

А. М. ШТЕРЕНБЕРГ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ
В ПРОЦЕССАХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ**

Рассмотрены возможности моделирования кинетики формирования дисперсной фазы в приэлектродных областях тлеющего разряда.

На основе экспериментальных исследований образования и эволюции дисперсной фазы методами лазерной аэрозольной фотометрии, электронной микроскопии и масс-спектрометрии даны оценки размерам первичных аэрозолей, скоростям их генерации, коагуляции и ухода из объема разряда. Показано, что количество находящейся в объеме разряда дисперсной фазы определяется разницей в скоростях генерации, коагуляции и диффузии аэрозольных частиц, имеющих различную физико-химическую природу.

В настоящее время большое внимание уделяется процессам образования частиц дисперсной фазы как обладающих уникальными свойствами [1, 2]. Данная тенденция наблюдается и при изучении плазмохимической полимеризации в условиях низкотемпературной плазмы тлеющих разрядов пониженного давления [3, 4]. При этом особое внимание уделяется процессам коагуляции формирующихся в объеме плазмохимических реакторов полимерных аэрозолей — макрочастиц размерами от 10 нм до нескольких микрометров. Теоретическое описание указанных процессов опирается на использование уравнений коагуляции Смолуховского и им подобных [5, 6].

Основная трудность при использовании уравнений типа

$$dC_i/dt = I_i + 0,5 \sum_{j=1}^{i-1} K_{j, i-j} C_j C_{i-j} - C_i \sum_{j=1}^{i-\infty} K_{ij} C_j - J_i \quad (1)$$

для расчета процессов коагуляции в условиях тлеющего разряда возникает при попытках экспериментального определения интенсивностей генерации I_i и стока J_i образующих полимерных частиц дисперсной фазы. Здесь C_i — концентрация частиц из i первичных, C_j — концентрация частиц из j первичных, J_i — интенсивность стока частиц из i первичных по некоагуляционному каналу.

До настоящего времени практически не проведены оценки скоростей этих процессов как из-за сложности регистрации аэрозолей размерами 0,01—0,1 мкм, так и из-за недостаточного исследования самих процессов.

В данной работе на основе проведенных экспериментальных исследований образования и развития дисперсной фазы в тлеющем разряде пониженного давления [7—10] делается попытка оценить скорости данных процессов и выявить основные факторы, определяющие количество дисперсных частиц в объеме разряда.

Для проведения необходимых расчетов рассмотрим основные параметры, определяющие начальные условия формирования дисперсной фазы:

размер первичных макрочастиц ~ 10 нм [4, 7];

время образования первичных частиц определяется скоростями химических реакций образования и роста олигомеров и равно ~ 10 мкс [4];

скорость роста частиц размером более 10 нм определяется, в основном, процессами коагуляции, а не процессами увеличения их размеров за счет непосредственного присоединения молекул и олигомеров путем химических реакций, т. е. $I_i = I_1$ при $i = 1$ и $I_i = 0$ для $i > 1$;

уход макрочастиц из объема осуществляется в пленку и на стенки по первому порядку. Скорость ухода $v_i = k_n C_i + k_c C_i = m_i C_i$.

С учетом вышеуказанного систему уравнений (1) можно представить в виде

$$dC_1/dt = I_1 - C_1 \sum_{j=1}^{j=\infty} K_{ij} C_j - m_1 C_1; \quad (2)$$

$$dC_i/dt = 0,5 \sum_{j=1}^{i-1} K_{j, i-j} C_j C_{i-j} - C_i \sum_{j=1}^{j=\infty} K_{ij} C_j - m_i C_i, \quad i > 1.$$

Проведем оценки величин, входящих в уравнения.

1. Скорость генерации первичных частиц I_1 .

Учитывая, что плотность частиц изменяется в диапазоне $(1,1 - 1,5) \cdot 10^3$ кг/м³ [4, 7], находим, что масса первичных частиц варьируется в диапазоне $m_n = (6 - 8) \cdot 10^{-22}$ кг.

