DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.2000.01.013
广西科学 Guangxi Sciences 2000, 7 (1): 41~ 44

n 体不可逆聚集过程的凝胶动力学*

Generalized Kinetics of Gelation in n-polymer Irreversible Aggrevation Processes

薛 郁
Xue Yu
(广西大学物理系 南宁市西乡塘路 10号 530004)
(Dept. of Phys., Guangxi Univ., 10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 提出在不可逆聚集过程中的溶胶相与凝胶相相互作用的广义 F-模型,对其动力学方程进行求解,得到集团尺寸分布 $C_m(t)$;对溶胶-凝胶相变的相变时间进行讨论,求出相变时间 t_c;对系统的溶胶相和凝胶相的质量变化进行了讨论;对广义 F-模型与广义 S-模型进行了比较;还分别讨论这两个模型的集团尺寸分布 $C_m(t)$的长时渐进行为.

关键词 凝结核 集团尺寸分布 n 体不可逆聚集过程 凝胶动力学 溶胶—凝胶相变
中图法分类号 O 414.13

Abstract The exact solution (size distribution $C_m(t)$ and moments $M_n(t)$) of generalized Smoluchvski équation (generalized F-model) with a coagulation rate is given for monodispers initial distribution $C_m(0)$ in the sol and gel phases, where generalized F-model is assumed interaction between the sol ($t < t_c$) and gel phases ($t \geqslant t_c$). The gel point, sol mass and gel mass near the non-equilibrium phase transition are calculated. The behavior of $C_m(t)$ is obtained for $m \to \infty$, $t \to \infty$.

Key words coagulation kernal, size distribution of clusters, n-polymer irreversible aggrevation processes, generalized kinetics of gelation, solution-gelation transition

不可逆聚集过程的研究,特别是溶胶-凝胶相变的研究,引起了人们的关注,人们主要研究的是从任意的初始分布导致凝胶相变的动力学行为,这些工作首先是由 StockMayer[1]提出的 S-模型和 Flory[2]提出的 F-模型来进行的. 描述不可逆聚集过程的基本动力学方程是 Smoluchovski方程[3,4], 方程如下:

$$\frac{\mathrm{d}C_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\sum_{i+j=k} K(i,j)C_iC_j - C_k\sum_j K(j,k)C_j, \tag{1}$$

其中集团尺寸分布 $C_k(k=1,2,\cdots)$表示具有 k 个基本单元组成的溶胶相集团的浓度的集合, $K(i,j)C_iC_j$ 表示 i集团和 j集团结合形成 $(i+j)$集团的速率.方程(1)中对所有的溶胶相集团求和, $K(i,j)$是凝结速率.它由集团扩散和集团碰撞的统计概率所决定[4,5], 在 Flory-StockMayer的统计理论中一个 k集团包含 $(k-1)$个键和 $S_k=(f-2)k+2$个自由活性团,因此溶胶相的动力学方程为[6]:

$$\frac{\mathrm{d}C_k}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\sum_{i+j=k} S_iS_jC_iC_j - \_{}_s S_kC_k, \tag{2}$$

其中最后一项是 k集团与溶胶相的其它自由活性团 $_{}_s$反应而减少的集团分布数. $_{}_s$是溶胶相的所有自由活性团数:

$$\_{}_s(t) = \sum_{k=1}^{\infty} S_kC_k(t), \tag{3}$$

方程(2)的一个基本性质是在 $t < t_c$(胶凝点)时溶胶相的质量守恒,即 $M(t) = \sum_{k=1}^{\infty} kC_k(t) = 1$,在 $t \geqslant t_c$ 时,质量不守恒,此时形成凝胶相,凝胶相的质量为:

$$G(t) = 1 - M(t), \tag{4}$$

$t \geqslant t_c$时, k集团的浓度将减少,这是由于它不仅与溶胶相反应,而且与凝胶相反应.因此:

$$\_(t) = \_{}_s(t) + \_{}_g(t), \tag{5}$$

考虑与凝胶相的反应,动力学方程(2)的 $\_{}_s$ 在 $t \geqslant t_c$ 时,将由 $_(t)$所替代. $\_{}_g(t)$ 的反应方程由溶胶相与凝胶相的相互作用来决定,考虑这些因素 Ziff和 Stell提出一个模型 -F 模型[7,8],在该模型中,自由团数 $_(t)$所满足的方程在胶凝点前($t < t_c$)和胶凝点后($t \geqslant t_c$)都是一样的,从动力学方程(2)推出: $\dot{\_}(t) = -\_(t)^2$, Ziff和 Stell证明 F-模型所得结果对应于 Flory 的凝胶理论[7,8].如果不考虑溶胶相与凝胶相的相互作用,这样的模型称为 S-模型[6,7,9]. 在该模型中, $\_(t) = \_{}_s(t)$, $\_{}_g = 0$,所得的结论对应于 StockMayer

1999-06-28收稿.
* 国家自然科学基金资助项目(59861001).

的凝胶理论.上述动力学方程考虑的是集团两体的相互作用,在实际的低分子单体聚合成分子的过程中,就有可能出现多个单体集团之间的相互作用,单一多体相互作用的不可逆聚集过程由广义 Smoluchovski 方程来描述[10]:

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{n!}\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m} K(i_1,i_2,\cdots,i_n)C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_n}$$

$$-\frac{C_m}{(n-1)!}\sum_{i_1,i_2,\cdots,i_n} K(i_1,i_2,\cdots,i_{n-1},m)C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_{n-1}}, \tag{6}$$

对不同的 $K(i_1,i_2,\cdots,i_n)$,方程(6)所描述的不可逆聚集过程的动力学行为是不同的. Yu Jiang 等人从方程(6)出发,求解了几种不同形式的核,得到在不可逆聚集过程中发生溶胶-凝胶相变的相变指数和集团尺寸分布[10~13],本人也对几种非凝胶系统进行了研究[14~16],求出了不可逆聚集过程中集团尺寸分布及其长时渐进行为.然而,动力学方程(6)没有考虑溶胶相与凝胶相的相互作用,该模型是属于多体的不可逆聚集过程的 S-模型,即广义 S-模型.因此,本文将讨论溶胶相与凝胶相的相互作用,提出多体的不可逆聚集过程的 F-模型,即广义 F-模型.在该模型中,我们将考虑一个 k-集团的自由团数是 $S \approx fk$,这种情形对应于聚集单体具有高官能团的情形,因此动力学方程(6)可表示如下:

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{n!}\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m} i_1,i_2,\cdots,i_n C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_n} - \frac{mC_m}{(n-1)!}[\_(t)]^{n-1}, \tag{7}$$

其中在溶胶相:

$$\_(t) = \_{s}(t) = \sum_{i_1,i_2,\cdots,i_{n-1}} i_1,i_2,\cdots,i_{n-1}C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_{n-1}} \tag{8}$$

在凝胶相:

$$\_(t) = \_{s}(t) + \_{g}(t), \tag{9}$$

在广义 F-模型中,溶胶相的集团和凝胶相集团的动力学行为是一样的,即 $\_(t)$ 在溶胶相和凝胶相满足相同的方程,系统总的活性团总数保持不变:

$$\_(t) = M(0) = 1, \tag{10}$$

而在广义 S-模型中

$$\_{g}(t) = 0,$$
$$\_(t) = M(t). \tag{11}$$

我们将求解动力学方程(7),然后比较广义 F-模型与广义 S-模型所得结果以及它们的长时渐进行为.

