

**SECTION 2. Applied mathematics. Mathematical modeling.****Shevtsov Alexandr Nikolayevich**

candidate of technical Sciences,  
President, Theoretical & Applied Science, LLP,  
associate Professor of the Department «Applied mathematics»  
Taraz State University named after M.Kh. Dulati, Kazakhstan

**Keulimzhayeva Zhanara Askerbayevna**

1st year Magistr, the specialty "Mathematics"  
Taraz State University named after M.Kh. Dulati, Kazakhstan

**Alpysbayev Ersultan Alpysbayevich**

Specialized school for gifted children with training in three languages №3,  
Taraz, Kazakhstan

**ABOUT SOME MODELS OF POLYMER MACROMOLECULES**

*In this article, we propose a method to build three-dimensional spatial structure of macro polymer molecule.*

*Keywords: polymer, molecule, model.*

**О НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЯХ ПОЛИМЕРНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ**

*В данной статье предлагается метод трехмерного построения пространственной структуры макро молекулы полимера.*

*Ключевые слова: полимер, молекула, модель.*

Прогресс в различных областях науки и техники обусловлен внедрением новых материалов, технологических новинок, приводит к созданию новых машин, механизмов и конструкций, параметры которых еще вчера казались недостижимыми. К сожалению, все конструкции в той или иной мере обладают склонностью к разрушению, последствия которого могут быть весьма существенными. Таким образом, научные разработки в области механики разрушения и применение их результатов могут сильно влиять на экономическую эффективность техники.

Тем не менее в практических расчетах машин и элементов конструкций на надежность и ресурс до сих пор в основном используется эксперимент и прежний опыт, обобщаемые в различных банках данных. И объясняется это не только осторожностью или жизненной мудростью практики, но также и некоторыми недостатками теоретических построений в механике разрушений [1-10].

**Разработка математической модели:**

Полимеры, построенные из одинаковых мономеров, называют *гомополимерами*. Полимеры, цепи которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называют *сополимерами*.

Мономеры, объединяясь в макромолекулы, могут образовывать *линейные, разветвленные и сетчатые* полимеры.

Если мономерные звенья А составляют макроцепь по формуле на рис. 1. то полимер является линейным.



Рисунок 1 - Линейный полимер.

Макроцепи гомоцепных полимеров (рис. 2) состоят из одинаковых атомов, например из атомов углерода (карбоцепные полимеры), кремния, серы, фосфора и т.д.

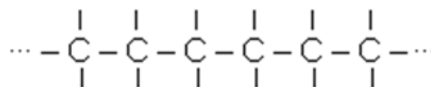


Рисунок 2 - Гомоцепной полимер.

Специфика полимерного строения вещества:

Специфика физико-химических свойства полимеров в значительной степени определяется их макромолекулярным строением. Определяющую роль в связи свойств и строения полимеров играет *гибкость цепи* макромолекулы.

**Гибкость цепи** - это ее способность изменять форму под влиянием теплового движения звеньев или под действием внешних силовых полей.

Исследование природы гибкости макроцепи следует начать с рассмотрения отдельных мономерных групп, ее составляющих.

#### Внутреннее вращение в макромолекулах:

Простейшим примером насыщенного углеводородного звена полимера может служить молекула этана -  $C_2H_6$  (рис. 3, а). В ней атомы углерода и водорода соединены ковалентными с образованием так называемой  $\sigma$ -связи. Валентный угол между  $\sigma$ -связями составляет  $109^\circ 28'$ . В пространстве такая молекула имеет структуру тетраэдра.

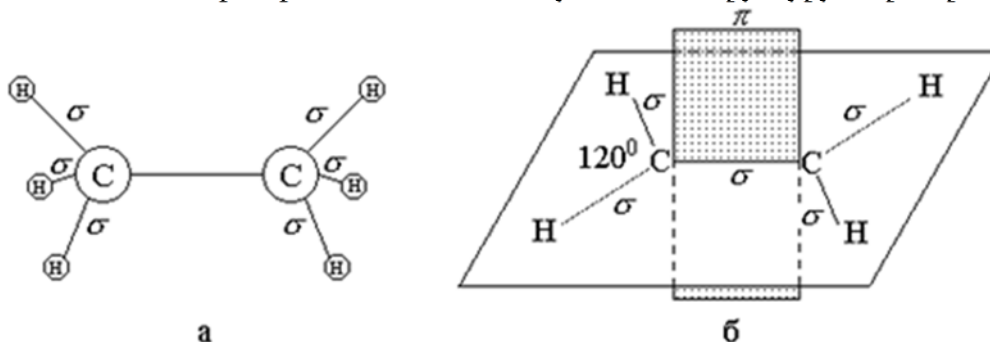
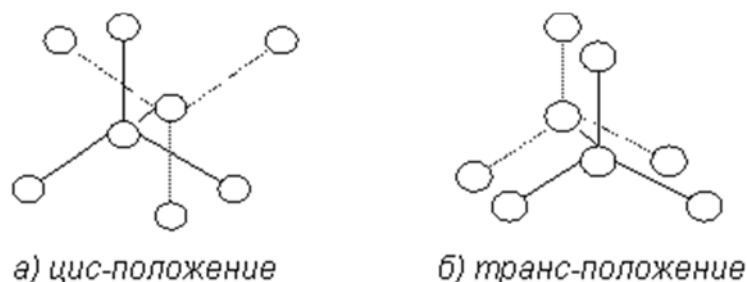
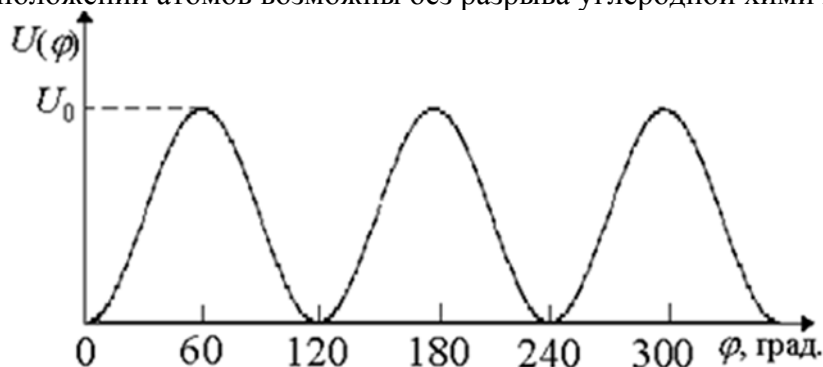


Рисунок 3 - Модели молекул этана (а) и этилена (б).

Атомные группировки молекулы этана могут вращаться вокруг углеродной связи, определяя внутреннее вращение звеньев. При этом звенья в пространстве могут занимать два предельных положения (*конфигурации*) - *цис*- и *транс*-:



Два таких крайних положения, сдвинутых на угол  $60^\circ$ , характеризуются разными значениями потенциальной энергии ( $U$ ), т.е. потенциальная энергия есть функция угла поворота  $U = f(\varphi)$  (рис. 4). Самым энергетически невыгодным является цис-положение, самым выгодным - транс-положение. Энергия, необходимая для перехода молекулы из положения с минимальным значением потенциальной энергии в положение, соответствующее ее максимальному значению, *потенциальным* или *активационным барьером вращения*. Для молекулы этана высота такого барьера = 12,1 кДж/моль. Изменения положений атомов возможны без разрыва углеродной химической связи.



**Рисунок 4 - Зависимость потенциальной энергии молекулы этана от угла поворота метильной группы**

Взаимное расположение атомов и атомных групп в молекуле, которое может быть изменено в результате вращения отдельных частей молекулы без разрыва химических связей называется *конформацией* молекулы.

Для молекул с меньшей степенью симметрии по сравнению с молекулой этана, например, молекулы 1,2-дихлорэтана, кривая принимает более сложную форму (рис. 5). Эти связи расположены в одной плоскости под углом  $120^\circ$  относительно друг друга и относительно направления  $\sigma$ -связи при двух атомах углерода. Вращение атомных групп вокруг двойной связи невозможно без разрыва этой связи. Взаимное расположение атомов и атомных групп в молекуле, которое не может быть изменено в результате вращения отдельных частей молекулы без разрыва химических связей называется *конфигурацией* молекулы.

#### **Гибкость макромолекул:**

Различают два понятия гибкости цепи полимера - *термодинамическую* и *кинетическую гибкость*.

Термодинамическая гибкость - это способность цепи изгибаться под влиянием теплового движения. Определяется термодинамическая разностью потенциальных энергий двух соседних состояний  $\Delta U$  (рис. 6). Характеризует вероятность конформационного перехода.

