

UDC 69.001.5

Author: KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, D.Sc., Professor of HIT (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, author of more than 150 publications including «Nanomaterials based on soluble silicates» (in cooperation with O.Figovsky) and 30 inventions; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Israel, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

Author: FIGOVSKY Oleg Lvovich, Full Member of European Academy of Sciences, Foreign Member of REA and RAASN, Editor-in-Chief of Journals SITA (Israel), OCJ and ICMS (USA), Director R&D of INRC Polymate (Israel) and Nanotech Industries, Inc. (USA); Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry»; President of Israel Association of Inventors; Laureate of the Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Israel, 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

QUASI-HOMOGENOUS APPROXIMATION FOR DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF DISPersed SYSTEMS. THE BASIC APPROACHES TO MODELING HARDENING PROCESSES IN DISPersed SILICA SYSTEMS.

PART IV. THE MAIN APPROACHES TO MODELING THE KINETICS OF THE SOL-GEL TRANSITION

EXTENDED ABSTRACT:

The paper deals with possibilities to use quasi-homogenous approximation for description of properties of dispersed systems. The authors applied statistical polymer method based on consideration of average structures of all possible macromolecules of the same weight. The equations which allow evaluating many additive parameters of macromolecules and the systems with them were deduced. Statistical polymer method makes it possible to model branched, cross-linked macromolecules and the systems with them which are in equilibrium or non-equilibrium state. Fractal analysis of statistical polymer allows modeling different types of random fractal and other objects examined with the methods of fractal theory. The method of fractal polymer can be applied not only to polymers but also to composites, gels, associates in polar liquids and other packaged systems. There is also a description of the states of colloid solutions of silica oxide from the point of view of statistical physics. This approach is based on the idea that colloid solution of silica dioxide – sol of silica dioxide – consists of enormous number of interacting particles which are always in move. The paper is devoted to the research



of ideal system of colliding but not interacting particles of sol. The analysis of behavior of silica sol was performed according to distribution Maxwell-Boltzmann and free path length was calculated. Using this data the number of the particles which can overcome the potential barrier in collision was calculated. To model kinetics of sol-gel transition different approaches were studied.

Key words: quasi-homogenous approximation, dispersed systems, statistic polymer method, formation of crosslinkings, fractal method, colloid solution, silica, sol-gel transition, free path length.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»><img alt=»Лицензия Creative Commons» style=»border-width:0» src=»https://i.creativecommons.org/1/by/4.0/88x31.png» /></a><br />Произведение «<span xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://purl.org/dc/dcmitype/Text» property=»dct:title» rel=»dct:type»>Quasi-Homogenous Approximation for Description of the Properties of Dispersed systems. The Basic Approaches to Modeling Hardening Processes in Dispersed Silica Systems. Part IV. The Main Approaches to Modeling the Kinetics of the Sol-Gel Transition.</span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 16–41. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41.» property=»cc:attributionName» rel=»cc:attributionURL»>Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.</a>, публикуется на условиях <a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»>лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2015/» rel=»dct:source»>http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2015/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»figovsky@gmail.com» rel=»cc:morePermissions»>figovsky@gmail.com</a>.
```

References:

1. *Smoluchowski Marian Ritter von Smolan.* Versuch Einer Mathematischen Theories der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen, Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, V. 92, p. 12–168, (1917).
2. *Schumann, T.E.W.* (1940), Theoretical aspects of the size distribution of fog particles. Q.J.R. Meteorol. Soc., V. 66, pp. 195–208. doi: 10.1002/qj.49706628508.
3. *Ziff R.M., Stell G.* Kinetics of polymer gelation. J. Chem. Phys. V 73, N7, p. 3492, (1980).
4. *Vinokurov L.I., Katz A.V.* Stepennye reshenija kineticheskogo uravnenija pri stacionarnoj koaguljacii ajerozolej [Power solutions of kinetic equation under stationary coagulation of aerosols]. Izv. AN SSSR Fizika atmosfery i okeana [Physics of atmosphere and ocean]. 1980. V. 16, № 6, pp. 601–607.
5. *Stockmayer W.H.* Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Chain Polymers, The Journal of Chemical Physics, Vol. 11, pp. 45–55 (1943), DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1723803>.
6. *White W.H.* On the form of steady-state solutions to the coagulation equations, J. of Colloid and Interface Science, Vol. 87, N 1, 1982, pp. 204–208.



7. *Lushnikov A.A.* Nekotorye novye aspekty teorii koagulyacii [Some new aspects of the coagulation theory]. *Izv. AN SSSR. Fizika atmosfery i okeana* [Physics of atmosphere and ocean]. 1978, V. 14, №10, pp. 1046–1054.
8. *Domilovsky E.R., Lushnikov A.A., Piskunov V.N.* Modelirovanie processov koagulyacii metodom Monte-Karlo [Modelling of coagulation processes by means of Monte-Carlo method]. *DAN SSSR*, 1978, V. 240, № 1, pp. 108–110.
9. *Bondarev B.V., Kalashnikov N.P., Spirin G.G.* Kurs obshhej fiziki: v 3 kn. Kniga 3. Statisticheskaja fizika. Stroenie veshhestva. [Course of the general physics in 3 volumes. Volume 3. Statistical physics. Structure of the substance] Moscow, Urait, 2013, 369 p. (In Russian).
10. *Joulnet R.* Fraktal'nye agregaty [Fractal aggregates], *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* [Advances in Physical Sciences]. 1989. Vol. 157, № 2, pp. 339–357. (In Russian).
11. *Smirnov B.M.* Svoystva fraktal'nogo agregata [Properties of a fractal aggregate]. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk* [Advances in Physical Sciences]. 1989. Vol. 157, № 2, pp. 357–360. (In Russian).
12. *Lifshic E. M., Pitaevskij L. P.* Statisticheskaja fizika. Chast' 2. Teorija kondensirovannogo sostojanija. («Teoreticheskaja fizika», tom IX) [Statistical physics. Part 2. The theory of condensed state. («Theoretical physics», volume IX). Moscow, Fizmatlit, 2004, 496 p. (In Russian).
13. *Levenshpil O.* Inzhenernoe oformlenie himicheskikh processov [Engineering implementation of the chemical processes]. Moscow, Khimia [Chemistry], 1969. (In Russian).
14. *Loskutov A.* Non-linear dynamics, the theory of dynamic chaos and synergetics (prospects and applications) [Nelinejnaja dinamika, teorija dinamicheskogo haosa i sinergetika (perspektivy i prilozhenija)]. *Computers*, 1998, № 47.
15. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. Springer, Berlin, 1996.
16. *Slettery J.* Teorija perenosa impul'sa, jenergii i massy v sploshnyh sredah [The theory of transfer of impulse, energy and mass inrastvorimyh d environments]. Moscow, 1978. (In Russian).
