

УДК 533, 539.1, 678

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ОКИСИ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУИ

А. И. Сафонов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: safonov@itp.nsc.ru

Исследовано влияние условий пиролиза окиси гексафторпропилена на состав фрагментов, образующихся в свободной струе. Газодинамическая установка низкой плотности оборудована системой, позволяющей проводить масс-спектрометрический анализ. Установлены возможные реакции, в результате которых происходит полимеризация при газоструйном осаждении фторполимерной пленки из сверхзвуковой струи продуктов пиролиза окиси гексафторпропилена.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, фторполимерные пленки, окись гексафторпропилена, сверхзвуковая струя, пиролиз.

Введение. В процессе получения металлополимерных пленок необходимо создание полимерной матрицы, в частности фторполимерной, в которую вносятся наноразмерные частицы (кластеры) металла. Фторполимерные пленки-матрицы формировались с использованием метода газоструйного осаждения [1, 2], адаптированного для пиролиза окиси гексафторпропилена (ОГФП) C_3F_6O . Суть метода заключается в осаждении фторполимерных пленок в вакууме из сверхзвуковой струи продуктов пиролиза ОГФП, образующихся в термическом реакторе. Структура осажденных в результате пиролиза фторполимерных пленок существенно зависит от температуры в термическом реакторе (рис. 1). Приведенные в литературе сведения о составе продуктов пиролиза ОГФП при различных температурах и давлениях, а также об изменении состава при неравновесном расширении струи являются недостаточно полными.

В данной работе проводится исследование изменений химического состава продуктов пиролиза ОГФП при различных температурах и давлениях в реакторе по результатам масс-спектрометрических измерений, определяются основные факторы, обуславливающие процесс осаждения фторполимерных пленок, а также выясняется, изменяется ли состав продуктов пиролиза при адиабатическом расширении сверхзвуковой струи.

Методика эксперимента. На рис. 2 показана схема рабочего участка газодинамической трубы низкой плотности, в которой проводится масс-спектрометрическое исследование сверхзвуковой струи продуктов пиролиза ОГФП. Камера реактора объемом 500 см^3 , изготовленная из нержавеющей стали, окружена омическим нагревателем, позволяющим регулировать мощность в диапазоне от 1 до 250 Вт. В камере, снабженной соплом, имеются каналы для подачи газа и измерения давления и установлены хромель-алюмелевые

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-08-00345) и Совета по грантам Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ РФ (грант № НШ-2870.2008.1), а также в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг." (контракт № 02.740.11.0109).

