

# ФОРМАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ С РАЗВЕТВЛЁННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ АКТИВНОМ СОУДАРЕНИИ

Р.Н. Голых<sup>1</sup>, В.Н. Хмелёв<sup>1</sup>, Г.В. Пышнограй<sup>2</sup>, М.А. Ленский<sup>1</sup>, А.В. Шалунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Бийск

<sup>2</sup> Алтайский государственный университет, г. Барнаул

Аннотация – Для исследования физических механизмов влияния механических колебательных возмущений на структуру макромолекул неотверждённого полимера, на взаимодействие неотверждённого полимера с химическими добавками; исследование свойств получаемых жидких и твёрдых (полимер после отверждения с наполнителем) материалов в зависимости от параметров воздействия; оптимизация параметров и условий введения ультразвуковых колебаний и, в конечном итоге, создание эффективной методики управления свойствами материала путём подбора параметров и продолжительности кавитационно-акустического воздействия на неотверждённый полимер в зависимости от целевых свойств получаемого материала и свойств исходного сырья. Всё это планируется достичь за счёт создания численной модели реструктуризации (разрыва связей между мономерными звеньями, образования новых связей между мономерными звеньями) макромолекул полимеров на уровне отдельных мономерных звеньев под действием механических колебательных возмущений. Создаваемая численная модель должна учитывать основные физико-химические факторы, влияющие на свойства макромолекул полимеров, и физико-химические эффекты, вызываемые механическими колебательными возмущениями. Для создания численной модели предложен способ формального описания структуры макромолекулы, который описан в основной части статьи. Предложенная формальная модель структуры макромолекулы учитывает разветвлённость её структуры и позволяет построить систему дифференциальных уравнений, описывающих движение макромолекул.

*Ключевые слова:* макромолекула, формальное описание, разветвлённость.

## ВВЕДЕНИЕ

Для исследования физических механизмов влияния механических колебательных возмущений на структуру макромолекул неотверждённого полимера, на взаимодействие неотверждённого полимера с химическими добавками; исследование свойств получаемых жидких и твёрдых (полимер после отверждения с наполнителем) материалов в зависимости от параметров воздействия; оптимизация параметров и условий введения ультразвуковых колебаний и, в конечном итоге, создание эффективной методики управления свойствами материала путём подбора параметров и продолжительности кавитационно-акустического воздействия на неотверждённого полимера в зависимости от целевых свойств получаемого материала и свойств исходного сырья.

Всё это планируется достичь за счёт создания численной модели реструктуризации (разрыва связей между мономерными звеньями, образования новых связей между мономерными звеньями) макромолекул полимеров на уровне отдельных мономерных звеньев под действием механических колебательных возмущений. Создаваемая численная модель должна учитывать основные физико-химические факторы, влияющие на свойства макромолекул полимеров, и

физико-химические эффекты, вызываемые механическими колебательными возмущениями.

Для создания численной модели необходимо предложить, в первую очередь, способ формального описания структуры макромолекулы, который описан в основной части статьи.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для выработки способа формального математического описания структуры макромолекул взяты за основу результаты исследований, описанные в научных публикациях [1–7] и известных базах первичных научных данных (в виде изображений макромолекул). Анализ результатов исследований в данных статьях позволил выделить следующие структурные особенности макромолекул неотверждённых полимеров:

1. Все мономерные звенья макромолекул имеют одинаковую массу  $m_0$ .

2. Наиболее вероятное количество мономерных звеньев в цепи для олигомера, находящегося в жидком агрегатном состоянии, не превышает 50...100.

3. Потенциал взаимодействия между мономерными звеньями может быть приближённо описан функцией Морзе.

4. Цепь мономерных звеньев может быть нелинейной и иметь ответвления. При этом

допускается кусочная аппроксимация цепи последовательностью соединённых линейных участков.

Предложенный на основе известных научных данных и выделенных структурных особенностей способ формального математического описания основан на представлении структуры отдельной макромолекулы в виде отображения  $f$  из  $P$  – конечного подмножества множества  $(N \cup \{0\})^2$  (где  $N$  – множество натуральных чисел  $\{1, 2, 3, \dots\}$ ; union – бинарная операция, означающая объединение множеств) в декартово произведение множеств  $V = N \times R^3$  ( $N$  – множество натуральных чисел,  $R$  – множество действительных чисел).

