

О.О. Самилін, здобувач

Н.М. Цивенкова, асист.

Державний агроекологічний університет

ВИЗНАЧЕННЯ ТА МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОКАЗНИКІВ СТІЙКОСТІ ПІРОЛІЗНИХ СМОЛ НА ОСНОВІ ТЕОРІЇ МОЛЕКУЛЯРНИХ ГРАФІВ

(Представлено д.т.н., проф. Лосем Л.В.)

Наведено методику прогнозування граничних умов термохімічної стійкості молекул генераторних смол за допомогою теорії графів. Методика дозволяє з високою точністю прогнозувати умови крекінга генераторних смол, дає фізичне обґрунтування концепції термофлуктуаційного механізму руйнування молекул генераторних смол під час піролізу та газифікації біомаси.

Постановка проблеми. Стійке енергопостачання сільськогосподарського виробництва неможливе без використання поновлюваних джерел енергії та альтернативних енергоносіїв. Сільськогосподарські рослини відходи представляють потужну базу газифікації для одержання моторного газу, базу, яка може служити реальною підставою для планування й розвитку самостійної мережі низової енергетики з газогенераторними установками та ДВЗ. Газифікація біопалив, незважаючи на її переваги, не одержала широкого комерційного розповсюдження, насамперед, через недосконалість методів очищення генераторного газу від смол.

Вивчення і моделювання механізмів процесу газифікації ускладнюється їх різноманітністю і неосяжністю (через швидкоплинність) для експериментального дослідження ряду процесів. Внаслідок чого всі математичні моделі незамкнуті, граничні умови неоднозначні. Головною причиною неможливості вирішення проблеми є те, що її повне вирішення вимагає декомпозиційних методів розрахунку процесу газифікації біомаси не лише на базі термофлуктуаційних тлумачень механізму їх руйнування, процесів стереоізометричних молекулярних ефектів, але й теорії молекулярних графів.

Об'єкт дослідження. Кінетичний термофлуктуаційний механізм руйнування полімерних смол, який виражається впливом на елементарну частинку смоли механічного і теплового полів.

Предметом дослідження є методика розрахунку граничних умов деструкції генераторних смол.

Завдання дослідження. На сьогоднішній день вже накопичилась достатня кількість емпіричних даних стосовно критеріїв оцінки граничних умов деструкції генераторних смол [10]. Отже, важливо перейти на новий рівень, зробити теоретичне узагальнення, встановити залежність цих критеріїв один від одного та від впливу механічного й температурного полів.

Аналіз основних досліджень і публікацій. На відміну від колишніх тлумачень [2, 7], які враховують лише конкуренцію між прикладеною силою й силами міжатомних зв'язків, кінетична концепція розглядає тепловий рух атомів як вирішальний фактор процесу механо-термічного руйнування макромолекул смол. Розвиток кінетичної концепції представлений, насамперед, фундаментальними роботами школи С.Н. Журкова, які послідовно описують атомно-молекулярний механізм процесу руйнування на основі вивчення високоорієнтованих полімерних смол [4]. Сучасні тлумачення стосовно прогнозування стійкості полімерних матеріалів представлені формулою Журкова–Ратнера:

$$\tau = \tau_m \cdot e^{\frac{U_0 - \gamma \cdot \sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right)} \quad (1)$$

де U – енергія активації даного процесу; τ_m – мінімальна довговічність матеріалу, яка відповідає максимально допустимій температурі T_m , при якій, при будь-якому навантаженні або при його відсутності, матеріал розм'якшується внаслідок інтенсивного розриву міжмолекулярних зв'язків чи руйнується в результаті деструкції [10, 13] за одну теплову флуктуацію; γ – константа, яка є силовим фактором, що відображає напрямок і ефективність впливу механічного поля на експериментальний зразок; σ , T – відповідно напруга в матеріалі, викликана навантаженням, і температура, яка діє на матеріал.

За формулою, руйнування відбувається не в результаті випадкових, найбільш сприятливих умов, а є результатом постійного процесу. Руйнування зв'язків починається внаслідок спільної дії енергії теплового руху атомів і роботи зовнішньої сили, яка перевищує енергію зв'язків. Зовнішня сила викликає

напруги у зв'язках. Тепловий рух сприяє розриву цих зв'язків за допомогою флуктуацій кінетичної енергії, які виникають при коливанні атомів твердого тіла. Вплив навантаження на руйнування зв'язків відображається величиною $\gamma \cdot \sigma$ (роботою механічного поля), а іншу (основну) частину роботи здійснює тепловий рух, частка якого дорівнює U . За результатами досліджень U_0 для генераторних смол є величиною, пропорційною енергії активації термодеструкції E_a і є різною для різних карбоцепних смол через відмінності кінетики їх деструкції [9].

Розглянемо полімерні смоли, молекули яких плоскі і мають кістяк, який складається лише з атомів вуглецю. Оскільки всі атоми в кістяку ідентичні, то властивості молекул визначаються винятково топологічними властивостями кістяка. Отже, молекулярні графи дають можливість знаходити й досліджувати певні особливості молекул. За приклад розглянемо молекулу полістиролу, який міститься в біопаливі на основі вторинної деревини. Однак, доцільніше представити молекули топологічною матрицею T , яка дає можливість описати граф за допомогою чисел. Елемент матриці T_{rs} дорівнює 1, якщо атоми r і s пов'язані, і дорівнює 0 – в протилежному випадку. Молекула полістиролу має топологічну матрицю 1 або 2, або їх змішаний тип 3 (табл. 1).

Таблиця 1

Топологічні матриці молекули полістиролу [5]

$T = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$T_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	$T_2 = \{T \times T_1\}$

Оскільки T містить всю інформацію про граф, будь-яка властивість графа може бути співвіднесена із властивістю T . Запропонована модель працює тільки для молекул, у яких два сусідніх атоми завжди будуть мати різну парність. Число вуглеводнів у молекулах, в яких відсутнє чергування, тобто з кільцями з п'яти або семи елементів, у розглянуту теорію не включено. При розташуванні всіх атомів з непарними номерами слідом за парними атомами топологічна матриця приймає блочний вигляд:

$$T = \begin{bmatrix} 0B^T \\ B^T 0 \end{bmatrix}, \tag{2}$$

де B – матриця суміжності; B^T – матриця, отримана транспонуванням B .

