

УДК 538.9

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.

Н.С. Камалова, В.И. Лисицын, Н.Н. Матвеев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»

E-mail: rc@icmail.ru

**Аннотация:** В докладе приведено обоснование формульного соотношения для динамики изменения микроструктуры полимерного композита после воздействия структурирующего внешнего физического фактора в рамках классической термодинамики самоорганизующихся систем. Полученное соотношение предлагается использовать для формирования базы данных параметров отклика сложных композитов на воздействие физических полей.

**Ключевые слова:** самоорганизующиеся системы, структурные изменения, процессы структурных переходов, влияние внешних факторов, формализованное моделирование

В настоящее время в различных технологиях наиболее активно используются пластики, поскольку обладают широким спектром свойств. Современная литература содержит большое количество информации о разновидностях современных промышленных полимерных материалов, их деформационно-прочностных и релаксационных свойствах, химической, тепловой и огневой стойкости и многих других характеристиках [1,2]. В области композитов активно исследуется влияние состава на изменение их различных технологических параметров [3]. К настоящему моменту скопилось немало экспериментальных данных об процессах релаксации органических структур в том числе и природного происхождения после воздействия физических полей (импульсного магнитного поля, ультразвука [4], неоднородного температурного поля [5] и т.д.). При этом общий концептуальный подход к моделированию релаксационных процессов, стимулированных внешним физическим воздействием на настоящий момент отсутствует. Это обстоятельство существенно ограничивает представления о механизмах изменения микроструктуры сложных композитов, а следовательно затрудняет разработку методов формирования материалов с необходимыми для использования свойствами. Основная сложность в разработке общей теории процессов релаксации полимерных композитов особенно природного происхождения состоит в невозможности предсказать все варианты конформации их молекул, как это делается при исследовании более регулярных структур [6,7]. Поэтому моделирование процессов изменения микроструктуры следует осуществлять в рамках системного подхода для частично самоорганизующихся систем. В таком случае базовую модель процессов изменения надмолекулярной структуры в многокомпонентных композитах целесообразно разрабатывать методами классической термодинамики.

Целью данной статьи является формирование общего подхода к моделированию динамики структурных изменений в композите естественного происхождения (например древесине) после воздействия физической природы.

Композит естественного происхождения формируется в неконтролируемых условиях и содержит нерегулярные составляющие, структура которых, вообще говоря, неизвестна. Например, состав и микроструктура древесины существенно зависит от места произрастания, а возможные конформации молекулы такой ее составляющей как лигнин неопределимы. Поэтому в таких объектах исследования практически невозможно выделить основную кинетическую единицу, а структура моделируется, как матрица с упорядоченностью близкого порядка.

В подобной ситуации концептуально целесообразно представлять композит как частично самоорганизующуюся систему, в которой все процессы носят комплексный взаимозависимый и слабо предсказуемый характер. В рамках такого подхода можно использовать только термодинамический анализ. Справедливо полагая, что в процессах упорядочения в композитах температуру можно считать практически постоянной, энергия на преобразование микроструктуры  $\delta Q$  во многом определяется работой отклика на внешнее воздействие  $\delta A$ :

$$\delta Q \approx \delta A = p dV = \frac{\delta F h}{\sigma h} dV = \frac{\delta F h dV}{V} = \delta F h d(\ln V), \quad (1)$$

где  $p = F/\sigma$  – давление в структуре определяемое своей стационарной величиной и стимулированное внешними условиями ( $\delta F$  – силовой фактор отклика композита на внешнее воздействие,  $\sigma$  – площадь структуры),  $V = \sigma h$  – объем изменяющейся структуры в результате процесса структуризации. Тогда изменение энтропии после внешнего воздействия:

$$dS = dS_1 + dS_2, \quad (2)$$

где  $dS_1$  – определяется процессом увеличения объема структурирующейся части композита, а  $dS_2$  – процессом уменьшения объема его неструктурированной части. С учетом (1):

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{\delta F h}{T} d(\ln V_1) \\ dS_2 &= -\frac{\delta F h}{T} d(\ln V_2) \end{aligned}, \quad (3)$$

Если ввести такое понятие как объем среднего кинетического фрагмента композита  $V_m$ , величина которого слабо зависит от изменений надмолекулярной структуры в целом, то для  $V_1$  и  $V_2$  можно записать:

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{N}{N^*} V_m \\ V_2 &= \frac{N^* - N}{N^*} V_m \end{aligned}, \quad (4)$$

где  $N$  и  $N^*$  – число структурирующихся кинетических фрагментов в текущий момент времени и их общее число в исследуемом композите соответственно.

