

УДК 69.001.5

КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич, профессор, D.Sc. Холонский технологический институт (Израиль), академик МАНЭБ и РАЕН, автор 150 научных работ, в том числе «Наноматериалы на основе растворимых силикатов» (в соавторстве с О. Фиговским), имеет более 30 изобретений; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Израиль, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, ОСЖ и RPCS, директор компании «Nanotech Industries, Inc.», Калифорния, США, директор Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия», президент Израильской Ассоциации Изобретателей, Laureat Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

КВАЗИГОМОГЕННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ.

ЧАСТЬ I. СТАТИСТИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МЕТОД

В этой статье мы рассматривали возможности применения квазигомогенного приближения 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, находя-

щихся 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.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54)

Введение

Неорганические неметаллические материалы, такие как стекло или керамику, люди получали тысяч лет, из твердых веществ, с применением высоких температур. В качестве сырья использовались природные минералы, и обработка этих материалов обычно включала измельчение твердых исходных веществ и спекание их смеси при температурах, превышающих 700°C. В частности, оксидная керамика и стекло привлекают к себе внимание в последние столетия в связи с их тепловой долговечностью и химической инертностью. Их обычно получают из оксидных минералов путем смешивания с различными добавками для получения заданных композиций. Высокие температуры, как правило, необходимы для этих твердофазных реакций, так как исходное сырье используется в виде порошков, и они вступают в реакцию в твердом состоянии или в расплавах с образованием конечного продукта. Образование продукта в твердом состоянии возможно, только если ионные компоненты диффундируют через зерна материала. Для этого им приходится преодолевать достаточно высокие силы связи в кристаллах, а для этого требуется повышение температуры [1, 2, 29].

В последнее десятилетие резко возрос интерес к исследованиям в области применения нанотехнологий в строительных материалах, поскольку результат таких исследований может стать основой внедрения

в практику принципиально новых материалов, обладающих уникальными физико-механическими и химическими характеристиками [30].

В условиях современного строительства все больше возрастают требования к качественным характеристикам бетона. Для зданий высокой этажности, ответственных конструкций и сооружений применение рядовых бетонов становится нецелесообразным, а постоянное удорожание составляющих бетонной смеси приводит к необходимости перехода на новые его виды. Высокопрочные мелкозернистые бетоны, хотя и обладают повышенным расходом цемента, позволяют за счет своих прочностных характеристик снизить сечение самих конструкций и тем самым сэкономить расход бетона. Недостатком таких видов бетона являются относительно низкая прочность на растяжение при изгибе, а также повышенные температурные и усадочные деформации. Применение дисперсно-армированных фибробетонов с улучшенными характеристиками прочности на растяжение при изгибе позволяет решить эту проблему [31].

Многие реальные системы отличаются крайне нерегулярной геометрической структурой, характеризующейся 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. [1,2].

1. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем

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) [3].

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 зернами, на масштабе высоты слоя – вследствие случайного характера упаковки зерен в слое [4].

При иерархическом построении квазигомогенного приближения производят операцию осреднения (сглаживания) флуктуации порядка, который соответствует 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 [5]. 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) значе-

ниями 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 [6].

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 [7].

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 флуктуаций, 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 [8,9].

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 метод. 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 всевозможные структуры. Классические методы, разработанные Флори для линейных макромолекул [10], не применимы в большинстве случаев, неорганические полимеры представляют собой разветвленные, сшитые структуры [11]. Кроме того, если системы разветвленных сшитых полимеров находятся в неравновесных условиях, их описание невозможно без сочетания специальных статистических методов [12,13] и нелинейной динамики хаоса [14]. Проблема моделирования разветвленных сшитых макромолекул и агрегатов была решена в последнее время с использованием статистического полимерного метода [12,13].

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 полимеры. Статистический N -мерный полимер определяется как усредненная структура, образованная из всевозможных структур N -меров и проявляющая всевозможные структуры, и содержащая 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., и 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 быть 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 определяются 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 (I.2), в свою очередь, может быть записана в виде комбинации реакций (I.1), их можно рассматривать как независимые реакции. Поскольку процесс полимеризации определяется вакансиями, то время разрушения – по крайней единице реакции (I.1) – можно записать в следующем виде:



где Ex – это крайняя единица. Если нет сшивки форм, значения $V(N)$, $U(N)$ задаются следующими рекуррентными уравнениями [13]:

$$V(N + 1) = V(N) + m - 1 = 2 + N \cdot (m - 1); \quad (I.4)$$

$$U(N + 1) = U(N) + 1 - \frac{mU(N)}{V(N)} = 1 + U(N) \left[1 - \frac{m}{V(N)} \right], \quad (I.5)$$

