



Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах

Часть I

П.Г. Кудрявцев¹, О.Л. Фиговский²

¹*HIT Holon Institute of Technology, Israel*

²*Polymate Ltd - Israel Research Center, Israel*

Аннотация: В этой статье мы рассматривали возможности применения квазигомогенного приближение 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 сшивок, фрактальный метод, коллоидный раствор, кремнезоль, золь-гель переход, длина свободного пробега.

1. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем

Многие реальные системы отличаются крайне нерегулярной геометрической структурой, характеризуемой широким спектром



пространственных масштабов. К этим системам относятся - всевозможные аэрозоли, коллоидные растворы, суспензии, газовые взвеси, эмульсии, барботажные слои, композитные и пористые материалы, слои катализаторов, нанокompозиты и т.п.

Неоднородности (структурные уровни) в таких системах существенно различаются по порядку величины. Например, в реакторе с неподвижным слоем катализатора можно выделить, по крайней мере, три характерных пространственных масштаба: высота слоя, радиус зерна, радиус пор. Определение скоростей отдельных стадий процесса, наблюдаемого в таких системах, часто проводят в рамках, так называемого, квазигомогенного приближения. Оно основано на представлении неоднородной системы в виде совокупности взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов с эффективными распределенными параметрами. Такое представление можно провести феноменологически, на основании эмпирических законов (типа закона Дарси, для процесса фильтрации) [1].

Другой вариант подхода представляет собой иерархическое построение модели, и связан с последовательным и самостоятельным рассмотрением процесса на каждом из структурных уровней. Нерегулярная геометрическая структура пространства обуславливает случайный (флуктуационный) характер распределения температур, концентраций, потоков реагентов и т.п.. Причем спектр пространственных масштабов флуктуации параметров коррелирует со спектром характерных пространственных масштабов системы. Например, в случае гетерогенно-каталитических реакций потоки реагентов флуктуируют на масштабе радиуса зерна, вследствие случайной ориентации пор в зерне катализатора, на масштабе радиуса пор - из-за особенностей фильтрации газа в промежутках между соседними зёрнами, на масштабе высоты слоя - вследствие случайного характера упаковки зёрен в слое [2].



При иерархическом построении квазигомогенного приближения производят операцию осреднения (сглаживания) флуктуации порядка, которые соответствуют предыдущему мелкомасштабному структурному уровню. Для этого необходимо, чтобы характерный масштаб l предыдущего уровня был много меньше характерного масштаба L последующего уровня, и система содержала на уровне L , макроскопически большое число неоднородностей масштаба l . Кроме того, должен существовать промежуточный размер λ ($l \ll \lambda \ll L$) такой, чтобы после осреднения по объему $\sim \lambda^3$ (или поверхности $\sim \lambda^2$) измеряемые параметры ϕ , представлялись уже не флуктуирующими, а регулярными функциями пространственных координат, с характерным масштабом изменения L . Масштаб λ имеет такую величину, при которой он значительно превышает характерное расстояние, на котором взаимодействуют флуктуации масштаба l и называется радиусом корреляции. Область осреднения размера λ называется элементарным физическим объемом или макроточкой [3]. Например, для процесса химической абсорбции газа жидкостью в двухфазном реакторе барботажного типа, l соответствует масштабу газового пузыря, а L - размеру реактора.

Осреднение концентрации компонентов в каждой фазе проводят по элементарному объему λ^3 , содержащему достаточно большое число пузырей, но значительно уступающему объему реактора. Линейный размер λ выбирается с учетом интенсивности локального гидродинамического перемешивания. Объем λ^3 рассматривается как макроточка с эффективными (т. е. усредненными по времени наблюдения) значениями коэффициентов массоотдачи, удельного тепловыделения, распределения веществ между фазами и т.п. Эти параметры необходимы для составления кинетических уравнений отдельных стадий. Затем составляют уравнения баланса массы и энергии, с учетом перемешивания в масштабе всего реактора.