17. *Heifez L.I., Neimark A.V.* Mnogofaznye processy v poristyh sredah [Multiphase processes in porous environments]. Moscow, 1982. (In Russian).
18. *Frank-Kamenetsky D.A.* Diffuzija i teploperedacha v himicheskoy kinetike [Diffusion and heat-transfer process in chemical kinetics]. 3rd Edition, Moscow, 1987.
19. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications. San Diego, Academic Press, 2002.
20. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids, Oxford, Oxford University Press, 1990.
21. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined Monte-Carlo / Thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents (IF 1.515)*, 2000, Vol.3 (4), pp.475–481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.
22. *Schmidt R., Sapunov V.N.* Neformal'naja kinetika. V poiskah putej himicheskikh reakcij [Informal kinetics. Looking for chemical reactions]. Moscow, MIR. 1985, 264 p.



23. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
24. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterialy na osnove rastvorimyh silikatov [Nanomaterials based on soluble silicates], ISBN 978-3-659-58361-2, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 155 p. (In Russian).
25. *Korobov V.I., Ochkov V.F.* Himicheskaja kinetika: Vedenie s Mathcad/Maple/MCS [Chemical kinetics: Using Mathcad/Maple/MCS]. Moscow, Gorjachaja linija – Telekom, 2009, 384 p.
26. *Voloschuk V.M., Sedunov Yu.S.* Processy koaguljacji v dispersnyh sistemah [Processes of coagulation in dispersed systems], Gidrometeoizdat, Leningrad, 1975, 320 p.
27. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 29–54. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54).
28. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part II. The hardening processes from the standpoint of statistical physics. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 2, pp. 62–84. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-62-84](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-62-84).
29. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part III. Penetration of energy barriers. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 3, pp. 15–36. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Quasi-Homogenous Approximation for Description of the Properties of Dispersed systems. The Basic Approaches to Modeling Hardening Processes in Dispersed Silica Systems. Part IV. The Main Approaches to Modeling the Kinetics of the Sol-Gel Transition. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 16–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41).

Contact information

Figovsky Oleg Lvovich
figovsky@gmail.com



УДК 69.001.5

Автор: КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич, профессор, D.Sc. Холонский технологический институт (Израиль), академик МАНЭБ и РАЕН, автор 163 научных работ, в том числе «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (в соавторстве с О.Л. Фиговским), имеет более 30 изобретений; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Израиль, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

Автор: ФИГОВСКИЙ Олег Львович, действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, OCJ и RPCS, директор компании «Nanotech Industries, Inc.», Калифорния, США, директор Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия», президент Израильской Ассоциации Изобретателей, Лауреат Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 23100, e-mail: figovsky@gmail.com

КВАЗИГОМОГЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ.

ЧАСТЬ IV. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДА

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

В этой статье мы рассматривали возможности применения квазигомогенного приближения для описания свойств дисперсных систем. Мы использовали статистический полимерный метод на основе рассмотрения усредненных структур всех возможных макромолекул одинакового веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить многие аддитивные параметры макромолекул и содержащих их систем. Статистический полимерный метод позволяет моделировать разветвленные, сшитые макромолекулы и содержащие их системы, находящиеся в состоянии равновесия или в неравновесном состоянии. Фрактальное рассмотрение статистического полимера позволяет моделировать различные виды случайного фрактала и других объектов, изучаемых методами фрактальной теории. Способ статистического полимера применим не только к полимерам, но также и к композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим агрегативным системам. В данной работе было описано состояние коллоидных растворов оксида кремния с точки зрения статистической физики. Такой подход основан на идее, состоящей в том, что коллоидный раствор диоксида



кремния – золь диоксида кремния – состоит из очень большого числа взаимодействующих друг с другом частиц, находящихся в непрерывном движении. Она посвящена изучению идеализированной системы сталкивающихся, но не взаимодействующих частиц золя. Был проведен анализ поведения золя кремнезема с точки зрения распределения Максвелла-Больцмана, и была рассчитана средняя длина свободного пробега коллоидных частиц. На основании этих данных было рассчитано количество частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении. Для моделирования кинетики золь-гель перехода были рассмотрены различные подходы.

Ключевые слова: квазигомогенное приближение, дисперсные системы, статистический полимерный метод, образование сшивков, фрактальный метод, коллоидный раствор, кремнезоль, золь-гель переход, длина свободного пробега.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):

```
<a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»><img alt=»Лицензия Creative Commons» style=»border-width:0» src=»https://i.creativecommons.org/l/by/4.0/88x31.png» /></a><br />Произведение «<span xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://purl.org/dc/dcmitype/Text» property=»dct:title» rel=»dct:type»>Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в дисперсных силикатных системах. Часть IV. Основные подходы к моделированию кинетики процессов золь-гель перехода</span>» создано автором по имени <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»Нано технологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 4. – С. 16–41. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41.» property=»cc:attributionName» rel=»cc:attributionURL»>Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.</a>, публикуется на условиях <a rel=»license» href=»http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/»>лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct=»http://purl.org/dc/terms/» href=»http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2015/» rel=»dct:source»> http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-4-2015/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc=»http://creativecommons.org/ns#» href=»figovsky@gmail.com» rel=»cc:morePermissions»>figovsky@gmail.com</a>.
```

10. Рост и фрагментации агрегатов в процессе золь-гель перехода

Золь-гель переход представляет собой процесс ассоциации частиц золя, сопровождающийся образованием бесконечного агрегата – агрегата, соизмеримого по размерам со всей системой. Нелинейные уравнения скоростей, описывающие процессы роста и разрушения агрегатов, представляют собой аналоги нелинейного уравнения Больцмана. Уравнение роста цепей в дискретной форме было впервые получено М.В. Смолуховским [1], а в непрерывной форме впервые получено Т. Шуманом [2].

Существенное различие между уравнением Больцмана и уравнением роста и фрагментации агрегатов заключается в том, что они подчиня-



ются различным законам сохранения. В уравнении роста агрегатов их полная масса постоянна, но их общее число в процессе роста не сохраняется и является переменной величиной. Различие в законах сохранения во многом обуславливает и различие в поведении решений. Так, некоторые решения пригодны для описания кинетики гелеобразования [23, 24]. Эти решения соответствуют следующим условиям. Первое условие соответствует первой стадии прохождения процесса, от начала до определенного момента времени, которым является точка гелеобразования. На этой стадии для частиц золя и агрегатов конечного размера характерна следующая закономерность, заключающаяся в том, что их полная масса сохраняется неизменной. На второй стадии процесса, после момента гелеобразования, она начинает убывать. На этой стадии возникает ситуация, когда в системе образуется поток массы от агрегатов конечных размеров к бесконечному агрегату, так называемому гелю.