где m – максимальное число возможных ветвей (функциональность минус один). Кинетические уравнения для независимых реакции, таких, как (I.1), определяются следующим выражением:

$$\begin{cases} W_+(N) = K_+ [N(m - 1) + 2] C_N C_1 \\ W_-(N) = K_- U(N) \cdot C_N \end{cases}, \quad (I.6)$$

где W_+ , W_- и K_+ , K_- являются, соответственно, скоростью и константами скорости прямой и обратной реакции, и C_N является концентрацией (молярная доля) соответствующего N -мера. В условиях равновесия:

$$W_+(N) = W_-(N + 1) \Rightarrow \frac{C_{N+1}}{C_1 C_N} = \frac{K_+ [N(m - 1) + 2]}{K_- U(N + 1)} = K_r(N); \quad (I.7)$$

$$K_+ = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right); \quad (I.8)$$

$$K_- = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right); \quad (I.9)$$

$$K_r(N) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot \frac{V(N)}{U(N+1)}, \quad (I.10)$$

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 работе [27].

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 поперечных связей

$$C_r = \frac{1}{2}V(N)[N - 1 - B_0(N)], \quad (I.11)$$

где $B_0(N)$ - число мономерных единиц, которые не имеют вакансий. Значение $B_0(N)$ можно оценить из следующего выражения:

$$B_0(N+1) = B_0(N) + \frac{B_1(N)}{V(N)}, \quad (I.12)$$

принимая во внимание, что для мономерными единиц с s вакансиями:

$$B_s(N+1) = B_s(N) + (s+1) \frac{B_{(s+1)}(N)}{V(N)} - s \frac{B_s(N)}{V(N)}; \quad (I.13)$$

$$B_m \equiv U(N). \quad (I.14)$$

Скорость реакции образования сшивки является

$$W_{c+} = K_{c+} C_r. \quad (I.15)$$

Скорость реакции разрушения сшивки является

$$W_{c-} = K_{c-} G_r, \quad (I.16)$$

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

В условиях равновесия:

$$W_{c+} = W_{c-} \Rightarrow K_{c+} C_r = K_{c-} G_r; \quad (I.17)$$

$$K_{cr} = \frac{K_{c+}}{K_{c-}} = \frac{G_r}{C_r} = \frac{2G_r}{V(N)[N - B_0(N) - 1]}. \quad (I.18)$$

Образование сшивки уменьшает количество вакансий и крайних единиц:

$$V(N) = (m - 1)N + 2 - 2G_r; \quad (I.19)$$

$$U^{(c+1)}(N) = U^{(c)}(N) - \frac{mU^{(c)}(N)(G_r(N))}{V(N)} \quad (I.20)$$

или

$$U(l) = U^0 \prod_{k=1}^l \left[1 - \frac{2m}{V^0 - 2(k-1)} \right], \quad (I.21)$$

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 функцию распределения полимеров по массе. Циклические группы – это химические соединения или их части, в которых присутствует три или более связанных атомов, образующих кольцо [15]. Реакция, приводящая к формированию циклической структуры в одном или нескольких продуктах, называется циклизацией, а в случае процессов полимериза-

ции – полимерной циклизацией. Как показывают расчеты, вероятность процессов циклизации незначительна. Примером подобных полимеризационных процессов является метатезис олефинов – химическая реакция, в процессе которой происходит перераспределение заместителей при двойных связях, участвующих в реакции алкенов [16]. Другим характерным примером образования циклов являются реакции радикального присоединения с циклизацией. В подобных процессах атаку осуществляют свободные радикалы – частицы, содержащие один или несколько неспаренных электронов. При этом радикалы могут атаковать как другие радикалы, так и нейтральные частицы [17,18].

4. Термодинамические функции несшитых статистических полимеров. Неравновесное состояние

Из уравнения (I.10) получим

$$\frac{\Delta S^{\circ}}{RT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \ln K_0 - \frac{\Delta E_a}{RT} + \ln V_{\Sigma}(N) - \ln U_{\Sigma}(N + 1). \quad (\text{I.22})$$

Однако тепловой эффект реакции полимеризации

$$\Delta H^{\circ} = \Delta E_a = 2\varepsilon_0, \quad (\text{I.23})$$

где ε_0 – энергия вакансии при условии, если все вакансии считаются эквивалентными. Из уравнения (I.22) и (I.23) получим

$$\Delta S^{\circ}(N) = R[\ln K_0 + V_{\Sigma}(N) - \ln U_{\Sigma}(N + 1)], \quad (\text{I.24})$$

однако

$$\Delta S^{\circ}(1) = R[\ln K_0 + \ln V_{\Sigma}(1) - \ln U_{\Sigma}(2)]. \quad (\text{I.25})$$

