

УДК 535.529.541.64

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В. И. Попов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: vipopov@itp.nsc.ru

Исследуется механоактивация (изменение реакционной способности, энергии активации) полимерных систем с локально-неравновесной (релаксационной) реакцией на механические возмущения. Механоактивация в таких системах обусловлена отклонением микроструктуры среды от состояния локального термодинамического равновесия. Сформулирована система уравнений для сдвигового и одноосного (элонгационного) режимов деформирования. Рассматривается влияние локальной неравновесности в микроструктуре среды на механизм и закономерности процесса макропереноса, а также влияние напряженного состояния полимерной системы, структурно-кинетического и ориентационного (стерического) факторов на реакционную активность полимерных систем. Показано, что реакционная активность систем со сложной внутренней структурой имеет энергетический, энтропийный характер и зависит от размера реакционной зоны (эффект “нанореактора”). Для сдвигового и одноосного режимов деформирования полимерных систем определены диапазоны значений механоактивационных параметров, влияющих на реакционную способность и энергию активации этих систем.

Ключевые слова: механоактивация, процесс переноса, локальная неравновесность, релаксация, полимерные системы, реакционная активность.

Введение. Среда со сложной внутренней структурой (композитные органические материалы, растворы и расплавы полимеров, некоторые сорта нефтей, сополимеры, коллоиды, краски, пасты, микробиологические культуры, топлива с полимерной матрицей и т. п.) используются в различных отраслях промышленности.

Механическая активация — увеличение реакционной способности (изменение физико-химических свойств) обрабатываемых веществ — является одним из способов интенсификации макропереноса в технологических процессах.

В отличие от обычных низкомолекулярных (локально-равновесных) систем среды со сложной внутренней структурой имеют особые физико-химические свойства даже в неэкстремальных термодинамических условиях. В зависимости от величины и продолжительности возмущений в этих средах возможно изменение микроструктурного состава и как следствие проявление нелинейно-вязких свойств, накопление подводимой извне энергии и релаксация напряжения. В процессах получения и технологической обработки таких сред взаимное расположение (конформация) их сложных структур непрерывно меняется и стремится (релаксирует) к новому равновесному состоянию, соответствующему величине и виду механического возмущения. Этим обусловлено многообразие явлений, наблюдаемых в полимерных средах при их получении, технологической обработке и эксплуатации:

зависимость вязких свойств от скорости сдвига и вязкоупругих свойств от разности величин нормальных компонент тензора напряжения, наличие в течение периода релаксации инерционных свойств (эффекты запаздывания в процессах переноса) и т. п. [1, 2].

Актуальность рассматриваемой в настоящей работе проблемы обусловлена тем, что с использованием традиционного локально-равновесного подхода [3, 4] невозможно описать отмеченные свойства и предсказать поведение таких сред даже вблизи состояния равновесия. Принцип локального термодинамического равновесия, используемый при описании достаточно медленных течений бесструктурных сред, допускает (вследствие наличия градиентов температур, концентраций и других термодинамических факторов) неравновесность системы в целом, т. е. зависимость макроскопических переменных состояния от координаты точки в пространстве и времени. Однако в малых пространственных масштабах, для которых записываются законы сохранения, данный принцип накладывает ограничение (например, при учете локально-равновесной энтропии состояния) на зависимость между этими переменными, в результате чего она сводится к соотношениям равновесной термодинамики. В случае локально-неравновесной энтропии с помощью известных обобщений [5–7] неравновесной термодинамики (например, неравенств Клаузиуса — Дюгема) и соответствующих представлений о внутренней энергии можно определять локально-неравновесную температуру. Феноменологическая локально-равновесная термодинамика и ее обобщения накладывают существенные ограничения на область применимости классической теории процессов переноса и физическую интерпретацию процесса переноса. Возникает необходимость разработки для широкого класса систем со сложной внутренней структурой теории локально-неравновесной термодинамики, описывающей их особые физико-химические свойства, которые важны при решении нелинейных задач переноса, в частности при получении материалов с прогнозируемыми свойствами.