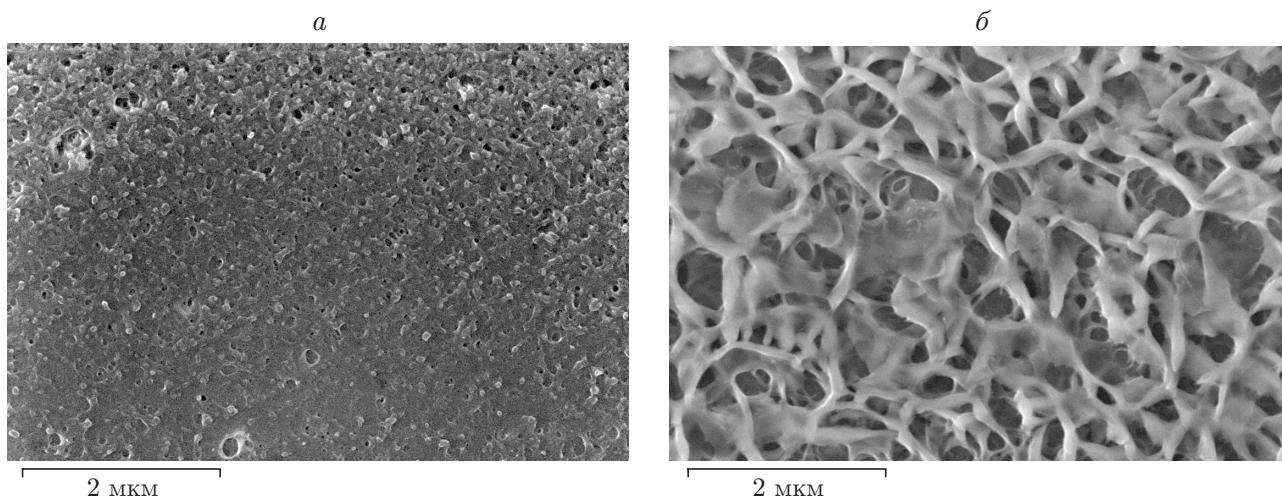


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей фторполимерных пленок, осажденных при различной температуре пиролиза в термическом реакторе:
a — $T = 300$ °C; *б* — $T = 500$ °C

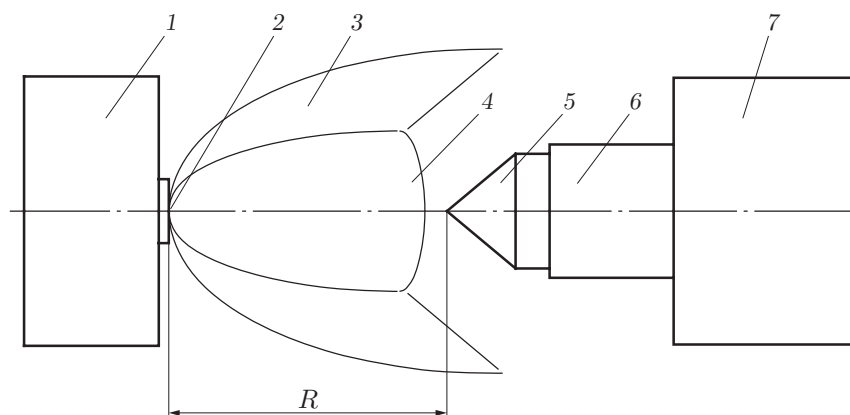


Рис. 2. Схема рабочего участка газодинамической трубы:
 1 — термический реактор; 2 — звуковое сопло; 3 — сверхзвуковая струя продуктов пиролиза; 4 — диск Маха; 5 — скиммер; 6 — телескопический насадок; 7 — квадрупольный масс-спектрометр

термопары. В экспериментах использовалось звуковое сопло диаметром 3 мм. Скиммер диаметром 0,3 мм, изготовленный в соответствии с рекомендациями, изложенными в [3], находился внутри вакуумной установки, масс-спектрометр — снаружи. Наличие телескопического насадка, закрепленного на измерительной головке масс-спектрометра, позволяло удерживать носок скиммера на различных расстояниях R от среза сопла в струе.

Перед началом эксперимента воздух в вакуумной камере откачивался форвакуумным насосом ВН-6 до давления, равного 1,3 Па. При достижении заданных стационарных температур через регулятор расхода MKS 1179BX в реактор подавалась газообразная ОГФП. Измерения проводились при осаждении фторполимерных пленок для трех значений рабочего давления (давления торможения) в термическом реакторе: $p_0 = 133, 320, 612$ Па. Влияние температуры в реакторе на состав продуктов пиролиза ОГФП в струе изучалось в диапазоне температур в реакторе от 250 до 500 °C с интервалом 50 °C. В качестве опорного был снят спектр масс при комнатной температуре (20 °C).

Газодинамические параметры струи

p_0 , Па	l_M , мм	Re_*	Re_L	Kn_c
133	14,2	130 ÷ 220	20 ÷ 30	6,4 ÷ 17,0
320	18,0	320 ÷ 530	30 ÷ 60	2,7 ÷ 7,1
612	18,4	560 ÷ 920	60 ÷ 100	1,5 ÷ 4,0

Использовался квадрупольный масс-спектрометр Hiden Analytical HPR-60, позволяющий проводить измерения масс в диапазоне от 1 до 170 а.е.м. с шагом, равным 0,1 а.е.м. Ускоряющее напряжение в камере детектора составляло 2200 В, энергия электронного пучка — 70 эВ ($1,12 \cdot 10^{-17}$ Дж), сила тока эмиссии — 500 мкА.