Принимая во внимание, что $V_{\Sigma}(1) = (m + 1)$ и $U_{\Sigma}(2) = 2$ [11], получим

$$\ln K_0 = \frac{\Delta S^{\circ}(1)}{R} + \ln \frac{2}{m + 1}, \quad (\text{I.26})$$

$$\Delta S^{\circ}(N) = \Delta S^{\circ}(1) + R \ln \frac{2V_{\xi}(N)}{(m+1)U_{\xi}(N+1)}. \quad (\text{I.27})$$

Химический потенциал статистического N -мера задается следующим выражением:

$$\mu^{\circ}(N) = \varepsilon_0 V_{\xi}(N) - T \left[NS^{\circ}(1) + N\Delta S^{\circ}(1) + R \sum_{n=1}^N \ln \frac{2V_{\xi}(n-1)}{(m+1)U_{\xi}(n)} \right], \quad (\text{I.28})$$

где C_N – концентрация N -меров; $S^{\circ}(1)$ – энтропия мономера.

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

$$\{C_{1n}\} \rightarrow \{C_{2n}\}, \quad (\text{I.29})$$

где индексы «1» и «2» соответствуют начальным и конечным состояниям, соответственно. Энергия Гиббса в этих состояниях дается

$$\Delta G_1 = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{1n}^{\circ} + RT \ln C_{1n}) C_{1n}, \quad (\text{I.30})$$

$$\Delta G_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_{2n}^{\circ} + RT \ln C_{2n}) C_{2n}. \quad (\text{I.31})$$

Движущей силой процесса (29) является

$$\Delta G = \sum_{n=1}^{\infty} (\mu_n^{\circ} + RT \ln C_n) C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n C_n = \sum_{n=1}^{\infty} \Omega_n, \quad (\text{I.32})$$

где $\Omega_n = \mu_n C_n$.

Описание нелинейных ситуаций может быть осуществлено в том же стиле, с использованием метода динамического хаоса [14]. Теория динамического или детерминированного хаоса является одним из разделов нелинейной динамики. В литературе описаны методы классификации различных типов хаоса, найдены закономерности его развития, созданы методики, позволяющие отличить в результатах эксперимента хаос от белого шума, и т.п. [19]. При этом было обнаружено, что сложное пространственно-временное поведение распределенных сред с громадным числом степеней свободы может быть адекватно описано нелинейными системами небольшой размерности.

Как известно, математическим образом установившихся периодических колебаний является предельный цикл. Циклы могут быть устойчивыми и неустойчивыми. Устойчивые циклы являются примерами аттракторов, поскольку они «притягивают» все близкие траектории. Физически это означает, что при отклонении от таких колебаний система спустя некоторое время вновь возвращается к ним. Например, колебания маятника – устойчивый цикл. Броуновское движение дисперсных систем тоже по сути своей является устойчивым циклом.

Если же система проявляет хаотические свойства, это соответствует наличию в ее фазовом пространстве более сложного, чем цикл, образования: странного аттрактора, который иногда называют хаотическим. Странный аттрактор – это множество очень сложной геометрии, к которому притягиваются проходящие вблизи от него траектории. Данное понятие впервые было введено Д. Рюэлем и Ф. Такенсом в 1971 году.

Исследования нелинейных динамических процессов в математике, физике и химии показали, что хаотическое поведение в системах с небольшим числом степеней свободы весьма типично. Таким образом, проблема предсказуемости стала общей для многих направлений современной науки. В связи с этим в последнее время стало интенсивно развиваться новое направление в нелинейной динамике и синергетике, посвященное проблемам предсказуемости поведения хаотических систем, управления их динамикой и возможности подавления хаоса. На этом пути удастся найти подходы к классическим известным приложениям и к задачам структурирования наноматериалов.

Наиболее интересным приложением теории нелинейных систем с хаотическим поведением является прогнозирование динамики порождаемых ими временных рядов. Как известно, большинство систем природных, в силу их сложности, не могут быть смоделированы с достаточной точностью. Однако их можно описать на основе наблюдения за ними. Наблюдаемая реализация – это функция от времени, по которой судят о процессе в исследуемой системе. Иными словами, наблюдаемый результат – это временной ряд. Если такую наблюдаемую величину определенным образом обработать, при некоторых условиях возможно с большой точностью произвести оценку будущего значения временного ряда, зная только предыдущие значения. При этом оказывается, что методы теории вероятностей зачастую работают хуже, чем методы теории динамических систем [20].