Далее вводятся обозначения:

1)  $M = \max \{y \mid (y,0) \text{ принадлежит } P\}$  – максимальный элемент множества  $\{y \mid (y,0) \text{ принадлежит } P\}$ ;

2)  $m = \min \{y \mid (y,0) \text{ принадлежит } P\}$  – минимальный элемент множества  $\{y \mid (y,0) \text{ принадлежит } P\}$ ;

3)  $M_k = \max \{y \mid (k,y) \text{ принадлежит } P\}$

4)  $f_{\text{count}}(i, j)$  ( $f_{\text{count}}$  принадлежит  $N$ ,  $(i,j)$  принадлежат  $P$ ) – число  $l$ , такое, что существуют числа  $x_1, x_2, x_3$ , каждое из которых принадлежит  $R$ , такие, что  $(l, x_1, x_2, x_3)^T = f(i,j)$ . Из определения отображения следует, что такое число  $l$  единственно.

11)  $f_1(i,j), f_2(i,j), f_3(i,j)$  ( $f_1, f_2, f_3$  принадлежат  $R$ ,  $m \leq i \leq M, 0 \leq j \leq M_i$ ;) – числа, принадлежащие  $R$ , такие, что существует число  $l$ , принадлежащее  $N$  такое, что  $(l, f_1(i,j), f_2(i,j), f_3(i,j))^T = f(i,j)$ . Из определения отображения следует, что такое число  $l$  единственно.

Множества  $P, V$  и отображение  $f$  обладают следующими свойствами.

1) множества  $P, V$  непустые;

2)  $m = 0; M \geq 0$ ;

3) Для любого  $y$  из множества  $[m; M] \cap (N \cup \{0\})$   $(y,0)$  принадлежит  $P$ ;

4) Для любого  $x$  из множества  $N$   $(0, x)$  не принадлежит  $P$ ;

5) Множество  $([M + 1; \infty) \times (N \cup \{0\}) \cap P = \emptyset$  пустое;

6) Для любого натурального  $k$ , меньшего либо равного  $M$ , для любого  $y$  из множества  $([M + 1; \infty) \times (N \cup \{0\}) \cap P = \emptyset$   $(k,y)$  принадлежит  $P$ ;

7)  $f_1(0,0)=0; f_2(0,0)=0; f_3(0,0)=1$ ;

8)  $f_1(1,0)=0; f_2(1,0) \geq 0; f_3(1,0) \geq 0$ ;

9) Для любой пары  $(i,j)$  из множества  $P$   $(f_1(i,j))^2 + (f_2(i,j))^2 + (f_3(i,j))^2 = 1$ .

10) Для любого натурального  $i$ , меньшего или равного  $M$ , косинус угла между векторами  $(f_1(i-1,0),$

$f_2(i-1,0), f_3(i-1,0))$  и  $(f_1(i,0), f_2(i,0), f_3(i,0))$  (речь идёт о наименьшем угле) строго больше 0 и строго меньше 1.

11) Для любого натурального  $i$ , меньшего или равного  $M$ , для любого натурального  $j$ , меньшего или равного  $M_i$ , модуль косинуса угла между векторами  $(f_1(i-1,0), f_2(i-1,0), f_3(i-1,0))$  и  $(f_1(i,j), f_2(i,j), f_3(i,j))$ ;  $(f_1(i,0), f_2(i,0), f_3(i,0))$  и  $(f_1(i,j), f_2(i,j), f_3(i,j))$  строго меньше 1.

12) Для любого натурального  $i$ , меньшего или равного  $M$ , для любых натуральных  $j \neq k$ , меньших или равных  $M_i$ , модуль косинуса угла между векторами  $(f_1(i,j), f_2(i,j), f_3(i,j))$  и  $(f_1(i,k), f_2(i,k), f_3(i,k))$  строго меньше 1.

Предложенное описание однозначно определяет структуру макромолекулы как недеформированного тела с точностью до перемещения центра масс молекулы и поворота молекулы (как твёрдого тела с точки зрения механики вращательного движения) в трёх степенях свободы.