Матриця B включає всі ненульові елементи матриці T та містить необхідну інформацію. Для полістиролу матрична модель зводиться до:

$$B = \begin{matrix} & \begin{matrix} 2 & 4 & 6 & 8 & 10 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \\ 9 \end{matrix} & \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \end{matrix} \tag{3}$$

Загальне число атомів вуглецю:

$$n = (I + J - 2) \cdot \frac{M_{\Sigma}}{M}, \quad (4)$$

де M_{Σ} – молекулярна маса полімеру; M – молекулярна маса ланки мономеру; I – кількість рядків матриці; J – кількість стовпців матриці.

Подібним чином повне число С-С зв'язків N є сумою всіх елементів B , помножене на величину M_{Σ}/M . Значення N зручно представити у вигляді:

$$N = \frac{M_{\Sigma}}{M} [Tr(B^T \cdot B)]. \quad (5)$$

У формулі $Tr(A)$ – слід матриці A .

Важливою особливістю графа є число кілець r у ланці мономеру, яке отримуємо із B . Однак r пов'язане з n та N співвідношенням:

$$r = N - n + 1. \quad (6)$$

При дотриманні вимог чергування можна знайти багато способів нумерації атомів у молекулі, які будуть змінювати деякі властивості B . Ряд властивостей, таких, як значення величин r , N , n , є інваріантним по відношенню до зміни способу нумерації. При розрахунках стійкості полімерних матеріалів, пов'язаних з розглянутими молекулами, слід знати повне число можливих структур. Одна із ключових ідей розглянутої теорії полягає в тому, що, якщо виділити в молекулі один із зв'язків, то всі структури можна умовно поділити на два класи, належність до яких визначається залежно від того, чи є цей зв'язок одинарним чи подвійним. Фіксація характеру одного із зв'язків призводить, як правило, і до фіксації характеру інших зв'язків. Число структур дорівнює їх сумі в кожному класі. Для полегшення підрахунків поділ на класи можна здійснювати стільки разів, скільки необхідно. Пряме обчислення $|B|$ є можливим, але дає мало інформації про те, як від структури до структури змінюються різні параметри полімерних смол.

За класичною теорією валентності валентність кожного атома дотримується в кожній із структур. Зростання стійкості молекули, яка має декілька структур, пояснюється деяким «резонансом» між структурами. Це явище можна дослідити за допомогою експериментальних досліджень [6] теплоти утворення молекул. Однак, процес проведення подібних експериментів і аналіз отриманих даних є досить важким; для наших цілей набагато легше замінити ці дані енергією когезії, обчисленою за допомогою простої квантово-механічної теорії. Відповідно до цієї теорії енергія когезії визначається за допомогою матриці B виразом:

$$U_0 = 2 \cdot Tr \left[(B^T \cdot B)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]. \quad (7)$$

З матриць, які є квадратним коренем добутку $B^T \cdot B$, обрана та, яка відповідає максимальному значенню U_0 . Величина U_0 обчислена за допомогою ЕОМ для багатьох молекул. Опис цих обчислень вперше було наведено Кулсоном і Стрейтвизером у 1965 р. [11].

Опишемо U_0 емпіричним співвідношенням, яке залежить лише від інваріантів розглянутих вище графів.

Якщо окремих стовпчик матриці B розглядати як вектор, природним буде питання про можливість знаходження ортонормованої системи векторів, пов'язаної з векторами-стовпцями B , тому що наявність такої системи істотно спрощує теорію. Одна з вимог такої теорії полягає в тому, щоб скалярні добутки векторів були симетричними. Це еквівалентно співвідношенню:

$$B^T \cdot P = P^T \cdot B. \quad (8)$$

В даному виразі P — система ортонормованих векторів, яка утворює матрицю. Властивість ортонормованості полягає в тому, що P є ортогональною матрицею, тобто:

$$P^T \cdot P = P \cdot P^T = I. \quad (9)$$

Наведені матричні рівняння є достатніми для визначення всіх елементів P . Їх розв'язок має вигляд:

$$P = B \cdot \frac{1}{\sqrt{B^T B}}. \quad (10)$$

Матриця P відома як матриця порядків зв'язків. Отримуємо її за допомогою ортогоналізації B . Отже енергія когезії визначається:

$$U_0 = 2Tr(B^T P - 1). \quad (11)$$

В даному рівнянні перший член є сумою порядків зв'язків за усіма зв'язками.

$$P_{rs} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial R}{\partial B_{rs}} \tag{12}$$

Будь-яка апроксимація P призводить до однієї з моделей для U_0 . Найпростіше наближення для P :

$$P \approx (B^T)^{-1} \tag{13}$$

Обчислення B^{-1} за відомою матрицею B є відносно простим. Кожний елемент B^{-1} є алгебраїчним доповненням відповідного елемента B^T , поділим на $|B|$. Алгебраїчне доповнення дорівнює числу структур молекули, яке залишається після видалення двох відповідних атомів. Знак цього числа найлегше визначити за правилом чергування, яке полягає в тому, що для першого граничного елемента вибираємо знак «+», третього за рахунком – «-», п'ятого – «+» і т.д. Усі компоненти $(B^T)^{-1}$ можуть бути обчислені графічно, а загальний результат перевіряється множенням матриць. Обчислюючи величини $P \cdot (B^T)^{-1}$ для більшості молекул, переконуємося, що елементи $(B^T)^{-1}$ є прийнятною апроксимацією граничних елементів P , хоча значення цих елементів є трохи заниженими, а значення решти елементів – завищеними. Зазначений недолік можна виправити, вибираючи за апроксимацію P лінійну комбінацію $(B^T)^{-1}$ та B .