В рамках современной теории размерности и теории динамических систем можно, в принципе, отличить шум - случайный процесс – от детерминированного поведения. Опираясь на некоторые дополнительные определения, для наблюдаемой величины можно определить так называемую размерность. Если окажется, что размерность – величина конечная, то наблюдаемая величина описывается конечномерной системой обыкновенных дифференциальных уравнений. Если далее удастся хотя бы частично восстановить явный вид этих уравнений, то прогнозирование становится возможным. Таким образом, по единственной наблюдаемой величине, в принципе, возможно восстановить многие свойства поведения динамической системы и получить представление о ее аттракторе.

5. Сочетание методов статистического полимера и фрактальных методов

Как показали многочисленные экспериментальные исследования, компонентам нанокompозитов (матрице, отдельным частицам наполнителя и их агрегатам) присущи фрактальные свойства, то есть они являются фрактальными объектами. Следовательно, одним из возможных подходов при изучении нанокompозитов может быть одновременное использование методов фрактальной физики и принципа мультифрактального формализма, получивших в последнее время широкое распространение [21,22].

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 всевозможные 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 системах слишком сложно, в то время как метод статистического полимера применяется во всех ситуациях, которые предлагают гораздо больше свободы исследователю;

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

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

Для описания молекулярных N-меров можно применить фрактальный подход. Математические исследования по теории размерности долгое время оставались вне интересов физики и химии. Интерес к фрактальным множествам в физике возник и возростал в значительной мере благодаря работам Мандельброта [23,24]. Основная его идея была связана с выделением объектов, обладающих самоподобием, т.е. таких, что часть множества в определенном смысле подобна всему множеству. Другими словами, такие множества являются масштабно инвариантными. Это означает, что выделяя часть множества и изменяя масштаб подходящим образом, мы получаем новое множество либо совпадающее точно с исходным полным множеством, либо совпадающее статистически по заданной вероятной мере. Такое самоподобие может возникать как в результате итерационной процедуры построения, так и по более глубоким физическим причинам, как следствие структурных особенностей материала [25].

Действительно, анализируя эту ситуацию, можно понять, что если часть подобна целому, то она выполняется не только в пределе, но и на конечных, достаточно малых, масштабах покрытия [26]. Тогда выражение самоподобия можно записать в следующем виде:

$$N(r) \approx \left(\frac{r}{R}\right)^{-D_f}, \quad (I.33)$$

где $N(r)$ – число окрестностей с характерным размером r , содержащее точки рассматриваемого множества, а D_f – по определению фрак-

тальная размерность множества или клеточная размерность. При этом абсолютная величина окрестности не важна. Только по этому значению нельзя даже сказать, мала или велика эта окрестность. Об этом можно судить, сравнивая ее с величиной объекта. Поэтому в качестве масштаба разрешения е нужно использовать относительный масштаб, где r – размер окрестности, а R – размер объекта. Из определения ясно, что D_f является количественной характеристикой самоподобия, т.е. указывает, каким образом нужно изменить масштаб, чтобы выбранная часть совпала со всем множеством.

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

$$Z(N) = d_0 \sum_{k=1}^N W_k(N)$$

$$W_k(N) = \begin{cases} 1 & \text{if } R_k(N) \geq 1 \\ R_k(N) & \text{for } R_k(N) < 1, \end{cases} \quad (\text{I.34})$$

где d_0 – характеристический размер мономерной единицы ($d_0 = \sqrt[3]{v_0}$, v_0 – объем мономерной единицы), и параметр $R_k(N)$ характеризует распределение мономерных единиц внутри статистического полимера [13]. Поскольку справедливость фрактального подхода предполагается, объем и площадь поверхности такого N -мера даются

$$V_f = V(N) \sim [Z(N)]^{D_f}, \quad (\text{I.35})$$

$$A_f = A(N) \sim [Z(N)]^{D_f-1}, \quad (\text{I.36})$$

где D_f – фрактальная размерность.

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

$$V_p = V(N) = Nv_0, \quad (\text{I.37})$$

$$A_p = A(N) = Na_0 = \alpha_s N(v_0)^{2/3}, \quad (\text{I.38})$$

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

В соответствии с предположениями, сделанными выше, уравнения (I.34)–(I.36) должны быть корректными для очень больших N , а для низких и умеренных значений N они могут быть не справедливыми. Это означает, что общее расхождение между значениями, полученными из уравнений (I.35)–(I.38), велико при малых N . Однако оно уменьшается при стремлении $N \rightarrow \infty$. Для больших значений N характерны следующие функциональные зависимости [28]:

$$\Phi_V = \Phi_V(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[\frac{V_f(N)}{V_p(N)} - \frac{V_p(N)}{V_f(N)} \right]^2, \quad (\text{I.39})$$

$$\Phi_A = \Phi_A(N_1, N_2) = \frac{1}{4(N_2 - N_1 + 1)} \times \sum_{N=N_1}^{N_2} \left[\frac{A_f(N)}{A_p(N)} - \frac{A_p(N)}{A_f(N)} \right]^2. \quad (\text{I.40})$$

Функционал (I.39) использовали для компьютерной обработки уравнений (I.34), (I.35), (I.37) при различных m , с минимизацией функционала (I.39); изменяемый параметр оптимизации был D_f . Общая корреляция между значениями $V(N)$, полученными из уравнений (I.34), (I.40) при $m=3$, $N_1 = 500$, $N_2 = 2000$, представлена на рис. I.1.