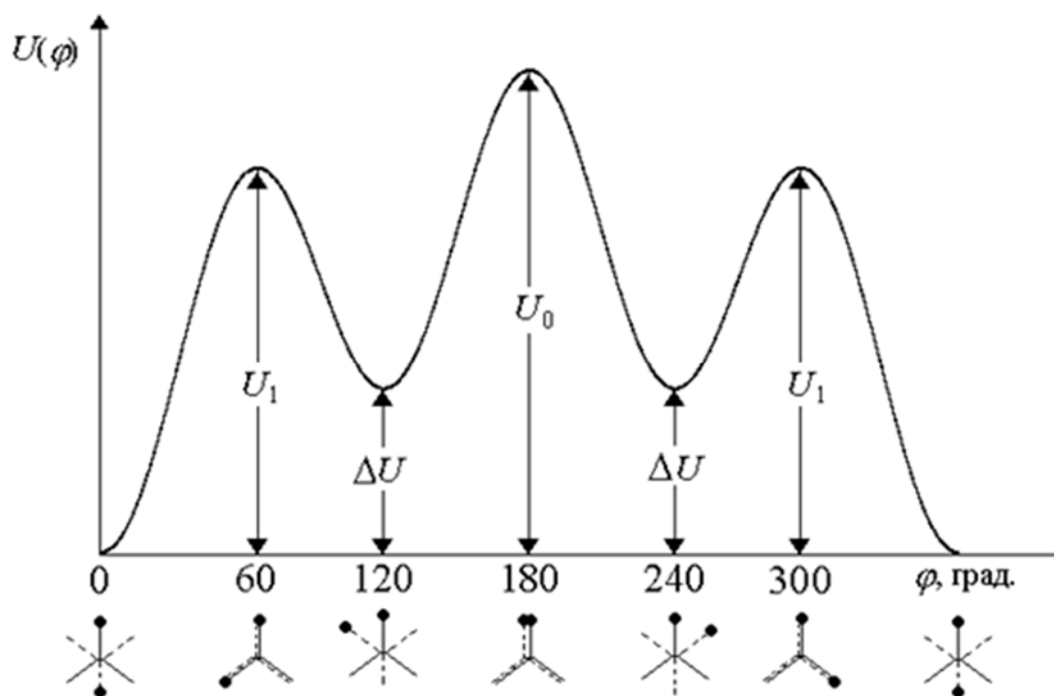


Рисунок 5 - Зависимость потенциальной энергии молекулы 1,2- дихлорэтана от угла поворота метильной группы (внизу на проекциях молекулы точкой обозначен атом хлора).

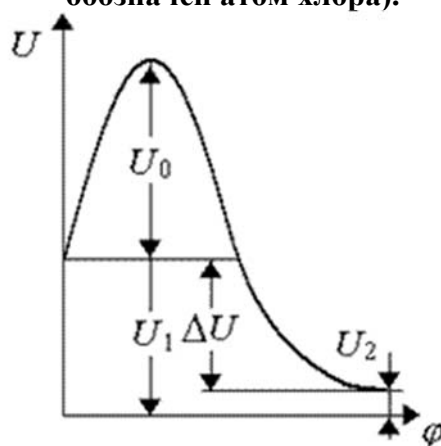


Рисунок 6 - Энергия активации вращения.

Кинетическая гибкость цепи отражает скорость перехода цепи из одного энергетического состояния в другое. Определяется энергией активации, т.е. величиной потенциального барьера  $U_0$  (рис. 6).

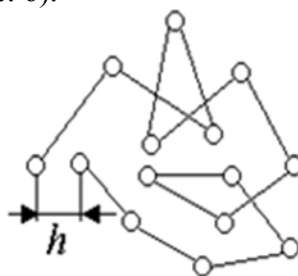
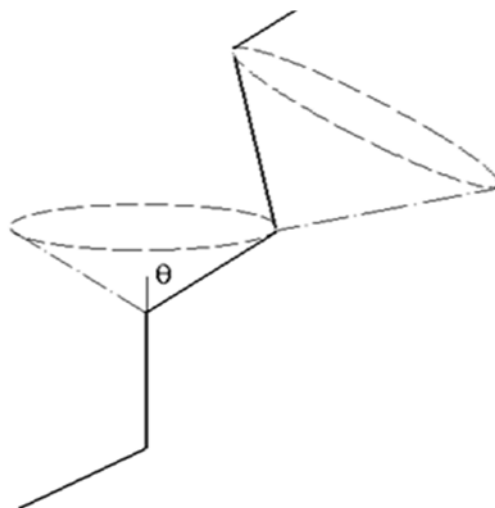


Рисунок 7 - Модель свободно-сочлененной цепи.

Простейшей моделью, предложенной для описания физических свойств, в том числе гибкости цепи, полимеров является модель свободно-сочлененной цепи (рис. 7). В такой цепи нет жестко зафиксированных валентных углов и реализуется свободное вращение молекул. Гибкость цепи обуславливает сворачивание макромолекул в растворах полимеров в клубки.

Следует отметить, что модель свободно-сочлененной цепи является лишь грубым приближением к реальной цепи и недостаточна для её описания. В полимерных цепях валентные углы между связями достаточно жестко зафиксированы и вращение звеньев не является свободным.



**Рисунок 8 - Модель полимерной цепи с фиксированными валентными углами.**

Рассмотрим цепочку простейшей полимерной молекулы - полиэтилена (рис. 8). Обозначим угол между осями соседних углеродов  $\theta$ . Тогда угол валентный равен  $\pi - \theta = 109^\circ 28'$ . Соседние звенья уже могут занимать произвольное положение в пространстве и перемещаются только по поверхности конуса раствором  $2\theta$ .

#### Аппробация разработанной модели наноструктурной молекулы полимера:

Задавая положение первого звена полимера будем строить все последующие звенья в произвольном порядке (или определенном порядке), под углом  $109^\circ 28'$  к оси симметрии предыдущего звена.

Сделаем расчеты для молекул полимера с различным количеством звеньев, переходя от небольших количеств до макромолекулы.



**Рисунок 9 - Молекула полимера (2 звена и 5 звеньев).**

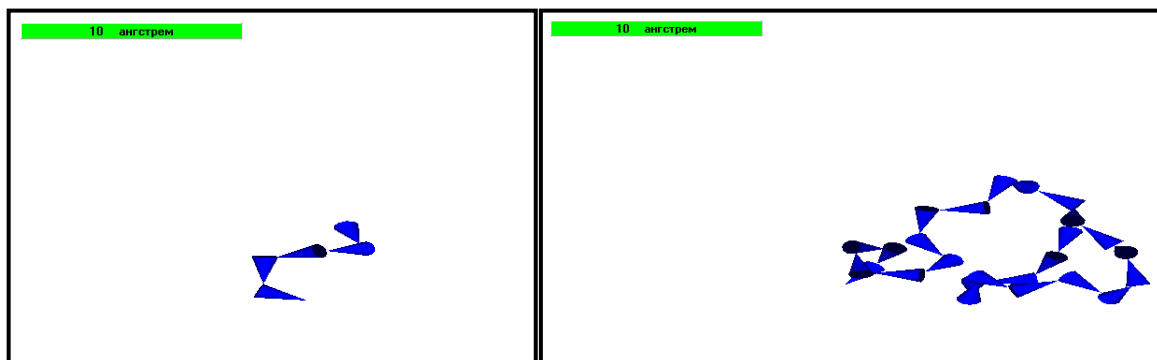


Рисунок 10 - Молекула полимера (5 звеньев, и 30 звеньев), для размерности в 10 анг.

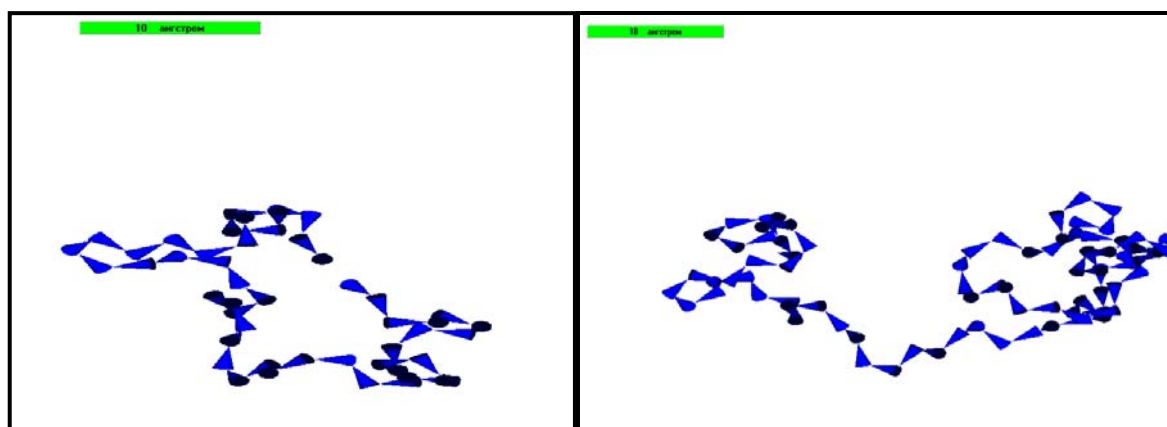


Рисунок 11 - Молекула полимера (50 звеньев), для размерности в 10 анг.