Комбінація

$$P = (B^T)^{-1} + \frac{1}{6} \cdot B \tag{14}$$

є більш точною і приводить до простого виразу:

$$U_0 \approx \frac{1}{3} \cdot N. \tag{15}$$

Наведене наближення задовольняє першому рівнянню, однак не задовольняє другому. Для обчислення значення U_0 прийнятною є ступінь наближення $\approx \pm 5 \div 10 \%$.

Більш високу відповідність величин порядків зв'язку для деяких простих гексагональних молекул дає формула [8]:

$$P \approx 0.909(B^T)^{-1} + 0.210B. \tag{16}$$

З даної формули U_0 :

$$U_0 \approx 0.328N + 0.091(r - 1). \tag{17}$$

Обчислення U_0 за запропонованою теорією є більш практичними за методи, які застосовувалися раніше [1], через їх дорожнечу та недоступність (табл. 2).

Таблиця 2

Величина молярної енергії U_0 (Кдж/Моль) міжмолекулярних зв'язків у молекулі полістиролу, отриманої різними методами (рис. 1 топологічна матриця T)

Енергія зв'язку отримана:	Номер зв'язку										
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-1	2-7	7-8	8-9	9-10	7-10
Емпіричним методом (отримано точні значення [12])	230	225	230	233	233	230	234	226	220	225	220
Гіпотеза: $U_0 = N/3$	218	212	219	218	218	219	220	212	209	211	208
Гіпотеза: $U_0 \approx 0.328 \cdot N + 0.091(r-1)$	235	229	236	240	241	235	245	230	226	231	225

Результати досліджень. Великий практичний інтерес представляє вирішення проблеми стійкості елементарного об'єму Ω , який було термомеханічно деформовано. Деформація полягає у визначенні рівнодіючих сил хімічних зв'язків у ланцюгах генераторних смол при дії на елементарний об'єм Ω смоли заданої сили F і температури T . Розташування рівнодіючих сил може бути довільним, однак обов'язковою є умова, що вони приведені до системи з 3-х рівнодіючих сил і 3-х рівнодіючих моментів таким чином, що число ступенів свободи W елементарного об'єму Ω дорівнює нулю.

$$U_0' = E_{am} \cdot v \cdot \delta \cdot (1 - \beta). \tag{18}$$

Наведена залежність виражається простою пропорцією між сумарною молярною енергією когезії міжмолекулярних та внутрішніх молекулярних зв'язків і зміною «довжини» цих зв'язків за рахунок випрямлення молекул (де δ – відносна деформація). Припустимо, що в ненавантаженому стані елементарного об'єму смоли (далі тіла) зусилля по всіх площинах зсуву дорівнюють нулю. Покладемо, що переміщення об'єму є малими. Задамося основною характеристикою цих зв'язків — твердістю C

відповідної сумарної енергії когезії міжмолекулярних зв'язків. Припустимо, що механічні властивості смоли є анізотропними. Отже:

$$\begin{aligned} C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = U'_0/6, \\ F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = F_5 = F_6, \\ M_x = M_y = M_z. \end{aligned} \quad (19)$$

Положення осей зв'язків у просторі визначимо за їх плюккеровими координатами — напрямними косинусами одиничних векторів E_i осей і моментами цих векторів щодо осей деякої прямокутної системи координат x, y, z [3]. Прийmemo, що кути, утворені осями зв'язків з осями координат, будуть відповідно $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$, а координати точок «прикріплення» зв'язків до тіла Ω будуть ξ_i, η_i, ζ_i , де i — номер зв'язку. Моменти одиничних векторів осей зв'язків відносно осей координат:

$$l_i = \eta_i \cdot \cos \gamma_i - \zeta_i \cos \beta_i; m_i = \zeta_i \cdot \cos \alpha_i - \xi_i \cdot \cos \gamma_i; n_i = \xi_i \cdot \cos \beta_i - \eta_i \cdot \cos \alpha_i. \quad (20)$$

Отже, плюккерові координати осей зв'язків будуть наступними:

$$\cos \alpha_i, \cos \beta_i, \cos \gamma_i, l_i, m_i, n_i. \quad (21)$$

Надамо тілу малого гвинтового переміщення, яке характеризується довільним гвинтом Φ , заданим координатами: $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, \delta_x, \delta_y, \delta_z$, де перші три величини — проєкції кута повороту елементарного об'єму тіла на осі координат, а останні три — проєкції на ті ж осі переміщення точки тіла, яка співпадає з початком координат.

Щоб виразити зусилля в i -му зв'язку, яке виникло в результаті зазначеного переміщення, потрібно знайти переміщення будь-якої точки, нерозривно пов'язаної з тілом, яка лежить на осі зв'язку, і спроекувати це переміщення на вісь зв'язку. Ми отримаємо подовження або скорочення зв'язку, а, помноживши цю величину на коефіцієнт твердості C_i зв'язку, ми знайдемо зусилля S_i зв'язку. Мале переміщення точки тіла виражається моментом гвинта переміщень відносно цієї точки, проєкція ж моменту на пряму, яка проходить через точку, — це відносний момент гвинта та прямої. Отже, для зв'язку з одиничним вектором осі E_i при переміщенні тіла по гвинту Φ отримаємо зусилля:

$$\begin{aligned} S_i = C_i \cdot \text{мом}(\Phi \cdot E_i), \\ S_i = C_i \cdot (\delta_x \cdot \cos \alpha_i + \delta_y \cdot \cos \beta_i + \delta_z \cdot \cos \gamma_i + \varphi_x \cdot l_i + \varphi_y \cdot m_i + \varphi_z \cdot n_i). \end{aligned} \quad (22)$$

Виразимо проєкції сил S_i на осі координат і їх моменти відносно цих осей, помноживши величину S_i по черзі на кожну із шести величин (21), а потім, підсумовуючи проєкції й моменти по всіх зв'язках, знайдемо шість координат $-P_x, -P_y, -P_z, -L_x, -L_y, -L_z$, силового гвинта, який врівноважує той силовий гвинт R , що здатний викликати переміщення тіла по гвинту Φ .