В настоящее время при описании локально-неравновесных систем используются методы и подходы, созданные для моделей с памятью, дискретных моделей, моделей скоростного типа и т. п. [8, 9]. Наиболее последовательной и детально разработанной феноменологической теорией, описывающей процесс переноса в локально-неравновесных системах, является так называемая расширенная необратимая термодинамика [10, 11]. Помимо классических независимых переменных, используемых в локально-равновесной термодинамике необратимых процессов, в качестве новых независимых переменных вводятся потоки тепла, массы и тензор напряжения [12].

В случае сред со сложной внутренней структурой данная теория должна описывать макроскопические явления переноса с учетом таких неравновесных (релаксационных) эффектов, как переменность размеров, конформации и ориентации структуры. Микросостояние системы является источником информации о процессах переноса в исследуемых системах.

В рассматриваемом случае модель, разработанная в [13–15], описывает процессы макропереноса, обусловленные наличием указанных выше термодинамических сил и неравновесных эффектов в структуре среды и определяющие ее необычные свойства, в частности механоактивационное поведение [16]. Такой подход позволяет установить связь между макроскопическими явлениями переноса в случае переменной структуры среды, изучить механизм локально-неравновесных (релаксационных) процессов, выяснить физический смысл коэффициентов переноса.

Как отмечено выше, локальная неравновесность обусловлена наличием релаксационных процессов и флуктуационно-конформационных изменений микроструктуры. При этом уравнением состояния системы может быть термодинамический функционал вида $f(P, T, \rho, \langle x_i x_j \rangle) = 0$ ($\langle x_i x_j \rangle$ — статистический момент функции распределения; x_i — координата случайного эффективного броуновского узла, м) [13–15, 17].

В данной работе исследуется влияние механоактивационных параметров сдвигового и одноосного режимов деформирования полимерных систем на их реакционную способность и энергию активации.

1. Локально-неравновесная модель исследования процесса макропереноса.

В рамках моментной теории процесса переноса в работах [13–15] предложена модель замыкания законов сохранения вещества и импульса в химически активных средах с микроструктурой. Определены динамические свойства модели и границы области ее применимости. В основе модели лежит понятие о микросистеме — статистическом ансамбле пространственно взаимодействующих и реагирующих эффективных сеточных узлов-компонент, к которым приложены сдвиговые, энтропийные (упругие) и диффузионные силы. Новым элементом такого подхода является то, что активируемые узлы, соединенные эластичными субцепями, имеющими кинетическую жесткость, находятся в поле действия указанных сил и представляют собой совокупное распределение вероятностей состояния системы. Статистические свойства физической системы описываются с помощью функции распределения, определяющей макроскопические характеристики процесса переноса. Выбор такой модели обусловлен тем, что в условиях сдвига она описывает экспериментально определяемые макроскопические свойства — вязкость, упругость, релаксацию.

При использовании определяющих параметров состояния локально-неравновесных систем в изотермическом ($\nabla_i T = 0$) приближении уравнение сплошности записывается в виде

$$\operatorname{div} \nu_i = 0, \quad (1)$$

уравнение сохранения импульса с определяющим соотношением — в виде

$$\rho \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial t} + \nu_j \frac{\partial \nu_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j}; \quad (2)$$

$$P_{ij} = -P_0 \delta_{ij} + 2\mu(\dot{\epsilon}_{ij})\dot{\epsilon}_{ij} + \varepsilon(\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (3)$$

где δ_{ij} — единичная матрица.

