

УДК 541. 182. 022:

М. А. Шилов

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ МЕЗОГЕННЫХ СОТС
В ЗОНЕ ТРИБОКОНТАКТА**

**MATHEMATICAL MODEL OF MESOGEN LCTM BEHAVIOUR
IN THE TRIBOLOGICAL CONTACT AREA**

Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС России
153040 Иваново, Россия, пр. Строителей, д. 33.
E-mail: Mshilov@yandex.ru

В рамках настоящей работы построена вероятностная модель структурирования молекулярных ансамблей в смазочных слоях и показана возможность количественной оценки параметра структурирования системы по энергетическим характеристикам.

Ключевые слова: мезогены, трибология, конформация, энергетическая модель, самоорганизация, гели.

The article presents a probability model of molecular ensembles structuring in lubricating layers and shows the possibility of quantitative evaluation of the system structuring parameter by energy characteristics.

Key words: mesogens, tribology, conformation, energy model, self-organization, gels.

Введение

Анализ научных публикаций и тематики крупнейших конференций последних лет позволяет определить области исследований в трибологии, занимающие центральное место. Одной из таких проблем является исследование свойств и создание новых материалов для узлов трения.

Раскрытие физико-химического механизма смазочного действия разнообразных трибоактивных компонентов – чрезвычайно непростая задача. Главная сложность ее состоит в принципиальной невозможности исследования смазочного слоя «in situ», что заставляет исследователей строить достаточно произвольные модели надмолекулярной организации слоев смазочного материала, обоснованность которых сомнительна [1].

Новые и весьма многообещающие возможности в этом направлении предоставляет быстрое развитие компьютерного моделирования (молекулярно-динамическое моделирование), которое позволяет описывать не только отдельные молекулы, но и развитые молекулярные ансамбли, такие, например, как участки поверхностей, димеры, мицеллы и другие агрегаты.

Существует большое число методов, которые позволяют получать адекватную информацию о процессах происходящих в зоне трения, очень небольшое число в силу малой доступности такого объекта, как «работающий» смазочный слой и влияния

внешних факторов, зачастую плохо контролируемых. Методов исследования смазочных слоев в гидродинамическом режиме, учитывающих надмолекулярную самоорганизацию соединений, входящих в состав смазочных материалов (СМ) непосредственно при трении еще меньше, что позволяет утверждать о необходимости разработки новых методов в этом направлении.

Конформационно-энергетическая модель

В рамках настоящей работы предложен метод оценки конформационной энергии молекул СМ, позволяющий предсказать поведение смазочной среды на трении и сверлении металлов. Для решения поставленной задачи нами использована схема вероятностно-энергетического подхода.

Пусть существует некоторое множество однотипных молекул, находящихся вблизи твердых параллельных поверхностей. Каждая из молекул характеризуется своей конформационной энергией. Величина энергии может варьироваться в рамках одного вещества, т. е. могут существовать молекулы с одинаковой конформационной энергией, а могут с разной. Иначе говоря, существуют наборы молекул, которые в пределах одного вещества занимают различные энергетические уровни. Наглядно уровни показаны на рис. 1.

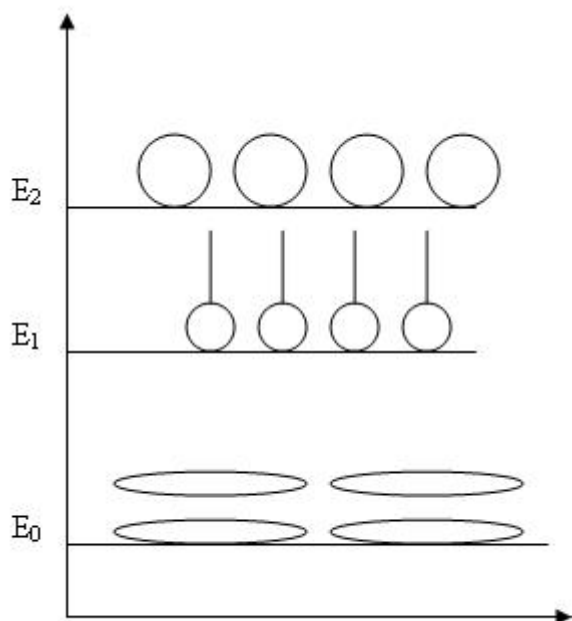


Рис. 1. Энергетические уровни молекул:

E_0 – энергетический уровень, характеризующий палочкообразную молекулу, E_1 – энергетический уровень, характеризующий молекулу, имеющую как палочкообразный, так и шарообразный фрагмент, E_2 – энергетический уровень, характеризующий клубкообразную молекулу

Поскольку нахождение молекулы в оптимальном конформационном состоянии носит вероятностный характер, ее энергия также должна носить вероятностный характер. Исходя из этого, разумно предположить, что образование смазочного слоя в первую очередь зависит от энергетического состояния молекул, вероятность нахождения в котором наибольшая.

Исследуем кинетику формирования смазочного слоя с вероятностными характеристиками конформационной энергии. Предлагаем следующую гипотезу: скорость перехода молекулы из одной оптимальной конформации в другую пропорциональна

мощности, необходимой для перехода молекулы из одного конформационного состояния в другое, а также, обратно пропорциональна времени этого перехода.

$$\frac{dE}{dt} \approx P(E) \cdot N(t) \quad (1)$$

$N(t)$ – мощность необходимая для перевода молекулы из одного оптимального конформационно-энергетического состояния в другое в единицу времени, т. е.

$$\frac{dE}{dt} = k \cdot P(E) \cdot N(t), \quad (2)$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Чтобы более полно описать переход между конформациями молекулы, энергия стационарного состояния которой по мере увеличения температуры растет, возникает необходимость в гипотезе о поведении функции $P(E)$. Пусть

$$-\frac{dP(E)}{dE} = \alpha P(E), \quad (3)$$

т. е. скорость убыли вероятности нахождения молекулы на энергетическом уровне E пропорциональна вероятности нахождения ее на этом уровне, где α – коэффициент пропорциональности (коэффициент структурирования в соответствии системы в соответствии с энергетическими характеристиками ее молекулярных слоев. Тогда, решая дифференциальное уравнения с разделяющимися переменными первой степени, получим

$$P(E) = C e^{-\alpha E} \quad (4)$$

Начальными условиями такого уравнения является вероятность нахождения молекулы в минимальном стационарном состоянии оптимальной конформации, т. е. $P(0) = 1$.

$$P(E) = P(0) e^{-\alpha E}, \quad (5)$$

где $P(0)$ – вероятность нахождения молекулы на первом энергетическом стационарном уровне.

С учетом (3) и (5) имеем:

$$\frac{dE}{dt} k P(0) e^{-\alpha E} N(t) \quad (6)$$

$$\frac{dE}{e^{-\alpha E}} = k N(t) dt \quad (7)$$

$$e^{\alpha E} dE = k N(t) dt \quad (8)$$

$$\int e^{\alpha E} dE = k \int N(t) dt \quad (9)$$

$$\frac{1}{\alpha} e^{\alpha E} = k \int N(t) dt + C \quad (10)$$

$$\text{При } t = 0, E = E_0 \rightarrow C = \frac{1}{\alpha} \cdot e^{\alpha E_0}.$$

$$e^{\alpha E} = \alpha k \int N(t) dt + \alpha \cdot \left(\frac{1}{\alpha} \right) e^{\alpha E_0} \quad (11)$$

$$\ln e^{\alpha E} = \ln \left(\alpha k \int N(t) dt \right) + e^{\alpha E_0} \quad (12)$$

=====

$$\alpha E = \ln(\alpha k \int N(t) dt) + \alpha E_0 \quad (13)$$

Если $N(t) = N_0 = \text{const}$ – т. е. N поддерживать постоянным, то

$$E = E_0 + \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha k N_0 t). \quad (14)$$

Цель создаваемой модели – оценить количество молекул k находящихся на энергетическом уровне E с тем, чтобы иметь возможность включения характерной энергии в сумму энергий отдельных этапов процесса трения.