Здійснивши зазначені вище операції множення та додавання, ми одержимо наступну систему рівнянь рівноваги еластично-деформованої ділянки твердого тіла Ω :

$$\left. \begin{aligned} c_{11} \cdot \delta_x + c_{12} \cdot \delta_y + c_{13} \cdot \delta_z + c_{14} \cdot \varphi_x + c_{15} \cdot \varphi_y + c_{16} \cdot \varphi_z - P_x &= 0, \\ c_{21} \cdot \delta_x + c_{22} \cdot \delta_y + c_{23} \cdot \delta_z + c_{24} \cdot \varphi_x + c_{25} \cdot \varphi_y + c_{26} \cdot \varphi_z - P_y &= 0, \\ c_{31} \cdot \delta_x + c_{32} \cdot \delta_y + c_{33} \cdot \delta_z + c_{34} \cdot \varphi_x + c_{35} \cdot \varphi_y + c_{36} \cdot \varphi_z - P_z &= 0, \\ c_{41} \cdot \delta_x + c_{42} \cdot \delta_y + c_{43} \cdot \delta_z + c_{44} \cdot \varphi_x + c_{45} \cdot \varphi_y + c_{46} \cdot \varphi_z - L_x &= 0, \\ c_{51} \cdot \delta_x + c_{52} \cdot \delta_y + c_{53} \cdot \delta_z + c_{54} \cdot \varphi_x + c_{55} \cdot \varphi_y + c_{56} \cdot \varphi_z - L_y &= 0, \\ c_{61} \cdot \delta_x + c_{62} \cdot \delta_y + c_{63} \cdot \delta_z + c_{64} \cdot \varphi_x + c_{65} \cdot \varphi_y + c_{66} \cdot \varphi_z - L_z &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

де

$$\left. \begin{aligned} c_{11} = \sum_i c_i \cdot \cos^2 \alpha_i, c_{22} = \sum_i c_i \cdot \cos^2 \beta_i, c_{33} = \sum_i c_i \cdot \cos^2 \gamma_i, c_{12} = c_{21} = \sum_i c_i \cdot \cos \alpha_i \cdot \cos \beta_i, \\ c_{13} = c_{31} = \sum_i c_i \cdot \cos \alpha_i \cdot \cos \gamma_i, c_{14} = c_{41} = \sum_i c_i \cdot \cos(\alpha_i \cdot l_i), \\ c_{15} = c_{51} = \sum_i c_i \cdot \cos(\alpha_i \cdot m_i), c_{16} = c_{61} = \sum_i c_i \cdot \cos(\alpha_i \cdot n_i), c_{24} = c_{42} = \sum_i c_i \cdot \cos(\beta_i \cdot l_i), \\ c_{25} = c_{52} = \sum_i c_i \cdot \cos(\beta_i \cdot m_i), c_{26} = c_{62} = \sum_i c_i \cdot \cos(\beta_i \cdot n_i), c_{34} = c_{43} = \sum_i c_i \cdot \cos(\gamma_i \cdot l_i), \\ c_{35} = c_{53} = \sum_i c_i \cdot \cos(\gamma_i \cdot m_i), c_{36} = c_{63} = \sum_i c_i \cdot \cos(\gamma_i \cdot n_i), c_{44} = \sum_i c_i \cdot l_i^2, \\ c_{45} = c_{54} = \sum_i c_i \cdot l_i \cdot m_i, c_{46} = c_{64} = \sum_i c_i \cdot l_i \cdot n_i, \\ c_{55} = c_{53} = \sum_i c_i \cdot \cos(\gamma_i \cdot m_i), c_{45} = c_{54} = \sum_i c_i \cdot l_i \cdot m_i, c_{46} = c_{64} = \sum_i c_i \cdot l_i \cdot n_i, \\ c_{56} = c_{65} = \sum_i c_i \cdot m_i \cdot n_i. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Таким чином, рішення статичного завдання зводиться до визначення координат невідомого гвинта переміщень Φ за заданими координатами силового гвинта R із системи рівнянь (23).

Рівняння (23) можна виразити в бінарній формі в такий спосіб:

$$\begin{vmatrix} c_{14} + \varpi \cdot c_{44} & c_{15} + \varpi \cdot c_{45} & c_{16} + \varpi \cdot c_{46} \\ c_{24} + \varpi \cdot c_{54} & c_{25} + \varpi \cdot c_{55} & c_{26} + \varpi \cdot c_{56} \\ c_{34} + \varpi \cdot c_{64} & c_{35} + \varpi \cdot c_{65} & c_{36} + \varpi \cdot c_{66} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_x \\ \varphi_y \\ \varphi_z \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{11} + \varpi \cdot c_{41} & c_{12} + \varpi \cdot c_{42} & c_{13} + \varpi \cdot c_{43} \\ c_{21} + \varpi \cdot c_{51} & c_{22} + \varpi \cdot c_{52} & c_{23} + \varpi \cdot c_{53} \\ c_{31} + \varpi \cdot c_{61} & c_{32} + \varpi \cdot c_{62} & c_{33} + \varpi \cdot c_{63} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \delta_x \\ \delta_y \\ \delta_z \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} P_x + \varpi \cdot L_x \\ P_y + \varpi \cdot L_y \\ P_z + \varpi \cdot L_z \end{vmatrix} = 0 \quad (25)$$

Або, ввівши скорочене позначення бінора пружності (C):

$$(C)\Phi = (C, C^+) (\varphi + \varpi\delta) = C\varphi + C^+\delta = R. \quad (26)$$

З лінійності оператора (C) випливає, що, якщо задано два стани: $(C)\Phi_1$ та $(C)\Phi_2$, той стан, який відповідає лінійній комбінації переміщень Φ_1 і Φ_2 , буде характеризуватися рівністю:

$$(C)(\lambda\Phi_1 + \mu\Phi_2) = \lambda R_1 + \mu R_2. \quad (27)$$

З даного рівняння випливає, що лінійній комбінації гвинтів переміщень відповідає лінійна комбінація силових гвинтів, які діють на тіло. Лінійною комбінацією гвинтів з речовинними множниками є гвинт, який лежить з основними гвинтами на одному циліндроді. Якщо множники лінійної комбінації комплексні, то вісь гвинта лінійної комбінації опише щітку, тобто безліч прямих, які перетинають під прямим кутом деяку пряму. Щітку опише як вісь гвинта переміщень, так і вісь силового гвинта.