Уравнение движения для внутреннего параметра, полученное из уравнения сохранения функции распределения для плотности вероятности $W_i(x_i \bar{\nu}_i, t)$ реагирующей микросистемы

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} + \operatorname{div} (W_i \bar{\nu}_i) = M_i,$$

имеет вид

$$De_0 \frac{d\langle x_i x_j \rangle}{d\bar{t}} = We_0 (\langle x_i x_k \rangle \dot{\nu}_{kj} + \langle x_j x_k \rangle \dot{\nu}_{ki}) - \beta (\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (4)$$

Здесь $\bar{\nu}_i$ — среднестатистическая скорость узла относительно системы координат, начало которой помещено в центр масс узлов ближайшего окружения (эта скорость находится из условия безынерционного баланса механических, энтропийных и диффузионных сил, действующих на выделенный узел); $M_i = \partial \tilde{W}_i / \partial \bar{t}$ — скорость изменения плотности вероятности эффективных узлов, вступивших в реакцию (скорость реакции активированных узлов); $\dot{\nu}_{kj}$ — градиент скорости; $\beta = 2\kappa_0 / \kappa \pm (\kappa_0 / \tau_0) \exp(-E/(RT))$ — характеристика реакционной способности локально-неравновесной микросистемы с источником (знак “+”) или стоком (знак “-”) узлов; κ_0 — максимальное время релаксации при $\dot{\nu}_{kj} \rightarrow 0$; время релаксации κ — время перехода структуры микросистемы к наиболее вероятному конформационному состоянию (время динамической релаксации); τ_0 — временной масштаб химического процесса формирования молекулярных структур.

Перенос происходит только в неравновесных состояниях системы. Приближение значения внутреннего параметра к значению, соответствующему равновесному состоянию, определяет характер локально-неравновесных явлений.

Соотношение (4) описывает эволюцию непрерывного внутреннего параметра $\langle x_i x_j \rangle$ системы и ее микросостояния — первых моментов $\langle x_i x_j \rangle = \int x_i x_j W_i d^3 \bar{v}_i$ от функции распределения плотности вероятности.

Зависящий от времени внутренний структурно-кинетический параметр микросистемы характеризует ее релаксационные свойства с учетом нелокальности действия определяющих процесс термодинамических факторов. В этом случае макроскопические переменные не изменяются мгновенно при переходе к новым равновесным (после возмущения) состояниям, что характерно для простых систем, а эволюционируют [18] в течение периода внутренних структурных (конформационных, ориентационных) изменений — времени релаксации. Структурные преобразования (конформационные изменения) в этих микросистемах зависят (вследствие релаксационных процессов) от уровня новых механических возмущений. Естественно предположить, что реакционная активность и энергия активации также зависят от пространственно-временных, конформационных изменений и степени отклонения микросистемы от состояния локального равновесия, т. е. от механических условий реакции.

Таким образом, для рассматриваемых микросистем скорость реакций должна определяться не только произведением температурного (соотношение Аррениуса для температурной зависимости скорости химических реакций $K = k_0 \exp(-E/(RT))$, где K — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель, имеющий размерность частоты) и концентрационного ($C \sim W_i(\bar{x}_i t)$) параметров, но и их микросостоянием, в частности флуктуационной подвижностью, и соответствующей конформацией, ориентацией вступающих в реакцию микроструктурных систем, их энтропией состояния.

Для достижения активированного состояния микросистемы, соответствующего преодолению ее активационного барьера, т. е. выполнению элементарного акта реакции, ограниченного масштабом микросистемы, необходимо затратить механическую работу. Полная работа затрачивается не только на разрыв и перегруппировку межмолекулярных связей (при выполнении закона действующих масс), но и на поддержание микросистемы в наиболее благоприятном для начала и дальнейшего развития реакции энтропийном состоянии.

Известно, что выражение для вероятности образования флуктуации, позволяющей преодолеть активационный барьер, имеет вид

$$W \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right). \quad (5)$$

Здесь $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$ — изменение свободной энергии, равное полной работе в квазистатическом изотермическом процессе.

Активационный процесс имеет не только энергетический (ΔE), но и энтропийный (ΔS) характер. Совершаемая работа приводит к разрушению структуры и увеличению энтропии активации, которая остается положительной. Тем самым повышается вероятность флуктуационного скачка, что позволяет частично компенсировать энергетические затраты. Сопоставляя соотношение Аррениуса с формулой (5), можно сделать вывод, что величина E представляет собой разность значений внутренней энергии системы ΔU в момент перехода через барьер при равновесном состоянии, которая расходуется на разрыв и перегруппировку межмолекулярных связей, а энтропийный множитель $\exp(\Delta S/R)$, не зависящий от температуры, входит в выражение для k_0 .