1 广义 F-模型的精确解

广义 F-模型的动力学方程为:

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{1}{n!}\sum_{i_1+i_2+\cdots+i_n=m} i_1,i_2,\cdots,i_n C_{i_1}C_{i_2}\cdots C_{i_k} - \frac{mC_m}{(n-1)!}\_(t)^{n-1}, \tag{12}$$

初始分布: $C_m(0) = W_{m,1}$,广义 F-模型: $\_(t) = 1$,广义 S-模型: $\_(t) = M(t)$.

引进生成函数:

$$g(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} C_m(t)e^{mx},$$

$$f(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} mC_m(t)e^{mx}. \tag{13}$$

则有:

$$g(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} M_n x^n / n!,$$

$$M_n(x,t) = \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^n g(x,t)\right]_{x=0} = \left[\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^{n-1} f(x,t)\right]_{x=0},$$

$$g(x,0) = \sum_{m=1}^{\infty} C_m(0)e^{mx} = v(x),$$

$$f(x,0) = \sum_{m=1}^{\infty} mC_m(t)e^{mx} = u(x).$$

动力学方程(12)可表示为:

$$\dot{f} = \frac{f_x}{(n-1)!}[f^{n-1} - \_^{n-1}], \tag{14}$$

$$x_t = -\frac{1}{(n-1)!}[f^{n-1} - \_^{n-1}],$$

$$f(x,t) = u\left\{x + \frac{1}{(n-1)!}\left[tf^{n-1} - \int_0^t \_(f)^{n-1}df\right]\right\}, \tag{15}$$

其中 $u^{-1}(f) = x$ 是 $f(x,t) = u(x)$ 的反函数.

令 $$x = s - \frac{1}{(n-1)!}\left[tf^{n-1} - \int_0^t \_(f)^{n-1}df\right], \tag{16}$$

则有:

$$f(x,t) = u(s), \tag{17}$$

$$x = s - \frac{1}{(n-1)!}\left[tu(s)^{n-1} - \int_0^t \_(f)^{n-1}df\right]. \tag{18}$$

$$f(0,t) = M(t) = u[s(0,t)],$$

$$s(0,t) = \frac{1}{(n-1)!}\left[tu^{n-1}[s(0,t)] - \int_0^t \_^{n-1}df\right] = \frac{1}{(n-1)!}\left[tM^{n-1} - \int_0^t \_^{n-1}df\right]. \tag{19}$$

方程(19)两边对 t 求导,得

$$M(t) = u^{-1}\frac{1}{(n-1)!}\cdot[M^{n-1} + (n-1)M^{n-2}Mt - \_(f)^{n-1}]. \tag{20}$$

1.1 溶胶相的质量

$$s(0,t) = \frac{t}{(n-1)!}\left[M^{n-1} - \int_0^t \_(f)^{n-1}df\right]. \tag{21}$$

对所有的 t,该方程有两个解: $s_a(t) = 0$和 $s_b(t)$,分别对应于: $M_a(t) = u(0) = 1$和 $M_b(t) = u(s_b)$.

图解法分析得[6]: $s(0,t) = a(t)$,

$$a(t) = \min(0, s_b) = u(a), \qquad (22)$$

当 $t < t_c$ 时, $a(t) = 1$,当 $t \geqslant t_c$ 时, $a(t) = s_b(t)$.

溶胶相的质量:

$$M(t) = \min(1, M_b) = u(a), \qquad (23)$$

当 $t < t_c$ 时, $M(t) = 1$,当 $t \geqslant t_c$ 时, $M(t) = M_b(t)$.

凝胶点 t_c: 图解法分析中两条曲线 $f(x,t) = u(x)$ 和 $f(x,t) = \left\{\left[\frac{x(n-1)!}{t}\right] + 1\right\}^{\frac{1}{n-1}}$ 在 $s = 0$ 相切时,则发生相变,凝胶点 t_c 为:

$$t_c = \frac{(n-2)!}{u(0)} = \frac{(n-2)!}{M_2(0)}, \qquad (24)$$

由(24)式可以知道,凝胶点是随着 n 的增加而增加,表明多体的不可逆聚集过程中所发生的临界相变时间向后推迟, t_c 增大,多体碰撞的几率减少,当 $n \to \infty$ 时,系统不可能发生凝胶相变, $t_c \to \infty$.