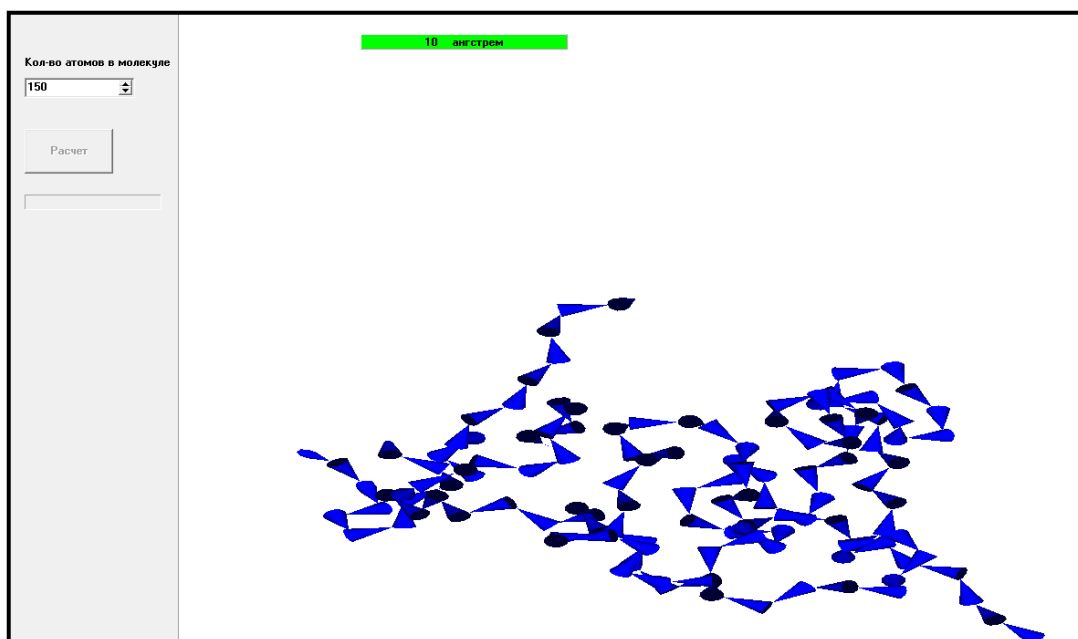
The image shows a screenshot of a software interface. On the left side, there is a control panel with a label "Количество атомов в молекуле" (Number of atoms in the molecule) and a dropdown menu showing the value "150". Below this is a button labeled "Расчет" (Calculate). The main area of the interface displays a large, complex polymer chain with 150 segments, represented by blue triangles and black dots, within a green header bar that says "10 ангстрем".

Рисунок 12 - Разработанная программа.

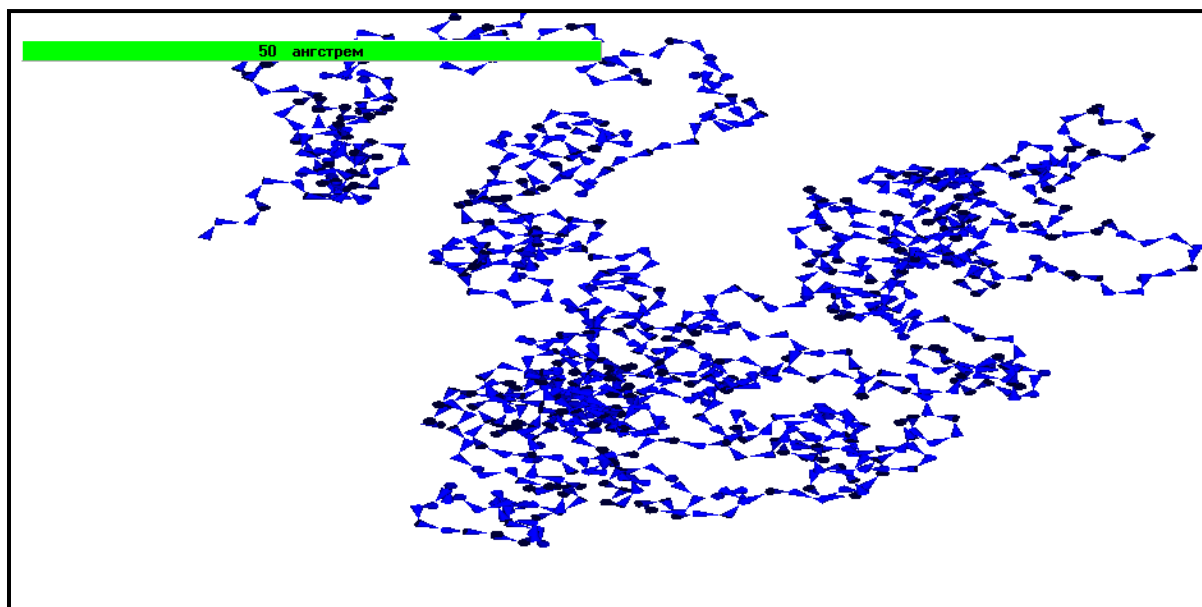
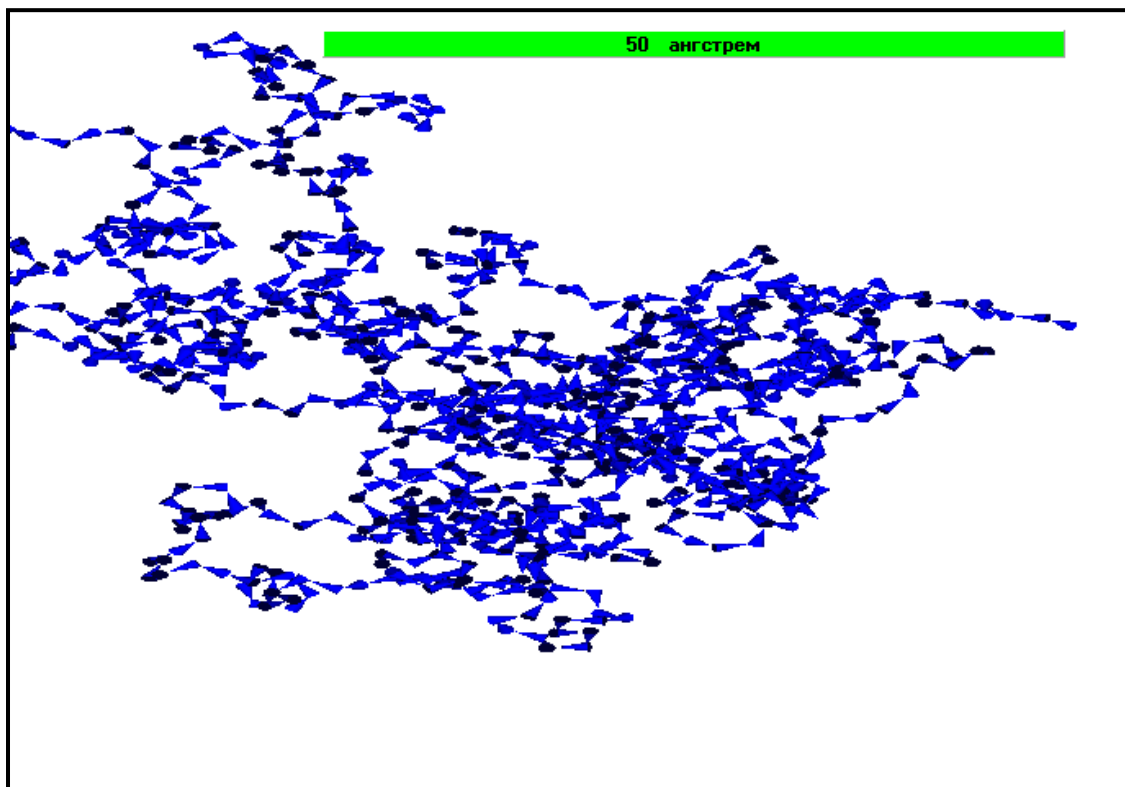


Рисунок 13 - Молекулы полимера (1000 звеньев), для размерности в 50 анг.