Розглянемо такі напрямки поступального руху тіла Ω , при яких головний вектор сумарного зусилля зв'язків є паралельним переміщенню. Очевидно, це зведеться до усунення недіагональних елементів матриці, і ми отримаємо три взаємно перпендикулярні головні напрямки твердості деформованого тіла.

Рівнодіючою зусиль зв'язків при поступальному переміщенні тіла буде гвинт; якщо прийняти осі системи координат паралельними трьом головним напрямкам жорсткості деформованого тіла, то координати осей x', y', z' трьох відповідних гвинтів будуть:

$$\begin{aligned} \eta'_x &= \frac{\sum c \cdot \cos(\alpha n)}{\sum c \cdot \cos^2 \alpha}, & \zeta'_x &= \frac{\sum c \cdot \cos(\alpha m)}{\sum c \cdot \cos^2 \alpha}, & \xi'_y &= \frac{\sum c \cdot \cos(\beta n)}{\sum c \cdot \cos^2 \beta}, \\ \zeta'_y &= \frac{\sum c \cdot \cos(\beta l)}{\sum c \cdot \cos^2 \beta}, & \xi'_z &= \frac{\sum c \cdot \cos(\gamma m)}{\sum c \cdot \cos^2 \gamma}, & \eta'_z &= \frac{\sum c \cdot \cos(\gamma l)}{\sum c \cdot \cos^2 \gamma}. \end{aligned} \quad (28)$$

Величини векторів і моментів гвинтів, еквівалентні силам опору зв'язків при поступальних переміщеннях деформованого тіла Ω на одиницю вздовж кожної з осей x, y, z , записуються:

$$\begin{aligned} X'_x &= \sum c \cdot \cos^2 \alpha; & Y'_x &= 0; & Z'_x &= 0; \\ X'_y &= 0; & Y'_y &= \sum c \cdot \cos^2 \beta; & Z'_y &= 0; \\ X'_z &= 0; & Y'_z &= 0; & Z'_z &= \sum c \cdot \cos^2 \gamma; \\ L'_x &= \sum c \cdot \cos(\alpha l); & M'_x &= 0; & N'_x &= 0; \\ L'_y &= 0; & M'_y &= \sum c \cdot \cos(\beta m); & N'_y &= 0; \\ L'_z &= 0; & M'_z &= 0; & N'_z &= \sum c \cdot \cos(\gamma n). \end{aligned} \quad (29)$$

Не важко переконатися в тому, що при поворотах тіла Ω навколо осей x^*, y^*, z^* , які перетинають під прямим кутом пари осей $y'z', x'z', ix'y'$, осі рівнодіючих гвинтів зусиль зв'язків будуть також паралельні осям обертання.

Нехай осі цих гвинтів будуть x'', y'', z'' . Величини головних векторів і головних моментів цих гвинтів визначаються в такий спосіб: зусилля в i -й пружині при поворотах навколо осей x^*, y^* і z^* на кут, рівний одиниці, буде рівне відносним моментам одиничного вектора зв'язку з координатами (21) і одиничних векторів, зазначених осей повороту, які мають плюкерові координати $\eta'_z, \zeta'_y, \xi'_z, \xi'_x, \xi'_y, \eta'_x$, тобто дорівнює відповідно:

$$\begin{aligned} S_{ix} &= c_i \cdot (l_i + \cos(\beta_i \zeta'_y) - \cos(\gamma_i \eta'_z)); \\ S_{iy} &= c_i \cdot (m_i - \cos(\alpha_i \zeta'_x) + \cos(\gamma_i \xi'_z)); \\ S_{iz} &= c_i \cdot (n_i + \cos(\alpha_i \eta'_x) - \cos(\beta_i \xi'_y)). \end{aligned} \quad (30)$$

Множачи ці величини по черзі на $\cos\alpha_i, \cos\beta_i, \cos\gamma_i, l_i, m_i, n_i$ та підсумовуючи по всіх зв'язках, одержимо проєкції й моменти в системі координат xuz гвинтів – рівнодіючих зусиль зв'язків:

$$X''_x = \sum S_{ix} \cdot \cos\alpha_i = \sum c_i \cos\alpha_i l_i; \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
 Y_x'' &= \sum S_{ix} \cdot \cos \beta_i = 0; \\
 Z_x'' &= \sum S_{ix} \cdot \cos \gamma_i = 0; \\
 L_x'' &= \sum S_{ix} \cdot l_i = \sum c_i \cdot l_i^2 + \zeta'_y \cdot \sum c_i \cdot \cos \beta_i l_i - \eta'_z \sum c_i \cos \gamma_i l_i; \\
 M_x'' &= \sum S_{ix} m_i = \sum c_i l_i m_i + \zeta'_y \sum c_i \cos \beta_i m_i - \eta'_z \sum c_i \cos \gamma_i m_i; \\
 N_x'' &= \sum S_{ix} n_i = \sum c_i l_i n_i + \zeta'_y \sum c_i \cos \beta_i n_i - \eta'_z \sum c_i \cos \gamma_i n_i;
 \end{aligned}$$

$$\xi_x'' = \frac{\sum c l m + \zeta'_y \sum c \cdot \cos \beta m - \eta'_z \sum c \cdot \cos \gamma n}{\sum c \cdot \cos \alpha l};$$

$$\zeta_y'' = \frac{\sum c m l - \zeta'_x \sum c \cdot \cos \alpha l + \zeta'_z \sum c \cdot \cos \gamma l}{\sum c \cdot \cos \beta m};$$

$$\eta_z'' = \frac{\sum c l n + \eta'_x \sum c \cdot \cos \alpha l - \xi'_y \sum c \cdot \cos \beta l}{\sum c \cdot \cos \gamma n};$$

$$\eta_x'' = \frac{\sum c l n + \zeta'_y \sum c \cdot \cos \beta n - \eta'_z \sum c \cdot \cos \gamma n}{\sum c \cdot \cos \alpha n};$$

$$\xi_y'' = \frac{\sum c m n - \zeta'_x \sum c \cdot \cos \alpha n + \xi'_z \sum c \cdot \cos \gamma n}{\sum c \cdot \cos \beta n};$$

$$\xi_z'' = \frac{\sum c n m + \eta'_x \sum c \cdot \cos \alpha m - \xi'_y \sum c \cdot \cos \beta m}{\sum c \cdot \cos \gamma n}.$$

