

**В. И. Попов** (Новосибирск, ИТ СОРАН). **Моделирование кинетики и динамики формирования сополимерных структур.**

В рамках локально неравновесной термодинамики и статистической физики рассмотрены физико-химические основы формирования химически активных полимерных структур в поле механических, энтропийных (упругих) и диффузионных сил. Теоретически показано, как случайный процесс формирования молекулярных, нано и микромасштабных структур может управляться термодинамическими параметрами состояния по кинетическому и диффузионно-релаксационному механизмам. Установлено, что известный эффект «нанореактора» обусловлен тем, что энергия активации ансамбля частиц, организованных рассматриваемыми силами в эти структурные размерности, существенно ниже энергетического барьера макросистемы.

Рассматриваемая в данном докладе проблема имеет значение для понимания механизма формирования и возможности управления молекулярными, нано и микромасштабными структурами в поле действия фундаментальных сил: механических, энтропийных (упругих), и процессах их получения и переработки диффузионных. Структуры такого масштаба (с названиями — комплексы, кластеры, частицы и т. п.) — промежуточные образования, связывающие свойства микро и макромира, могут быть получены в процессах полимеризации (сополимеризации), поликонденсации, переработкой полимеров в изделия с уникальными свойствами.

Основные параметры рассматриваемых структур — форма и их размеры. В силу малости размеров хотя бы в одном измерении, свойства материалов, сформированных из таких структур, существенно отличаются от свойств исходных полимеров. Из-за большой чувствительности процесса к термодинамическим переменным получить малоразмерный полимерный материал по уже известным наработанным технологиям очень сложно. Моделирование в этом случае весьма полезно, так как дает системные знания в широком диапазоне изменения параметров процесса. Основная проблема, которая при этом возникает, это замыкание законов сохранения для описания физико-химических процессов формирования рассматриваемых структур. Структурные преобразования, конфигурационные изменения в этих системах постоянно подстраиваются (вследствие релаксационных явлений) под уровень новых термодинамических возмущений. Естественно предположить, что скорость, кинетические характеристики химических реакций также связаны с пространственно-временным перераспределением реагирующих компонент, т. е. с отклонением системы от локального равновесия.

При моделировании подобных систем в первую очередь возникает проблема их нелокального описания. Термодинамическая теория необратимых процессов должна описывать не только макроскопические неравновесные процессы, но и такие неравновесные (релаксационные) явления, как переменность (размеры, конфигурационные изменения, ориентацию) структуры. В связи с этим в термодинамической теории таких систем функциональное соотношение может быть записано в виде  $f(P, \rho, T, \langle x_i x_j \rangle) = 0$ , где статистический параметр  $\langle x_i x_j \rangle$  отражает форму и размеры эволюционирующей структуры.

Предложена модель замыкания законов сохранения вещества и импульса в химически активных полимерных средах с микроструктурой. Установлены динамические свойства и пределы ее применимости. Модель построена на представлении о статистическом ансамбле пространственно взаимодействующих между собой и реагирующих эффективных сеточных узлов-компонент, к которым приложены фундаментальные сдвиговые, энтропийные и диффузионные силы.

Для понимания базового принципа формирования структур рассмотрены мгновенные возмущения среды из состояния покоя до простейшего состояния, характеризующегося градиентом скорости  $G = \text{const}$  и одноосным растяжением. Выявлены условия (химической кинетики, диффузионно-релаксационные) формирования, распределения и ориентации структур; получены соотношения для времени достижения

границ (масштабов) молекулярных, нано и микроструктур. Показано, что скорость деформации является существенным параметром, управляющим процессом молекулярного синтеза. Установлена зависимость среднего времени формирования молекулярных структур, их пространственных и ориентационных характеристик от термодинамических параметров процесса. Следует отметить, что процесс формирования структур имеет векторную природу, так как разное направление имеет разную чувствительность к изменению скорости деформации. Установлено, что ансамбль частиц, организованный в поле действия рассмотренных сил в соответствующие структуры, имеет более низкие энергетические барьеры, чем макросистема.

Результаты работы могут представлять интерес для понимания механизма формирования структур жесткоцепных композитов из растворов, когда процесс идет с распределением по времени и образованием разной степени организации молекулярных, нано и микроструктур.