений. С одной стороны для определения скорости движения частицы необходимо увеличивать счетный объем, то есть уменьшать увеличение. При этом можно наблюдать только крупные частицы. С другой – увеличение фокусного расстояния,

для контроля мелких частиц, приводит к уменьшению счетного объема, в котором можно получить резкое изображение. Таким образом, и этот метод имеет свои ограничения по определению скоростей движения частиц в реакторе.

**Скорости конвективного движения макрочастиц**

Как было показано ранее в [2, 5, 11], в разряде возникают тепловые конвективные потоки вследствие возникающих в разряде градиентов температуры, которые и создают причины конвективного переноса (рис.1). Последний, вместе со встречным диффузионным потоком, может образовывать и сложные вихреобразные движения частиц вблизи электродов [5, 6].

Оценим скорость конвективного потока макрочастиц исходя из молекулярно-кинетических представлений. Возьмем на плоскости единичную площадку  $\Delta S$ . Количество движения  $g(x) = mv$ , ежесекундно переносимое через эту площадку молекулами будет определяться разностным потоком – потоком молекул слева от стенки и встречным потоком. Рассмотрим слой  $\Delta x$  в котором молекулы двигаются без столкновений – расстояние, проходимое молекулами после последнего столкновения. Импульс, переносимый через рассматриваемую площадку в единицу времени всеми молекулами определяется:

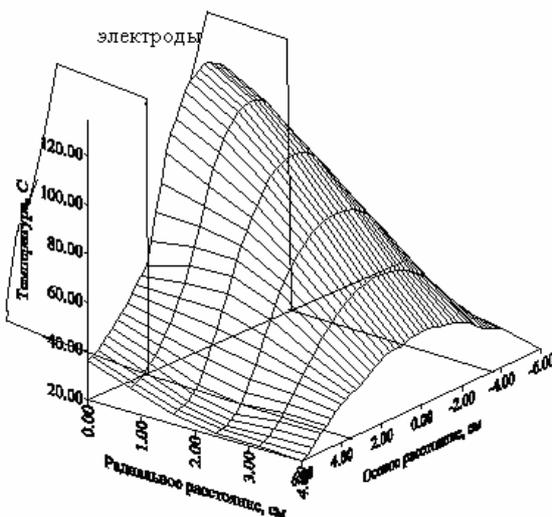


Рис. 1. Пространственное распределение температуры в разряде ГФБ: P = 53 МПа, j = 1,2 А/м²

$G_+ = \int g(x)dN$ . Разложив функцию  $g(x)$  вблизи (на расстоянии  $\sim$  длины свободного пробега) указанной площадки в ряд и взяв первые два члена  $g(x) = g_o + x \frac{dg}{dx}$ , после преобразований получим:

$$G_+ = \frac{1}{6} nvg_o + \frac{1}{6} nv\lambda \frac{dg}{dx} \tag{1}$$

То есть все молекулы претерпели последнее столкновение и двигаются к площадке без столкновений. Здесь следует отметить, что вдоль  $x$  может меняться концентрация – на потоке это не отразится, так как концентрацию берем вблизи площадки. Это замечание следует учесть, так как в нашем случае мы рассматриваем стационарный поток молекул, который может содержать молекулы и частицы с разными концентрациями.

Поток, переносимый свойство  $g(x)$  в обратную сторону по аналогии запишется:

$$G_- = \frac{1}{6} nvg_o + \frac{1}{6} nv\lambda \frac{dg}{dx} \tag{2}$$

Тогда полный импульс, переносимый ежесекундно через  $\Delta S$  будет:

$$G = G_+ - G_- = -\frac{1}{3} nv\lambda \frac{dg}{dx} = -\frac{1}{3} nmv\lambda \frac{dv}{dx} \tag{3}$$

Обычно такие рассуждения применяются для определения вязкости или внутреннего трения. В нашем случае мы используем их для нахождения скорости макрочастицы.

Поскольку мы определили общий импульс, переносимый через площадку  $\Delta S$ , то, очевидно, что если на пути этого потока вместо воображаемой площадки будет находиться макрочастица, имеющая массу  $M$  и площадь поперечного сечения  $\Delta S$ , то указанный поток передаст ей свой импульс. Молекулы, отразившись от частицы, имеющей размеры 0,01–1 мкм и массу, намного порядков превышающую массу молекулы, передадут ей двойной импульс, как стенке. С другой стороны, масса частицы так велика, что в первом приближении можно не учитывать относительную скорость частицы.