Газодинамические параметры струи. Важной газодинамической характеристикой сверхзвуковой струи является положение диска Маха — прямой ударной волны, замыкающей сверхзвуковое расширение. Положение диска Маха определялось по формуле [4]

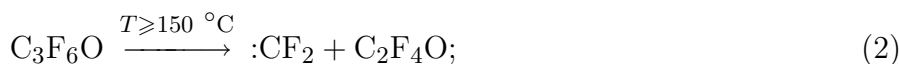
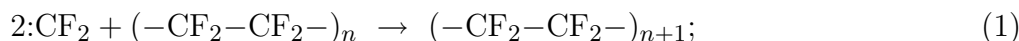
$$l_M = 0,67d_*\sqrt{p_0/p_k},$$

где l_M — расстояние до диска Маха; d_* — диаметр критического сечения сопла; p_0 — давление в камере торможения термического реактора; p_k — давление в камере осаждения. Степень разреженности струи характеризуется числом Рейнольдса $Re_L = Re_* / \sqrt{p_0/p_k}$ (Re_* — число Рейнольдса, вычисленное по параметрам в критическом сечении) [5]. Сведения о теплофизических свойствах ОГФП весьма ограничены, поэтому при проведении оценочных расчетов использовались свойства близких по структуре химических соединений, указанные в [6]. Число Кнудсена для входного отверстия в скиммер Kn_c определялось по параметрам струи перед скиммером.

Результаты оценочных расчетов приведены в таблице. Эти данные позволили оценить режимы течения в струях и определить положение диска Маха при различных режимах. Для измерений в сверхзвуковой области струи (перед диском Маха) была выбрана точка на расстоянии от среза сопла, равном 8 мм, в области за диском Маха — точка на расстоянии от среза сопла, равном 50 мм.

В [5] установлено, что при значениях Re_L , приведенных в таблице, струя продуктов пиролиза находится в разреженном переходном режиме. При давлении в термическом реакторе менее 300 Па сверхзвуковая струя становится проницаемой для газов окружающей среды. Значения Kn_c показывают, что отбор проб скиммером производится в свободномолекулярном режиме.

Анализ экспериментальных данных. Реакция полимеризации тетрафторэтилена происходит по свободнорадикальному механизму [7]:



По-видимому, при газоструйном осаждении полимер образуется из дифторкарбена $:\text{CF}_2$, который возникает в результате пиролиза ОГФП при температуре более $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ [7] в соответствии с уравнением (2). Эта реакция обнаружена в экспериментах по осаждению фторполимерных пленок из ОГФП, активированной горячей проволочной сеткой или высокочастотным разрядом [7].

Электронный пучок в камере детектора прибора разрушает молекулы, при этом образуются их дополнительные фрагменты, что затрудняет отслеживание масс молекул и