Мы видим, что относительное расхождение между кривыми $V_f(N)$ и $V_p(N)$ очень велико при малых N . Однако, совпадая в определенной области, различие снова увеличивается при больших значениях N . Относительный квадрат отклонения $(\Phi_V)_{min} = 0,052$ ($\Phi_V)_{min} = 0.052$ (относительная ошибка около 0.24) обусловлен, в основном, начальными участками обеих кривых, что является достаточно хорошо для корреляции с одним параметром оптимизации. В этом случае, фрактальная размерность составляет величину $D_f = 2.32$.

В общем случае, конечно, фрактальная размерность зависит от m (максимального числа возможных ветвей):

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

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

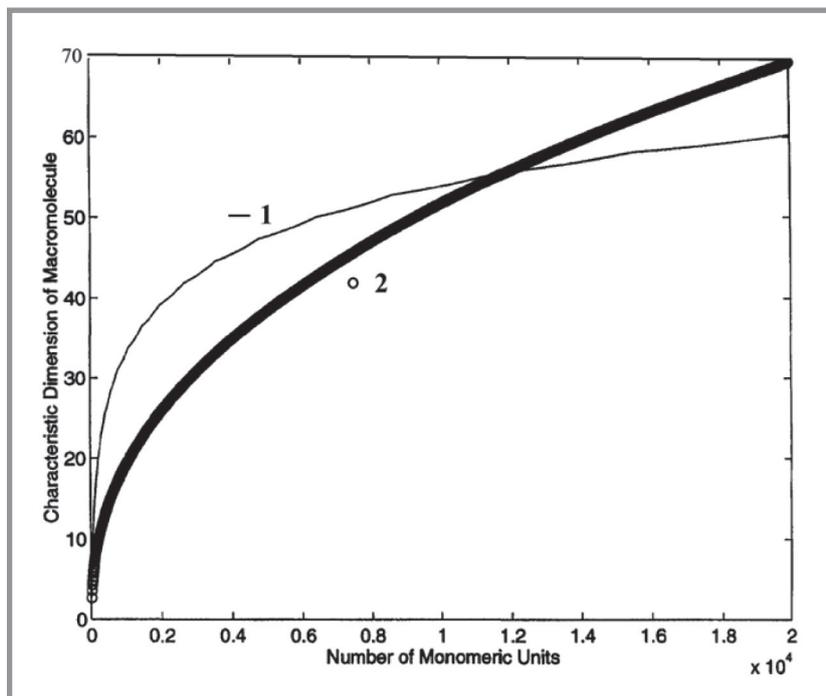


Рис. 1.1. Размер макромолекул: статистический полимерный метод (1) и фрактальный подход (2) [11]

Поскольку мы рассматриваем только 3-х мерные пространства, то в данном случае интерпретация величины и пределов фрактальной размерности сводится к следующему пониманию. Величина $D_f = 1$ соответствует прямой линии, что с точки зрения полимерного представления является вытянутой полимерной цепью без каких-либо искажений. Величина $D_f = 2$ описывает образование в виде плоскости, также не имеющее никаких искажений. Другое крайнее значение $D_f = 3$ – плотный правильный 3-х мерный объект. Таким образом, промежуточные дробные значения фрактальной размерности можно интерпретировать следующим образом. Для $1 < D_f < 2$ характерно образование цепочечных искаженных или разветвленных структур. Для $2 < D_f < 3$ происходит формирование трехмерных ажурных структур или полимерных образований с 3-х мерной сшивкой.

Практическая реализация идеи фрактальной геометрии позволяет создавать новые материалы, содержащие в своей структуре различные наноразмерные фазы, образующие кластеры, взаимосвязанные с фрактальной структурой основной фазы. Информационная универсальность параметров фрактальных структур позволяет разрабатывать новые

подходы к анализу структурных изменений и процессов, протекающих в композиционных материалах при их получении, обработки и эксплуатации, вне зависимости от природы фаз матрицы и наполнителя, что позволяет целенаправленно решать задачи синтеза материалов с заданными свойствами [21].