1.2 集团尺寸分布

在(13)式中,令 $z = e^x$,则

$$f(z,t) = \sum_{m=1}^{\infty} m C_m(t) z^m,$$

$$u(z,t) = u(x) = \sum_{m=1}^{\infty} m C_m(0) z^m,$$

$$z = e^s = y \exp\left[-\frac{1}{(n-1)!}\left(t u^{n-1} - \int_0^t \mathrm{d} f \_^{n-1}\right)\right], \qquad (25)$$

其中: $y = e^s$, $f = u(y)$ 和 $z(y)$ 是可微的, $z(y_0) = z_0$.

因此用 $z - z_0$ 的幂次对 $f = u(y)$ 进行 Lagrange 展开得:

$$f(z,t) = u(y_0) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(z - z_0)}{m!} \cdot \left\{\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\right]^{m-1} u(y)\left[\frac{y - y_0}{z - z_0}\right]^m\right\}_{y = y_0}, \qquad (26)$$

其中 $y_0 = u(y_0) = 0$.

利用初始条件,可求解

$$M_b = u(s_b) = \frac{(n-2)!}{t}. \qquad (27)$$

对广义 F-模型:

$$\_ = 1,\ T = \int_0^t \mathrm{d} f \_^{n-1} = t.$$

对广义 S-模型:

$$\_ = M(t),\ T = \int_0^t \mathrm{d} f M^{n-1} = t_c + (n-2)! \ln\frac{t}{t_c}. \qquad (28)$$

由此方程(26)可求得:

$$C_m(t) = \left[\frac{q(n-1)+1}{(n-2)!\ (n-2)!}\right]^q \exp\left[\frac{q(n-1)+1}{(n-1)!}\right] / \left[q(n-1)+1\right]^2 q(n-1) \quad (n = 2, 3, \cdots;\ q = 1, 2, \cdots),$$

最后求得:

对广义 F-模型:

当 $m = (n-1)q + 1$ 时,

$$C_m(t) = \left[\frac{q(n-1)+1}{(n-2)!\ (n-2)!}\right]^q \exp\left[\frac{q(n-1)+1}{(n-1)!}\right] / \left[q(n-1)+1\right]^2 q(n-1). \qquad (29)$$

当 $m \neq (n-1)q + 1$ 时, $C_m(t) = 0$.

对广义 S-模型[10]:

当 $m = (n-1)q + 1$, $t < t_c$ 时,

$$C_m(t) = \left[\frac{q(n-1)+1}{(n-2)!\ (n-2)!}\right]^q \exp\left[\frac{q(n-1)+1}{(n-1)!}\right] / \left[q(n-1)+1\right]^2 q(n-1) \quad (n = 2, 3, \cdots;\ q = 1, 2, \cdots),$$

当 $m = (n-1)q + 1$, $t \geqslant t_c$ 时

$$C_m(t) = \left\{\frac{[q(n-1)+1]t_c}{[(n-2)!]^2}\right\} \exp\left[\frac{q(n-1)+1}{(n-1)!}\right]\left(\frac{t}{t_c}\right)^{-\frac{1}{n-1}} / \left[q(n-1)+1\right]^2 q(n-1) \quad (n = 2, 3, \cdots;\ q = 1, 2, \cdots),$$

当 $m \neq (n-1)q + 1$ 时, $C_m(t) = 0$. $\qquad (30)$

由此可见,广义 F-模型的集团尺寸分布是不同于广义 S-模型的,这表明两种模型在聚集过程的动力学行为是不同的:广义 F-模型集团尺寸分布是连续的,而广义 S-模型集团尺寸分布是不连续的,在凝胶点 t_c 处间断.广义 S-模型的相变类似于玻色-爱因斯坦的凝聚[6].广义 F-模型和广义 S-模型的差别在于广义 S-模型中宏观集团(凝胶相)的形成是由于溶胶相的损失产生的,而广义 S-模型中没有考虑到溶胶相与凝胶相的相互作用.但不管广义 F-模型还是广义 S-模型,发生的临界相变时间 $t_c = \frac{(n-2)!}{M_2(0)}$ 总是一致的.