Рассмотрим уравнение, описывающее процесс образования агрегатов. Пусть $c(x,t)dx$ – среднее число агрегатов в единице объема в момент времени t с массой из интервала $(x, x+dx)$. Агрегаты с массой x могут «рождаться» в результате бинарной коалесценции $(x-y)$ – агрегата и y – агрегата и «умирать», если они сами участвуют в образовании более крупных агрегатов. Скорость роста агрегатов задается с помощью симметричного ядра $K(x-y, y)$.

При этом необходимо учитывать возможность фрагментации агрегата с массой $x+y$ на составляющие с массами x и y . Этот процесс также влияет на процессы «рождения» и «смерти» x – агрегатов из частиц золя. Скорость фрагментации агрегатов обозначим через $F(x,y)$. В итоге уравнение скорости реакции роста и фрагментации агрегатов принимает вид:

$$\begin{aligned} \partial_t c(x) = & \frac{1}{2} \int_0^x K(x-y, y) c(x-y) c(y) dy - c(x) \int_0^\infty K(x, y) c(y) dy + \\ & + \int_0^\infty F(x, y-x) c(y) dy - \frac{1}{2} \int_0^\infty F(y, x-y) c(y) dy. \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

Если переменная, характеризующая массу или размеры агрегата, принимает дискретные значения, то уравнение скорости реакции образования k агрегатов в единице объема записывается следующим образом:



$$\frac{dc_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-j} \sum_{i=1}^{k-j} K_{ij} c_i c_j - c_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} c_j + \sum_{j=1}^{\infty} F_{kj} c_{j+k} - \frac{1}{2} c_k \sum_{j=1}^{k-j} \sum_{i=1}^{k-j} F_{ij}. \quad (\text{IV.2})$$

Наибольший интерес и удобство для анализа решений уравнений (IV.1) и (IV.2) представляют соответствующие моменты от функций распределения:

$$M_g(t) = \int_0^{\infty} x^g c(x, t) dx = \sum_{k=0}^{\infty} x^g c_k(t), \quad (\text{IV.3})$$

где $M_0(t)$ – общее число агрегатов; $M_1(t)$ – полная масса агрегатов; $M_2(t)$ – дисперсия агрегатов по размерам, эта величина пропорциональна степени агрегации.

Все эти величины отнесены к единице объема. Для некоторых моделей роста и фрагментации агрегатов со специальным образом выбранными функциями K и F можно получить замкнутые уравнения непосредственно для функций $M_k(t)$. Эти уравнения носят название уравнений макроскопических скоростей. Их следствием, в общем случае, является уравнение сохранения полной массы $M_1(t)$.

Описанные уравнения также используются для моделирования процессов поликонденсационной полимеризации [3], а в метеорологии – для расчета процессов образования атмосферных осадков [4, 26]. В литературе описаны следующие формы ядер:

$$\begin{aligned} K_1 &= 1; K_2 = i + j; K_3 = ij; K_4 = (ij)^\omega; K_5 = (i + j)^v (ij)^\omega; \\ K_6 &= if(j) + jf(i); K_7 = \frac{1}{4} (i^{\frac{1}{2}} + j^{\frac{1}{2}})^2; \\ K_8 &= (i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}) |i^{\frac{1}{3}} - j^{\frac{1}{3}}|; K_9 = (i^{\frac{1}{3}} + j^{\frac{1}{3}}) (i^{-\frac{1}{3}} + j^{-\frac{1}{3}}). \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Ядра K_1, K_2, K_3 – основные модели теории полимеризации Флори-Штокмайера [5]. Так, K_3 описывает кинетику золь-гель перехода. В свою очередь кинетические уравнения с модифицированной скоростью K_4 и K_5 позволяют моделировать переход к гелеобразованию с неклассическим критическим показателем [6]. В этих ядрах ω представляет собой «геометрический» показатель, характеризующий площадь поверхности больших агрегатов, при этом он связан с фрактальной размерностью агрегатов, которые формируются в процессе такой агрега-



ции. Ядра K_6, K_7, K_8, K_9 предназначены для расчетов процесса образования осадков в атмосфере. K_6 позволяет получить общий вид уравнения для линейных моделей [7], K_7 описывает градиентную коагуляцию [8], K_8 описывает гравитационную коагуляцию [4, 8], а K_9 предназначен для моделирования броуновской коагуляции в диффузионном режиме [8].

Построим модель скорости агрегации с точки зрения статистической термодинамики. Для коллоидных частиц, обладающих двухъямным потенциалом и определенным энергетическим барьером, запишем уравнение скорости агрегации частиц:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_{akt}}{k_B T}\right), \quad (IV.5)$$

где $k_0 = \frac{2k_B T}{3\eta}$ – частота столкновений при броуновской коагуляции;

η – вязкость среды.

Рассчитаем величину изменения энтропии:

$$S = k_B \sum_{i=1}^{\infty} f_i \ln f_i. \quad (IV.6)$$

Вероятность существования агрегатов размеров i, j и $i+j$ равны соответственно:

$$f_1 = \frac{i}{i+j}; f_2 = \frac{j}{i+j}; f_3 = \frac{i+j}{i+j}. \quad (IV.7)$$

По закону Гесса изменение энтропии равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (IV.8)$$

Подставляя (IV.6), (IV.7), (IV.8) в уравнение (IV.5), получим:

$$k = \frac{2k_B T}{3\eta} (i+j)(ij)^{\frac{i}{i+j}} j^{\frac{j-i}{i+j}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (IV.9)$$

Положим $i = mj$, введя функцию u из уравнения (IV.9), получим:

$$u = \frac{k}{k_0 i^2} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) = (1+m) \cdot m^{\frac{m}{m+1}}. \quad (IV.10)$$



Параметр u этого уравнения пропорционален скорости взаимодействия агрегатов, а параметр m характеризует соотношение размеров агрегатов. Зависимость параметра u от m представлена на рис. IV.1. Анализ уравнения (IV.10) и рис. IV.1 показывает, что в случае, когда соотношение размеров взаимодействующих агрегатов близко друг к другу, скорость агрегации слабо зависит от m . Для агрегатов, сильно отличающихся по размерам, наблюдается резкий рост скорости агрегации, пропорциональный m^2 . Таким образом, при появлении в системе частиц, существенно различающихся по размерам, будет наблюдаться резкое увеличение скорости агрегации. То есть большие агрегаты как бы собирают на себя отдельные частицы и мелкие агрегаты. Отсутствие симметрии этой зависимости относительно $m = 1$, скорее всего, указывает на наличие потока частиц от малых агрегатов к большому агрегату, отсутствие его в обратном направлении.