Иерархический подход с операцией осреднения успешно применяют при описании процессов в пористых материалах с участием жидких и газообразных веществ или несмешивающихся жидкостей. Примером применения такого подхода является описание таких процессов как: газофазные реакции на нанесенных жидких катализаторах, каталитическое гидрирование и окисление жидких углеводородов, электрохимическое разложение жидких реагентов с выделением газообразных продуктов, пропитка и сушка пористых материалов, многофазная фильтрация. В рамках этого подхода удалось рассчитать эффективные коэффициенты переноса компонентов в пористом материале и объяснить многие экспериментальные эффекты, например, вынос растворенных компонентов на внешнюю поверхность и в макропоры в процессе сушки [4].

Квазигомогенное приближение может оказаться неприменимым при изучении макрокинетики неупорядоченных систем, обладающих широким спектром пространственных масштабов, если радиус корреляции флуктуаций, по порядку величины, сравним с размером системы L . Такая ситуация может возникнуть, например, при химических реакциях в турбулентных потоках, развитых псевдооживленных и барботажных слоях. В этих системах масштабы флуктуации скоростей и содержания газов, в определенных условиях, достигают размеров аппарата. Также, подобные ситуации наблюдаются при многофазных процессах в пористых средах, ионообменных мембранах и др. Прежде всего, надежным экспериментальным критерием, указывающим на наличие крупномасштабных флуктуации, является появление зависимости эффективных эмпирических постоянных от размера системы L , при исследованиях тех или иных систем и процессов. Такое явление наблюдается для коэффициентов межфазного обмена, и продольной диффузии для псевдооживленного и барботажного слоев [5].



Для количественного анализа сильно флуктуирующих систем перспективны методы, развитые в теории фазовых переходов второго рода и при изучении критических явлений. В этих системах в окрестности критической точки экспериментально наблюдаются сильные флуктуации параметров порядка.

В настоящей работе мы попытались применить подход квазигомогенного приближения для описания поведения коллоидных растворов типа кремнезоля. Необходимо особо подчеркнуть, что данный подход является приближенным и может давать определенные отклонения в оценке тех или иных параметров. Это связано, прежде всего, с характером масштабирования и степенью осреднения флуктуаций. Кроме того в этом методе имеются ограничения на количество используемых параметров, что также вносит свой вклад в ограничение точности оценки расчетных параметров. Однако этот метод дает достаточно точную оценку направления и характера влияния тех или иных факторов на свойства исследуемых систем.

2. Статистический полимерный методом. Основные понятия, определения и уравнения

Теоретическое описание разветвленных сшитых полимеров, гелей и агрегатов, образованных в случайных процессах, традиционно очень проблематично для полимерной науки и смежных дисциплин из-за трудностей, принимая во внимание все возможные структуры. Классические методы, разработанные Флори для линейных макромолекул [6] не применимы, в большинстве случаев, неорганические полимеры представляют собой разветвленные, сшитые структуры [7]. Кроме того, если системы разветвленных сшитых полимеров находятся в неравновесных условиях, их



описание невозможно без сочетания специальных статистических методов [8,9] и нелинейной динамики хаоса [10]. Проблема моделирования разветвленных сшитых макромолекул и агрегатов была решена в последнее время с использованием статистического полимерного метода [8,9].

Рассмотрим статистический полимерный метод в следующем порядке:

- (1) моделирование отдельных макромолекул без сшивания;
- (2) моделирование равновесных полимерных систем, оценки термодинамических функций, в первую очередь химического потенциала;
- (3) моделирование сложных систем (сшивания и / или в неравновесном состоянии, и т.д.);
- (4) возможные применения.