Считаем, что все превращения мономера проходят через стадию образования глобул размерами 10 нм. Это заведомо нереально, но определяет предел максимально возможных скоростей генерации первичных микрочастиц. Из данных [7] следует, что к 180 с превращается 17% от начальной массы мономера, т. е. $M = 1,2 \cdot 10^{-6}$ кг. По экспериментальным данным все глобулы сосредоточиваются у электродов площадью $S = 5 \cdot 10^{-3}$ м² в зоне толщиной $d = 10$ м, т. е. объемом $V = Sd = 5 \cdot 10^{-6}$ м³ = 5 см³. Тогда максимальная скорость генерации первичных аэрозолей $I = M/m_n v_n t = 2,2 \cdot 10^{13}$ см⁻³ с⁻¹.

Если оценить скорость генерации с использованием данных о скорости роста пленки, считая, что вся она состоит из макрочастиц размерами 10 мкм, то по данным [7], зная, что масса пленки $m = 6,8 \cdot 10^{-6}$ кг, имеем $I_1 = m_n/m_n v_n t = 1,3 \cdot 10^{13}$ см⁻³ с⁻¹.

По данным [9] минимальную скорость образования макрочастиц можно определить как равную $I_1 = 1,6 \cdot 10^7$ см⁻³ с⁻¹.

Для расчетов выберем значения $I_1 = 10^{12}$ см⁻³ с⁻¹ и $J_1 = 10^{11}$ см⁻³ с⁻¹.

2. Коэффициенты коагуляции k_{ij} определим по формуле

$$K_{ij} = \alpha \{ (i^{1/3} + j^{1/3})^2 [(i+j)/ij]^{1/2} \} [(9\pi/16\rho)^{1/3} m_n^{1/6} (kT)^{1/3}] = \\ = \alpha f(i, j) \cdot K,$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, α — вероятность слипания, m_n — масса первичной частицы. Используя данные [7] и считая, что $\alpha = 1$ и $\alpha = 0, 1$, получим

$$K'_{ij} = f(i, j) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1} \quad \text{и} \quad K''_{ij} = f(i, j) \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$K' = 10^{-8} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1} \quad \text{и} \quad K'' = 10^{-9} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}.$$

3. Скорость ухода макрочастиц. Максимальная скорость расхода макрочастиц наблюдается в отсутствие коагуляции. Тогда

$$dC_i/dt = I_1 - m_i C_i.$$

По данным [9] концентрация первичных частиц C_i меняется незначительно в течение длительного времени и равна $\sim 2,4 \cdot 10^8$ см⁻³, т. е.

для нахождения m_i можно использовать метод стационарных состояний. Считая, что $dC_1/dt=0$, имеем $m_1=I_1/C_1=10^2-10^4 \text{ с}^{-1}$.

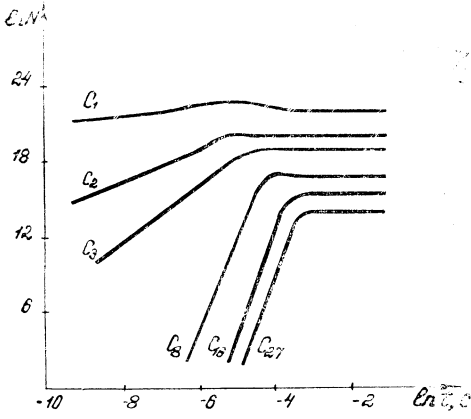


Рис. 1. Изменение концентрации аэрозольных частиц различных размеров в процессе полимеризации

Так как размеры частиц меняются не очень значительно, то можно предположить, что $m_i \approx m_1$. Выберем для расчетов значения $m'_i=10^4 \text{ с}^{-1}$ и $m''_i=10^2 \text{ с}^{-1}$.

На основе проведенного анализа осуществлены расчеты изменения концентраций аэрозольных частиц при увеличении их размеров втрое. Для этого решена система уравнений (2), состоящая из тридцати уравнений.