Для определения времени образования бесконечного агрегата исследуем асимптотические свойства функций распределения по размерам агрегатов для модели с ядром K_3 . С этой целью выпишем систе-

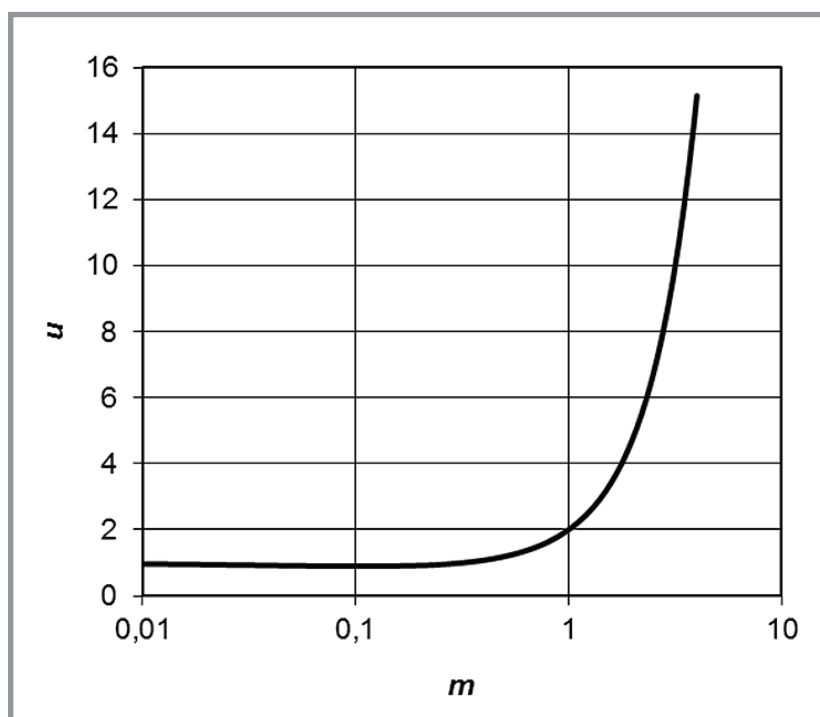


Рис. IV.1. Зависимость относительной скорости взаимодействия агрегатов от соотношения их размеров



му уравнений для момента M_2 , которая вытекает из уравнений (IV.1) и (IV.3) и сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{dM_2(t)}{dt} = 2M_2(t)^2. \quad (\text{IV.11})$$

В этой модели в момент времени $t = t_c$ образуется суперчастица – бесконечный агрегат. Величина t_c определяется из условий обращения в ∞ момента $M_2(t)$, представляющего собой степень агрегации реагирующих частиц. Из (IV.11) находим:

$$M_2(t) = \frac{M_2(0)}{1 - 2M_2(0) \cdot t}. \quad (\text{IV.12})$$

Отсюда имеем:

$$t = \frac{1}{2 \cdot M_2(0)}. \quad (\text{IV.13})$$

Дальнейшее рассмотрение проведем для модели монодисперсных частиц единичного размера. Распределение по размерам частиц для этого случая представим в виде δ -функции Дирака:

$$c(g) = \delta(g - g_0);$$

$$M_2 = g_0^2. \quad (\text{IV.14})$$

При $g_0 = 1$ имеем $t_c = 1/2$. Для перехода от безразмерного времени к истинному введем время агрегации – промежуток времени между отдельными актами агрегации:

$$\tau_{agr} = \frac{1}{kN}, \quad (\text{IV.15})$$

где N – количество частиц в единице объема.

Отсюда истинное время агрегации при $i = j = 1$ равно:

$$\tau_c = t_c \cdot \tau_{agr} = \frac{3\eta}{8k_B T N} \exp\left(\frac{E_{akt}}{k_B T}\right). \quad (\text{IV.16})$$

Анализ уравнения (IV.16) показывает, что время гелирования прямо пропорционально вязкости среды, обратно пропорционально тем-



пературе и концентрации частиц. Увеличение потенциального барьера при взаимодействии частиц приводит к росту времени гелирования.

Для выявления влияния гидродинамических потоков рассмотрим случай, когда агрегат растет при последовательном присоединении к нему отдельных частиц. Этот процесс может происходить как за счет диффузионного движения частиц, так и за счет движения агрегата под действием гидродинамических потоков. Во втором случае скорость агрегата мала по сравнению с тепловой скоростью частиц, так что в итоге присоединение частиц происходит только за счет их диффузии.

С учетом обоих процессов уравнение баланса для числа частиц в агрегате n имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \vartheta_D + \vartheta_L, \quad (\text{IV.17})$$

где ϑ_D – частота прилипания золь к агрегату при диффузионном движении частиц; ϑ_L – частота прилипания частиц к агрегату за счет их попадания в полосу движения агрегата при движении его по линейной траектории.

Для ϑ_D , считая, что размер агрегата достаточно велик $R \gg r$, имеем:

$$\vartheta_D = 4\pi DRN, \quad (\text{IV.18})$$

где D – коэффициент диффузии частиц, N – концентрация частиц (счетная концентрация – количество частиц в единице объема).

Во втором случае:

$$\vartheta_L = \pi R^2 VN, \quad (\text{IV.19})$$

где V – скорость движения агрегата под действием гидродинамического потока.

Агрегат, формирующийся в процессе золь-гель перехода, имеет фрактальную геометрию, отсюда число частиц в нем, соответственно, равно:

$$n = \left(\frac{R}{r_n}\right)^{D_f}, \quad (\text{IV.20})$$

где D_f – фрактальная размерность.



Подставляя уравнения (IV.18)–(IV.20) в уравнение (IV.17), получим:

$$\frac{dn}{dt} = \vartheta_0 \cdot n^{\frac{1}{D_f}} + \vartheta_1 n^{\frac{2}{D_f}}, \quad (\text{IV.21})$$

где $\vartheta_0 = 4\pi D r_0 N$, $\vartheta_1 = \pi r_0^2 V N$.

Определим время, за которое все частицы золя соберутся в один агрегат, равный по размерам всей системе:

$$\tau = \int_0^\infty \frac{dn}{\vartheta_0 \cdot n^{\frac{1}{D_f}} + \vartheta_1 n^{\frac{2}{D_f}}} = \frac{\pi \cdot \vartheta_0^{D_f-2}}{\vartheta_1^{D_f-1} \sin(D_f - 1) \pi}. \quad (\text{IV.22})$$

По сравнению с (IV.16) уравнение (IV.22) дает более завышенные результаты по времени гелирования, так как оно не учитывает коалесценцию агрегатов. Однако анализ асимптотического поведения уравнения (IV.22) показывает, что оно дает подобные уравнению (IV.16) результаты. Подставив в уравнение (IV.22) значения параметров, получим:

$$\tau = \frac{2^{2D_f-2} D^{D_f-2}}{d^{D_f} V^{D_f-1} N \sin(D_f - 1) \pi} = \frac{B}{d^{D_f} V^{D_f-1} N}, \quad (\text{IV.23})$$

где $d = 2r_0$ – диаметр частиц.