Таким образом, класс макромолекул однозначно определяется отображением  $f: P \rightarrow V$  (множества  $P$  или образы множеств  $f(P)$  являются различными для различных классов). Соответственно, для класса макромолекул имеет место быть буквенное обозначение  $f$  (такое же обозначение, как и для отображения, характеризующего класс). В свою очередь, каждая отдельная макромолекула из класса  $f$  дополнительно характеризуется следующими параметрами, которые определяют положение и ориентацию молекулы в фиксированный момент времени:

1) координаты центра масс  $x_c, y_c, z_c$ ;

2) единичный вектор ориентации  $n = (n_1, n_2, n_3)$ , принадлежащий  $R^3$ , где  $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$ ;

3) угол поворота  $\varphi$  в рамках третьей степени свободы.

Предложенное формальное математическое описание макромолекул учитывает нелинейность и разветвлённость структуры макромолекул, состоящих из последовательностей линейных цепочек, соединённых во множестве конфигураций. Согласно предложенному формальному описанию каждая макромолекула состоит из линейных участков мономерных звеньев и узлов. В рамках данного описания каждую линейному участку соответствует парный индекс  $(i, j)$  из множества  $P$ . Физически отдельный участок представляет собой линейную последовательность из  $f_{\text{count}}(i,j)$  мономерных звеньев. Принимаются допущения о том, что каждое мономерное звено имеет массу  $m_0$ , одинаковый химический состав (хотя не исключается, что химический состав в пределах отдельного мономерного звена может быть сложным),

потенциальная энергия взаимодействия между парой отдельных мономерных звеньев имеет минимум, когда они находятся на расстоянии  $r_c$  друг от друга. В узлах соединения линейных участков или ветвления находится мономерное звено, которое является общим для всех соединяемых участков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ формального описания структуры макромолекулы, который описан в основной части статьи. Предложенная формальная модель структуры макромолекулы учитывает разветвлённость её структуры и позволяет построить систему дифференциальных уравнений, описывающих движение макромолекул.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-5387.2021.1.1.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алтухов, Ю.А. Введение в мезоскопическую теорию текучих полимерных систем [Текст] : монография / Ю. А. Алтухов, А. С. Гусев, Г. В. Пышнограй ; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное гос. бюджетное образовательное учреждение высш. проф. образования «Алтайская гос. пед. акад.» – Барнаул: АлтГПА, 2012. – 121 с.
2. Gonza'lez, M.G. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake [Текст] / M.G. Gonza'lez, J.C. Cabanelas, J. Baselga // Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology. – 2012.
3. Naeimirad, M. Fabrication and characterization of silicon carbide/epoxy nanocomposite using silicon carbide nanowhisker and nanoparticle reinforcements [Текст] / M. Naeimirad, A. Zadhoush, R.E. Neisiany // Journal of Composite Materials. – 2015. – P. 1–12.
4. Kasaai, M.R. Fragmentation of chitosan by ultrasonic irradiation [Текст] / M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet // Ultrasonic Sonochemistry. – Ultrasonics Sonochemistry. – 2008. – 15. – P. 1001–1008.
5. Маслош, В.З. Методики определения степени полимеризации карбамидоформальдегидных олигомеров / В.З. Маслош, Н.П. Головченко, Н.Е. Шолух // Scientific researches and their practical application. Modern state and ways of development'2017. – 15 с.
6. Образовский, Е.Г. Кинетика полимеров: Учеб. Пособие / Е.Г. Образовский; Новосиб. гос. ун-т. – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – 210 с.
7. Legon, A.C. A reduced radial potential energy function for the halogen bond and the hydrogen bond in complexes B...XY and B...HX, where X and Y are halogen atoms [Текст] / A.C. Legon // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. – 16. – P. 12415–12421.

*Гольх Роман Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры МСИА, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru.*

*Хмельёв Владимир Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры МСИА, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru.*

*Пышнограй Григорий Владимирович – доктор физико-математических наук, АлтГУ, тел. (3852)290865, e-mail: pyshnograi@mail.ru.*

*Ленский Максим Александрович – доктор химических наук, директор Бийского технологического института (филиала)*

*ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432581, e-mail: lenskiy@bti.secna.ru.*

*Шалунов Андрей Викторович – доктор технических наук, заведующий кафедрой МСИА, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. (3854)432570, e-mail: shalunov@bti.secna.ru.*

# FORMAL MODEL OF A MACROMOLECULE WITH A BRANCHED STRUCTURE FOR DESCRIBING INTERACTION DURING ACTIVE IMPACT

R.N. Golykh<sup>1</sup>, V.N. Khmelev<sup>1</sup>, G.V. Pyshnograd<sup>2</sup>, M.A. Lenskiy<sup>1</sup>, A.V. Shalunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Biysk Technological Institute (branch) of AltSTU, Biysk