Если в процессе перехода молекул в другое конформационное состояние считать, что $P(E)$ падает в e раз, то характерная энергия конформационного перехода за некоторое время τ равна $E = E_0 + \frac{1}{\alpha}$. Тогда количество молекул, занимающих энергетический уровень определяется выражением:

$$\ln(\alpha k N_0 t) = 1 \quad (15)$$

$$\alpha k N_0 \tau = e \quad (16)$$

Таким образом, получаем итоговую формулу, позволяющую оценивать количество молекул имеющих одинаковую конформацию, т. е. энергию стационарного состояния:

$$k = \frac{e}{\alpha N_0 \tau} \quad (17)$$

Оценку времени релаксации молекулы можно провести по формуле:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / kT) \quad (18)$$

где E_a – энергия активации одной молекулы, τ_0 – сумма времен колебаний атомов, составляющих одну молекулу. Мощность, необходимая для перехода всех молекул в последующее конформационное состояние определим из соотношения

$$N = \frac{E_c}{\tau_0}, \quad (19)$$

где E_c – сумма энергий конформаций всех молекул системы. Подставляя (18) и (19) в (17) получим:

$$k = \frac{1}{\alpha E_c} e^{1 - \frac{E_a}{RT}} \quad (20)$$

Параметр α может зависеть от степени ориентации молекул, участвующих в конформационном переходе, а также влиять на теплопроводность материала. Так как СМ выполняют не только смазывающую, но и охлаждающую функцию, то изучение таких их физических свойств, как теплопроводности является основополагающим при трибологических исследованиях.

Теплопроводность можем определить из формулы:

$$\vec{j} = \lambda \nabla T. \quad (21)$$

В проекции на ось ОХ имеем:

$$j_x = \lambda \frac{T}{x}, \quad (22)$$

где j_x – поток тепла вдоль направления оси ОХ, λ – коэффициент теплопроводности, T – разность температур, x – расстояние между двумя точками, разность температур которых равна T . В нашем случае, x – длина свободного пробега, T – разность температур двух стационарных состояний молекул, j_x – энергия, которую необходимо подвести к молекулам за время t .

Подставляя эти данные в (20) получим итоговый результат для нахождения количества молекул занимающих одинаковые энергетические уровни.

$$k = \frac{\lambda t T}{x E_c} e^{1 - \frac{E_a}{kT}} \quad (23)$$

Поскольку модель вероятностная, то одна и та же молекула может по-разному располагаться и ориентироваться на поверхности, что и должно быть учтено в (17) количестве молекул участвующих в энергетическом переходе. По-видимому, значение этого параметра можно получить методами компьютерного и молекулярного моделирования, которые начинают применяться для трибологических задач [2, 1].

Компьютерное моделирование

При смешении неионогенных ПАВ с водой в пределах концентрации 30 – 70 % образуется структурированный гель, т. е. сетчатая структура. На операции трения сетчатая структура геля разрушается, и остаются несвязанные молекулы, которые могут принимать несколько конформационных форм в соответствии с энергией (рис. 1), которой они обладают (рис. 2). К примеру.