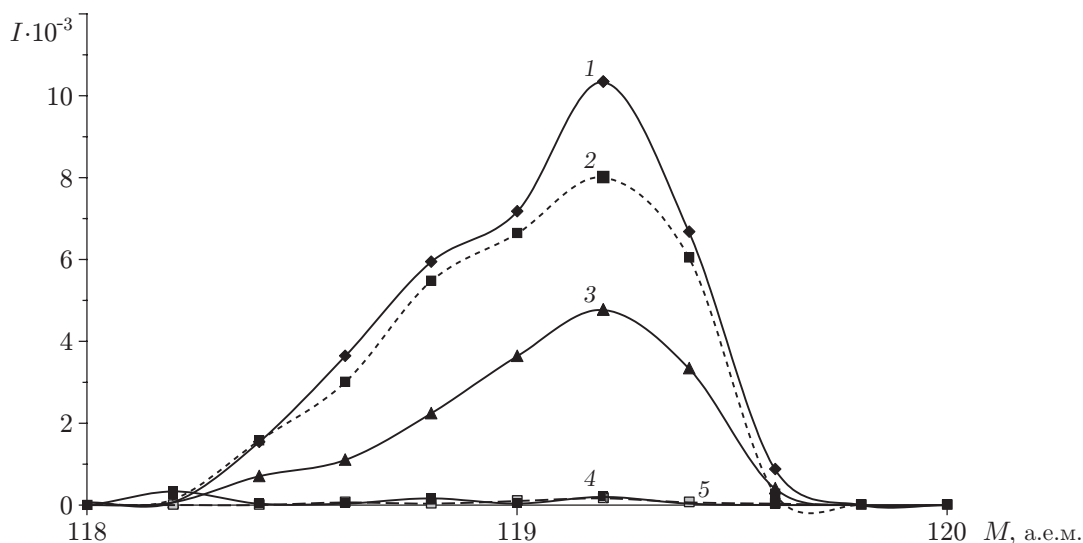
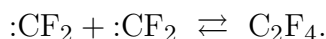


Рис. 3. Интенсивность сигнала масс-спектрометра I , соответствующая доле компонента C_2F_5 , при различных температурах в термическом реакторе:
 1 — $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$; 2 — $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; 3 — $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$; 4 — $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$; 5 — $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$

радикалов, находящихся непосредственно перед скиммером. В результате анализ сводится к определению доли компонентов в камере детектора.

Образующийся в результате реакции (3) компонент C_2F_5 с относительной молекулярной массой, равной 119 а.е.м., может служить индикатором изменения концентрации ОГФП в струе продуктов пиролиза, так как является одним из наиболее крупных фрагментов исходной молекулы ОГФП. На рис. 3 приведена интенсивность сигнала масс-спектрометра I , соответствующая доле этого компонента, при различных температурах разложения. При температуре $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ доля компонента с массой $M = 119$ а.е.м. несколько меньше, чем при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, что объясняется начальным процессом пиролиза, описываемым уравнением (2). При повышении температуры в реакторе процесс пиролиза ускоряется, и при $T > 350\text{ }^\circ\text{C}$ компонент с массой, равной 119 а.е.м., практически исчезает, что свидетельствует о глубоком пиролизе ОГФП. Описанные изменения доли компонента с массой $M = 119$ а.е.м. характерны для всех значений давления, реализованных в проведенных исследованиях.

Одновременно с реакциями пиролиза (2) и полимеризации (1) происходит реакция синтеза тетрафторэтилена C_2F_4 из двух радикалов дифторкарбена [7]:



По-видимому, в данном случае с ростом температуры скорость реакции синтеза (3) стремится к скорости реакции пиролиза с выделением CF_2 (2). Проведенные масс-спектрометрические исследования подтвердили эту гипотезу. По изменению интенсивности сигнала масс-спектрометра I , соответствующей долям компонентов CF_2 и C_2F_4 (с массами, равными 50 и 100 а.е.м.), в зависимости от температуры T в реакторе (рис. 4) можно судить об увеличении доли компонента CF_2 с ростом температуры. При $T > 350\text{ }^\circ\text{C}$ относительное приращение компонента C_2F_4 становится более существенным, чем относительное приращение компонента CF_2 . По-видимому, с ростом температуры количество радикалов дифторкарбена уменьшается, что коррелирует с уменьшением скорости осаждения (рис. 5).