Так, из уравнения (IV.23) следует, что время гелирования обратно пропорционально счетной концентрации частиц:

$$\tau \sim \frac{1}{N}. \quad (\text{IV.24})$$

Соответственно, для скорости движения агрегатов имеется следующая пропорциональность со временем гелирования:

$$\tau \sim \frac{1}{V^{D_f-1}}. \quad (\text{IV.25})$$

Для определения характера пропорциональности от размера частиц, необходимо определить характер влияния других факторов на эту зависимость, например коэффициента диффузии D . Коэффициент диффузии частиц зависит от средней скорости движения частиц и их длины



свободного пробега [14,15] и с учетом уравнений (III.17) и (III.18) будет иметь вид:

$$D = \frac{1}{3}(v)\lambda = \frac{1}{6m\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kT\rho}{d}} \sim d^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{IV.26})$$

С учетом указанного выше фактора, для размера исходных частиц имеем следующую пропорциональность, если концентрация золя постоянна и выражена в счетных единицах:

$$\tau \sim d^{1-\frac{3}{2}D_f}. \quad (\text{IV.27})$$

Если в экспериментах поддерживается постоянная массовая концентрация, то эта формула изменит вид и будет выглядеть следующим образом:

$$\tau \sim d^{4-\frac{3}{2}D_f}. \quad (\text{IV.28})$$

Форма агрегата и его фрактальная размерность D_f может быть различной, в зависимости от характера агрегации, и принимает значения по литературным данным от 1,75 до 2,5÷3,0 [9, 10].

Для оценки этой зависимости были проведены эксперименты по изучению влияния размеров частиц золя на его время гелеобразования. Во всех экспериментах поддерживалась постоянная массовая концентрация золя. Полученные зависимости представлены на рис. IV.2.

Из рис. IV.2 видно, что полученные зависимости достаточно хорошо укладываются в линейную корреляцию. При этом, используя соотношение (IV.28), можно рассчитать фрактальную размерность получающихся гелей. Так, для температуры 80°C она составляет $D_f = 1,4407 \pm 0,0023$, а для температуры 100°C – $D_f = 1,4100 \pm 0,0095$. Такие малые значения фрактальной размерности формирующихся гелей указывают на их весьма ажурную структуру. Причину таких значительных различий в величине фрактальной размерности по сравнению с литературными данными можно объяснить только тем, что в опубликованных работах изучались гели, которые уже были высушены, и в них прошли процессы синерезиса, то есть уплотнения. В нашем же случае по предложенной методике мы изучали процесс формирования исходного геля, содержащего всю воду, которая была в составе исходного золя. Важным момен-



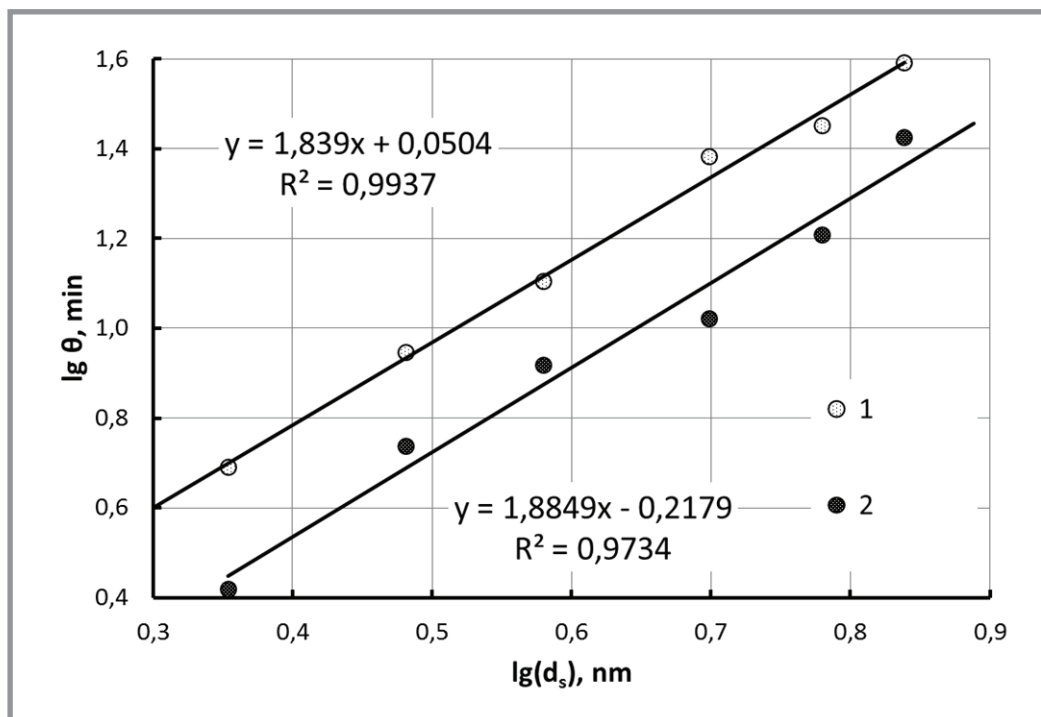


Рис. IV.2. Зависимость времени гелирования от размеров коллоидных частиц в золе при различных температурах. Оси на рисунке нанесены в логарифмических координатах: 1 – 80°C; 2 – 100°C

том является то, что в точке гелеобразования происходит формирование бесконечного агрегата, но при этом только часть частиц золя участвует в его образовании. Остальные частицы входят в его структуру уже после точки гелеобразования. Таким образом, фрактальная размерность бесконечного агрегата должна увеличиваться по мере завершения его формирования после прохождения точки гелеобразования.

Кроме того, из полученных данных видно, что увеличение температуры процесса приводит к образованию более ажурной структуры геля. Это, по-видимому, связано с увеличением скорости образования геля и, соответственно, со снижением возможности проникновения частиц золя во внутреннюю часть агрегата и уменьшением среднего координационного числа частиц золя в агрегате при их взаимодействии друг с другом.

Конечно, нельзя сбрасывать со счетов тот момент, что предложенные выше теоретические посыпки опираются на ряд приближений и допущений. Поэтому по этой причине также возможны определенные ошибки в оценке тех или иных параметров в таких сложных системах,



как кремнезоли. Поэтому дальнейшие исследования в этой области должны быть направлены на поиск факторов, оказывающих дополнительное влияние на характер протекания золь-гель процессов, а также на характер структурирования формирующихся гелей.

11. Формально-кинетическое описание золь-гель процесса

Нужно признать, что для описания системы в процессе гелеобразования крайне необходимо знать тот путь, который она проходит в процессе превращения исходных золь в продукты – гели, нанокмпозиционные материалы. Такое знание даст возможность осознанного управления превращением золя в гель. Иначе говоря, необходимо знание механизма этого превращения. Важна также и временная эволюция перехода реакционной системы из начального состояния (исходные золи или прекурсоры) в конечное состояние (продукты золь-гель синтеза). Это указывает на то, что необходима информация о том, насколько быстро осуществляется процесс их образования. Для получения ответов на эти вопросы можно использовать самостоятельную область химического знания, изучающую механизмы реакций и закономерности их протекания во времени – химическую кинетику [16–18].