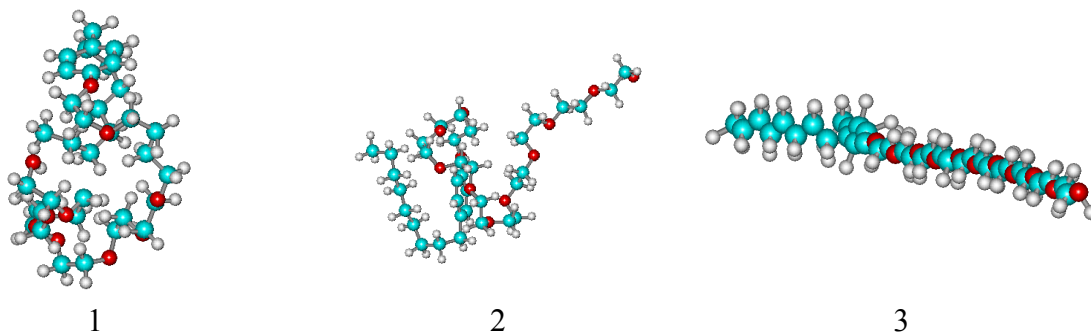


Рис. 2. Молекулярные конформации ненола 9/10

На операции трения молекулы должны располагаться как в гидродинамическом смазочном слое (обладая минимумом конформационной энергии), т. е. молекулы должны быть расположены параллельно потоку (рис. 3).

Исследование структурированных гелей на операциях трения и резания имеют под собой различную физическую природу. Так на операции трения гели проявляют себя лучше как смазка, в противоположность операции сверления, где превалирующим свойством гелей является охлаждение инструмента. Поэтому, если измерять коэффициенты теплопроводности ненолов 9/6, 9/10 и синтанола БВ с феноксом 9/10, то можно заранее определить какая из СОТС проявляет наилучшие свойства.

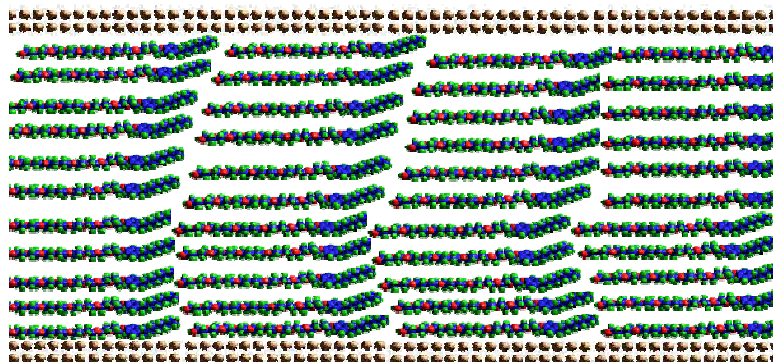


Рис. 3. Неонол 9/10. Фрагмент движения кластера ПАВ по поверхности металла (железа) ($d = 0,1$ мкм – расстояние между поверхностями трения, $u = 0,001$ м/с – скорость сдвига)

Заключение

Установлено, что присадки неионогенного типа ориентируются вдоль трущихся поверхностей, оказывают больший понижающий эффект на трибологические характеристики узлов трения. При этом необходимо учитывать и вклад, вносимый молекулярной структурой присадки, которая влияет на механизм ее сорбции с контактирующей поверхностью металла.

Работа поддержана граном Минобрнауки РФ АЦВП № 2.1.2/4670.

Список литературы

1. Годлевский В. А., Фомичёв Д. С., Шилов М. А., Берёзина Е. В., Кузнецов С. А. // Трение и износ. 2009. Т. 30. № 1. С. 16 – 21.
2. Современная трибология: Итоги и перспективы / отв. ред. К. В. Фролов. М. : Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
3. Шилов М. А. // Технология машиностроения. 2009. Т. 11. № 89. С. 51 – 55.
4. Шилов М. А., Фомичёв Д. С., Берёзина Е. В., Усольцева Н. В. // Материалы II Международного научного семинара «Техника и технологии трибологических исследований». Иваново, 2009. 56 с.
5. Шилов М. А., Кузнецов С. А. // Материалы II Международного форума по нанотехнологиям. М., 2009. С. 255 – 257.

Поступила в редакцию 26.10.2010 г.