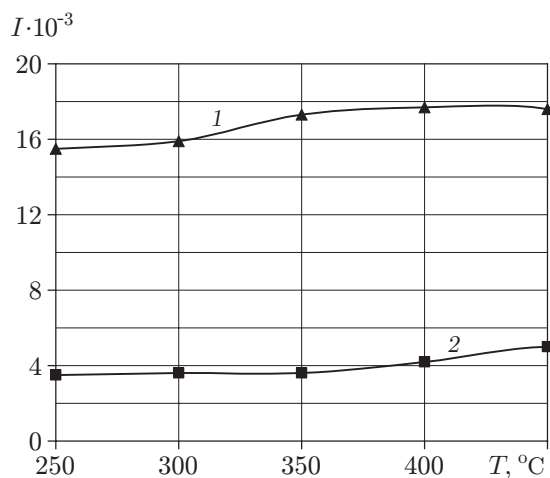


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала масс-спектрометра I , соответствующей долям компонентов, от температуры в термическом реакторе:

1 — CF_2 ; 2 — C_2F_4

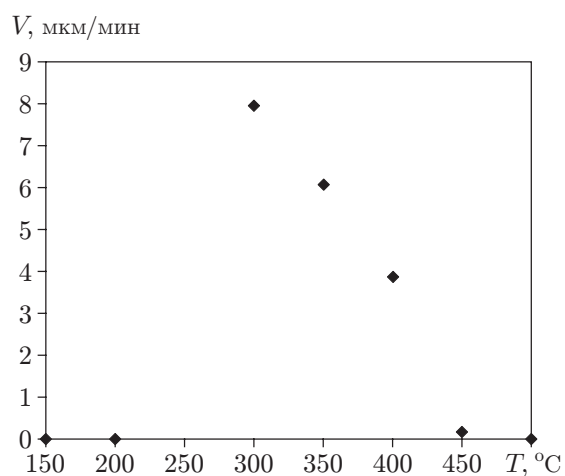


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости осаждения фторполимерной пленки от температуры в термическом реакторе

Установлено, что в условиях экспериментов состав продуктов пиролиза практически не меняется вдоль оси струи. Это свидетельствует о “замораживании” химических реакций в струе.

Заключение. Проведенное масс-спектрометрическое исследование сверхзвуковой струи продуктов пиролиза ОГФП позволяет сделать следующие выводы. При газоструйном осаждении фторполимерной пленки из продуктов пиролиза ОГФП основным компонентом полимеризации является радикал дифторкарбен CF_2 . Полученная зависимость долей компонентов, образующихся в результате разложения ОГФП, от температуры пиролиза является качественной, но содержит важную информацию. Установлено, что при $T = 350^\circ\text{C}$ продукты пиролиза ОГФП не содержат тяжелых фрагментов. В процессе осаждения фторполимерной пленки происходят две основные реакции, которые определяют интенсивность этого процесса в зависимости от температуры пиролиза.

Также установлено, что при изученных режимах химические реакции в струе “заморожены” и состав продуктов пиролиза не меняется вдоль оси струи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребров А. К., Тимошенко Н. И., Шишкин А. В. Осаждение тонких тефлоноподобных пленок из сверхзвуковой струи C_2F_4 в вакууме // Докл. АН. 2004. Т. 399, № 6. С. 766–770.
2. Rebrov A. K., Sharafudinov R. S., Shishkin A. V., Timoshenko N. I. Free C_2F_4 jet deposition of thin teflon-like films // Plasma Processes Polymers. 2005. V. 2. P. 464–471.
3. Александров М. Л. Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки / М. Л. Александров, Ю. С. Куснер. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1989.
4. Ashkenas H. Z., Sherman F. S. The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels // Rarefied gas dynamic. L.: Acad. Press, 1967. V. 2. P. 84–105.

5. **Ребров А. К.** О газодинамической структуре высоконапорных струй низкой плотности // Проблемы теплофизики и физической гидродинамики: Сб. ст. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1974.
6. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.
7. **Cruden В. А., Gleason К. К., Sawin Н. Н.** Ultraviolet absorption measurements of CF_2 in the parallel plate pyrolytic chemical vapour deposition process // Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 480–486.

Поступила в редакцию 26/IV 2010 г.