На рис. 1 показано изменение концентрации аэрозольных частиц различных размеров в процессе плазмохимической полимеризации при $I_1=10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $K=10^{-8} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$, $m=10^2 \cdot \text{с}^{-1}$, C_i -концентрация частиц, состоя-

щих из i -первичных. На рис. 2 представлены четыре кинетические кривые — изменения концентрации аэрозольных частиц, состоящих из двух первичных.

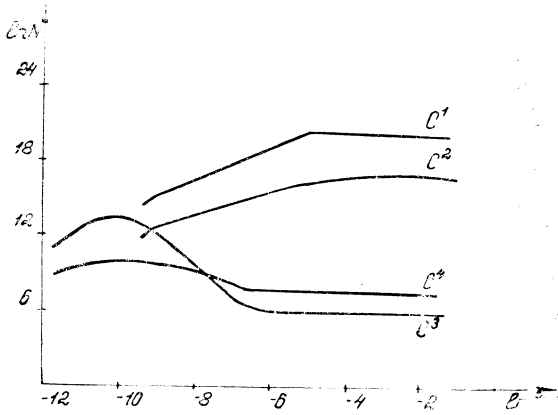


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации аэрозольных частиц, состоящих из двух первичных

Исходные данные для расчетов следующие:

$$C^1—I_1=10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K=10^{-8} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}; \quad m=10^2 \text{ с}^{-1};$$

$$C^2—I_1=10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K=10^{-9} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}; \quad m=10^2 \text{ с}^{-1};$$

$$C^3—I_1=10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K=10^{-8} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}; \quad m=10^4 \text{ с}^{-1};$$

$$C^4—I_1=10^{12} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}; \quad K=10^{-9} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}; \quad m=10^4 \text{ с}^{-1}.$$

Анализ проведенных расчетов показывает, что с момента времени $t=0$ (этот момент времени не является началом плазмохимической полимеризации, а является постулированным моментом времени начала коагуляции первичных аэрозольных частиц) концентрация первичных частиц может непрерывно возрастать; может, пройдя через максимум, убывать; может сразу убывать или не изменяться. Во всех случаях с течением времени концентрация аэрозольных частиц всех размеров становится постоянной. Концентрация вторичных частиц разных размеров перед тем, как стабилизироваться, либо непрерывно возрастает, либо проходит через максимум и затем убывает. Ход кинетических кривых даже в выбранных интервалах расчетных параметров ($J=10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$; $K=10^{-9}-10^{-8} \cdot \text{см}^{-6} \text{ с}^{-1}$; $m=10^2-10^4 \text{ с}^{-1}$) зависит только от их соотношения, а не абсолютной величины.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам для различных моментов времени для $I_1 = 10^{12} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$; $K = 10^{-8} \text{ см}^{-6} \text{ с}^{-1}$; $m=10^2 \text{ с}^{-1}$.

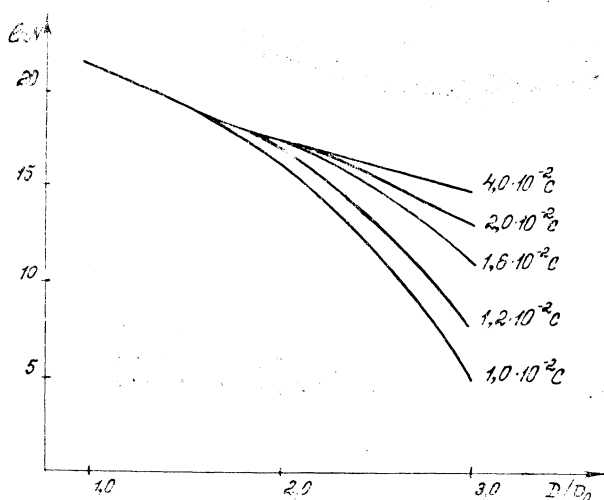


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для различных моментов времени

Таким образом, из расчетов следует, что количество частиц дисперсной фазы в объеме определяется не столько скоростью генерации первичных частиц и процессами коагуляции, сколько разностью скоростей этих процессов, так же, как и скоростью ухода частиц в пленки и на стенки реактора.