Таким образом, общий импульс, полу-

ченный макрочастицей, запишется:

$$MU = \frac{1}{3}nmv\lambda \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t, \quad (4)$$

$\frac{dv}{dx}$  - градиент скорости молекул, вызванный градиентом температур в разряде. В приращениях можно записать:

$$\frac{\Delta v}{\Delta x} = \sqrt{\frac{3R}{\mu} \frac{\Delta \sqrt{T}}{\Delta x}}, \quad (5)$$

Здесь учтено, что  $v = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ . Определив из

экспериментальных данных (рис. 1) градиенты температуры на расстоянии, равном расстоянию, пробегаемому молекулой после последнего столкновения ( $\sim 10^{-4}$ ), можно рассчитать скорость макрочастицы, а именно:

$$U = \frac{1}{3}n \frac{m}{M} v \lambda \frac{dv}{dx} \Delta S \Delta t \quad (6)$$

Рассчитанная скорость макрочастицы диаметром 1 мкм составляет  $\sim 1$  м/с, и растет с уменьшением ее диаметра (рис. 2).

В работе [6] отмечено, что скорости таких частиц не превышают 0,25 м/с, однако следует отметить, что измерения в этом случае проводились с выключенным разрядом, в отсутствии градиента температур, создаваемого разрядом. Скорости фиксировались фотографированием с лазерной подсветкой. Фиксация частиц с помощью обычного оптического фотографирования имеет такой недостаток, как малая глубина резкости, что не

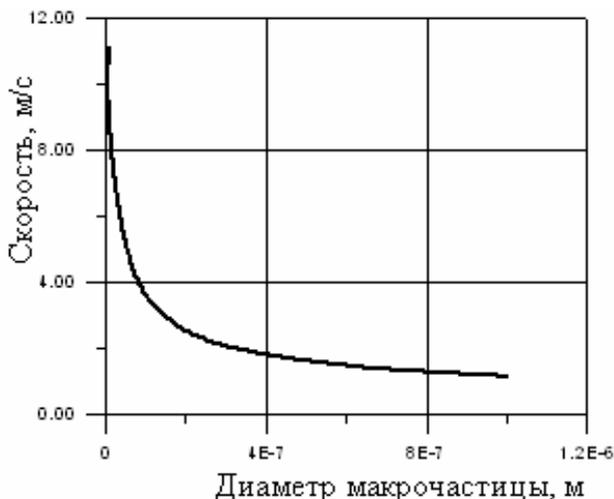


Рис. 2. Зависимость скорости конвективного движения микрочастицы от ее диаметра

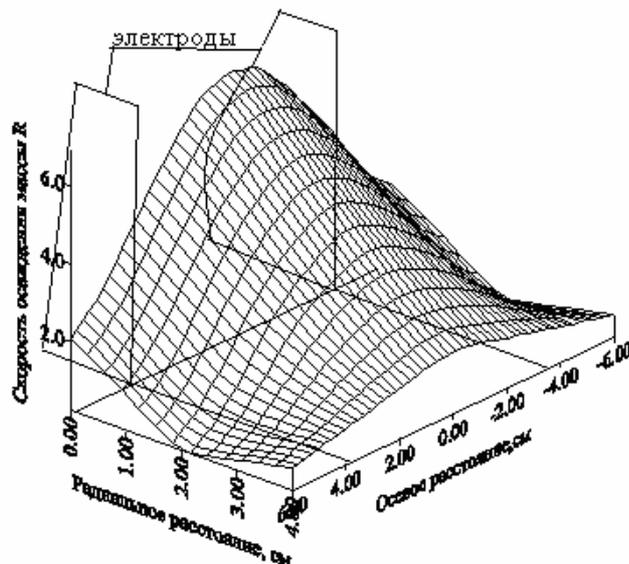


Рис. 3. Пространственное распределение скорости осаждения массы полимера (ось Z –  $R^*10^{-6}$  кг/м<sup>2</sup>с) на кварцевом датчике вне разряда (радиальное расстояние отсчитывается от границы электродов): разряд ГФБ P = 53 МПа, j = 1,2 А/м<sup>2</sup>

позволяет следить за частицами, имеющие скорости  $\sim 1$  м/с (при выдержке  $\sim 0,04$  с). За время 0,04 с частица со скоростью 1 м/с проходит расстояние 4 см, что не позволяет длиннофокусному объективу держать ее в поле зрения.

В работе [5] отмечено, что рассчитанная скорость диффузионного потока из разряда составляет величину  $\sim 0,3$  м/с. Диффузионные потоки быстро размываются. Ослабление параллельного пучка молекул в  $\epsilon$  раз происходит на расстоянии порядка длины свобод-

ного пробега:  $I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$ , учитывая, что

$\lambda \sim 10^{-4}$  м, получим, что ослабление такого пучка наступает на расстоянии менее миллиметра – диффузия размывает направленное движение частиц. Однако эксперименты показывают, что в разряде существуют сформированные потоки (рис.3). Таким образом, очевидно, что макропотоки могут сформироваться как коллективное движение частиц под действием градиента температур – распределение температуры и скорости осаждения массы подобны рис. 1, 3. Возникающие в разряде макропотоки выносят полимерные макрочастицы из его зоны, образуя характерное радиальное распределение скоростей полимеризации вне разряда.