Основопологающим понятием химической кинетики является понятие скорости реакции. Скорость реакции определяется как изменение количества реагирующего вещества в единицу времени и относится к единице реакционного пространства [25].

Строго говоря, коллоидная система изначально является гетерогенной системой. Однако, ввиду того, что размеры коллоидных частиц весьма малы по сравнению с размерами всей системы, поэтому, с определенным допущением, к этим системам возможно применение законов, используемых для описания молекулярных систем. Такую систему можно считать квазиоднородной или квазигомогенной.

Такой подход уже давно применяется в физике. Так, существует термин «квазичастица» – понятие в квантовой механике, введение которого позволяет существенно упростить описание сложных квантовых систем с внутренним взаимодействием, таких, как твердые тела и квантовые жидкости.

Например, чрезвычайно сложное описание движения электронов в полупроводниках может упроститься введением квазичастицы под



названием электрон проводимости, отличающейся от электрона массой и движущейся в свободном пространстве. Для описания колебаний атомов в узлах кристаллической решетки в теории конденсированного состояния вещества используют фононы, для описания распространения элементарных магнитных возбуждений в системе взаимодействующих спинов – магноны.

Идея использования квазичастиц была впервые предложена Л.Д. Ландау в теории ферми-жидкости для описания жидкого гелия-3, позже её стали использовать в теории конденсированного состояния вещества. Описывать состояния таких систем напрямую, решая уравнение Шрёдингера с 10^{23} взаимодействующими частицами, невозможно. Обойти эту трудность удастся путем сведения задачи взаимодействия множества частиц к более простой задаче с невзаимодействующими квазичастицами [11]. Аналогичным образом можно рассматривать и другие системы, в частности коллоидные системы.

В качестве примера квазигомогенного подхода к описанию гетерогенных систем можно привести пример описания процессов в пористых средах. В соответствии с квазигомогенными моделями дисперсная среда представляется как непрерывная [12]. Так, наиболее традиционным методом описания процессов переноса в пористых средах является квазигомогенное приближение, основанное на замене реальной дисперсной среды сплошной средой с эффективными характеристиками. Для этого вводятся эффективные параметры — коэффициенты переноса тепла и массы в объеме квазиоднородного пористого тела, эффективные константы скоростей реакций. В этом случае гетерогенные реакции формально рассматриваются как гомогенные. Для учета влияния геометрии поверхностей раздела фаз зачастую применяются соответствующие упрощенные геометрические модели строения среды. Однако, в ряде случаев квазигомогенное приближение оказывается недостаточно точным [13].

В зависимости от того, является ли процесс квазигомогенным или гетерогенным, понятие реакционного пространства различно. В квазигомогенной системе процесс осуществляется во всем объеме системы, в гетерогенной системе – на границе раздела фаз. Примером подобной системы является осаждение частиц золя на твердой подложке. Математически это записывается как квазигомогенный процесс в объеме реакционной среды:



$$r = \pm \frac{dn}{Vdt};$$

гетерогенный процесс на границе раздела фаз:

$$r = \pm \frac{dn}{Sdt}.$$

Знак перед производной здесь формально отражает ситуацию, происходящую в ходе процесса, а именно что происходит с данной субстанцией, она расходуется или же накапливается. Здесь n – количество частиц, участвующих в данный момент, в данном процессе, в данной системе. Если в квазигомогенном процессе объем системы остается по-

стоянным (закрытая система), то имеем $\frac{dn}{V} = dC_n$. Следовательно, ско-

рость связана с изменением счетной концентрации (C_n) реагирующего вещества во времени:

$$r = \pm \frac{dC_n}{dt}.$$

Принято считать, что скорость реакции – величина положительная. Математической основой для количественного описания реакции является основной постулат химической кинетики – закон действующих масс. В кинетической формулировке этот закон выражает пропорциональность скорости концентрациям реагирующих веществ:

$$r = k \prod_i C_i,$$

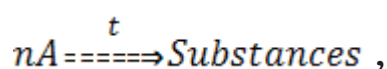
где k – константа скорости реакции. Это важнейший кинетический параметр, формально выражающий величину скорости реакции при единичных концентрациях реагирующих веществ. Константа скорости не зависит от концентраций веществ и времени, но для подавляющего числа реакций зависит от температуры. Индекс i относится к i -му типу реагирующих частиц.

В формальной кинетике считается, что если превращение исходных реагентов в продукты не сопровождается образованием каких-либо промежуточных веществ или частиц, т.е. протекает в одну стадию, то такая реакция является простой или элементарной. Такой подход



может быть применен и для описания взаимодействия коллоидных частиц.

Рассмотрим прямую кинетическую задачу для случаев протекания простой реакции взаимодействия частиц в закрытой изотермической системе (объем и температура постоянны). Предположим, что имеет место соответствие кинетического и стехиометрического уравнений. При этом схема простой реакции, которая идет в одну стадию и в которой участвует только один реагент – частицы типа А, может быть записана в виде:



где n – порядок реакции, в данном случае совпадающий по величине с числом частиц, участвующих в элементарном акте взаимодействия. В зависимости от величины n можно выделить случаи моно-, би- и трехчастичных взаимодействий с участием одного типа реагирующих частиц. Математическую модель таких реакций можно представить дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -kC_A(t)^n \quad (\text{IV.29})$$

с начальным условием, отвечающим концентрации частиц А в момент начала реакции ($t = 0$):

$$C_A(0) = C_{A0} .$$

Концентрацию C_{A0} называют начальной концентрацией, а значения $C_A(t)$ в каждый момент времени – текущей концентрацией. Аналитическое решение прямой кинетической задачи состоит в установлении функциональной связи текущей концентрации со временем.