Статистические полимера. Статистический N -мерный полимер определяется как усредненная структура, образованная из всех возможных структур N -меров и проявляющие все возможные структуры, и содержащие такое же количество мономерных звеньев. В свете этого определения, полимерные системы рассматриваются как набор ансамблей статистических полимеров, обладающих структурами, усредненными по всем полимерам, содержащим одинаковое число мономерных звеньев. Все взаимодействия в полимерных системах, рассматриваются как результат взаимодействий статистических полимеров, и оценки аддитивных (экстенсивных) параметров, таких как энергия, энтропия и т.д., могут быть выполнены с помощью использования статистических полимеров, а не их разветвления и сшивки. Для больших значений N , число возможных структур, очевидно, намного больше, чем количество мономерных единиц в рамках системы, и большинство из возможных структур не может реализовано, что может показаться недостатком статистического полимерного метода. Однако, если время релаксации реакций значительно короче, чем продолжительность измерения, то можно предположить, что динамическое равновесие между

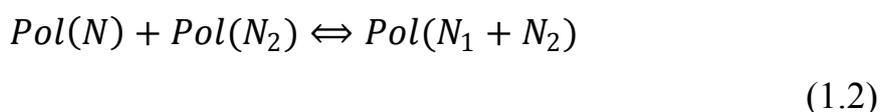
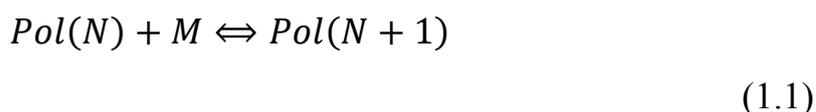


различными структурами, определяет правильность статистического полимерного метода, даже для достаточно больших N . Кроме того, из-за квантовых эффектов, традиционное описание макромолекул в указанных структурах, не является точным, и этот фактор возможной погрешности, вызванной квантовыми особенностями системы, позволяет применять статистический полимерный метод для очень крупных макромолекул. Теперь, давайте рассмотрим характеристики статистического полимера, которые определяют его способность взаимодействовать с другими статистическими полимерами и мономерами.

Вакансии в статистическом полимере определяется, как *способности статистического полимера, к захвату мономерного звена*. Количество вакансий обозначается как $V(N)$. Очевидно, что захват дополнительной мономерной единицы на статистическом N -мере, приводит к образованию $(N+1)$ -мера.

Крайняя единица статистического полимера определяется, как мономерная единица, которая имеет только одну связь с основной структурой статистического полимера. Давайте обозначим число крайних единиц в статистическом N -мере как $U(N)$. Очевидно, что разрыв связи в крайнем блоке с основной структурой статистического N -мера ведет к образованию $(N-1)$ -мера.

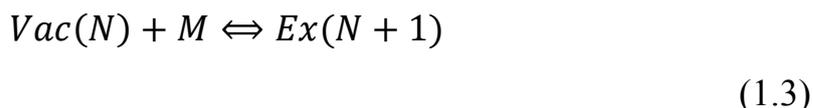
Процессы полимеризации - деструкции в полимерной системе описываются как комбинации реакций статистических полимеров:



где $Pol(N)$ является статистическим полимером, содержащим N единиц; M - мономер. Поскольку реакция (1.2), в свою очередь, может быть записана в



виде комбинация реакций (1.1), их можно рассматривать как независимых реакции. Поскольку процесс полимеризации определяется вакансиями, в то время разрушения - по крайней единице, реакции (1.1) можно записать в следующем виде:



где Ex это крайняя единица. Если нет сшивки форм, значения $V(N)$, $U(N)$ задаются следующими рекуррентными уравнениями [9]:

$$V(N + 1) = V(N) + m - 1 = 2 + N \cdot (m - 1) \quad (1.4)$$

$$U(N + 1) = U(N) + 1 - \frac{mU(N)}{V(N)} = 1 + U(N) \left[1 - \frac{m}{V(N)} \right] \quad (1.5)$$

где m максимальное число возможных ветвей (функциональность минус один). Кинетика независимых реакции, как (1.1) определяется

$$\begin{cases} W_+(N) = K_+[N(m - 1) + 2]C_N C_1 \\ W_-(N) = K_-U(N) \cdot C_N \end{cases} \quad (1.6)$$