Таким образом, величина k_0 пропорциональна общему числу столкновений макромолекул реагирующих микросистем и зависит от их пространственной ориентации, так как импульсы столкновений упорядочены (стерический фактор). Поэтому даже для сравнительно простых реакций значение k_0 меняется в широком диапазоне.

Величина k_0 зависит от энтропии активации, характеризующей беспорядок, который возникает в системе, например в результате механических возмущений, обеспечивая тем самым частичную компенсацию энергетических затрат.

Следует отметить, что исследование влияния механотермического, стерического и структурно-кинетического факторов на скорость и характер протекания реакций в локально-неравновесных системах до сих пор не проводилось.

По аналогии с отмеченной выше зависимостью для скорости химических реакций и с учетом вероятностного характера их проявления выражение для скорости реакций, протекающих в локально-неравновесных системах, записывается в виде [14]

$$\frac{\partial \langle x_i x_j \rangle}{\partial t} = \pm \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (\langle x_i x_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (6)$$

где знак “–” соответствует эндотермической реакции, знак “+” — экзотермической реакции.

В соотношении (6) представляет интерес энтропийный член, характеризующий степень отклонения локально-неравновесной системы от состояния локального равновесия $\langle x_i x_j \rangle_0$.

2. Аналитическое исследование. Рассмотрим простейшие механические возмущения локально-неравновесных систем — мгновенное возмущение системы с выходом на установившийся режим течения Куэтта и одноосный сдвиг. Полагаем, что незначительные температурные изменения в системе происходят только вследствие диссипации механической энергии.

Подобные термодинамические условия имеют место, например, в ротационных аппаратах и дисковых экструдерах при переработке высоковязких полимерных систем, в зазорах плунжерных насосов, а также в процессах и аппаратах их одноосной вытяжки. В случае мгновенного возмущения системы, например при $t = 0$, когда установившееся движение имеет градиент скорости $\dot{\nu}_{21} = G$, соотношение (2) принимает вид $\partial p_{ij} / \partial x_j = 0$. При этом из (4) следует система уравнений для моментов

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x_1^2 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_1^2 \rangle - 1) &= 2G\langle x_1 x_2 \rangle, & \frac{d\langle x_1 x_2 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_1 x_2 \rangle) &= G\langle x_2^2 \rangle, \\ \frac{d\langle x_2^2 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_2^2 \rangle - 1) &= 0, & \frac{d\langle x_3^2 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_3^2 \rangle - 1) &= 0, \\ \frac{d\langle x_1 x_3 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_1 x_3 \rangle) &= G\langle x_2 x_3 \rangle, & \frac{d\langle x_2 x_3 \rangle}{dt} + \beta(\langle x_2 x_3 \rangle) &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

С использованием метода вариации произвольных постоянных из системы неоднородных уравнений (7) находим моменты $\langle x_i x_j \rangle$. При этом используется начальное условие

$$t = 0: \quad \langle x_1^2 \rangle = \langle x_2^2 \rangle = \langle x_3^2 \rangle = 1, \quad \langle x_3 x_1 \rangle = \langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_2 x_3 \rangle = 0.$$

Решая систему уравнений (7), получаем следующие выражения для ненулевых моментов:

$$\begin{aligned} \langle x_2^2 \rangle &= \langle x_3^2 \rangle = 1, & \langle x_1 x_2 \rangle &= (G/\beta)(1 - \exp(-\beta t)), \\ \langle x_1^2 \rangle &= 1 + (2G^2/\beta^2)(1 - \exp(-\beta t) - \beta t \exp(-\beta t)). \end{aligned}$$

При $t \rightarrow \infty$ имеем

$$\langle x_i x_j \rangle = \left\| \begin{array}{cccc} 1 + 2G^2/\beta^2 & G/\beta & 0 & \\ G/\beta & 1 & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right\|. \quad (8)$$