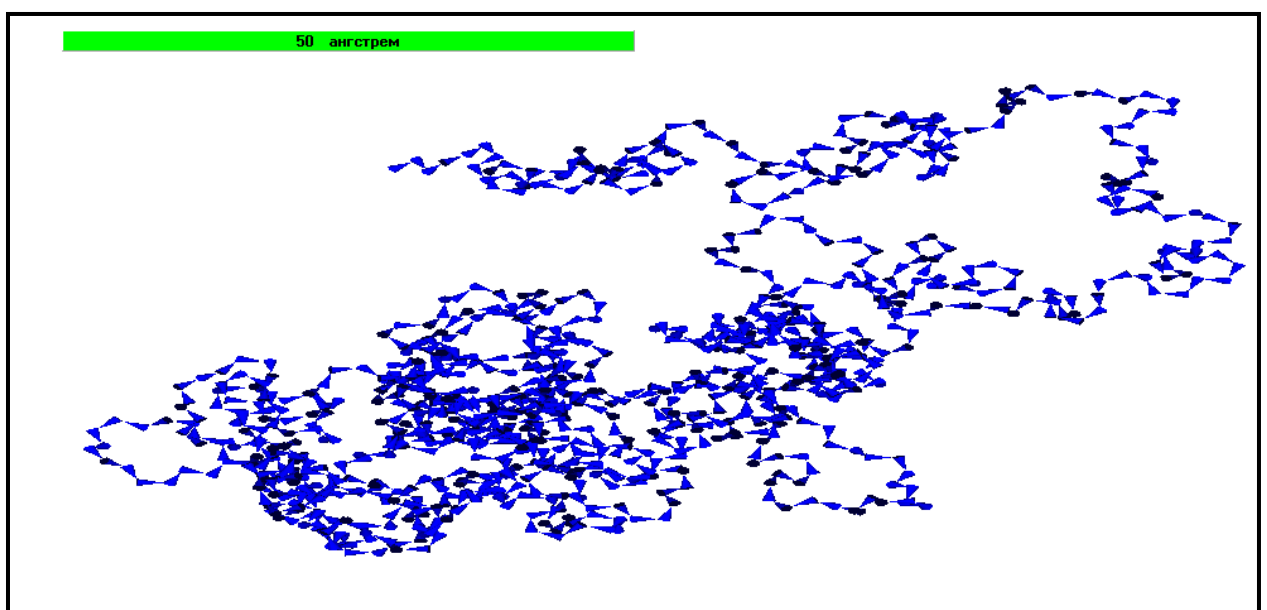
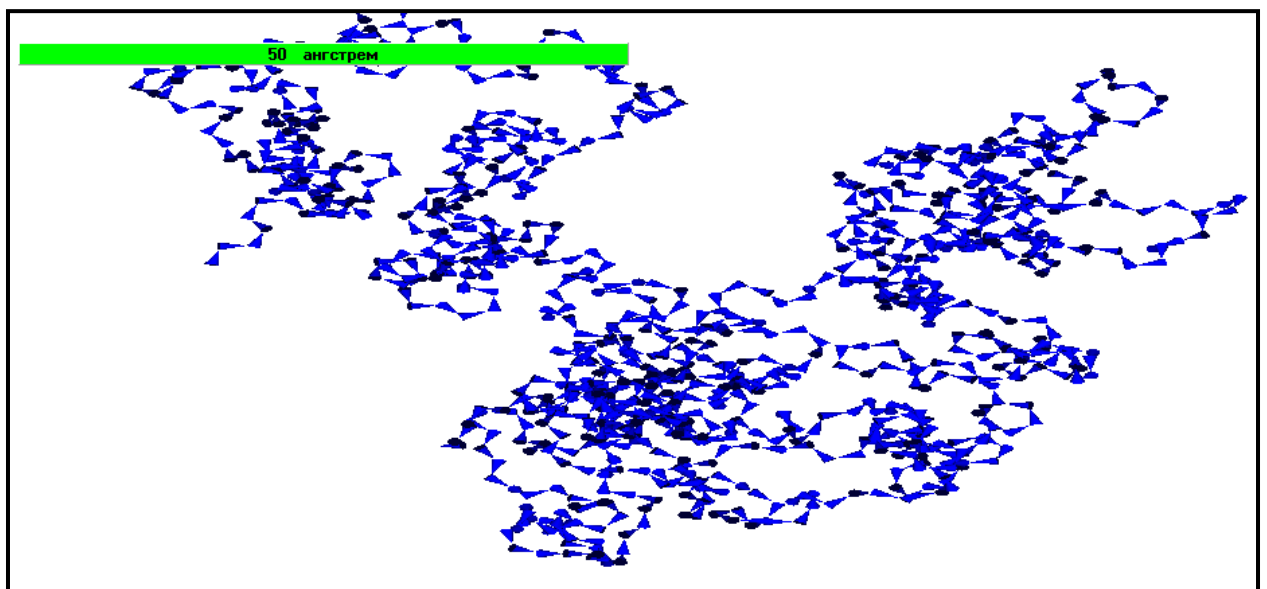
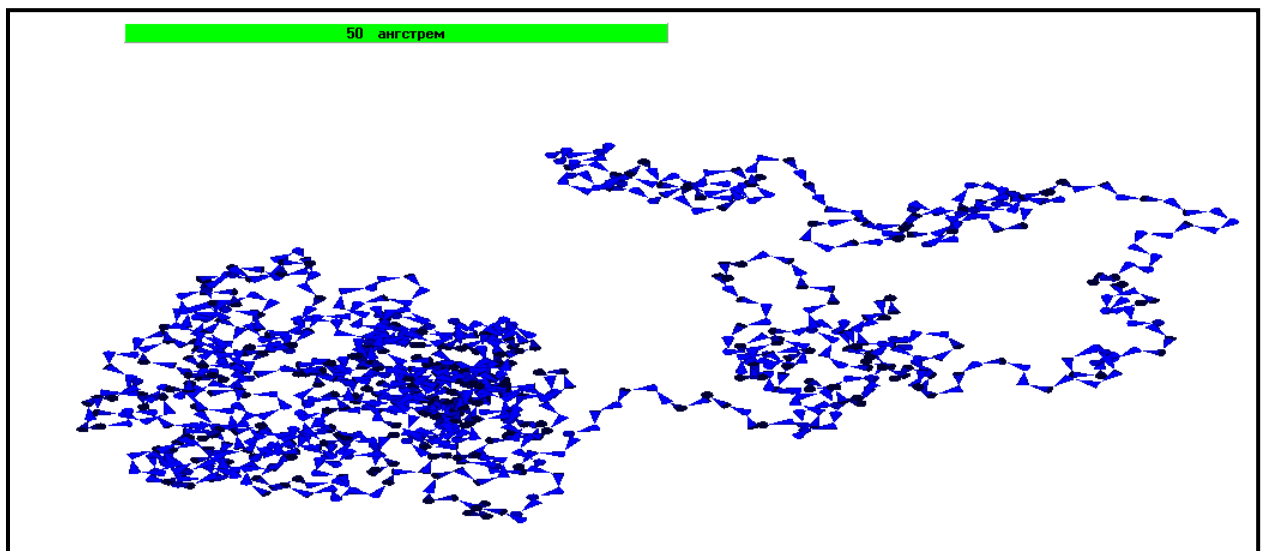


Рисунок 14 - Молекулы полимера (1000 звеньев), для размерности в 50 анг.