где W_+ , W_- и K_+ , K_- являются скоростью и константами скорости прямой и обратной реакции, соответственно, и C_N является концентрация (молярная доля) N -мер. Для равновесия,

$$W_+(N) = W_-(N + 1) \Rightarrow \frac{C_{N+1}}{C_1 C_N} = \frac{K_+[N(m - 1) + 2]}{K_-U(N + 1)} = K_r(N) \quad (1.7)$$

$$K_+ = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)$$



(1.8)

$$K_- = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)$$

(1.9)

$$K_r(N) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{V(N)}{U(N+1)}$$

(1.10)

где T - температура, R – универсальная газовая постоянная; $K_0 = \frac{K_1}{K_2}$ и $\Delta E = E_{a1} - E_{a2}$.

Метод статистического полимера может быть использован также для описания многокомпонентных систем, соответствующие уравнения получены в работах [8].

3. Образование поперечных связей

Рассмотрим сшивки, как связи между двумя мономерными единицами внутри одной и той же макромолекулы. Таким образом, сшивка может образовываться только между мономерными единицами, обладающими вакансиями. Каждая вакансия может участвовать в формировании сшивки с мономерными единицами, обладающими вакансиями. Таким образом, суммарное количество возможностей формирования кольца

$$C_r = \frac{1}{2} V(N) [N - 1 - B_0(N)]$$

(1.14)

где $B_0(N)$ Число мономерных единиц, которые не имеют вакансий. Значение $B_0(N)$ можно оценить из



$$B_0(N + 1) = B_0(N) + \frac{B_1(N)}{V(N)} \quad (1.15)$$

принимая во внимание, что для мономерными единиц с s вакансиями ($1 \leq s \leq (m - 1)$):

$$B_s(N + 1) = B_s(N) + (s + 1) \frac{B_{(s+1)}(N)}{V(N)} - s \frac{B_s(N)}{V(N)} \quad (1.16)$$

$$B_m \equiv U(N) \quad (1.17)$$

Скорость реакции образования сшивки является

$$W_{c+} = K_{c+} C_r \quad (1.18)$$

Скорость реакции разрушения сшивки является

$$W_{c-} = K_{c-} G_r \quad (1.19)$$

где $G_r(N)$ число сшивок; в то время как K_{c+} и K_{c-} константы образования и разрушения сшивки, соответственно.

При равновесии:

$$W_{c+} = W_{c-} \Rightarrow K_{c+} C_r = K_{c-} G_r \quad (1.20)$$

$$K_{cr} = \frac{K_{c+}}{K_{c-}} = \frac{G_r}{C_r} = \frac{2G_r}{V(N)[N - B_0(N) - 1]} \quad (1.21)$$

Образование сшивки уменьшает количество вакансий и крайних единиц:



$$V'(N) = (m - 1)N + 2 - 2G_r \quad (1.22)$$

$$U^{(c+1)}(N) = U^{(c)}(N) - mU^{(c)}(N) \frac{G_r(N)}{V(N)} \quad (1.23)$$

или

$$U(l) = U^0 \prod_{k=1}^l \left[1 - \frac{2m}{V^0 - 2(k-1)} \right] \quad (1.24)$$

Где индекс “0” означает несшитое состояние, l – число сшивок.

Формирование кольца снижает как количество вакансий, так и крайних единиц, поэтому можно предположить, что слабая склонность к образованию колец, не оказывает существенного влияния на весовое распределение полимеров.

4. Термодинамические функции несшитых статистических полимеров. Неравновесное состояние

Из уравнения (1.10) получим

$$\frac{\Delta S^0}{RT} = \frac{\Delta H^0}{RT} + \ln K_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} + \ln V_\Sigma(N) - \ln U_\Sigma(N + 1) \quad (1.25)$$