Подставляя (8) в (3), для тензора напряжения имеем

$$P_{ij} = \left\| \begin{array}{ccc} -P_0 + 2\varepsilon G^2/\beta^2 & \mu G + \varepsilon G/\beta & 0 \\ \mu G + \varepsilon G/\beta & -P_0 & 0 \\ 0 & 0 & -P_0 \end{array} \right\|. \quad (9)$$

Из (9) следует, что при реализации сдвигового течения Куэтта, задаваемого постоянным градиентом скорости $G = \dot{\nu}_{12}$, напряженное состояние характеризуется тензором напряжения с касательными $\tau_{12} = \tau_{21}$ и нормальными P_{ii} компонентами, причем $\tau_{ij} \sim G$, а $P_{11} - P_{22} \sim G^2$. Это обуславливает наблюдаемые в опытах механические эффекты Барруса, Вейссенберга [1, 2] и т. п.

С помощью ортогональных преобразований матриц (8), (9) в предположении малости величины μG находим

$$\frac{P_{11} - P_{22}}{2\tau_{12}} = \frac{\langle x_1^2 \rangle - \langle x_2^2 \rangle}{2\langle x_1 x_2 \rangle} = \frac{G\kappa_0}{2\kappa_0/\kappa \pm (\kappa_0/\tau_0) \exp(-E/(RT))} = \text{ctg } 2\psi. \quad (10)$$

Соотношение (10) определяет вероятность ориентации главных осей эллипсоида вращения напряженного состояния и структурно-кинетических моментов в направлении G .

На рис. 1 представлена зависимость характеристики реакционной способности локально-неравновесной системы от характеристики напряженного состояния. С увеличением $(P_{11} - P_{22})/(2\tau_{12})$ значение β существенно уменьшается. Это обусловлено тем, что в растянутой полимерной цепи энтропия всегда меньше, чем в цепи, находящейся в ненапряженном состоянии, для которого имеет место максимум энтропии.

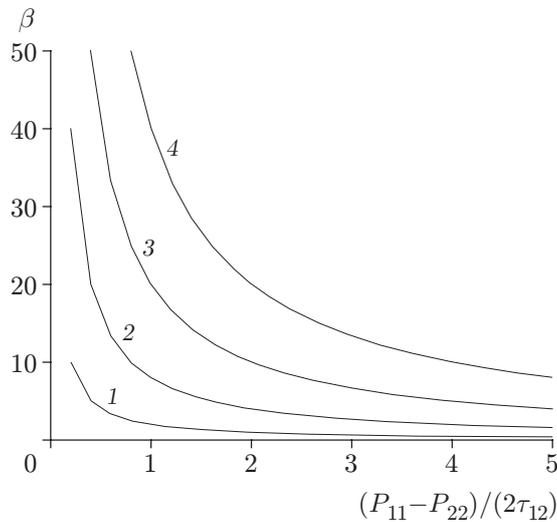


Рис. 1. Зависимость реакционной способности от напряженного состояния локально-неравновесной системы:

1 — $G\kappa_0 = 50$, 2 — $G\kappa_0 = 200$, 3 — $G\kappa_0 = 500$, 4 — $G\kappa_0 = 1000$

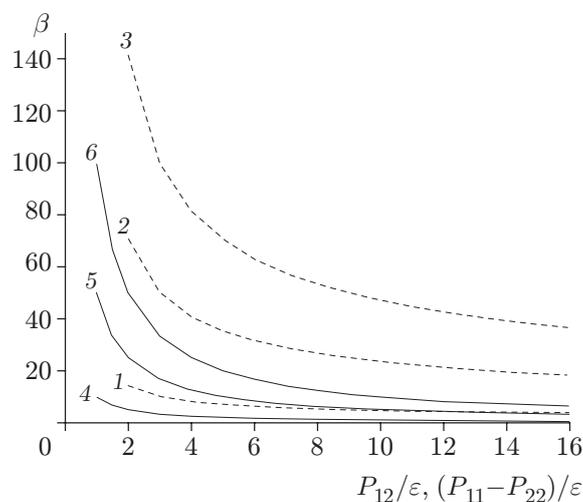


Рис. 2. Зависимости реакционной способности локально-неравновесной системы нормальных (1–3) и касательных (4–6) напряжений:
1, 4 — $G\chi_0 = 10$; 2, 5 — $G\chi_0 = 50$; 3, 6 — $G\chi_0 = 100$

На рис. 2 видно, что при одних и тех же значениях $G\chi_0$ реакционная способность полимерной системы в направлении действия разности нормальных компонент тензора напряжений больше, чем в направлении действия касательных напряжений. Это вызвано тем, что в полимерной системе нормальные напряжения релаксируют медленнее, чем касательные напряжения.