В нашем случае пространственное распределение осаждения массы на датчике от-

лично от диффузионного (рис.3), и указывает на то, что в разряде возникают потоки со скоростью, значительно превышающей диффузионную величину 0,3 м/с. В конечном счете, конвективные потоки, возникающие в разряде под действием градиентов температур и выносят макрочастицы из разряда.

Отметим важную особенность полученной выше зависимости, а именно - зависимости скорости макрочастицы от ее массы (6), на которую не обращал внимания ни один автор, и которая может оказаться главной в механизме коагуляции и быстрого роста макрочастиц в разряде. Она является следствием того, что скорость частицы обратно пропорциональна ее диаметру. С увеличением диаметра площадь частицы растет пропорционально  $d^2$ , увеличивается и передаваемый частице молекулами импульс. Однако масса частицы растет пропорционально  $d^3$ , следовательно, падает ускорение, и скорость макрочастицы. Это приводит к тому, что возникающий в разряде поток, состоящий из частиц с разными размерами неоднороден по скоростям движения. Такое распределение скоростей должно приводить к тому, что более легкие частицы будут догонять более крупные и сталкиваться с ними. Такие столкновения должны приводить к коагуляции частиц, то есть присоединению легкой частицы к более крупной. С удалением от разряда концентрация легких частиц за счет столкновений будет падать, и процессы коагуляции должны замедляться. Кроме того должна уменьшаться и скорость движения полимерных частиц за счет роста их массы. В нашем случае следует учесть еще и уменьшение концентрации частиц за счет увеличения объема с ростом радиального расстояния. Указанный выше процесс не должен приводить к росту общей массы полимерных частиц в потоке вне разряда, поскольку он определяется их источником – разрядом, что экспериментально установлено в работе [2, 11]. Однако это должно проявляться в формировании пленок на поверхности. Формирование полимера вне разряда происходит из значительно более крупных макрочастиц имеющих неправильную форму, что приводит к

уменьшению плотности их упаковки. Это находит свое отражение и на структуре пленок. Пленки образуются более рыхлыми и менее плотными [11, 13, 18].

### Скорость конвективного потока газа в реакторе

Таким образом, рассмотрение потоков импульсов на микроуровне позволило оценить скорости макрочастиц, выносимых из разряда конвективными движениями. Можно решить и обратную задачу, то есть определить скорость конвективных коллективных движений газа под действием градиента температур.

Задача сводится к нахождению скорости потока по известному импульсу макрочастицы. Считаем, что макрочастица вначале покоится и находится в конвекционном потоке двигающемся со скоростью  $u$ . Тогда, число молекул, ударяющих эту частицу и передающих ей при этом импульс  $p = 2mu$  равно:

$$N = \frac{1}{4} nu \Delta S \Delta t \quad \text{и} \quad p = \frac{1}{4} nu 2mu \Delta S \Delta t. \quad (7)$$

Импульс макрочастицы равен  $MU$ , тогда для скорости потока можно записать:

$$u = \sqrt{\frac{2MU}{nm \Delta S \Delta t}}. \quad (8)$$

Учитывая массу макрочастицы диаметром  $\sim 1 \mu\text{м}$  (оценочная плотность  $\rho \sim 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), а так же ее время пролета расстояния оцененного по градиенту температур  $\Delta x = 5 \text{ см}$ , получим скорость конвективного потока  $\sim 5 \text{ м/с}$ .

Здесь следует заметить, что мы рассматриваем движение макрочастиц на границе разряда, где наиболее велики градиенты температур. После выключения разряда скорости потоков быстро падают. Время релаксации температур в наших условиях составляет:

$$\tau_T = \frac{\rho c_V V \langle L \rangle}{\lambda S} \sim 3 \text{ с}, \quad (9)$$

для разряда в реакторе  $30 \text{ дм}^3$ , где  $L$  – характерный линейный размер. За это время температура приходит к равновесию во всем объеме. Вблизи разрядного промежутка – за время на порядок меньшее.