Однако, тепловой эффект реакции полимеризации

$$\Delta H^0 = \Delta E_a = 2\varepsilon_0 \quad (1.26)$$



где ε_0 энергия вакансии (все вакансии считаются эквивалентными!). Из уравнения (1.25) и (1.26) получим

$$\Delta S^0(N) = R[\ln K_0 + V_\Sigma(N) - \ln U_\Sigma(N + 1)] \quad (1.27)$$

однако

$$\Delta S^0(1) = R[\ln K_0 + \ln V_\Sigma(1) - \ln U_\Sigma(2)] \quad (1.28)$$

Принимая во внимание, что $V_\Sigma(1) = (m + 1)$, и $U_\Sigma(2) = 2$, получим

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^0(1)}{R} + \ln \frac{2}{m + 1} \quad (1.29)$$

$$\Delta S^0(N) = \Delta S^0(1) + R \ln \frac{2V_\Sigma(N)}{(m + 1)U_\Sigma(N + 1)} \quad (1.30)$$

Химический потенциал статистического N -мера задается

$$\mu^0(N) = \varepsilon_0 V_\Sigma(N) - T \left[NS^0(1) + N\Delta S^0(1) + R \sum_{n=1}^N \ln \frac{2V_\Sigma(n-1)}{(m+1)U_\Sigma(n)} \right] \quad (1.31)$$

где C_N концентрация N -меров; $S^0(1)$ – энтропия мономера.

Теперь, давайте рассмотрим химический процесс в неравновесной полимерной системе, описанной в линейном приближении:

$$\{C_{1n}\} \rightarrow \{C_{2n}\} \quad (1.32)$$



Где индексы “1” и “2” соответствуют начальным и конечным состояниями, соответственно. Энергия Гиббса в этих состояниях дается

$$\Delta G_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{1n}^0 + RT \ln C_{1n}) C_{1n} \quad (1.33)$$

$$\Delta G_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{2n}^0 + RT \ln C_{2n}) C_{2n} \quad (1.34)$$

Движущей силой процесса (32) является

$$\Delta G = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_n^0 + RT \ln C_n) C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \Omega_n \quad (1.35)$$

где $\Omega_n = \mu_n C_n$.

Описание нелинейных ситуаций может быть осуществлено в том же стиле, с использованием метода динамического хаоса [10].

5. Сочетание методов статистического полимера и фрактальных методов

Рассмотрим статистический N -мер ($N \rightarrow \infty$) как фрактал с размерностью D_f . Такой подход можно сравнить с принятой практикой строительства фрактальных кластеров методом Монте-Карло путем случайного добавления новых блоков. Единственное отличие - статистического полимера заключается в автоматическом случайном выборе и он содержит все возможные случайные структуры построенных кластеров (конечно, если они содержат такое же число единиц). Мы можем предположить, что



статистический N -мер можно рассматривать как среднюю структуру, полученную после бесконечного числа операций конструирования N -мерных кластеров.

Отметим некоторые очевидные преимущества статистического полимерного подхода по сравнению с методом Монте-Карло при строительстве кластера:

(1) Метод Монте-Карло не является строго случайным, что вызывает целый ряд ошибок, которые сокращаются и исчезают только для ∞ -мерных кластеров;

(2) Применение метода Монте-Карло в 3-мерных систем слишком сложно, в то время как метод статистического полимера применяется во всех ситуациях, которые предлагает гораздо больше свободы исследователю;

(3) Метод Монте-Карло дает численные результаты, в то время как метод статистического полимера позволяет Получение аналитических выражений (по крайней мере, для всех аддитивных параметров макромолекул и полимерных систем);

(4) для получением того же результата, метод Монте-Карло требует гораздо больше вычислений.

Поскольку мы рассматриваем статистические N -меры (при очень больших N), как случайные, фракталоподобные объекты, мы должны определить характерный размерность (размер) фрактального статистического полимера. Определим характерный размер фрактального статистического N -мера (при очень больших N) следующим образом:

$$Z(N) = d_0 \sum_{k=1}^N W_k(N)$$
$$W_k(N) = \begin{cases} 1 & \text{if } R_k(N) \geq 1 \\ R_k(N) & \text{for } R_k(N) < 1 \end{cases}$$



(1.36)

где d_0 характеристический размер мономерной единицы ($d_0 = \sqrt[3]{v_0}$, v_0 объем мономерной единицы), и параметр $R_k(N)$ (наличие) характеризует распределение мономерных единиц внутри статистического полимера [9]. Поскольку справедливость фрактального подхода предполагается, объем и площадь поверхности такого N-мера даются

$$V_f = V(N) \sim [Z(N)]^{D_f} \quad (1.37)$$

$$A_f = A(N) \sim [Z(N)]^{D_f - 1} \quad (1.38)$$

где D_f фрактальная размерность.