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: 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 полимера основан на рассмотрении усредненных структур всевозможных макромолекул того же веса. Выведены уравнения, позволяющие оценить все аддитивные параметры 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 к композитам, гелям, ассоциатам в полярных жидкостях и другим агрегатам.

Продолжение статьи «Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в дисперсных силикатных системах» Кудрявцева П.Г и Фиговского О.Л. читайте в следующих номерах Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве».

Библиографический список

1. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
2. *Кудрявцев П., Фиговский О.* Наноматериалы на основе растворимых силикатов. – ISBN 978-3-659-58361-2. LAP Lambert Academic Publishing. – 2014. – С. 155.
3. *Слеттери Дж.* Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах. – М., 1978.
4. *Хейфец Л. И., Неймарк А. В.* Многофазные процессы в пористых средах. – М., 1982.
5. *Greiser, T., Jarchow, O., Klaska, K.-H. and Weiss, E.* Dioxotetradecakis (trimethylsiloхо) 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.
6. *Левеншпиль О.* Инженерное оформление химических процессов. – М., Химия, 1969.
7. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – 3 изд. – М., 1987.
8. *Хейфец Л.И., Брун Е.Б.* Теоретические основы химической технологии. – 1987. – Т. 21, № 2. – С. 191–214.
9. *Дорохов И.Н., Кафаров В.В.* Системный анализ процессов химической технологии. – М.: Наука, 1989. – 376 с.
10. *Flory, P.J.* Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York, (1969).
11. *Moshinsky, L. and Figovsky, O.* Proc. Intern. Conf. «Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions», (1995), 699 p.
12. *Romm F., Figovsky O.* Statistical polymer method: Modeling of macromolecules and aggregates with branching and crosslinking, formed in random processes, Discrete Dynamics in Nature and Society Vol. 2 (1998), 3, P. 203–208 <http://dx.doi.org/10.1155/S1026022698000181>.
13. *Romm F., Figovsky O.* Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Systems with Branching/Crosslinking, Particularly Their Mechanical Resistance and Stability. Macromolecular Theory and Simulations Volume 11, Issue 1, pages 93–101, January 2002.
14. *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.

15. *March, J.* (1985), «Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure» (3rd ed.), New York: Wiley, ISBN 0–471–85472–7.
16. *Astruc D.* The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. *New J. Chem.* (2005). 29 (1): pp. 42–56. DOI:10.1039/b412198h.
17. *March G.* Organicheskaja himija [Organic chemistry], transl. from Eng, v. 3, Moscow, Mir, 1988 (In Russian).
18. *Dreessen T., Jargstorff C., Lietzau L., Plath C., Stademann A., Wille U.* Self-Terminating, Oxidative Radical Cyclizations *Molecules* 2004, 9, 480–497.
19. *Лоскутов А.* Нелинейная динамика, теория динамического хаоса и синергетика (перспективы и приложения) // Компьютеры. – 1998. – № 47. – URL: <http://www.cplire.ru/koi/InformChaosLab/chaoscomputerra/Loskutov.html>.
20. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. Springer, Berlin, 1996.
21. *Ананьева Е.С., Новиковский Е.А., Ананьев М.И., Маркин В.Б., Ишков А.В.* Применение фрактально-кластерного подхода для анализа структуры и прогнозирования свойств полимерных нанокомпозигов // Ползуновский Вестник. – 2012. – Т. 1, № 1. – С. 10–14.
22. *Новиков В.У., Козлов Г.В.* Полифрактальность структуры наполненных полимеров // Пластические массы. – 2004. – № 4. – С. 27–38.
23. *Mandelbrot B.B.* Fractals: Form, Chance and Dimension, W.H. Freeman, New San Francisco, 1977.
24. *Mandelbrot B.B.* The fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, 1982.
25. *Жюльне Р.* Фрактальные агрегаты // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, № 2. – С. 339–357.
26. *Смирнов Б.М.* Свойства фрактального агрегата // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, № 2. – С. 357–360.
27. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined monte carlo/thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents*(IF 1.515), 2000, Vol. 3 (4), pp.475–481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.
28. *Ponomarenko A.T., Figovsky O., Shevchenko V.G.* Multifunctional Polymer Composites for «Intellectual» Structures: Present State, Problems, Future. *Journal Advanced Materials Research*, 2008, Vol. 740 (47), pp. 81–84, Trans Tech.

29. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – с. 27–45. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
30. *Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н.* Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – Том 4, № 3. – С. 6–21. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: 20.12.2014).
31. *Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Розина В.Е., Буянтуев С.Л., Бардаханов С.П.* Повышение коррозионной стойкости базальто-фиброцементных композиций с нанокремнеземом // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 4. – С. 15–29. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: 20.12.2014).