### Концентрация макрочастиц в конвективном потоке

Конвективные макропотоки выносящие макрочастицы из разряда определяют скорость роста полимера на поверхности. Осаждение макрочастиц на поверхности вне разряда имеет характер прилипания макрочастиц к поверхности, при этом из разряда выносятся частицы различных размеров от 0,01 мкм до 1 мкм и более [5, 6]. Если поверхность располагается на границе разряда, то на ее поверхность вместе с макрочастицами, поступают и химически активные продукты – ионы и радикалы. В результате вблизи границы разряда формируется сшитый полимер, имеющий более высокую плотность, чем на поверхностях удаленных от разряда более 1 см [2, 5]. За характерное время импульса разряда  $t=10^{-3}$  с (частота разрядного тока  $10^3$  Гц) радикалы и ионы могут продиффундировать в потоке на расстояние порядка длины свободного пробега  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  м. Учитывая скорости конвективных потоков, рассчитанные в настоящей работе, расстояние не намного превышает эту величину  $\sim 1$  мм. Саксонским [9] установлено, что постэффектов, связанных с диффузией радикалов к поверхности в разряде не наблюдается. Временное разрешение эксперимента составляло  $10^{-5}$  с, разрешение по толщине  $5 \cdot 10^{-12}$  м, что позволяло контролировать осаждение на два порядка меньше монослоя. В этой работе обнаружены постэффекты связанные с осаждением макрочастиц из разряда, если обеспечен направленный поток газа из разряда на поверхность датчика. В работе это осуществлялось с использованием двойного колпака. Внутренний изолированный стеклянный колпак представлял собой разрядный объем, внешний же колпак откачивался. Продукты из разряда поступали в отверстие в нижнем электроде размерами  $\sim 1$  мм. При такой конструкции обеспечивался гидродинамический поток газа из области разряда на поверхность кварцевого датчика. Постэффекты роста массы на кварцевом датчике продолжались от нескольких секунд до минут, за счет осаждения аэрозольных макрочастиц. Если частицы на поверхности датчика оказываются несвязанными, то с течением

времени происходит даже уменьшение массы осажденных частиц на поверхность датчика – слет массы за счет их выноса с поверхности гидродинамическим потоком газа. Кроме того, в работе [9] установлено, что макрорадикалы на поверхности макрочастиц могут жить несколько секунд. Таким образом, при активированной поверхности макрочастиц они могут связываться друг с другом, обеспечивая видимую на фотографиях надмолекулярную структуру полимерных пленок, сформированных вне разряда. Такие полимерные пленки не имеют прочной сшитой структуры, как образованные на поверхности электрода и достаточно просто удаляются растворителями. Это также отмечают многие авторы [1, 2, 5, 6, 9].

Как было показано выше, скорости макрочастиц зависят от их размеров. В табл. 1 приведены расчетные значения некоторых параметров для частиц различного размера для разряда в ГФБ. Скорости макрочастиц были рассчитаны по уравнению (6). Зависимости скорости конвективного движения частиц от их диаметра представлены на рис. 3.

Используя экспериментальные данные по потоку массы на поверхности вне разряда, измеренную кварцевым датчиком [2, 5, 11], а также полученную зависимость скорости макрочастицы от ее массы, можно получить распределение количества частиц по их размерам в конвективном потоке, выходящем из разряда. Полный поток массы, которая выносится макропотоком из разряда в ГФБ составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-8}$  кг/с, что соответствует 33% конверсии массы исходного соединения [2]. Его можно получить также проинтегрировав распределение, представленное на рис. 3 по всем радиальным расстояниям и, соответственно площадям. Разбив этот поток массы на участки по диаметрам частиц, как представлено на табл. 1, и, считая, что массы в этих диапазонах в первом приближении одинаковы, а, также учитывая уравнение (6), получим количество соответствующих частиц в потоке (табл. 1).

Обратным расчетом можно показать, что суммирование потоков по всем диаметрам и скоростям частиц, дает нам полный поток всех частиц. Этот поток сходится по величине

Таблица 1. Количество частиц в потоке

Диаметр Частицы м	Масса частицы кг	Скорость частицы м/с	Количество частиц в потоке
$10^{-8}$	$10^{-21}$	11	$7,5 \cdot 10^{11}$
$5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-19}$	5	$1,3 \cdot 10^{10}$
$10^{-7}$	$10^{-18}$	3,6	$2,3 \cdot 10^9$
$2 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-18}$	2,5	$4,2 \cdot 10^8$
$4 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-17}$	1,8	$7,3 \cdot 10^7$
$6 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-16}$	1,5	$2,7 \cdot 10^7$
$8 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-16}$	1,3	$1,3 \cdot 10^7$
$10^{-6}$	$10^{-15}$	1,1	$7,4 \cdot 10^6$

не с исходным потоком, то есть  $7 \cdot 10^{-8}$  кг/с.

Полученная в данной работе зависимость концентрации макрочастиц в разряде, также хорошо согласуется с абсолютной величиной всех частиц в реакторе, определенной в работе [6]. Если оценивать концентрацию всех частиц в диапазоне измеренных значений в этой работе, то получим, в нашем случае, для объема реактора  $0,03 \text{ м}^3$  примерно  $5 \cdot 10^6 \text{ м}^3$  (объем реактора в эксперименте более чем на два порядка меньше объема разряда). В указанной выше работе представлена цифра  $\sim 10^6$  частиц в кубометре, что можно считать хорошим совпадением. Совпадает также и быстрый характер уменьшения концентрации частиц с ростом их диаметра (табл.1).