С другой стороны, те же самые параметры, легко оценить из общего числа мономерных единиц:

$$V_p = V(N) = Nv_0 \quad (1.39)$$

$$A_p = A(N) = Na_0 = \alpha_s N(v_0)^{2/3} \quad (1.40)$$

где a_0 площадь поверхности на мономерную единицу, а α_s коэффициент нормализации.

В соответствии с предположением, сделанным выше, уравнения (1.36)-(1.38) должно быть правильным для очень больших N, а для низких и умеренных значений N, они не корректны. Это означает, что общее расхождение между значениями, полученными из уравнений (1.37)-(1.40) велико при малых N и уменьшается при бесконечном N, для которого характерны следующие функциональные зависимости [8]:



$$\Phi_v = \Phi_v(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[\frac{V_f(N)}{V_p(N)} - \frac{V_p(N)}{V_f(N)} \right]^2 \quad (1.41)$$

$$\Phi_A = \Phi_A(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[\frac{A_f(N)}{A_p(N)} - \frac{A_p(N)}{A_f(N)} \right]^2 \quad (1.42)$$

Функционал (1.41) использовали для компьютерной обработки уравнений (1.36), (1.37), (1.39) пары различных m , с минимизацией функционала (1.41); изменяемый параметр оптимизации был D_f .

Мы видим, что относительное расхождение между кривыми $V_f(N)$ и $V_p(N)$ очень велико при малый N , но увеличивается при больших N . Относительный квадрат отклонения $(\Phi_v)_{min} = 0.052$ (относительная ошибка около 0.24) и обусловлено в основном начальными участками обеих кривых, что является достаточно хорошим для корреляции с одним параметром оптимизации. In В этом случае, фрактальная размерность $D_f = 2.32$.

В общем случае, конечно, фрактальная размерность зависит от m :

$$\lim_{m \rightarrow 1} D_f = 1$$

$$\lim_{m \rightarrow \infty} D_f = 3$$

Применимость метода статистического полимера. Метод статистического полимера позволяет моделировать не только полимеры, но и гели, различные композиты, ассоциаты в полярных жидкостях и т.д.

Сочетание методов фрактального и метода статистического полимера можно применять ко всем объектам, описываемым фрактальной теорией, в первую очередь к случайным фракталам.



Метод статистического полимера может быть очень эффективным для решения многочисленных проблем материаловедения, потому что многие из широко распространенных материалов обладают фрагментами, похожими на макромолекулы. Тем не менее, в таких случаях следует принять во внимание, что есть два вида взаимодействий: внутри макромолекулы, как фрагменты ("сильные" взаимодействия) и между ними ("слабые" взаимодействия). "Слабые" взаимодействия определяют, в первую очередь, механическую стабильность, проницаемость, а иногда и адгезионные свойства материала.

Метод статистического полимер основан на рассмотрении усредненных структур всех возможных макромолекул того же веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить все аддитивных параметров макромолекул и их систем. Статистический метод полимера позволяет моделировать разветвленные сшитые макромолекулы и их системы, находящихся в равновесном или неравновесном состоянии. Фрактальное рассмотрение статистического полимера позволяет моделировать все виды случайных фрактальных и других объектов, изучаемых фрактальной теорией. Метод статистического полимера применим не только к полимерам, но также и композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим агрегатам.

Продолжение работы опубликовано под тем же названием в следующем выпуске журнала [«Инженерный вестник Дона» № 1, 2015 г.](#)

Литература

1. Слеттери Дж., Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах, пер. с англ., М., 1978. 448 с.