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Квазигомогенное приближение для описания свойств дисперсных систем. Основные подходы к моделированию процессов отверждения в нанодисперсных силикатных системах. Часть I. Статистический полимерный метод // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 29–54. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part I. Statical polymer method. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 29–54. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54.

Контакты

Фиговский Олег Львович
figovsky@gmail.com

UDC 69.001.5

KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, D.Sc., Professor of HIT (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, author of more than 150 publications including «Nanomaterials based on soluble silicates» (in cooperation with O.Figovsky) and 30 inventions; 52 Golomb Street, POB 305 Holon 5810201, Израиль, 23100, e-mail: pgkudr89@gmail.com;

FIGOVSKY Oleg Lvovich, Full Member of European Academy of Sciences, Foreign Member of REA and RAASN, Editor-in-Chief of Journals SITA (Israel), OJ and ICMS (USA), Director R&D of INRC Polymate (Israel) and Nanotech Industries, Inc. (USA); Chairman of the UNESCO chair «Green Chemistry»; President of Israel Association of Inventors; Laureate of the Golden Angel Prize, Polymate INRC; P.O.Box 73, Migdal Ha'Emeq, Израиль, 10550, e-mail: figovsky@gmail.com

QUASI-HOMOGENOUS APPROXIMATION FOR DESCRIPTION OF THE PROPERTIES OF DISPERSED SYSTEMS. THE BASIC APPROACHES TO MODEL HARDENING PROCESSES IN NANODISPERSED SILICA SYSTEMS.

PART 1. STATICAL POLYMER METHOD

The paper deals with possibilities to use quasi-homogenous approximation for discription of properties of dispersed systems. The authors applied statistical polymer method based on consideration of average structures of all possible macromolecules of the same weight. The equiations which allow evaluating many additive parameters of macromolecules and the systems with them were deduced. Statistical polymer method makes it possible to model branched, cross-linked macromolecules and the systems with them which are in equilibrium or non-equilibrium state. Fractal analysis of statistical polymer allows modeling different types of random fractal and other objects examined with the mehods of fractal theory. The method of fractal polymer can be also applied not only to polymers but also to composites, gels, associates in polar liquids and other packaged systems. There is also a description of the states of colloid solutions of silica oxide from the point of view of statistical physics. This approach is based on the idea that colloid solution of silica dioxide – sol of silica dioxide – consists of enormous number of interacting particles which are always in move. The paper is devoted to the research of ideal system of colliding but not interacting particles of sol. The analysis of behavior of silica sol was performed according to distribution Maxwell-Boltzmann and free path length was calculated. Using this data the number of the particles which can overcome the potential barrier in collision was calculated. To model kinetics of sol-gel transition different approaches were studied.

Key words: quasi-homogenous approximation, dispersed systems, statistic polymer method, formation of crosslinkings, fractal method, colloid solution, silica, sol-gel transition, free path length.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54)

References:

1. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterials based on soluble silicates, ISBN 978-3-659-63556-4, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p.
2. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Nanomaterialy na osnove rastvorimyh silicátov [Nanomaterials based on soluble silicates]. ISBN 978-3-659-58361-2. LAP Lambert Academic Publishing. 2014. 155 p. (In Russian).
3. *Slettery J.* Teoriya perenosa impul'sa, jenergii i massy v sploshnyh sredah [The theory of transfer of impulse, energy and mass inrastvorimyh d environments]. Moscow, 1978. (In Russian).
4. *Heifez L.I., Neimark A.V.* Mnogofaznye processy v poristyh sredah [Multiphase processes in porous environments]. Moscow, 1982. (In Russian).
5. 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.
6. *Levenshpil O.* Inzhenernoe oformlenie himicheskikh processov [Engineering design of chemical processes]. Moscow, Khimia, 1969. (In Russian).
7. *Frank-Kamenezky D.A.* Diffuzija i teploperedacha v himicheskoy kinetike [Diffusion and thermal transfer in chemical kinetics]. 3rd Edition. Moscow, 1987. (In Russian).
8. *Heifez L.I., Brun E.B.* Teoreticheskie osnovy himicheskoy tehnologii [Theoretical principles of chemical technology]. 1987. V. 21, № 2, p. 191–214. (In Russian).
9. *Dorohov I.N., Kafarov V.V.* Sistemnyj analiz processov himicheskoy tehnologii [System analysis of processes of chemical technology]. Moscow, Nauka [Science], 1989. 376 p. (In Russian).
10. *Flory, P.J.* Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience, New York, (1969).
11. *Moshinsky, L. and Figovsky, O.* Proc. Intern. Conf. «Corrosion in Natural and Industrial Environments: Problems and Solutions», (1995), 699 p.
12. *Romm F., Figovsky O.* Statistical polymer method: Modeling of macromolecules and aggregates with branching and crosslinking, formed in random processes, Discrete Dynamics in Nature and Society Vol. 2 (1998), 3, P. 203–208 <http://dx.doi.org/10.1155/S1026022698000181>.
13. *Romm F., Figovsky O.* Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Systems with Branching/Crosslinking, Particularly Their Mechanical Resistance and Stability. Macromolecular Theory and Simulations Volume 11, Issue 1, pages 93–101, January 2002.