Величини векторів і моментів всіх сил опору рівнодіючих зв'язків при поворотах тіла навколо x^* , y^* , z^* на кути, рівні одиниці, дорівнюють:

$$\begin{aligned}
 X_x'' &= \sum c \cdot \cos \alpha l; & X_y'' &= 0; & X_z'' &= 0; \\
 Y_x'' &= 0; & Y_y'' &= \sum c \cdot \cos \beta m; & Y_z'' &= 0; \\
 Z_x'' &= 0; & Z_y'' &= 0; & Z_z'' &= \sum c \cdot \cos \gamma n; \\
 L_x'' &= \sum c \cdot l^2 + \zeta'_y \sum c \cdot \cos \beta l - \eta'_z \sum c \cdot \cos \gamma l; & M_x'' &= 0; & N_x'' &= 0; \\
 L_y'' &= 0; & M_y'' &= \sum c \cdot m^2 - \zeta'_x \sum c \cdot \cos \alpha m - \xi'_z \sum c \cdot \cos \gamma m; & N_y'' &= 0; \\
 L_z'' &= M_z'' = 0; & N_z'' &= \sum c n^2 + \eta'_x \sum c \cdot \cos \alpha n - \xi'_y \sum c \cdot \cos \beta n.
 \end{aligned} \tag{32}$$

Одиничні поступальні переміщення тіла вздовж деяких трьох взаємно перпендикулярних напрямків і одиничні повороти тіла навколо певних трьох осей, їм паралельним, приводять до системи шести гвинтів рівнодіючих зв'язків деформованої ділянки: (X', L') , (Y', M') , (Z', N') та (X'', L'') , (Y'', M'') , (Z'', N'') . Осі цих гвинтів у загальному випадку не перетинаються. Розташування осей схематично показано на рис. 1.

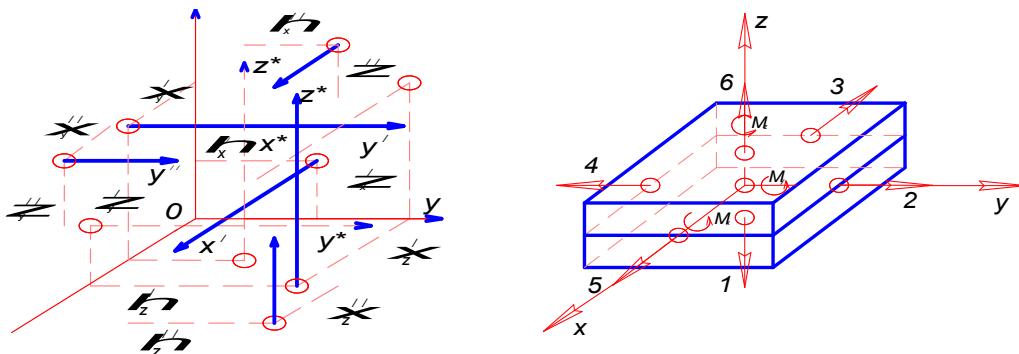


Рис. 1. Розташування осей гвинтів

Відповідно до рис. 1 можна зробити висновок, що, в загальному випадку, система рівнянь не розпадається на незалежні рівняння, якщо за шукані координати прийняти поступальні переміщення і повороти тіла відносно окремих осей. Тому, з метою визначення сумарної міжмолекулярної енергії зв'язку елементарного об'єму тіла з самим тілом, прийемо припущення про частинний випадок – тобто наявність центра пружності та співпадання головних центральних осей інерції елементарного об'єму тіла з головними осями пружності цієї ділянки.

Розглянемо просторову систему. Запишемо співвідношення гвинтової форми запису закону кількості руху та закону моменту кількості руху, виведеного Р.Мізесом [8]:

$$\frac{dK}{dt} = \frac{d}{dt}[(T)U] = R. \tag{33}$$

В рівнянні R – гвинт діючих сил.

$$R = R_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t). \tag{34}$$

R_0 – амплітудний гвинт.

Позначимо шуканий гвинт через Φ , швидкісний гвинт буде $\dot{\Phi}$. Вибравши довільний початок координат 0, одержимо приведенням до точки 0 мотори:

$$\begin{aligned} \varphi + \varpi \cdot \delta \\ \dot{\varphi} + \varpi \cdot \dot{\delta} \end{aligned} \tag{35}$$

або

$$\frac{d}{dt}[(T)\dot{\Phi}] = -R_{np} + R_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t). \tag{36}$$

У формулі R_{np} – гвинт пружних внутрішніх сил, який виражається лінійно через гвинт переміщень пружно підвищеного тіла. Приведемо дане рівняння до виду:

$$R_{ypp} = (C)\Phi. \tag{37}$$

Розкривши в лівій частині рівняння (36) вираз в дужках під знаком похідної за часом, а також підставивши замість нього вираз з формули (37), отримаємо:

$$(T)\frac{d\dot{\Phi}}{dt} + \frac{d(T)}{d\Phi}\dot{\Phi} + (C)\Phi = R_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t). \tag{38}$$

Беручи до уваги малість амплітуд коливань, а також враховуючи, що для еластично деформованого тіла Ω еліпсоїд інерції має не занадто витягнуту форму, в першому наближенні можна допустити, що $d(T)/dt$ – величина другого порядку малості, тобто нею можна знехтувати.