### О длине свободного пробега макрочастиц в потоке

Следует отметить, что в литературе в таком виде вопрос не ставился. Поскольку не рассматривались возникающие в разряде конвективные потоки, не возникал и вопрос о возможной коагуляции частиц в таких потоках.

В работе [2] изучалось пространственное распределение осаждения полимера в разряде ТФЭ и ГФБ на невозмущающих разряд тонких диэлектрических зондах. Зонды располагались по оси вне разряда на разных расстояниях. Получено, что пленка формируется так, что на расстоянии 2см от границы электродов она становится толще, чем на краю разряда (электродов) (рис.4). Причем на радиальном расстоянии 2см масса пленки, выросшей на кварцевом датчике в аналогичных условиях оказывается меньше, чем на

краю разряда (рис.3). Масса полимера, выросшего на кварцевом датчике, падает с удалением от разряда – уменьшается концентрация частиц, в то же время толщина пленки растет (рис.4). Это можно объяснить снижением плотности полимера, за счет того, что он формируется из более крупных частиц с меньшей плотностью упаковки. Отметим также, что диэлектрическая нить не могла существенно возмущать плазму, поскольку ее толщина (20 мкм) была меньше дебаевского радиуса. Таким образом, если принять, что образование полимера вне разряда происходит за счет осаждения макрочастиц на поверхности, то расстояние ( $\sim 2$  см от границы электрода), на котором происходит выброс толщины пленки на зондах, должно соответствовать расстоянию наиболее частых столкно-

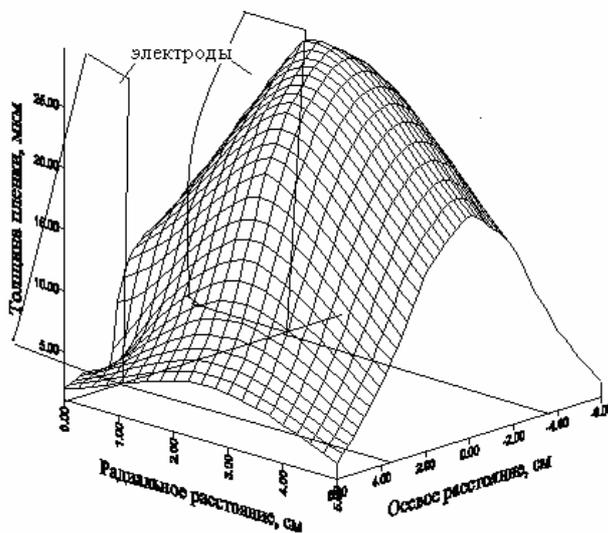


Рис. 4. Пространственное распределение осаждения пленок из ГФБ на нитях-зондах, расположенных параллельно оси разряда на различных расстояниях от границы эдектрода

вений частиц друг с другом. Другими словами являться расстоянием их свободного пробега, при котором происходит интенсивная коагуляция. Причем это расстояние не зависит от скорости потока частиц, а зависит только от их концентрации. От скорости частиц будет зависеть быстрота роста пленки, но не положение максимума. Исходя из молекулярно-кинетических представлений, можно рассчитать концентрацию макрочастиц в потоке, при котором возможна такая коагуляция.

Пусть двигающаяся в потоке частица попадает на площадь  $S$ , объема, в котором находятся частицы-мишени, имеющие концентрацию  $n$  и площадь  $\sigma$ . Количество таких частиц в слое  $dx$  содержится  $nSdx$ . Тогда общая площадь их поперечных сечений, закрывающая площадь рассматриваемого объема  $S$  будет равна:  $dS = \sigma n S dx$ . Вероятность попадания падающей частицы в мишень-частицу в слое  $dx$  будет:

$$dP = \frac{dS}{S} = \sigma n dx. \quad (10)$$

Вероятность растет с ростом  $dx$ . Тогда, если  $dx = \Lambda$ , вероятность равна единице, получаем длину свободного пробега макрочастицы  $\Lambda$ .

$$1 = \sigma n \Lambda, \text{ или } \Lambda = \frac{1}{\sigma n}, \text{ или } n = \frac{1}{\sigma \Lambda}. \quad (11)$$

Из рассчитанного распределения скоростей движения макрочастиц в потоке следует, что частицы одного диаметра сталкиваться практически не будут, так как у них одинаковые скорости и одно направление движения. Столкновения наиболее часто будут происходить между частицами значительно отличающиеся по размерам. Для оценки этого процесса наиболее удобно взять частицы с диаметрами 1 и 0,1 мкм. Именно при таком соотношении диаметров с одной стороны скорости значительно отличаются друг от друга (примерно в 3,3 раза), в то же время в одном акте столкновений масса частицы существенно изменяется (~10%).