2. Хейфец Л. И., Неймарк А. В., Многофазные процессы в пористых средах, М., 1982. 320 с.



3. Greiser, T., Jarchow, O., Klaska, K.-H. and Weiss, E. Dioxotetradecakis (trimethylsiloxo) octadecakupfer(I), $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$, ein silikon-analoges Oligomeres mit Kupfer als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst. Chem. Ber., (1978), 111: 3360–3366. doi: 10.1002/cber.19781111010
 4. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 3 изд., М., 1987. 502 с.
 5. Хейфец Л. И., Брун Е. Б., "Теоретические основы химической технологии", 1987, т. 21, № 2, с. 191-214.
 6. Flory, P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Hanser, New York, (1989). 458 p.
 7. Moshinsky, L. and Figovsky, O. Proc. Intern. Conf. "Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions", (1995), 699 p.
 8. Romm F. Derivation of the Equations for Isotherm Curves of Adsorption on Microporous Gel Materials, Langmuir, (1996), 12, 14, pp. 3490-3497.
 9. Romm, F. Evaluation of the weight distribution of polymers from reversible polymerization, using a statistical polymer method, J. Phys. Chem., (1994), vol. 98, 22, pp. 5765–5767, DOI: 10.1021/j100073a032
 10. Gontar, V. New theoretical approach for physicochemical reactions dynamics with chaotic behaviour. In Chaos in Chemistry and Biochemistry, World Scientific, London, 1993, pp. 225-247.
 11. Морачевский А.П. Физическая химия - поверхностные явления и дисперсные системы - СПб., 2011. 452 с.
 12. Smoluchowski M.V. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, V. 92, 1917. p. 129.
 13. Schuman T.E.W., Quart. Yourn. R. Met. Soc. V. 66, 1940. p. 195.
 14. Ziff R.M., G. Stell Kinetics of polymer gelation. J. Chem. Phys. V 73, N7, 1980. p. 3492.
-



15. Винокуров Л.И., Кац А.В. Степенные решения кинетического уравнения при стационарной коагуляции аэрозолей. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. Т. 16, №6, 1980. с. 601 – 607.

16. Stockmayer, Walter H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. The Journal of chemical physics 11.2 (1943): 45-55 pp.

17. White W.H.Y. Colloid Interface Sci, V. 87, p. 204 (1982).

18. Лушников А.А. Некоторые новые аспекты теории коагуляции. Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. Т. 14, №10, 1978. с. 1046 – 1054.

19. Домиловский Е.Р., Лушников А.А., Пискунов В.Н., Моделирование процессов коагуляции методом Монте-Карло. ДАН, т. 240, № 1, 1978. с. 108 – 110.

20. Бондарев Б.В., Калашников Н.П., Спирин Г.Г. Курс общей физики: в 3 кн. Книга 3. Статистическая физика. Строение вещества. М.: Юрайт, 2013, 369 с.

21. Жюльне Р. Фрактальные агрегаты, УФН, т. 157, № 2, 1989. с. 339 – 357.

22. Смиронов Б.М. Свойства фрактального агрегата, УФН, т. 157, № 2, с. 357 – 360, 1989.

23. Лифшиц, Е. М., Питаевский, Л. П. Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния. («Теоретическая физика», том IX). М.: Физматлит, 2004. 496 с.

24. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов М., Химия, 1969. 624 с.

25. Дорохов И.Н., Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии. М., Наука, 1989, 376 с.