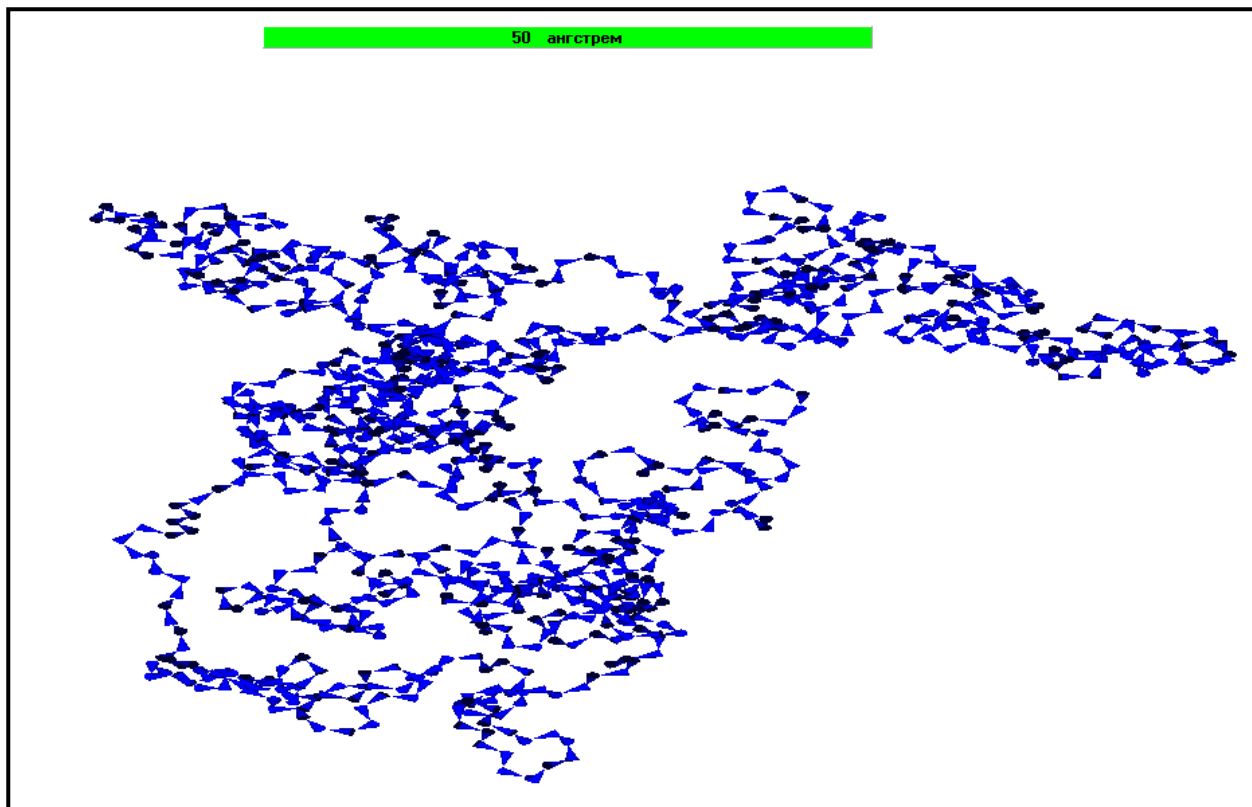
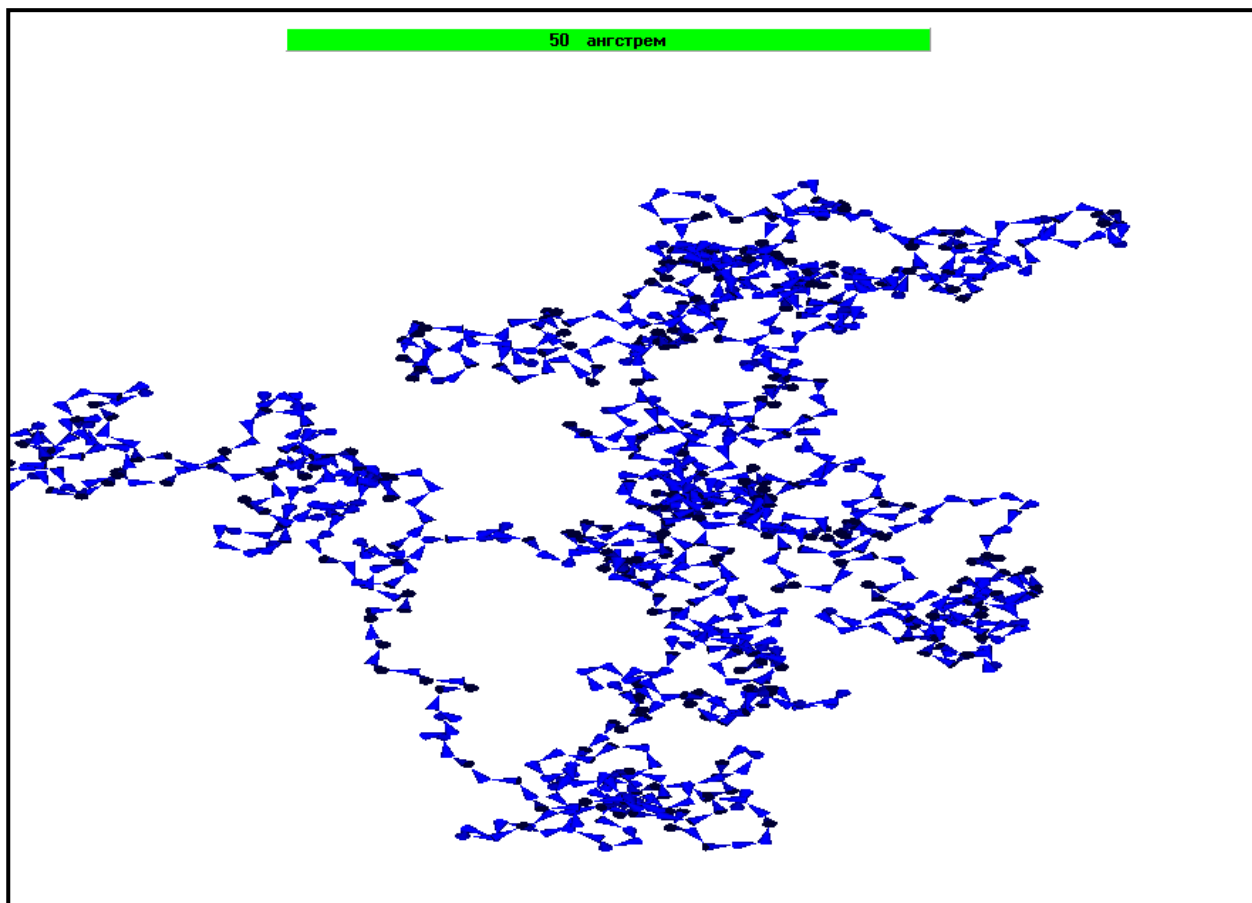


Рисунок 15 - Молекулы полимера (1000 звеньев), для размерности в 50 анг.