В случае столкновений таких разных по размеру частиц в первом приближении можно взять концентрацию частиц с диаметром 0,1 мкм и сечением, равным сечению частицы с диаметром 1 мкм. В этом случае полу-

чим длину свободного пробега, равную

$$\Lambda = \frac{1}{n_{0,1} \sigma_{1,0}} = 6,5 \text{ см}. \quad (12)$$

С учетом того, что точкой отсчета начала потока следует принять середину электродов, и, учитывая их длину, получим хорошее совпадение с экспериментальными данными. Длина электродов 8,3 см, поэтому положение максимума относительно центра соответствует ~ 6,2 см. Можно привести другие рассуждения. Расстояние между двумя максимумами по толщине расположенными с двух противоположных сторон разряда соответствует длине электрода и двум расстояниям максимумов от границы разряда, то есть 12,6 см, тогда половина соответствует длине свободного пробега, то есть 6,3 см. В любом случае получаем расстояние, близкое к расчетному.

Время между двумя столкновениями, оцененное из подобных соображений, со-

ставляет для таких частиц  $\tau = \frac{\Lambda}{v} \sim 0,02$  с. Тогда за 20 с объем частиц вырастает в два раза.

За время 600 с (полное время переработки мономера в реакторе, объемом 30 дм<sup>3</sup>) - в 60 раз. При этом полная масса дисперсных частиц, вне разряда, практически не изменяется, растет только размер макрочастиц за счет их коагуляции. Масса изменяется с течением времени в результате образования дисперсной фазы внутри источника частиц – разряда, вне его границ, изменяется только распределения частиц по размерам.

Рассмотрим полное количество столкновений, происходящее в потоке за счет разности скоростей движения макрочастиц. Полное количество столкновений частиц с диаметром 1 и 0,1 мкм равно:

$$v = n_{0,1} n_{1,0} \langle \sigma v_{\text{они}} \rangle. \quad (13)$$

Оценки дают  $v = 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Тогда прирост массы в потоке за счет коагуляции  $\Delta m = v m_{0,1} = 10^{-19} \cdot 2 \cdot 10^{11} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ кг/с}$ . Полный поток массы из разряда составляет  $7 \cdot 10^{-8} \text{ кг/с}$ , что хорошо согласуется с экспериментом, так как не учтена коагуляция частиц с другими размерами.

Сравним увеличение объема частиц за счет коагуляции с изменением толщины по-

лимерной пленки от радиального расстояния (рис. 4). Увеличение объема за счет столкновений равен:

$$V = V_0 + 0,1V_0v, \quad (14)$$

где  $V_0$  - объем исходной частицы,  $0,1V_0$  - увеличение объема частицы за счет одного столкновения,  $v$  - частота столкновений разных по диаметру частиц (1 и 0,1 мкм). На рис.5 представлены две кривые. Одна – рассчитанная по уравнению (14), а вторая – экспериментальная кривая изменения толщины образованной полимерной пленки на диэлектрическом зонде в зависимости от радиального расстояния. Экспериментальная кривая толщины является фактически проекцией распределения представленного на рис.4 на плоскость ZOX. Сравнение экспериментальной толщины пленки и изменение общего объема полимерных частиц (с учетом уменьшения скорости осаждения при увеличении расстояния от разряда) показывают хорошее подобие. Максимумы на кривых отличаются на 25%, примерно одинаковы и их характер роста.

Таким образом, несмотря на довольно качественную оценку результатов коагуляции в потоке частиц с разными скоростями и размерами, подобие экспериментальных и теоретических кривых указывает на правильность предложенной модели.

Следует соотнести полученные выводы из предложенной модели с экспериментами других авторов. Концентрация макрочастиц, тре-

буемая для коагуляции и получения распределения, как на рис. 4, составит  $1,7 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-3}$ , что хорошо согласуется с результатами работы [6]. В ней показано, что коагуляция в разряде происходит при скорости генерации частиц  $I = 10^7 \text{ см}^3/\text{с}$ , или  $10^{13} \text{ м}^3/\text{с}$ . При горении разряда более 10с получаем концентрацию  $\sim 10^{14} \text{ м}^3$ . Полученные значения являются оценочными, но хорошо согласуются с экспериментом работы [6].

Следует сделать еще одно замечание. В потоках, аналогичных гидродинамическим, если макрочастицы имеют распределение по скоростям, будет возникать коагуляция, даже если концентрации таких частиц недостаточны для обычных условий, когда коагуляция определяется броуновским движением.

Подобный характер осаждения полимерных дисперсных частиц из разряда с укрупнением их размера и, соответственно, уменьшением скорости их радиального движения, обнаруживается, если проинтегрировать поток массы частиц по всем направлениям на различных расстояниях от разряда [2]. На расстоянии чуть больше 3 см наблюдается некоторое уменьшение потока массы ( $\sim 20 - 25\%$ ). Это вызывается снижением общей скорости движения макрочастиц, за счет увеличения их массы в результате коагуляции. Как следствие - наблюдается замедление скорости их осаждения на кварцевый датчик, что в результате и дает снижение потока. Последний факт также является подтверждением обнаруженного явления коагуляции макрочастиц в конвективном гидродинамическом потоке.