После ряда очевидных преобразований мы получили общее решение прямой кинетической задачи, которое позволяет записать зависимость текущей концентрации реагента в зависимости от времени [22]:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right). \quad (\text{IV.30})$$

Очевидно, что в зависимости от порядка реакции концентрация исходных частиц убывает со временем различным образом. Так, если по-



рядку реакции формально приписать значения 0, 2 или 3, то получим указанные ниже выражения. Как видим, уравнение в форме (IV.30) не применимо для реакции первого порядка, поскольку при $n = 1$ оно содержит неопределенность типа 0/0. Эту неопределенность можно раскрыть по правилу Лопиталя. Таким образом, в реакции первого порядка текущая концентрация реагента убывает во времени по экспоненциальному закону:

$$n = 0; \quad C_A(t) = C_{A0} - kt; \quad (\text{IV.31})$$

$$n = 1; \quad C_A(t) = C_{A0} \exp(-kt); \quad (\text{IV.32})$$

$$n = 2; \quad C_A(t) = \frac{C_{A0}}{1 + kC_{A0}t}; \quad (\text{IV.33})$$

$$n = 3; \quad C_A(t) = \frac{C_{A0}}{\sqrt{1 + 2kC_{A0}^2t}}. \quad (\text{IV.34})$$

Полученные зависимости (IV.31)–(IV.34) называют уравнениями кинетических кривых. В практическом плане кинетические кривые удобно представлять в виде графиков. Так, на рис. IV.3 приведен ход кинетических кривых расхода реагента в гипотетических реакциях, имеющих различные порядки, но одинаковые численные значения константы скорости и начальной концентрации реагирующего вещества. Фактически для этих уравнений было проведено их обезразмеривание, которое делает эти уравнения универсальными и применимыми к решению различных задач.

Из теории размерности и подобия известно, что числовые значения искомых переменных и коэффициентов уравнений зависят от выбора масштабов, размерностей или характерных значений. Неудачный выбор размерностей из-за ограниченного числа разрядов для представления чисел в вычислительных машинах может приводить к потере точности при выполнении арифметических операций с очень большими и очень маленькими числами. Поэтому важно хорошо провести масштабирование искомых переменных, то есть перейти от размерных к безразмерным переменным с разумным выбором масштабов размерных пере-



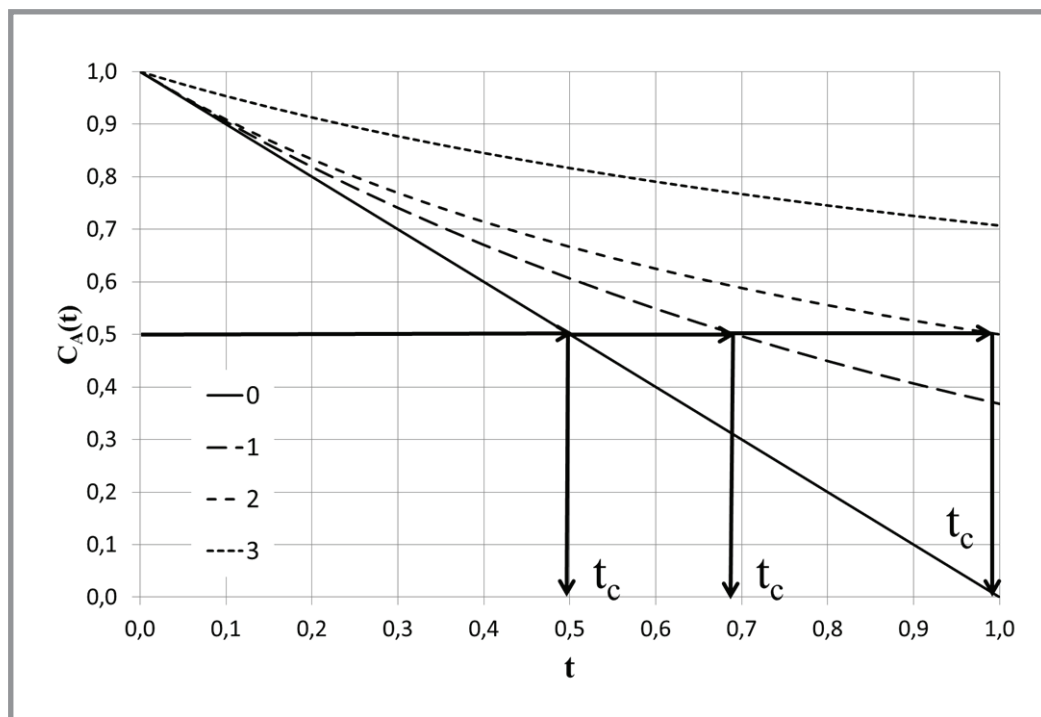


Рис. IV.3. Поведение кинетических кривых расхода частиц золя в элементарных реакциях различных порядков: $k = 1$; $C_A(0) = 1$; t_c – безразмерное время гелеобразования. Порядок реакции: 0; 1; 2; 3

менных. Выбор масштабов или, другими словами, выбор характерных значений физических величин производится так, чтобы безразмерные переменные не слишком отличались от единицы [19, 20]. Эта процедура и была сделана выше.

В безразмерных переменных уравнения сохраняют свою форму. Поэтому при написании алгоритмов и программ можно использовать исходную размерную форму уравнений, а безразмерные переменные использовать при проведении расчетов путем задания входных данных для коэффициентов уравнений и краевых условий в соответствии с принятым вариантом обезразмеривания переменных.

Из приведенных данных видно, что с повышением порядка убыль концентрации реагента во времени становится менее интенсивной.

Исходя из полученных кинетических кривых, для частиц в процессе гелеобразования, при реакции нулевого порядка, при $n = 0$, константа скорости соответствует частоте столкновений. Отсюда, используя уравнения (IV.13) и (IV.14) для модели в рамках статистической термодина-



мики (раздел 10), для обезразмеренных параметров, имеем степень превращения исходных частиц, равную 0,5. Соответственно, безразмерная концентрация также будет равна 0,5. В результате получим значение безразмерного времени гелеобразования для случаев процессов с различным порядком реакции. Полученные результаты представлены на рис. IV.3, IV.4 и в табл. IV.

Рассматривая элементарный акт взаимодействия частиц зелей между собой, можно заключить, что случаи с порядком реакции $n = 0$ и $n = 1$ имеют скорее асимптотическое, теоретическое значение, так как их физический смысл в данном случае недостаточно понятен. Однако более глубокий физический смысл несут в себе модели процессов второго и третьего порядков. Это обусловлено тем, что реакция второго поряд-

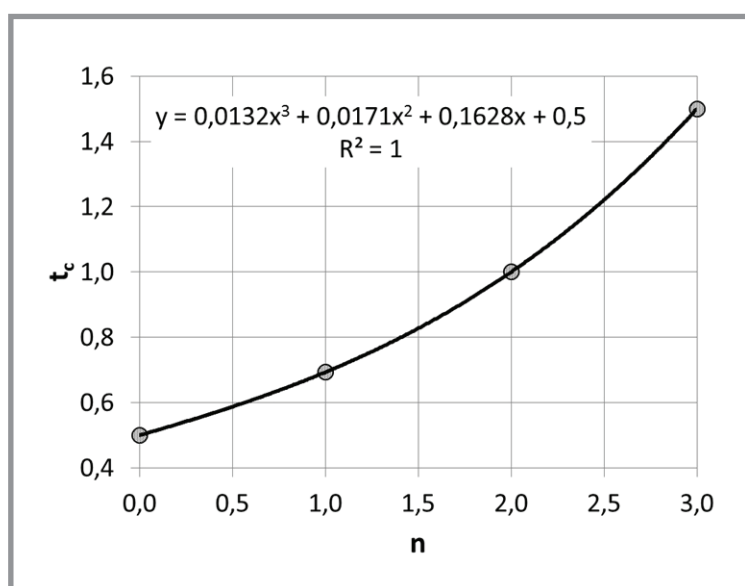


Рис. IV.4. Зависимость безразмерного времени гелеобразования от порядка реакции

Таблица IV

Безразмерное время гелеобразования для процессов с разным порядком реакции

	Число частиц в элементарном акте			
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
t_c	0.500000	0.693147	1.000000	1.500000



ка – это взаимодействие двух одинаковых частиц между собой, а третий порядок – одновременное столкновение трех частиц. Естественно, вероятность второго процесса значительно ниже. Такие процессы, скорее всего, будут обуславливать появление в структуре геля частиц с координационным числом 3 и более [21]. Они также будут приводить к увеличению фрактальной размерности формирующегося геля, обуславливая ее увеличение $D_f > 2$. Кроме того, из данных рис. IV.3 и табл. IV видно, что для порядка реакции, равного 2, скорость взаимодействия, а соответственно и безразмерное время гелеобразования, уменьшится в 2 раза по сравнению со случаем только частотной вероятности столкновений.