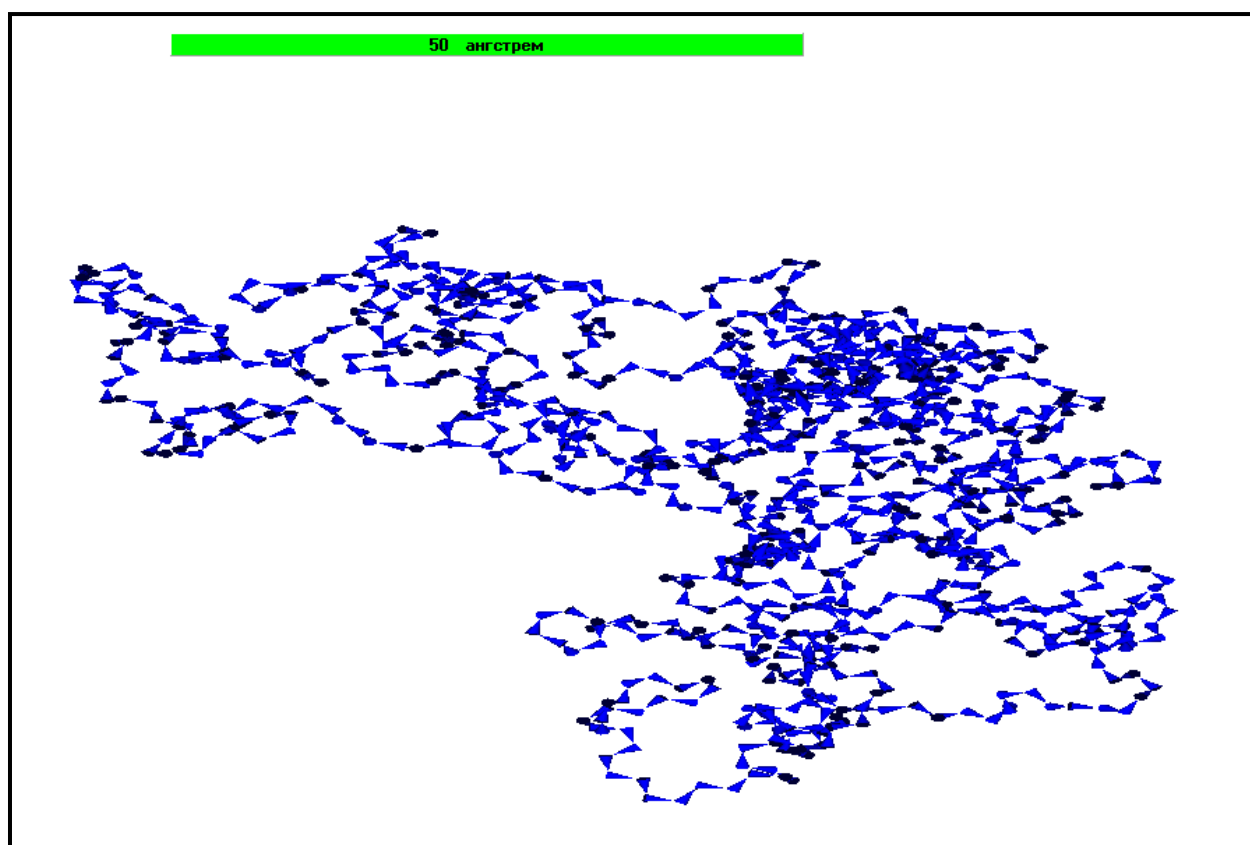
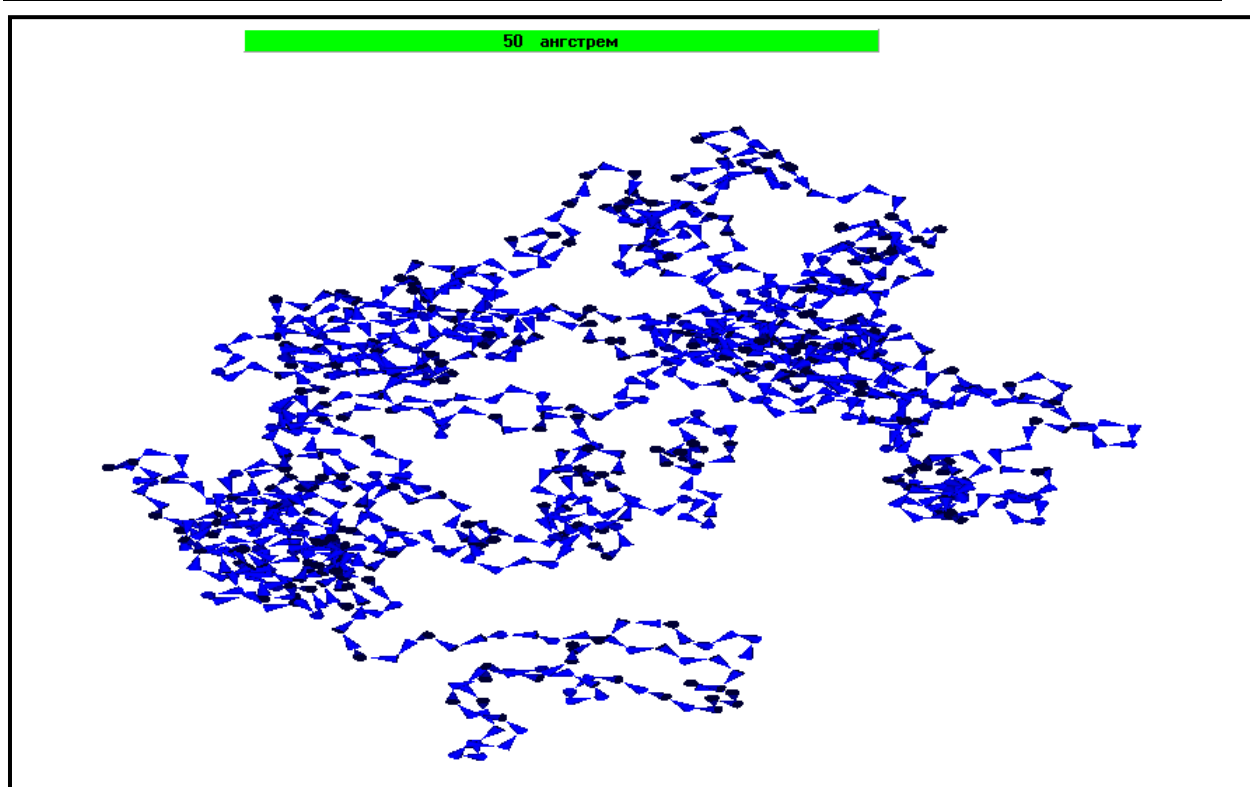
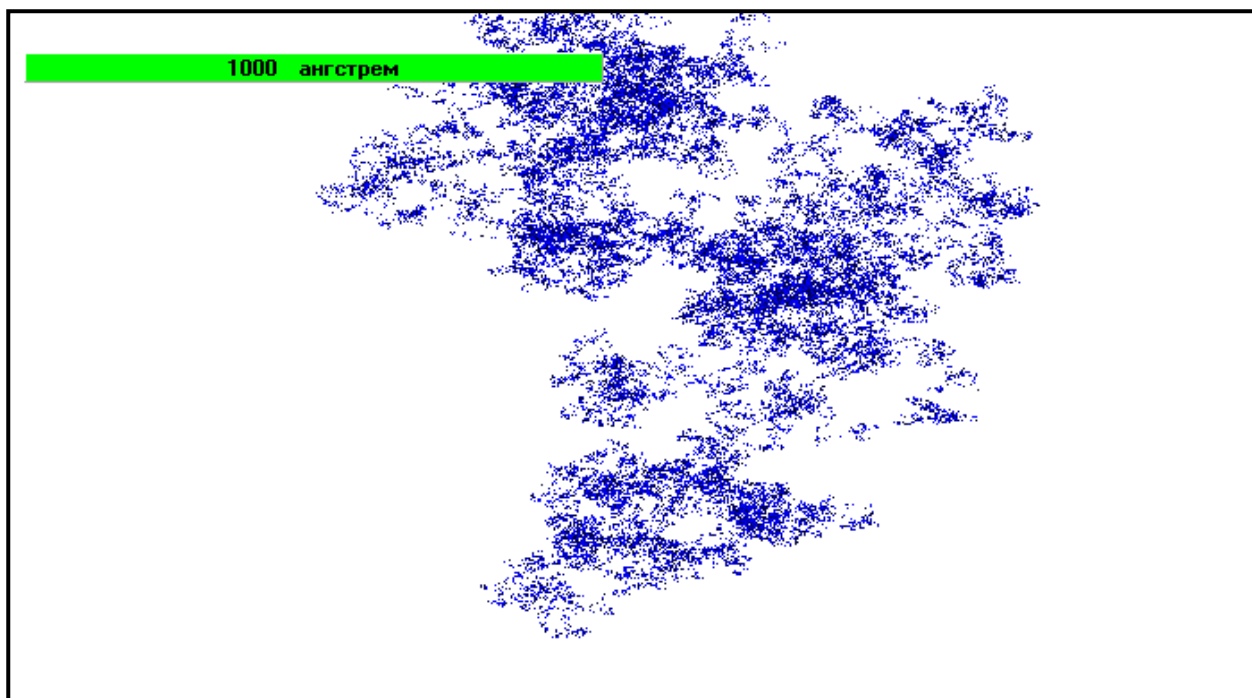
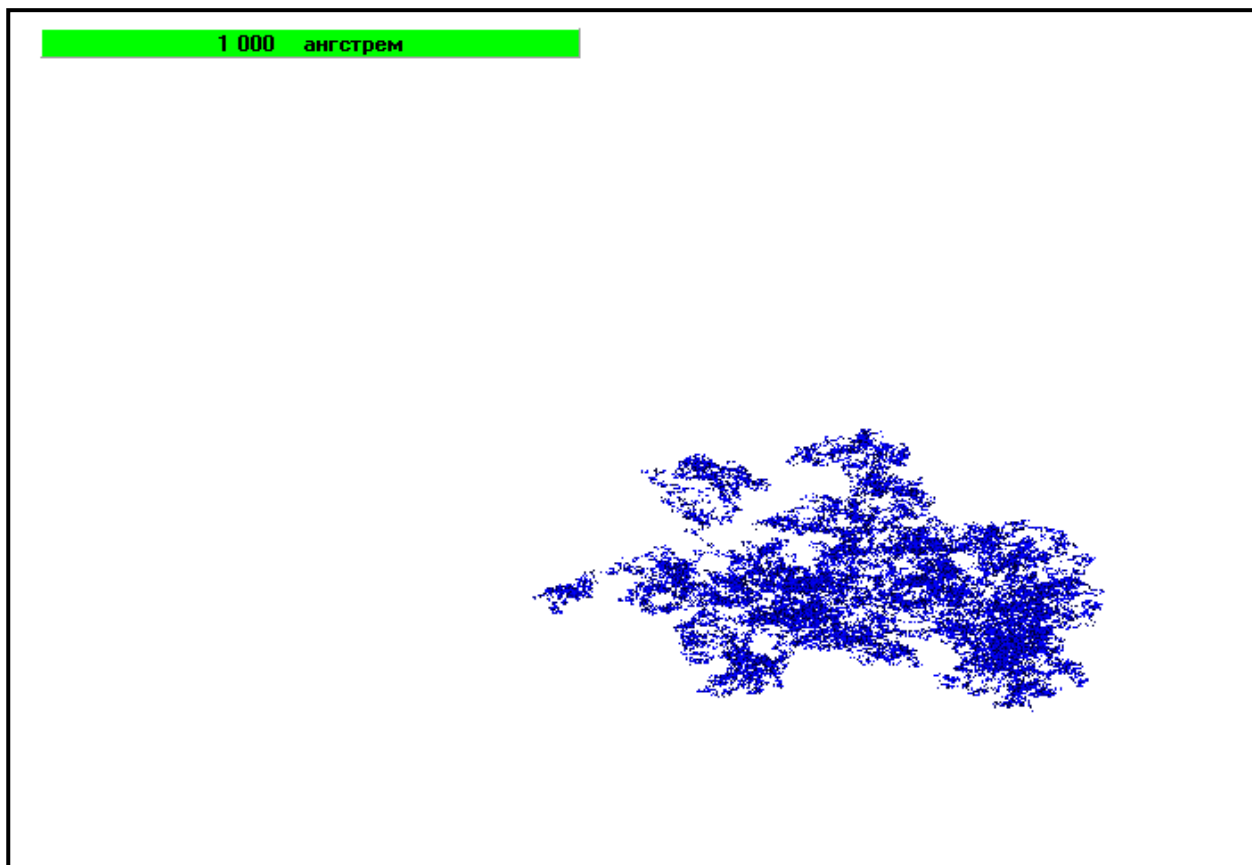


Рисунок 16 - Молекула полимера (1000 звеньев), для размерности в 50 анг.