### Общий характер процессов образования и осаждения полимера вне разряда

Имеет смысл обсудить кинетику развития аэрозольной фазы в реакторе, а также, в связи с изложенным выше, сам характер плазмохимического процесса. Этот процесс можно рассматривать как развитие и взаимодействие несколько подсистем.

1. Газовая подсистема. Разряд генерирует в ней активные частицы – ионы и радикалы. В последующих реакциях из нее образуются полимерные, газовые и аэрозольные продукты.

2. Подсистема макрочастиц. Мелкие частицы растут по химическому механизму, пере-

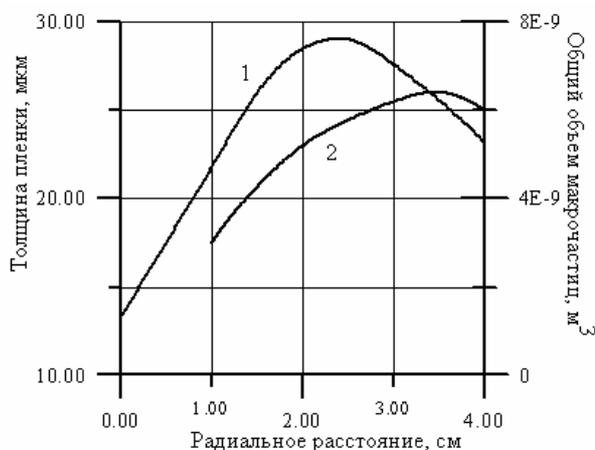


Рис. 5. Подобие экспериментальной зависимости толщины образованного на зондах полимера (кривая 1) и роста общего объема полимера за счет коагуляции макрочастиц в потоке (кривая 2):

ось абсцисс – радиальное расстояние от границы разряда

растающему впоследствии в физическую коагуляцию с укрупнением частиц. Мелкие частицы значительно чаще попадают в разряд за счет конвективного газового потока и растут быстрее крупных.

3. Конвективный поток. Как самостоятельная подсистема, он обеспечивает поступление исходного газа в разряд, а так же оборот макрочастиц в разряде. Кроме того, он обеспечивает быстрый рост макрочастиц, за счет коагуляции частиц, имеющих разные скорости движения.

Каждая подсистема относительно независима, и для каждой из них можно предложить свои модели [2, 5, 6].

Рассмотрим конвективные движения газа, содержащего различные макрочастицы. Используя рассчитанные скорости движения частиц, и учитывая размеры реактора, можно определить, сколько раз за секунду проходят дисперсные частицы внутри разрядного промежутка вместе с конвективным потоком.

За промежуток времени  $\Delta t$  через разряд проходит объем  $\Delta V = u\Delta S$ , где  $u$  – скорость конвективного потока.

Учитывая, что площадь, через которую этот поток проходит равна  $\Delta S = 0,0224 \text{ м}^2$ , получим прокачиваемый через разряд объем  $\Delta V = 0,112 \text{ м}^3/\text{с}$ .

Зная объем реактора ( $30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ), можно определить сколько раз в секунду проходит объем газа через разряд:

$$N = \frac{\Delta V_{\text{разр}}}{V_{\text{кам}}} [1/\text{с}] = 3,7 \text{ раза.} \quad (15)$$

Используя такой подход, можно оценить сколько раз в секунду макрочастицы попадают в зону разряда.

Для частицы, диаметром 1 мкм  $N \sim 1$  раз/с, диаметром 0,1 мкм  $\sim 2,7 \text{ с}^{-1}$ , при размере 0,05 мкм  $\sim 3,8 \text{ с}^{-1}$ . Это согласуется с результатами работы [6], где наблюдался поток таких частиц, а время соответствовало прохождению макрочастиц через разряд около двух раз в секунду (размеры частиц не контролировались).

Исходя из того, что частицы за время голения разряда многократно попадают в зону разряда, можно представить разряд, как насос, прокачивающий газовую фазу реактора через разряд, где происходит активация исходного

вещества и быстрые превращения по нескольким каналам:

1. В результате быстрых радикальных реакций образуются по параллельным каналам стабильные газообразные продукты.

2. В результате таких же процессов образуются олигомерные частицы, которые в результате многократного прохождения через разряд и дальнейших физических процессов коагуляции, превращаются в аэрозольные дисперсные макрочастицы различных размеров.

3. Основная часть потока в виде ионов и макрочастиц попадает на электроды, где макрочастицы, поступающие из разряда “зашиваются” энергетическими ионами из катодной области, происходит встраивание их в пленку, обеспечивая тем самым сшитую структуру полимера.

4. Другая часть макрочастиц находится в объеме разряда в виде облака, конвективные движения которого обеспечивают рост массы полимера на подложках, расположенных вне разряда.