1.3 $\boldsymbol{C_m(t)}$ 的渐进性质

$C_m(t)$ 的渐进性质很容易从生成函数中得出,而不必对生成函数的微分方程进行求解,由方程:

$$f(x,t) = u\left\{x + \frac{1}{(n-1)!}\left[t f^{n-1} - \int_0^t \_^{n-1} \mathrm{d} f\right]\right\},$$

两边对 x 求导,得

$$f_x(x,t) = u'\left[1 + \frac{1}{(n-2)!} f_x f^{n-2} t\right],$$

$$f_x(x,t) = u'\left[1 - \frac{f^{n-2} t}{(n-2)!} u'\right]^{-1}, \qquad (31)$$

在 $x=x_0(t)$ 处,$f(x,t)$ 有一奇异点,使得 $f_x\to\infty$. $x_0(t)$ 满足如下式子:

$$1-\frac{f^{n-2}t}{(n-2)!}u'=0,$$

$$u'(x_0+tf(x_0,t)-T)=\frac{(n-2)!}{t}[f(x_0,t)]^{-(n-2)},\tag{32}$$

如果方程(21)有解,那么就可找到解: $x_0(t)=s_c-tu(s_c)+T$.

在 $x_0(t)$ 附近,将 $f(x,t)$ 表示为:

$$f(x,t)\cong f(x_0,t)-b(x_0-x)^{\lambda}\quad(b>0),\tag{33}$$

代入方程(14)得:

当 $n=\frac{1}{\lambda}$ 时,得:

$$\dot{a}=(-1)^{n-1}\frac{b^n}{n!},$$

$$\dot{x}_0=\frac{\_}{(n-1)!}-\frac{a^{n-1}}{(n-1)!},$$

$$b=(-1)\left[\frac{(n-2)!\,n!}{a^{n-2}}\ddot{x}\right]^{-\frac{1}{n}}.\tag{34}$$

对于广义 F-模型: $\_=1$,则有:

$$x_0=\frac{1-a^{n-1}}{(n-1)!},$$

$$b=(-1)\left[\frac{(n-2)!\,n!}{a^{n-2}}\ddot{x}\right]^{-\frac{1}{n}},\tag{35}$$

利用下列关系[5,6],如果

$$\sum n_k e^{kx}\approx b(x_0-x)^{\lambda}\quad(x\uparrow x_0),$$

那么: $n_k\cong\left\{\frac{b}{\Gamma(-\lambda)}\right\}k^{-\lambda-1}\exp(-kx_0)$.

因此,可有

$$C_m(t)\cong\left\{\frac{(-1)\left[\frac{(n-2)!\,n!}{a^{n-2}}\ddot{x}_0\right]}{\Gamma(-\frac{1}{n})}\right\}m^{-\frac{2n-1}{n}}\exp(-mx_0).\tag{36}$$

对于广义 F-模型: $\ddot{x}_0=\frac{1}{(n-1)t^2}$,

$$C_m(t)\cong\left\{\frac{(-1)\left[[(n-2)!]^{\frac{1}{n-1}}n!\right]^{\frac{1}{n}}t^{-\frac{1}{n-1}}}{(n-1)^n\Gamma(-\frac{1}{n})}\right\}m^{-\frac{1}{n}-2}\exp(-mx_0).\tag{37}$$

对于广义 S-模型:

$$x_0=0,a=M(t),x_0=-\frac{M^{n-2}}{(n-1)t^2}M(t),$$

$$C_m(t)\cong\left\{\frac{(-1)[M(t)n!]^{\frac{1}{n}}}{\Gamma(-\frac{1}{n})}\right\}m^{-\frac{1}{n}-2}\exp(-mx_0).\tag{38}$$