Известно, что основными параметрами простейших наноструктур являются их форма и размеры. Между напряженным состоянием и структурно-кинетическим формоизменением компонентов среды существует зависимость (см. (10)). В силу малости размеров наноструктур хотя бы в одном измерении физико-химические (в том числе реакционные) свойства существенно отличаются от свойств макросистемы [18]. В работе [19] показано, каким образом случайный процесс формирования наноструктур в поле сдвиговых, энтропийных и диффузионных сил может управляться термодинамическими параметрами состояния, в частности $E/(RT)$. Установлено, что пороговая энергия активации ансамбля частиц, которые вследствие действия этих сил представляют собой наноструктурные образования, существенно ниже энергетического барьера макросистемы. Малой величине E соответствует высокая реакционная активность, что может служить дополнительным объяснением известного эффекта “нанореактора” [18].

На рис. 3 показано влияние механических возмущений $G\chi_0$ и стерических характеристик $(\text{ctg } 2\psi)^{-1}$ на реакционную способность локально-неравновесной системы. Величина $\text{tg } 2\psi$ характеризует дезориентацию системы по отношению к направлению действия механических возмущений $G\chi_0$: с увеличением $\text{tg } 2\psi$ энтропия системы как мера степени неравновесности процесса возрастает.

Скорость сдвига может оказывать влияние на скорость реакции за счет изменения энергии активации E полимерной системы. При механическом воздействии имеет место возбуждение системы на всех энергетических уровнях, особенно на уровне диссипации механической энергии. При этом значительная часть механической энергии переходит в кинетическую энергию, увеличивается подвижность структурных элементов, в результате чего энергия активации уменьшается. На рис. 4,а в соответствии с формулой (10) для случая $\chi \gg \tau_0$ показано, что с увеличением значения комплекса $G\tau_0/\text{ctg } 2\psi$ значение E

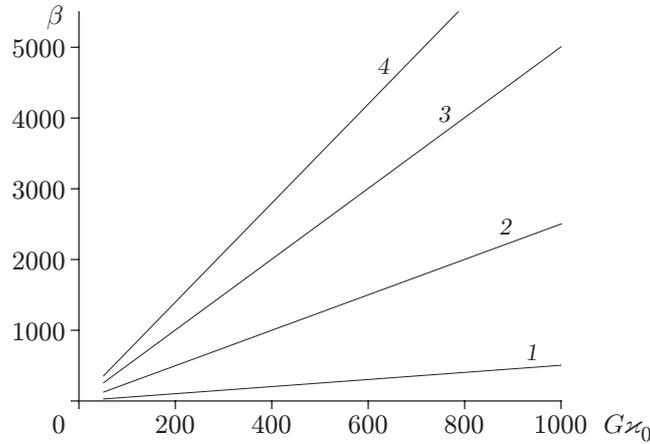


Рис. 3. Влияние механических $G\chi_0$ и стерических $(\text{ctg } 2\psi)^{-1}$ характеристик на реакциюную способность локально-неравновесных систем:
 1 — $(\text{ctg } 2\psi)^{-1} = 0,5$; 2 — $(\text{ctg } 2\psi)^{-1} = 2,5$; 3 — $(\text{ctg } 2\psi)^{-1} = 5$; 4 — $(\text{ctg } 2\psi)^{-1} = 7$