Как видно из рис. IV.4, зависимость безразмерного времени гелеобразования от порядка реакции носит нелинейный характер и хорошо аппроксимируется полиномом 3 степени. Это еще раз подтверждает вероятностный характер взаимодействия частиц золь между собой в процессе гелеобразования.

Заключение

В настоящей работе рассмотрен статистический полимерный метод моделирования дисперсных систем, базирующийся на основе рассмотрения усредненных структур всех возможных макромолекул одинакового веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить основные аддитивные параметры макромолекул и их систем. Статистический полимерный метод позволяет моделировать разветвленные сшитые макромолекулы и содержащие их системы, находящиеся как в равновесном, так и в неравновесном состоянии. Фрактальное рассмотрение статистического полимера позволяет моделировать все виды случайных фракталов и других объектов, изучаемых методами фрактальной теории. Статистический полимерный метод применим не только к полимерам, но также и к композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим типам агрегатов. Анализ поведения золь кремнезема с точки зрения распределения Максвелла-Больцмана позволил вычислить среднюю длину свободного пробега коллоидных частиц и распределение их по скоростям. На основании этих данных было рассчитано количество частиц, способных преодолеть потенциальный барьер при столкновении. Также были рассмотрены различные подходы для моделирования кинетики золь-гель перехода.



Первую, вторую и третью части статьи «Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах» Кудрявцева П.Г и Фиговского О.Л. читайте в номерах 1, 2, 3 2015 года Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве» [27–29].

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:

Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в дисперсных силикатных системах. Часть IV. Основные подходы к моделированию кинетики процессов золь-гель перехода // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 4. – С. 16–41. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Quasi-Homogenous Approximation for Description of the Properties of Nanoispersed Systems. The Basic Approaches to Model hardening processes in dispersed silica systems. Part IV. The main approaches to modeling the kinetics of the sol-gel transition. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 4, pp. 16–41. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-4-16-41).

Библиографический список:

1. *Smoluchowski Marian Ritter von Smolan.* Versuch Einer Mathematischen Theorie der Koagulationskinetik Kolloider Lösungen, Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, V. 92, p. 129–168, (1917).
2. *Schumann, T.E.W.* (1940), Theoretical aspects of the size distribution of fog particles. Q.J.R. Meteorol. Soc., V. 66, pp. 195–208. doi: [10.1002/qj.49706628508](https://doi.org/10.1002/qj.49706628508).
3. *Ziff R.M., Stell G.* Kinetics of polymer gelation. J. Chem. Phys. V. 73, No 7, p. 3492, (1980).



4. *Винокуров Л.И., Кац А.В.* Степенные решения кинетического уравнения при стационарной коагуляции аэрозолей // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 601–607.
5. *Stockmayer W.H.* Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 11, pp. 45–55 (1943), DOI:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1723803>.
6. *White W.H.* On the form of steady-state solutions to the coagulation equations, *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 87, N 1, 1982, pp. 204–208.
7. *Лушников А.А.* Некоторые новые аспекты теории коагуляции // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. – 1978. – Т. 14, № 10. – С. 1046–1054.
8. *Домиловский Е.Р., Лушников А.А., Пискунов В.Н.* Моделирование процессов коагуляции методом Монте-Карло // ДАН СССР . – 1978. – Т. 240, № 1. – С. 108–110.
9. *Бондарев Б.В., Калашников Н.П., Спириин Г.Г.* Курс общей физики: в 3 кн. Книга 3. Статистическая физика. Строение вещества. – М.: Юрайт, 2013. – 369 с.
10. *Жюльне Р.* Фрактальные агрегаты // УФН. – 1989. – Т. 157, № 2. – С. 339–357.
11. *Смирнов Б.М.* Свойства фрактального агрегата // УФН. – 1989. – Т. 157, № 2 – С. 357–360.
12. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния // Теоретическая физика. – М.: Физматлит, 2004. – Т. IX. – 496 с.
13. *Левеншпиль О.* Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969.
14. *Лоскутов А.* Нелинейная динамика, теория динамического хаоса и синергетика (перспективы и приложения) // Компьютеры. – 1998. – № 47. – 15 с. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. – Springer, Berlin, 1996.
16. *Слеттери Дж.* Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах. – пер. с англ. – М., 1978.
17. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. – М., 1982.
18. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике – 3 изд. – М., 1987.
19. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications. San Diego, Academic Press, 2002.
20. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids, Oxford, Oxford University Press, 1990.
21. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined Monte-Carlo / Thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*



- (IF 1.515), 2000, Vol. 3 (4), pp. 475–481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.
22. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. – М.:МИР, 1985. – 264 с.
 23. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
 24. Кудрявцев П., Фиговский О. Наноматериалы на основе растворимых силикатов, ISBN 978-3-659-58361-2, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 с. 155.
 25. Коробов В.И., Очков В.Ф. Химическая кинетика: Ведение с Mathcad/Maple/MCS. М.: Горячая линия – Телеком, 2009, 384 с.
 26. Волощук В.М., Седунов Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах, Гидрометеиздат, Л.: 1975, 320 с.
 27. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах. Часть I. Статистический полимерный метод // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 29–54. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54.
 28. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах. Часть II. Процессы отверждения с точки зрения статистической физики // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 2. – С. 62–84. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-2-62-84.
 29. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах. Часть III. Преодоление энергетических барьеров // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 3. – С. 15–36. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-3-15-36.

Контакты**Фиговский Олег Львович**
figovsky@gmail.com