**Рисунок 17 - Макро молекулы полимера (600 000 звеньев),  
для размерности в 1000 анг.**

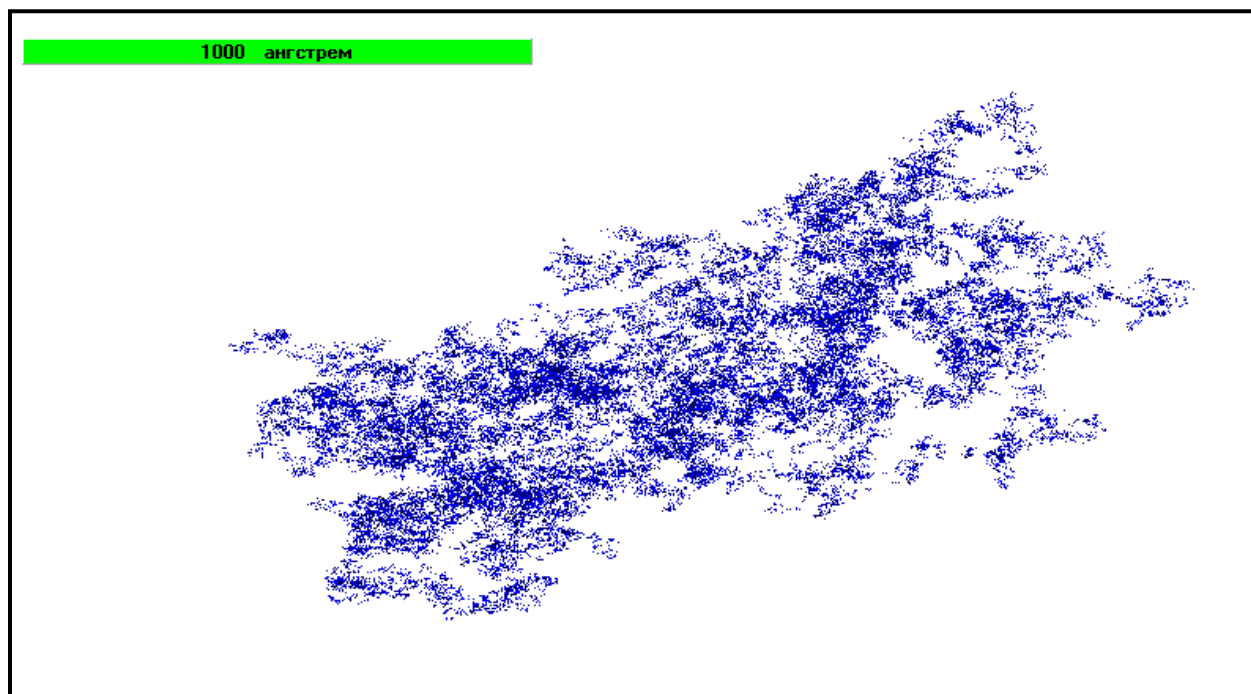
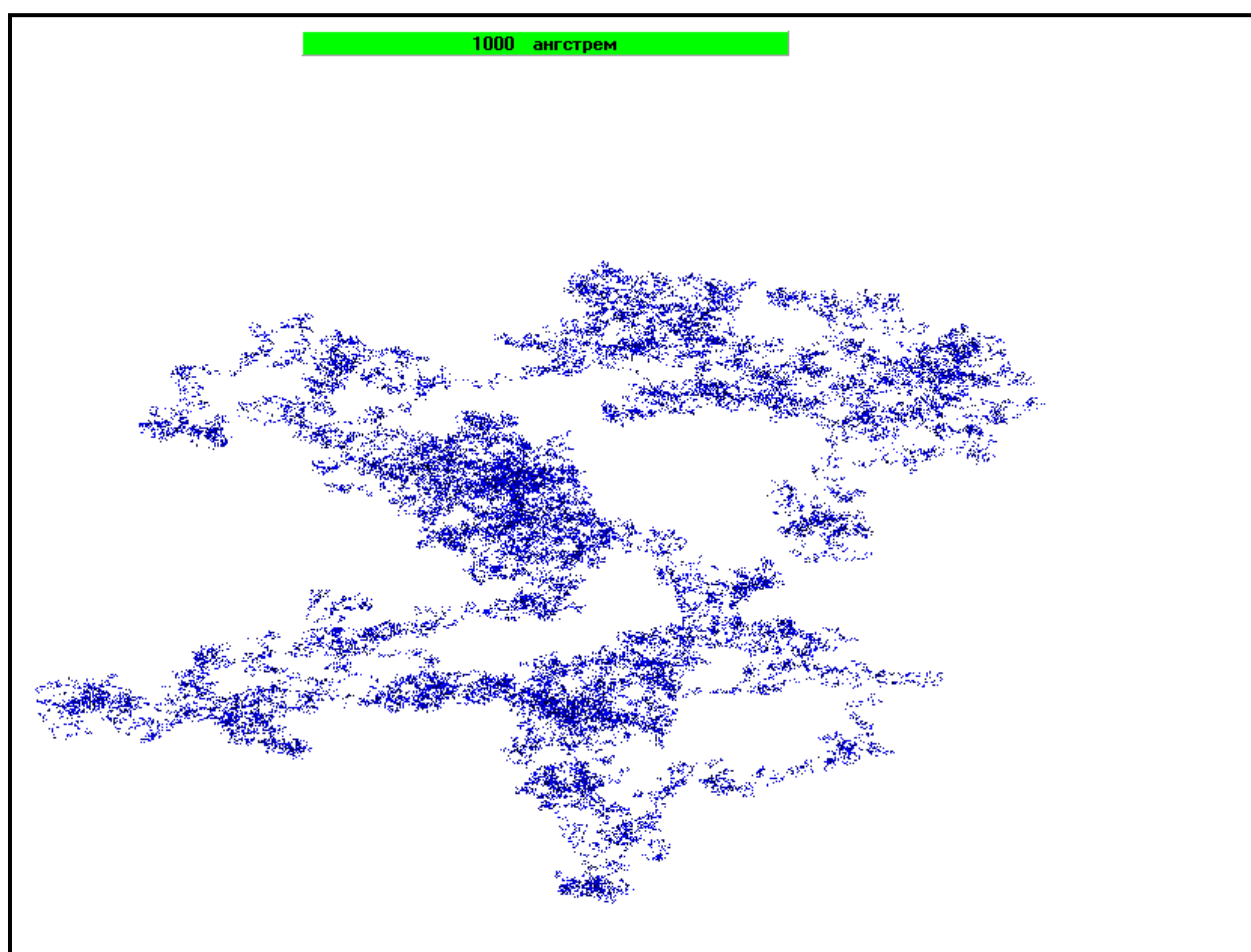
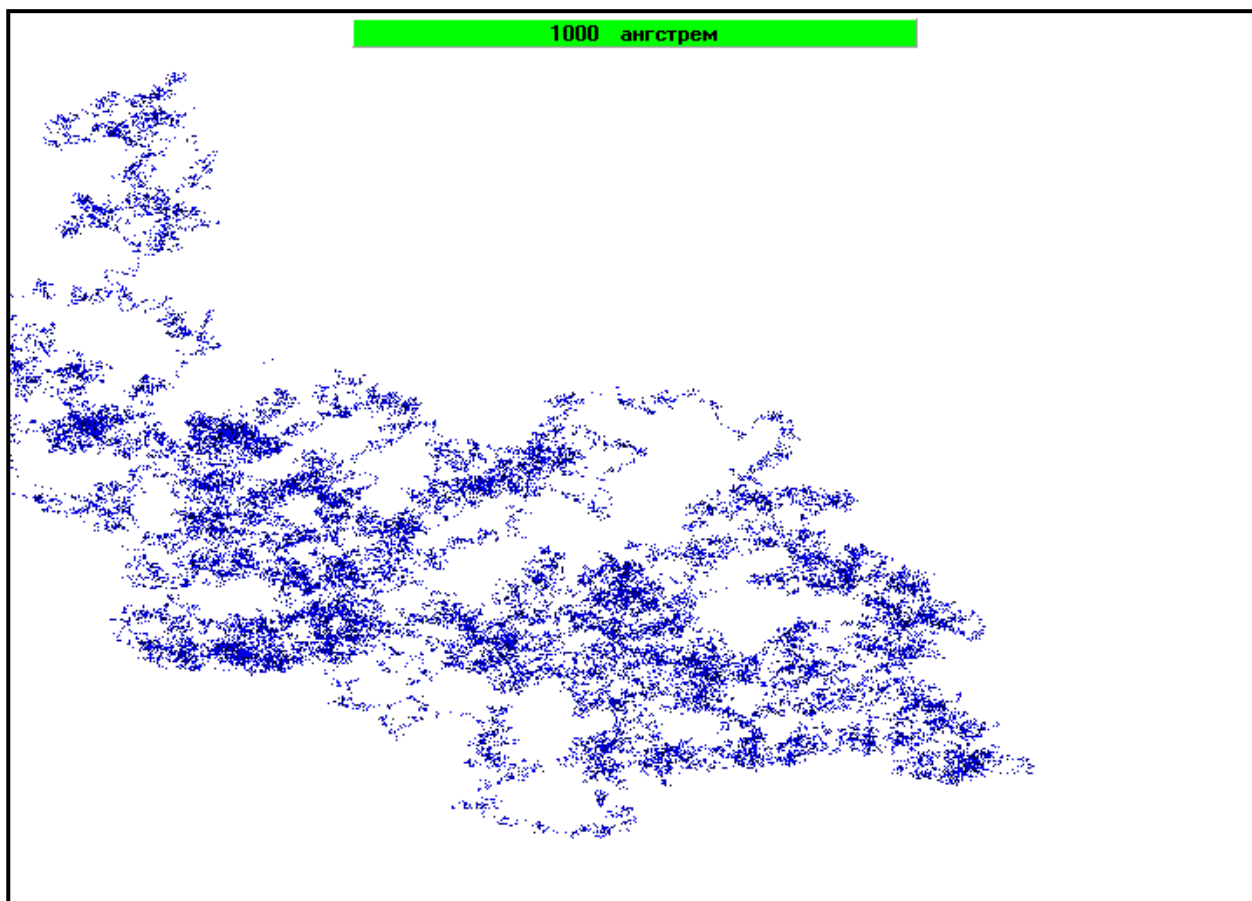
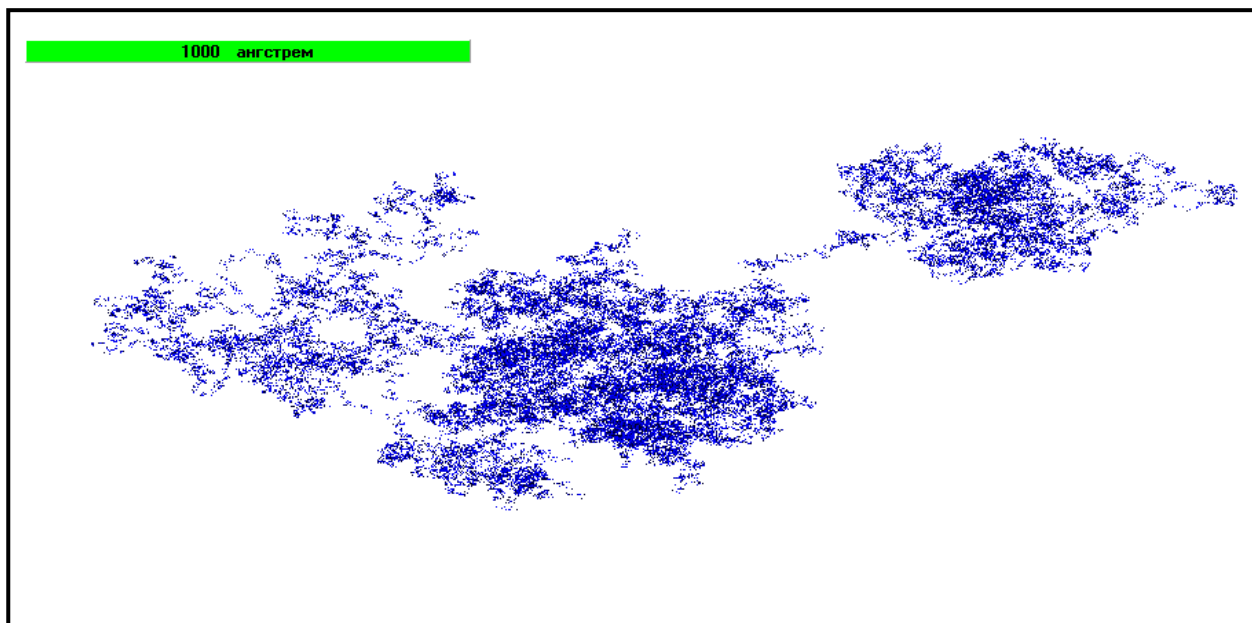
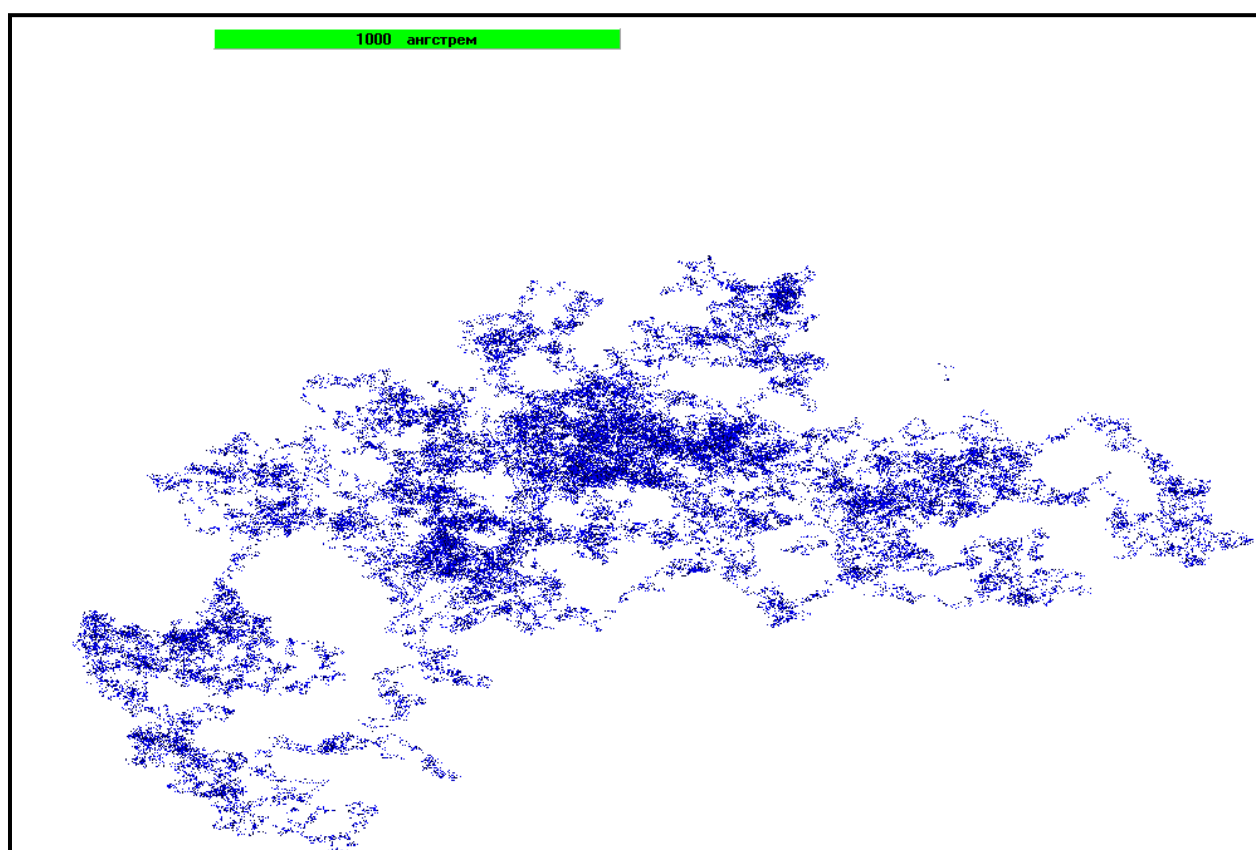