Запишемо:

$$(T) \cdot \ddot{\Phi} + (C) \cdot \Phi = R = R_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t). \tag{39}$$

В даному випадку система із шести диференціальних рівнянь, записана у векторній формі, після відокремлення другорядної частини від головної буде мати наступний вигляд:

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{\delta} + C_1\delta + C_2\varphi = P = P_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t), \\ T\ddot{\varphi} + C_3\delta + C_4\varphi = L = L_0 \cdot \sin(\lambda \cdot t), \end{aligned} \right\} \tag{40}$$

де

$$\begin{aligned} M = \begin{vmatrix} m & 0 & 0 \\ 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & m \end{vmatrix}, \quad T = \begin{vmatrix} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & I_3 \end{vmatrix}, \\ C_1 = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix}, \quad C_2 = \begin{vmatrix} c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{34} & c_{35} & c_{36} \end{vmatrix}, \quad C_3 = \begin{vmatrix} c_{41} & c_{52} & c_{63} \\ c_{42} & c_{52} & c_{62} \\ c_{43} & c_{53} & c_{63} \end{vmatrix}, \quad C_4 = \begin{vmatrix} c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

При $P_0 = L_0 = 0$ ми маємо власні коливання тіла. Оскільки система має шість ступенів свободи, існує шість власних частот $\lambda^{(\mu)}$, кожній з яких відповідає «власний гвинт»:

$$\Phi^{(\mu)} = \Phi_0^{(\mu)} \cdot \sin(\lambda \cdot t). \tag{41}$$

$\Phi_0^{(\mu)}$ – амплітудний гвинт з координатами $\varphi_x^{(\mu)}, \varphi_y^{(\mu)}, \varphi_z^{(\mu)}, \delta_x^{(\mu)}, \delta_y^{(\mu)}, \delta_z^{(\mu)}$, причому три перших координати – координати його головного вектора, а три останніх – координати головного вектора відносно початку координат. Даному власному гвинту відповідає силовий гвинт, еквівалентний системі всіх елементарних сил інерції тіла, який здійснює коливання за власною гвинтовою траєкторією.

Деформована ділянка Ω має три головні осі. Отже, матриця коефіцієнтів рівнянь (23) має наступну структуру:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & 0 & 0 & c_{14} & 0 & 0 \\ 0 & c_{22} & 0 & 0 & c_{25} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ c_{41} & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & c_{52} & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & c_{63} & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (42)$$

Наведені коефіцієнти — квадрати парціальних частот, причому, вважаючи тіло анізотропним, одержуємо твердість рівнодіючої зв'язків:

$$C_{ij} = \frac{E_{am} \cdot m}{18 \cdot M} \cdot N_A. \quad (43)$$

В рівнянні: E_{am} – молярна енергія когезії міжмолекулярних сил; m – маса еластично деформованої ділянки тіла; M – його молярна маса; N_A – число Авогадро, тоді:

$$\begin{aligned} \frac{c_{11}}{m} &= \lambda_1^2 = 2500; & \frac{c_{22}}{m} &= \lambda_2^2 = 3500; & \frac{c_{33}}{m} &= \lambda_3^2 = 4000; \\ \frac{c_{44}}{m \cdot \rho_x^2} &= \lambda_4^2 = 4500; & \frac{c_{55}}{m \cdot \rho_y^2} &= \lambda_5^2 = 5000; & \frac{c_{66}}{m \cdot \rho_z^2} &= \lambda_6^2 = 6000; \\ \frac{c_{14}}{m \cdot \rho_x} &= \lambda_{14}^2 = 1772; & \frac{c_{25}}{m \cdot \rho_y} &= \lambda_{25}^2 = 1969; & \frac{c_{36}}{m \cdot \rho_z} &= \lambda_{36}^2 = 2474. \end{aligned} \quad (44)$$

Радіуси інерції тіла:

$$\begin{aligned} \rho_x &= 0,5 \cdot a; \\ \rho_y &= a; \\ \rho_z &= \sqrt{0,5 \cdot a}. \end{aligned} \quad (45)$$

При $a = 10$.

Система рівнянь із матрицею (36) розпадається на незалежні три пари рівнянь із двома невідомими, власні частоти яких рівні:

$$\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= 42.28; \lambda^{(2)} = 52.10; \lambda^{(3)} = 55.92; \\ \lambda^{(4)} &= 81.93; \lambda^{(5)} = 91.01; \lambda^{(6)} = 104.27. \end{aligned} \quad (46)$$

При зміні частоти λ вимушених коливань зв'язків від 0 до ∞ вісь гвинта описує лінійчасту поверхню. Координати точок перетину цієї поверхні з площиною xu визначаються за формулами:

$$u = \frac{\delta_y - p \cdot \varphi_y}{\varphi_z}; \quad v = \frac{\delta_x - p \cdot \varphi_x}{\varphi_z}, \quad (47)$$

де p – параметр гвинта, який відповідає даній твірній та обчислюється за формулою:

$$p = \frac{\delta_x \cdot \varphi_x + \delta_y \cdot \varphi_y + \delta_z \cdot \varphi_z}{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2}. \quad (48)$$

Побудувавши в горизонтальній площині uv при кожній точці вектори, пропорційні величинам φ_x/φ_z і φ_y/φ_z , одержимо горизонтальні складові векторів, які лежать на твірних поверхні (осях гвинтів). Кінці векторів лежать у площині, паралельній площині uv .