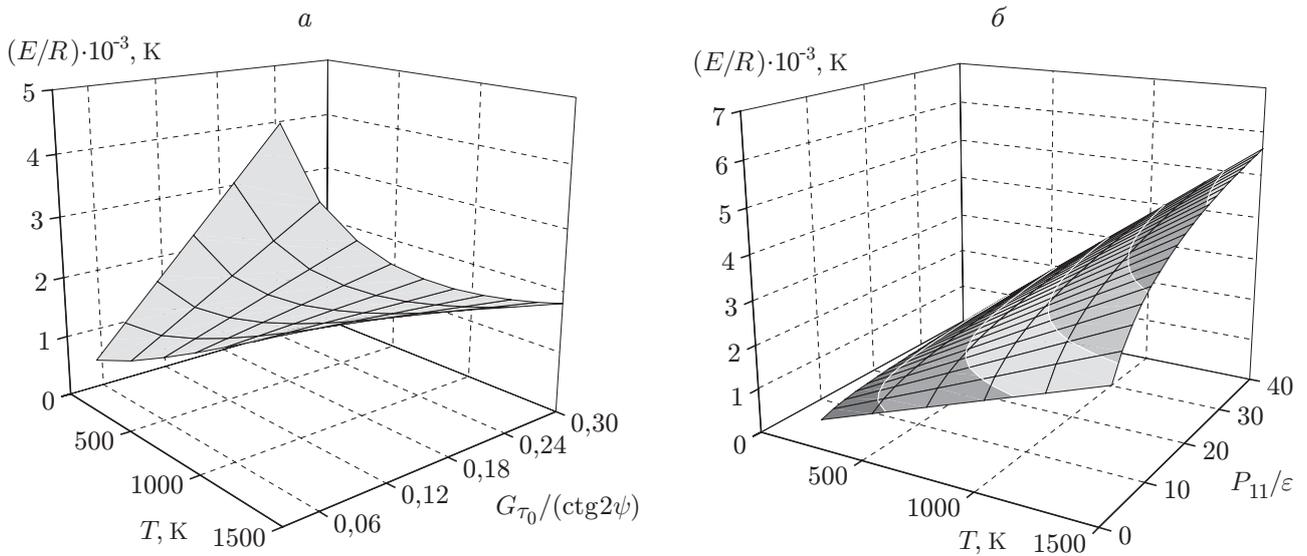


Рис. 4. Влияние сдвигового (а) и одноосного (б) режимов деформирования на энергетическую активность локально-неравновесных полимерных систем

может уменьшиться в 2,5 раза. При этом зависимость величины E/R от температуры имеет линейный характер.

В случае одноосного растяжения (например, при реакционном синтезе материалов в процессе их вытяжки) из уравнения (2), в случае если тензор скоростей деформации идентичен тензору градиентов скорости, следует $\dot{\nu}_{22} = \dot{\nu}_{33} = -0,5\dot{\nu}_{11}$. При этом все недиагональные компоненты (8) равны нулю. Для диагональных компонент имеем

$$\frac{dx_i^2}{dt} + \beta(\langle x_i^2 \rangle - 1) = 2\dot{\nu}_{ii}\langle x_i^2 \rangle. \tag{11}$$

Решая (11) аналогично тому, как это сделано выше (см. (7)), получаем

$$\langle x_i^2 \rangle = (1 - 2\dot{\nu}_{ii}\beta^{-1})^{-1} \{1 - 2\dot{\nu}_{ii}\beta^{-1} \exp[-\beta t(1 - 2\dot{\nu}_{ii}\beta^{-1})]\}. \tag{12}$$

В данном случае тензор напряжения имеет вид $P_{ii} = -P_0 + \varepsilon(\langle x_i^2 \rangle - 1)$, при этом в соответствии с (12)

$$P_{11} = \frac{2\varepsilon\dot{\nu}_{11}}{\beta(1 - 2\dot{\nu}_{11}/\beta)} \{1 - \exp[1 - \exp(-\beta t(1 - 2\dot{\nu}_{11}/\beta))]\}.$$

На рис. 4, б для случая вытяжки при постоянной скорости с интенсивностью $\dot{\nu}_{11}\tau_0 = 0,1$ и $\kappa \gg \tau_0$ представлена зависимость энергии активации от напряжения при одноосном растяжении и температуры. Анализ показал, что с ростом растягивающих напряжений увеличение энергии активации замедляется.