References

1. Sletteri Dzh. Teoriya perenosa impul'sa, jenergii i massy v sploshnyh sredah [The theory of transfer of momentum, energy and mass in continuous media], M., 1978. 448 p.
2. Hejfec L. I., Nejmark A. V. Mnogofaznye processy v poristyh sredah [Multiphase processes in porous media], M., 1982. 320 p.
3. Greiser, T., Jarchow, O., Klaska, K.-H. and Weiss, E. Dioxotetradecakis (trimethylsiloxo) octadecakupfer(I), $\text{Cu}_{18}\text{O}_2[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_{14}$, ein silikon-analoges Oligomeres mit Kupfer als Heteroatom im silikatischen Grundgerüst. Chem. Ber., (1978), 111: 3360–3366. doi: 10.1002/cber.19781111010
4. Frank-Kameneckij D. A. Diffuzija i teploperedacha v himicheskoj kinetike [Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics], 3 izd., M., 1987. 502 p.
5. Hejfec L. I., Brun E. B., Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii, 1987, t. 21, № 2, pp. 191-214.
6. Flory, P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Hanser, New York, (1989). 458 p.
7. Moshinsky, L. and Figovsky, O. Proc. Intern. Conf. "Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions", (1995), 699 p.
8. Romm F. Derivation of the Equations for Isotherm Curves of Adsorption on Microporous Gel Materials, Langmuir, (1996), 12, 14, pp. 3490-3497.
9. Romm, F. Evaluation of the weight distribution of polymers from reversible polymerization, using a statistical polymer method, J. Phys. Chem., (1994), vol. 98, 22, pp. 5765–5767, DOI: 10.1021/j100073a032
10. Gontar, V. New theoretical approach for physicochemical reactions dynamics with chaotic behaviour. In Chaos in Chemistry and Biochemistry, World Scientific, London, 1993, pp. 225-247.



11. Morachevskij A.P. Fizicheskaja himija - poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy. [Physical chemistry - surface phenomena and disperse systems] SPb., 2011. 452 p.
 12. Smoluchowski M.V. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie, V. 92, 1917. p. 129.
 13. Schuman T.E.W., Quart. Yourn. R. Met. Soc. V. 66, 1940. p. 195.
 14. Ziff R.M., G. Stell Kinetics of polymer gelation. J. Chem. Phys. V 73, N7, 1980. p. 3492.
 15. Vinokurov L.I., Кас A.V. Stepennye reshenija kineticheskogo uravnenija pri stacionarnoj koaguljacii ajerozolej. Izv. AN SSSR. Fizika atmosfery i okeana. T. 16, N6, 1980. pp. 601 – 607.
 16. Stockmayer, Walter H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. The Journal of chemical physics 11.2 (1943): 45-55 pp.
 17. White W.H.Y. Colloid Interface Sci, V. 87, p. 204 (1982).
 18. Lushnikov A.A. Nekotorye novye aspekty teorii koaguljacii. Izv. AN SSSR. Fizika atmosfery i okeana. T. 14, N10, 1978. pp. 1046 – 1054.
 19. Domilovskij E.R., Lushnikov A.A., Piskunov V.N., Modelirovanie processov koaguljacii metodom Monte-Karlo. DAN, t. 240, N 1, 1978. pp. 108 – 110.
 20. Bondarev B.V., Kalashnikov N.P., Spirin G.G. Kurs obshej fiziki: v 3 kn. Kniga 3. Statisticheskaja fizika. Stroenie veshhestva.[General physics course: in 3 books. Book 3. Statistical physics. structure of Matter]. M.: Jurajt, 2013, 369 p.
 21. Zhjul'ne R. Fraktal'nye agregaty, UFN, t. 157, N 2, 1989. pp. 339 – 357.
 22. Smironov B.M. Svoystva fraktal'nogo agregata, UFN, t. 157, N 2, pp. 357 – 360, 1989.
 23. Lifshic, E. M., Pitaevskij, L. P. Statisticheskaja fizika. Chast' 2. Teorija kondensirovannogo sostojanija. [Statistical physics. Part 2. The theory of the condensed state]. M.: Fizmatlit, 2004. 496 p.
-



24. Levenshpil' O. Inzhenernoe oformlenie himicheskikh processov.[Engineering design of chemical processes]. М., Himija, 1969. 624 p.
25. Dorohov I.N., Kafarov V.V. Sistemnyj analiz processov himicheskoy tehnologii. [Systematic analysis of the processes of chemical technology]. М., Nauka, 1989, 376 p.