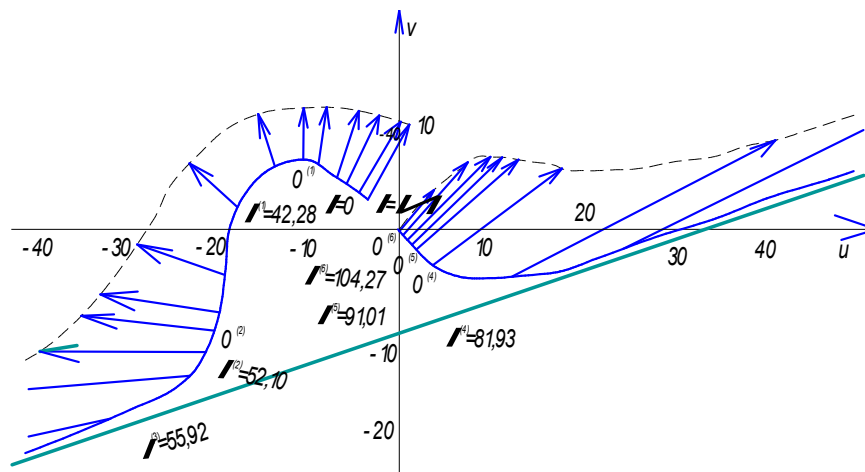


Рис. 2. Діаграми граничних термомеханічних умов деструкції генераторних смол

На рис. 2 показано криві в площині uv та в паралельній їй площині, які зображують перетин двох горизонтальних площин з лінійчастою поверхнею, описаною віссю гвинта при зміні частоти вимушених коливань від 0 до ∞ .

Нижня та верхня площини показані відповідними векторами осей гвинтів. Відповідно до рис. 2 можна зробити висновки про характер поверхні, описаної віссю гвинта переміщень тіла Ω при зміні температур, які діють на нього, від 0 до ∞ $^{\circ}\text{K}$.

Висновки.

1. Розглядається розрив одиночного міжатомного зв'язку як елементарного акту руйнування. Розрив хімічного зв'язку ініціює більші відхилення взаємодіючих атомів від положення рівноваги, коли проявляється нелінійна пружність і теплові коливання стають асиметричними (явище енгармонізму).

2. Аналіз кореляційних залежностей між молекулярними графами й властивостями різних смол показує, що топологічні індекси, незважаючи на обмеженість закладеної в них структурної інформації (при топологічному описі молекул не враховують метричні співвідношення – довжина зв'язків і величина кутів), мають досить високу кореляційну здатність і можуть бути корисними при прогнозуванні різних властивостей генераторних смол, особливо на ранніх стадіях досліджень при оцінці властивостей гіпотетичних структур, для яких немає ніяких експериментальних даних, але молекулярний граф яких визначений. Дане явище дозволить оптимізувати режими піролізу біомаси таким чином, що генераторний газ буде максимально знесмоленним.

Перспективи подальшого розвитку. Розробка методів визначення граничних критеріїв деструкції смол за даними молекулярних графів та їх механіко-термічної передісторії вимагає значних всебічних подальших теоретичних та експериментальних досліджень. Створення таких методів є центральною проблемою в розробці способів знесмолення генераторних газів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Andrews J.G., McLone R.R. Mathematical modeling. University of Southampton.: Butter worth's, CEGB, Marchwood Engineering Laboratories and Department of Mathematics, 1976.

2. *Гуревич Г.И.* Механизм разрушения полимерных материалов // Журнал технической физики. – 1987. – № 9. – С. 1491–1493.
3. *Диментберг Ф.М.* Винтовое исчисление и его приложения в механике. – М.: Наука, 1965. – 200 с.
4. *Журков С.Н.* Термофлуктуационный механизм разрушения твердых тел // Вісник АН СРСР. – 1957. – № 11. – С. 13–15.
5. *Keith H.D., Padder F.J., Vadimsky J.F.* Polimer. – 1996. – № 4. – Р. 267–272.
6. *Кинг Р.* Химические приложения топологии и теории графов. – М.: Наука, 1987. – 329 с.
7. *Лурье А.И.* Аналитическая механика. – М.: Физматгиз, 1961. – 250 с.
8. *Misses R.T.* Anwendungen der Motorrechnung. – Germany: ZAMM, 1924. – 183 p.
9. *Ратнер С.Б.* Физико-химические основы разрушения полимеров // Пластические массы. – 1990. – № 6. – С. 35–36.
10. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
11. *Coulson C.A., Streitwieser A.B.* Dictionary of π -Electron Calculations. – Oxford.: Pergamon Press, 1965. – 238 с.
12. *Samuels R.J.* Structured Polymer. – New York: Wiley, 1974.
13. Физическая механика пластмасс. Как прогнозируют работоспособность? / С.Б. Ратнер, В.П. Ярцев и др. – М.: Химия, 1992. – 320 с.

САМИЛІН Олександр Олександрович – здобувач кафедри загальнотехнічних дисциплін Державного агроекологічного університету.

Наукові інтереси:

– дослідження в галузі альтернативної енергетики.

Тел.: 8(0412) 255297.

E-mail: Gasgen@gmail.com

ЦИВЕНКОВА Наталія Михайлівна – асистент кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності Державного агроекологічного університету.

Наукові інтереси:

– дослідження в галузі альтернативної енергетики.

Тел.: 8(050) 3138903.

E-mail: Gasgen@gmail.com

Подано 29.03.2007

УДК 678.5:54.03

**А.А. Самылин, соискатель
Н.М. Цивенкова, асист.***Государственный агроэкологический университет***ОПРЕДЕЛЕНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
СТОЙКОСТИ ПИРОЛИЗНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ***(Представлено д.т.н., проф. Лосем Л.В.)*

Приведено методіку прогнозування граничних умов термохімічної стійкості молекул генераторних смол посредством теорії графів. Методика дозволяє з високою точністю прогнозувати умовия крекінга генераторних смол, дає фізичське обґрунтування концепції термофлуктуаційного механізму руйнування молекул генераторних смол при пиролизі і газифікації біомаси.

УДК 678.5:54.03

**O.O. Samylin, post-graduate student
N.M. Tsyvenkova, assistant.***State Agroecological University***THE DEFINITION AND MATHEMATICAL MODELLING OF PARAMETERS OF PYROLYSIS
PITCHES STABILITY ON THE BASIS OF THE MOLECULAR GRAPH THEORY***(The article is submitted by professor Leonid Los)*

The technique of forecasting boundary conditions of generating pitches molecules thermochemical stability by means of the graft theory is given.

The technique allows predicting the conditions of generating pitches cracking with high accuracy, gives a physical substantiation of the conception of thermal fluctuation mechanism of generating pitches molecules destruction during the processes of pyrolysis and biomass gasification.