Таким образом, установлено, что характер изменения энергии активации зависит от режима деформирования.

Результаты исследования могут быть использованы для интенсификации процессов переработки, получения и модификации полимерных материалов с заданными физико-химическими свойствами.

3. Выводы. Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Характер зависимости и величина энергии активации локально-неравновесных полимерных систем зависят от режима деформирования. Для сдвигового и одноосного (элонгационного) режимов деформирования полимерных систем установлен диапазон значений механоактивационных параметров, определяющих реакционную способность и энергию активации этих систем. В отличие от сдвигового режима деформирования в одноосном режиме в области малых растягивающих напряжений значение E существенно увеличивается, следовательно, реакционная активность уменьшается.

Механоактивация полимерных систем проявляется в отклонении среды от состояния локального термодинамического равновесия. В полимерной микросистеме неравновесность обусловлена релаксацией напряженного состояния.

Механоактивация полимерной системы оказывает существенное влияние на скорость и характер кинетических процессов. Кинетические характеристики E , k_0 в соотношении Аррениуса для скорости химической реакции имеют соответственно энергетический и энтропийный характер. Реакционная способность полимерной системы зависит от вида напряженного состояния и величины напряжения. В сдвиговых потоках с уменьшением напряжений полимерной системы ее реакционная способность увеличивается. С увеличением первой разности нормальных компонент тензора напряжений реакционная способность полимерной системы увеличивается более существенно, чем с увеличением касательных напряжений. С уменьшением размеров реакционной зоны системы ее реакционная активность возрастает (эффект “нанореактора”). Реакционная активность локально-неравновесной системы зависит от энтропии активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bird R. B.** Dynamics of polymeric liquids. V. 1. Fluids mechanics / R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager. N. Y.: Wiley and Sons Inc., 1977.
2. **Чанг Дей Хан.** Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979.
3. **Де Грот С.** Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. М.: Мир, 1964.
4. **Дьярмати И.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
5. **Coleman B. D., Noll W.** The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity // Arch. Rational Mech. Anal. 1963. V. 13. P. 167–177.
6. **Green A. E., Laws N.** On a Global entropy production inequality // Quart. J. Mech. Math. 1972. V. 25, N 1. P. 1–11.

7. **Gurtin M. E., Williams W. O.** An axiomatic foundation for continuum thermodynamics // Arch. Rational Mech. Anal. 1967. V. 26, N 2. P. 83–117.
8. **Петров Н.** Современные проблемы термодинамики / Н. Петров, И. Бранков. М.: Мир, 1986.
9. **Соболев С. Л.** Локально-неравновесные модели процессов переноса // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, № 10. С. 1095–1106.
10. **Jou D.** Extended irreversible thermodynamics / D. Jou, J. Casas-Vazquez, G. Lebon. Berlin: Springer, 1966.
11. **Muller J.** Extended thermodynamics / J. Muller, T. Ruggeri. N. Y.: Springer, 1993.
12. **Пригожин И.** Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
13. **Попов В. И.** Реокинетика переноса импульса в средах с микроструктурой // ПМТФ. 2000. Т. 41, № 4. С. 148–155.
14. **Попов В. И.** Реокинетика переноса вещества и импульса в химически активных средах с микроструктурой // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8, № 2. С. 269–281.
15. **Попов В. И.** Роль эффектов нелокальности и запаздывания в процессах переноса в средах с микроструктурой // ПМТФ. 2002. Т. 43, № 6. С. 151–155.
16. **Барамбойм Н. К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
17. **Покровский В. Н.** Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978.
18. **Бучаченко Ф. Л.** Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
19. **Попов В. И.** Исследование эволюции химически активных полимерных структур в поле механических, энтропийных и диффузионных сил // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45, № 5. С. 519–528.

*Поступила в редакцию 4/X 2010 г.,
в окончательном варианте — 11/III 2012 г.*