Рисунок 18 - Макро молекулы полимера (600 000 звеньев),  
для размерности в 1000 анг.



**Рисунок 19 - Макро молекулы полимера (600 000 звеньев),  
для размерности в 1000 анг.**



**Рисунок 20 - Макро молекула полимера ( 1 000 000 звеньев), для размерности в 1000 анг.**

**Выводы:**

- Исследованы структуры, характеристики и свойства простейших полимеров.
- Разработана математическая модель молекулы полимера.
- Разработана программа для построения модели.
- Построены молекулы линейных полимерных цепочек различной длины, от 2 звеньев, до 1 миллиона (нано структура клубка макрополимера).
- Построения велись с привязкой к реальному масштабу.

**Литература**

1. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. –М.: Химия, 1964, 387с.
2. Бокшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. – М.: Химия, 1978, 310с.
3. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. –М.: наука, 1986, 238с.
4. Муканова Б.Г. Оценка долговечности ориентированной полимерной цепи при релаксации напряжений методами статической физики. -Механика и моделирование процессов и технологий, 1995, №1.С.3-6.
5. Каминский А.А., Гаврилов Д.А. Механика разрушения полимеров. –Киев: Наукова думка, 1988, 222с.

6. Муканова Б.Г., Джунибеков Т.М., Тажибаева Б.Д. Об одной модели ориентированных полимерных волокон, учитывающей энергию химической связи. -Механика и моделирование процессов и технологий, 1994, №2.С.129-131.
7. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. -М.: Высшая школа, 1983, 390с.
8. Физика полимеров. ЛНУ им. Т.Шевченко, 2009. [Электронный ресурс]. URL [http://softacademy.lnu.edu.ua/Programs/fizika\\_polimerov/index.htm](http://softacademy.lnu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/index.htm) (дата обращения: 28.11.2013).
9. Шевцов А.Н., Алимбаев Б.А., Манапбаев Б.Ж. Компьютерная модель влияния магнитных полей доменов на форму микротрещин при разрушении металлов. Theoretical & Applied Science. «World of Science», Hamburg, Germany. №6. Стр. 51-64
10. Кестельман В.Н., Джонсон А., Шевцов А.Н. О НЕКОТОРЫХ ЗАВИСИМОСТЯХ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ. Theoretical & Applied Science. «Theoretical Research», Stuttgart, Germany. №7. Стр. 69-77