Такой механизм полимеризации в разряде подтверждается и кинетикой роста массы на датчике под плавающим потенциалом [2, 11]. На начальном этапе разряд как бы развивается – увеличивается скорость осаждения полимера, что соответствует развитию дисперсной фазы в объеме реактора. Далее наступает участок стационарного роста, а затем скорость падает, так как мономер в реакторе израсходован. Начальный участок относится к наработке в разряде олигомерных и дисперсных частиц. Стационарная скорость устанавливается тогда, когда скорость генерации макрочастиц становится примерно одинаковой со стоком макрочастиц на различные поверхности и в объем разряда в виде облака. Участок падения скорости соответствует тому, что в реакторе остаются в основном насыщенные фторуглероды, которые имеют низкие скорости полимеризации, и соответственно практически не образуют дисперсную фазу в объеме. Полимеризация на подложках вне разряда не прекращается и после израсходования мономера, поскольку в объеме реактора существует облако дисперсных частиц, которые осаждаются на поверхность датчика. Генерация в разряде макрочастиц практически прекращается, однако в

объеме остаются макрочастицы и процесс осаждения под действием конвективного макропотока продолжается, хотя и с меньшей скоростью. Конверсия для разряда в ГФБ составляет: в различные газообразные продукты ~ 10%, в полимер на электродах ~ 60%, в дисперсные частицы в объеме ~30%.

Изложенное выше, касается макроаспектов полимеризации в тлеющем разряде. Как было отмечено, все подсистемы разряда взаимодействуют друг с другом. Результатом их взаимодействия является осаждение полимера на поверхности. Однако все аспекты газоразрядной полимеризации имеют одну и ту же причину. Этой причиной является неравновесный тлеющий разряд, порождающий неравновесие не только по микропроцессам - активации исходного вещества неравновесными электронами и бомбардировки поверхности электродов неравновесными ионами, но и по макропроцессам переноса, возникающим в разряде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
2. Опарин В.Б. Кинетика полимеризации ТФЭ и ГФБ в НЧ-тлеющем разряде.: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. М. 1988.
3. Заряд дисперсных полимерных частиц в тлеющем разряде / А.Н. Щуров, В.И. Николаев, В.М. Колотыркин, Л.С. Тузов, Н.Н. Туницкий // Журн. физ. химии. 1979. Т.53, № 4.
4. Кинетика газоразрядной полимеризации и процессы переноса в парах фторуглеродных и кремнийорганических соединений (тезисы) / Зынь В.И., Опарин В.Б. Потанов В.К., Тузов Л.С., Штеренберг А.М. // В кн. Тез. Докл. 1 Всес. Симп. по макрокинетике и химической газодинамике. Черноголовка, ОИХФ АН СССР. 1984. Т.2. №386.
5. Зынь В.И. Кинетика и топология полимеризационных процессов в газоразрядных системах закрытого типа.: Дисс. ... док. физ.-мат. наук: 01.04.17 - Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. М. 1995.
6. Штеренберг А.М. Макрокинетика формирования дисперсной фазы в объеме газоразрядных систем пониженного давления.: Дисс. ... док. физ.-мат. наук: 01.04.17 - Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. М. 1997.
7. Liepins R., Sakaoku K. Submicron Polymer Powder in Electrodeless RF Induced Plasma Initiated Polymerization // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V.16. № 10.
8. Investigation of Particulate Growth Processes in RF Silane Plasmas Using Light and Scanning Electron Microscopic Methods / H. Kawasaki, T. Fuku-zama, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, M. Shiratani, Y. Watanabe // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1994. V.33. № 7B.
9. Саксонский В.А. Кинетика полимеризации ряда углеводородов в ВЧ- разряде низкого давления.: Дисс. Канд. ... физ.-мат. Наук 01.04.17 – Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва. М. 1985.
10. Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges / A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, J. Dib, H. P. Schreiber // J. Macromol. Sci. : Chem. 1980. V. A 14, № 3.
11. Зынь В.И., Опарин В.Б., Потанов В.К., Тузов Л.С. // Пространственное распределение полимеризационных процессов в реакторе тлеющего разряда. // Химия высоких энергий, 1989. Т.23, № 3.

## THE CONVECTION AND THE COAGULATION IN GLOW DISCHARGE IN VAPOUR OF HEXAFLUOROBENZENE

© 2004 V.B. Oparin

Samara state technical university

Occurrence of convection streams in the low-frequency glow discharge in vapour of hexafluorobenzene is considered. It is shown, that convection streams take out macroparticles from the discharge, thus there is a distribution of particles by the sizes and speeds. As a result of it in such stream there is a coagulation of particles of the different sizes. Proceeding from model of coagulation, and also experimental data, speeds of a stream, distribution macroparticles on speeds and their quantity a stream are determined.