Возможны при различных скоростях процессов формирования и расхода аэрозолей как возрастание их количества с течением времени в объеме реактора, так и уменьшение до полного исчезновения. Очевидно, что на скорости процессов и размеры аэрозолей влияет и химическая природа исходных продуктов, что требует отдельного рассмотрения. Таким образом, предложенная в настоящей работе кинетическая модель позволяет рассчитать характерные времена процессов коагуляции дисперсных частиц, получить функцию распределения частиц по размерам, ее зависимость от времени и условий коагуляции и ухода дисперсных частиц из объема разряда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физикохимия ультрадисперсных частиц. М.: Наука, 1987. 256 с.
2. Формирование и свойства высокодисперсных систем: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ, 1989. 212 с.
3. Иванов Ю. А., Эпштейн И. Л. Условия образования порошка в тлеющих разрядах в углеводородах//ХВЭ. 1984. Т. 18. № 5. С. 461—467.
4. Саксонский В. А., Щуров А. Н., Потапов В. К. Особенности кинетики осаждения пленок в импульсном ВЧ-разряде//Докл. АН СССР. 1985. Т. 28. № 1. С. 137—140.
5. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 198 с.
6. Сутугин А. Г., Лушиников А. А. О моделировании коагуляции высокодисперсных аэрозолей//ТОХТ. 1975. № 2. С. 210—218.
7. Зынь В. И., Потапов В. К. и др. Образование, движение и конденсация кремний-органических полимерных аэрозолей в тлеющем разряде//ХВЭ. 1986. Т. 20, № 4. С. 541—547.
8. Штеренберг А. М., Потапов В. К. и др. Кинетика формирования дисперсной фазы в тлеющем разряде//ХВЭ. 1988. Т. 22, № 1. С. 82—86.
9. Штеренберг А. М., Тузов Л. С., Потапов В. К. Кинетика роста частиц дисперсной фазы в объеме тлеющего разряда в парах гексаметиладисилазана//Хим. физ. 1989. Т. 8, № 11. С. 1559—1563.
10. Штеренберг А. М., Тузов Л. С. Феноменологическая модель зарождения и эволюции дисперсной фазы при полимеризации кремнийорганических соединений в тлеющем разряде//ХВЭ. 1990. Т. 24, № 4. С. 351—355.

УДК 536.12:662.215.5

А. П. АМОСОВ

ТЕОРИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Дан обзор результатов, полученных автором с сотрудниками в период с 1969 по 1994 годы по теории воспламенения ВВ за счет разогрева при различных механических воздействиях.

Рассмотрены критические условия выхода горения из очага воспламенения и их связь с чувствительностью ВВ к механическим воздействиям. Построены модели воспламенения твердых ВВ при сухом кратковременном трении для сплошного и дискретного фрикционного контакта, а также при наличии износа. Решена задача о стационарном разогреве и критических условиях воспламенения твердого заряда ВВ под действием поверхностного теплового потока, которая применена для исследования воздействия на твердые ВВ сухим длительным трением при поступательном и вращательном движении. Рассмотрены задачи о воспламенении жидких ВВ за счет вязкого разогрева при трении, а также об образовании и воспламенении пластической и жидкой прослоек при трении твердых ВВ. Построена тепловая теория автоколебаний при сухом трении и трении со смазкой, найдены закономерности воспламенения ВВ под действием фрикционных автоколебаний.

Взрывчатые вещества (ВВ), под которыми в настоящей статье понимаются как собственно взрывчатые вещества (инициирующие и бризантные), так и пороха, пиротехнические составы, ракетные топлива и другие химические взрывчатые конденсированные системы, в процессе изготовления и применения неизбежно подвергаются различного рода механическим воздействиям (ударом, трением, наколом) [1]. Для обеспечения взрывобезопасности производства и применения ВВ необходимо, в первую очередь, точно знать условия возникновения горения или взрыва при механических воздействиях на ВВ, т. е. чувствительность ВВ к механическим воздействиям.

Если для традиционных ВВ в ходе многолетней практики сложилась определенная оценка их взрывоопасности и вырабатывались