14. *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.
15. *March, J.* (1985), «Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure» (3rd ed.), New York: Wiley, ISBN 0-471-85472-7.
16. *Astruc D.* The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments. *New J. Chem.* (2005). 29 (1): pp. 42–56. DOI:10.1039/b412198h.
17. *March G.* Organicheskaja himija [Organic chemistry], transl. from Eng, v. 3, Moscow, Mir, 1988 (In Russian).
18. *Dreessen T., Jargstorff C., Lietzau L., Plath C., Stademann A., Wille U.* Self-Terminating, Oxidative Radical Cyclizations *Molecules* 2004, 9, 480–497.
19. *Loskutov A.* Nelinejnaja dinamika, teorija dinamičeskogo haosa i sinergetika (perspektivy i prilozhenija) [Non-linear dynamics, the theory of dynamic chaos and synergetics (prospects and applications)]. *Computers.* 1998. № 47. <http://www.cplire.ru/koi/InformChaosLab/chaoscomputerra/Loskutov.html>.
20. *Mikhailov A.S., Loskutov A.Yu.* Chaos and Noise. Springer, Berlin, 1996.
21. *Ananieva E.S., Novikovskij E.A., Ananiev M.I., Markin V.B., Ishkov A.V.* Primenenie fraktal'no-klasternogo podhoda dlja analiza struktury i prognozirovanija svojstv polimernyh nanokompozitov [Application of fractal-cluster approach for analysis of the structure and forecast of the properties of polymer nanocomposites]. *Polzunovsky Vestnik*, 2012. V.1, №1. p.10–14. (In Russian).
22. *Novikov V.U., Kozlov G.V.* Polifraktal'nost' struktury napolnennyh polimerov. [Polyfractality of the structure of filled polymers. Application of fractal-cluster approach]. *Plastical masses.* 2004. № 4. p. 27–38. (In Russian).
23. *Mandelbrot B.B.* Fractals: Form, Chance and Dimension, W.H. Freeman, New San Francisco, 1977.
24. *Mandelbrot B.B.* The fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, 1982.
25. *Zhjulne R.* Fraktal'nye agregaty [Fractal aggregates], *Uspehi fizicheskikh nauk* [The success of physics]. 1989. V. 157, № 2. p. 339–357. (In Russian).
26. *Smirnov B.M.* Svojstva fraktal'nogo agregata [Properties of fractal aggregate], *Uspehi fizicheskikh nauk* [The success of physics]. 1989. V. 157, № 2. p. 357–360. (In Russian).
27. *Romm F., Karchevsky V., Figovsky O.* Combined monte carlo/thermodynamic model of formation of microporous aggregate structure like silica from quaternary ammonium silicate solutions. *Journal of Surfactants and Detergents* (IF

- 1.515), 2000, Vol. 3 (4), pp.475-481. Springer. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3919%2820020101%2911:1%3C93::AID-MATS93%3E3.0.CO;2-F/abstract>.
28. *Ponomarenko A.T., Figovsky O., Shevchenko V.G.* Multifunctional Polymer Composites for «Intellectual» Structures: Present State, Problems, Future. *Journal Advanced Materials Research*, 2008, Vol.740 (47), pp. 81–84, Trans Tech.
29. *Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.* Nanostructured materials, production and application in construction. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45 (In Russian).
30. *Figovsky O.L., Beilin D.A, Ponomarev A.N.* Successful implementation of nanotechnologies in building materials. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, no. 3, pp. 6–21. http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_3_2012.pdf (date of access: 20.12.14). (In Russian).
31. *Urkhanova L.A., Lkhasaranov S.A., Rozina V.Ye., Buyantuev S.L., Bardakhanov S.P.* Increased corrosion resistance of basalt reinforced cement compositions with nanosilica. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 4, pp. 15–29. http://nanobuild.ru/en_EN/ (date of access: 20.12.14). (In Russian).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Quasi-homogenous approximation for description of the properties of dispersed systems. The basic approaches to model hardening processes in nanodispersed silica systems. Part I. Statical polymer method. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 29–54. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-29-54.

Contact information

Figovsky O.
figovsky@gmail.com