После подстановки (4) в (2) и небольших математических преобразований :

$$dS = k_B \frac{\delta Fh}{k_B T} d(\ln(\frac{N}{N^* - N})) = k_B \chi \frac{dN}{(1 - \beta N)N}. \quad (5)$$

Здесь  $\chi = \delta Fh/k_B T$  – безразмерный параметр, который характеризует отклик композита по отношению к элементарной тепловой энергии среднего кинетического фрагмента ( $k_B$  – постоянная Больцмана),  $\beta = 1/N^*$  – параметр, определяемый количеством относительно подвижных средних кинетических фрагментов в композите.

С другой стороны элементарное изменение энтропии определяет внешнее воздействие мощностью  $P$ , осуществляемое за элементарный промежуток времени  $dt$ , при температуре окружающей среды  $T_0$ , следовательно можно записать:

$$dS = k_B \chi \frac{dN}{(1 - \beta N)N} = \frac{Pdt}{T_0}. \quad (6)$$

Если обозначить  $\alpha = P/\chi k_B T_0$ , то соотношение (6) преобразуется в дифференциальное уравнение для количества средних кинематических фрагментов, структурирующихся в процессе перехода структуры в новое состояние после внешнего воздействия:

$$\frac{dN}{(1 - \beta N)N} = \alpha dt. \quad (7)$$

Поскольку система самоорганизующаяся, то всегда существует ненулевая вероятность, что до внешнего воздействия незначительное число  $N_0$  средних кинетических фрагментов сформированных по типу образующейся структуры. Тогда уравнение (7) имеет аналитическое решение, поэтому для динамики доли кинетических единиц, структурирующихся в процессе релаксации можно записать соотношение:

$$\frac{N}{N^*}(t) = \frac{N_0 e^{\alpha t}}{N^* (1 + \beta N_0 (e^{\alpha t} - 1))} \quad (8)$$

Функция (8) достигает максимального значения единицы через определенное время и далее не меняет своей величины, что соответствует процессу перехода в новое состояние (см рис.1). Из условий равенства нулю первой и второй производной можно определить время перехода сложной структуры композита в новое состояние:

$$\tau = \frac{2}{\alpha} \ln\left(\frac{1 - \beta N_0}{\beta N_0}\right), \quad (9)$$

которое определяется не только уровнем стимулирующего воздействия, но и таким параметром как  $\beta N_0 = N_0/N^*$  уникальным для каждого композита. Интересно, что величина произведения времени перехода на параметр  $\alpha$  не равна единице, а нелинейно зависит от  $N_0/N^*$  (см. рис.2).

Поскольку любое изменение структуры обязательно отразится на свойствах композита в целом, то соотношение (8) в сочетании с системным моделированием могло бы лечь в основу вычислительного эксперимента по определению таких уникальных параметров как  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $N_0$ , например, методом оптими-

зации критерия Неша-Сатклифа, который используется при анализе адекватности моделей экологических систем.

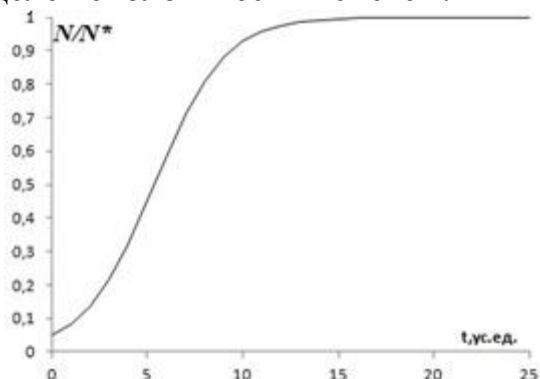


Рис. 1. Графическое представление функции  $N/N^*$  для произвольных значениях параметров.