当 $n=2$ 时

对应于 F-模型:

$$C_m(t)\cong\left\{\frac{1}{2\text{c}t^2}\right\}^{\frac{1}{2}}m^{-\frac{5}{2}}\exp(-mx_0);$$

对应于 S-模型:

$$C_m(t)\cong\left\{-\frac{M}{2\text{c}}\right\}^{\frac{1}{2}}m^{-\frac{5}{2}}\exp(-mx_0).\tag{39}$$

该结果与 Ziff[6]和 Lushnikov[17]等人的结果恰好一致,而(38)式的结果与文献[16]的结果是一致的.

2 小结

从广义 Smoluchowski 方程出发,我们讨论了两种模型在单弥散初始分布时的凝胶相变,在广义 F-模型中,所有在溶胶相和凝胶相的活性团相互作用形成了化学键,而在广义 S-模型中,只有凝胶相的活性团形成化学键,广义 S-模型的 $C_m(t)$ 在溶胶相行为与广义 F-模型的行为是一致的;而在 $t\geqslant t_c$ 时,$C_m(t)\approx m^{-\frac{2n-1}{n}}$,广义 F-模型的 $C_m(t)$ 的大尺寸集团的行为由指数 $\exp(-mx_0)$ 来决定,而在凝胶点 t_c,$C_m(t_c)\approx m^{-\frac{2n-1}{n}}$,当 $n=2$ 时,便得到了两体的结果.该结果与 Ziff 等人的恰好一致.

参考文献

1 Stockmayer W H. J Chem Phys, 1943, 11, 45.

2 Flory P J. Principle of Polymer Chemistry (Ithaca, NY: Cornell UP) Ch, 1953, 9.

3 Cohen R J, Benedek G B. J Phys Chem, 1983, 86, 3696.

4 Drake R L. In: Brock G M, Brock J R. Topics in current aerosol research Vol 3 Part 2. New York: Pergamen, 1973.

5 Hendrisks E M, Ernst M H, Ziff R M. Coagulation equation with gelation. J Stat Phys, 1983, 31, 519.

6 Ziff R M, Ernst M H, Hendrisks E M. Kinetics of gelation and universality. J Phys A: Math Gen, 1983, 16 2293~2320.

7 Ziff R M, Stell G. J Chem Phys, 1980, 73 3492.

8 Dusek K. Polymer Bulletin, 1979, 1, 523.

9 Leyvraz F, Tshudi H R. J Phys A: Math Gen, 1981, 14 3389.

10 Yu Jiang, Hu Gong, Ma Benkun. Generalized Smoluchovski equation with gelation. Phys Rev, 1989, B39 4659.

11 Yu Jiang, Hu Gong, Ma Benkun. Long time behavior of the cluster size distribution injoint coagulation processes. Phys Rev, 1989, B40 661.

12 Yu Jiang, Hu Gong. Commun. Scaling behavior of the generalized Smoluchovski equation. Theor Phys, 1989, 11: 255.

13 Yu Jiang, Hu Gong, Ma Benkun. Exact solution of the generalized Smoluchovski equation. Theor Phys, 1989, 12 395.

14 薛 郁,孔令江,陈光旨.单一多体不可逆聚集过程的动力学方程的解.物理学报, 1991, 40 1222~1226.

15 薛 郁,孔令江,翁家强.n体聚集过程和联合聚集过程的集团分布.物理学报, 1992, 41: 1416~1421.

16 薛 郁,陈光旨.在源作用下的 n体不可逆聚集过程的集团尺寸分布.物理学报, 1999, 48 1003~1010.

17 Lushikov A A. Izvestiya, Ocean and Atoms. Phys, 1978, 14 3389.

(责任编辑: 黎贞崇)