<sup>2</sup> Altai State University, Barnaul

Abstract – To study the physical mechanisms of the influence of mechanical vibrational disturbances on the structure of macromolecules of an uncured polymer, on the interaction of an uncured polymer with chemical additives; study of the properties of the obtained liquid and solid (polymer after curing with filler) materials depending on the parameters of exposure; optimization of the parameters and conditions for the introduction of ultrasonic vibrations and, ultimately, the creation of an effective method for controlling the properties of the material by selecting the parameters and duration of the cavitation-acoustic effect on the uncured polymer, depending on the target properties of the resulting material and the properties of the feedstock. All this is planned to be achieved by creating a numerical model of restructuring (breaking bonds between monomer units, formation of new bonds between monomer units) of polymer macromolecules at the level of individual monomer units under the action of mechanical vibrational disturbances. The created numerical model should take into account the main physicochemical factors affecting the properties of polymer macromolecules, and the physicochemical effects caused by mechanical vibrational disturbances. To create a numerical model, a method for formally describing the structure of a macromolecule is proposed, which is described in the main part of the article. The proposed formal model of the structure of a macromolecule takes into account the branching of its structure and makes it possible to construct a system of differential equations describing the motion of macromolecules.

Index terms macromolecule, formal description, branching.

## REFERENCES

1. Altukhov, Yu.A. Introduction to the mesoscopic theory of fluid polymer systems [Text]: monograph / Yu. A. Altukhov, A. S. Gusev, G. V. Pyshnograd; Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Federal State. budgetary educational institution of higher education. prof. education "Altai state. ped. acad. - Barnaul: AltGPA, 2012. - 121 p.
2. Gonza'lez, M.G. Applications of FTIR on Epoxy Resins -Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake [Text] / M.G. Gonza'lez, J.C. Cabanelas, J. Baselga // Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology. – 2012.
3. Naeimirad, M. Fabrication and characterization of silicon carbide/epoxy nanocomposite using silicon carbide nanowhisker and nanoparticle reinforcements [Text] / M. Naeimirad, A. Zadhoush, R.E. Neisiany // Journal of Composite Materials. – 2015. – P. 1–12.
4. Kasaai, M.R. Fragmentation of chitosan by ultrasonic irradiation [Text] / M.R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet // Ultrasonic Sonochemistry. – Ultrasonics Sonochemistry. - 2008. - 15. - P. 1001-1008.
5. Maslosh, V.Z. Methods for determining the degree of polymerization of urea-formaldehyde oligomers / V.Z. Maslosh, N.P. Golovnenko, N.E. Shloukh // Scientific researches and their practical application. Modern state and ways of development'2017. – 15 s.
6. Obrazovsky, E.G. Kinetics of polymers: Proc. Allowance / E.G. Obrazovsky; Novosib. state un-t. - Novosibirsk: CPI NSU, 2019. - 210 p.
7. Legon, A.C. A reduced radial potential energy function for the halogen bond and the hydrogen bond in complexes B...XY and B...HX, where X and Y are halogen atoms [Text] / A.C. Legon // Phys. Chem. Chem. Phys., 2014. - 16. - P. 12415–12421.

Golykh Roman Nikolaevich - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of MSIA, Biysk Technological Institute (branch) FSBEI HE AltSTU, tel. (3854)432570, e-mail: grn@bti.secna.ru.

Khmelev Vladimir Nikolaevich - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of MSIA, Biysk Technological Institute (branch) FSBEI HE AltSTU, tel. (3854)432581, e-mail: vnh@bti.secna.ru.

Pyshnograd Grigory Vladimirovich - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Altai State University, tel. (3852)290865, e-mail: pyshnograd@mail.ru.

Lenskiy Maxim Alexandrovich - Doctor of Chemical Sciences, Director of the Biysk Technological Institute (branch) FSBEI HE AltSTU, tel. (3854)432581, e-mail: lenskiy@bti.secna.ru.

Shalunov Andrey Viktorovich - Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of MSIA, Biysk Technological Institute (branch) FSBEI HE AltSTU, tel. (3854)432570, e-mail: shalunov@bti.secna.ru.