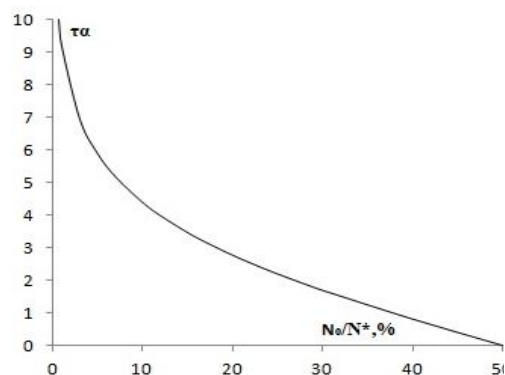


Рис.2 График зависимости  $\tau$  ( $N_0/N^*$ )

Подобное сочетание экспериментальных данных и вычислительного эксперимента для определения параметров имеющих ясный физический смысл могло бы стать удобным инструментом для составления баз данных о отклике структуры различных композитов, в том числе и природного происхождения, которая в свою очередь могла быть использована в технологиях разработки материалов с необходимыми для использования свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Крыжановский В.К. «Технические свойства пластмасс»/ В.К. Крыжановский, ЦОП Профессия, Санкт-Петербург, 248с.
2. Сторожук И.П., Павлюкович Н.Г. Применение тиоколо-эпоксидных композиций в качестве гидроизоляционных и защитных покрытий / Сторожук И.П., Павлюкович Н.Г.//Полимерные материалы и технологии, 2017, том 3, № 1, с. 75-77
- 3 Новое связующее для минераловатных теплоизоляционных и огнезащитных материалов /Левичев А.Н., Валецкий П.М., Павлюкович Н.Г., Сторожук И.П.//Полимерные материалы и технологии, издательство, том 3, № 1, с. 78-81.
4. Камалова Н. С., Постников В. В. Физические основы модифицирования древесины [Текст] : монография / Н. С. Камалова, В. В. Постников; М-во науки и высшего образования РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2019. – 164 с.
5. Матвеев Н. Н., Камалова Н. С., Евсикова Н. Ю. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах и биоконпозиционных материалах в неоднородном температурном поле: монография / Н. Н. Матвеев, Н. С. Камалова, Н. Ю. Евсикова ; М-во науки и высшего образования РФ, ФГБОУ ВО «ВГЛТУ». – Воронеж, 2021. – 316 с.
6. Матвеев Н. Н. и др. Влияние конформаций гибкоцепных полимеров на изменение поляризованности в неоднородном температурном поле / Н. Н. Матвеев, В. И. Лисицын, В. В. Саушкин, Н. С. Камалова // Пластические массы. - 2021. - № 1-2. - С. 44-45.
7. Матвеев Н. Н. и др. Конформационная модель оператора дипольного момента макромолекулы кристаллизующегося полимера в неоднородном температурном поле / Н. Н. Матвеев, В. И. Лисицын, В. В. Саушкин, Н. С. Камалова // Пластические массы. - 2021. - № 3-4. - С. 22-23.

SIMULATION OF THE DYNAMICS OF CHANGES IN THE SUPROMOLECULAR STRUCTURE OF A COMPOSITE IN THE FRAMEWORK OF THE CLASSICAL THERMODYNAMICS.

N.S. Kamalova, V.I. Lisitsyn, N.N. Matveev

Federal State Budgetary Educational Institution higher education "Voronezh State Forestry university. G.F. Morozov"

E-mail: rc@icmail.ru

**Abstract:** The report substantiates the formula relationship for the dynamics of changes in the microstructure of a polymer composite after exposure to a structuring external physical factor in the framework of classical thermodynamics of self-organizing systems. The resulting relation is proposed to be used to form a database of parameters of the response of complex composites to the action of physical fields.

**Keywords:** self-organizing systems, structural changes, processes of structural transitions, influence of external factors, formalized modeling