

液晶润滑的研究进展*

吴玉松 董炎明** 邱星屏

(厦门大学材料科学与工程系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 综述了近10多年来国内外液晶润滑及液晶添加剂的研究进展。概括了溶致液晶和热致液晶的润滑性能的理论研究及实验结果,比较了不同类型液晶的润滑机理及在不同实验条件下的抗减摩性能,以及它们作为普通润滑剂、合成油脂等的添加剂时的润滑效果。

关键词 液晶 润滑剂 润滑添加剂 减摩 抗损 机理

中图分类号: O753+.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2001)05-0343-08

Advances in Liquid Crystal Lubrication

Wu Yusong Dong Yanming Qiu Xingping

(Department of Materials Science and Engineering & State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The advances in liquid crystal lubrication and liquid crystals as lubrication additives were reviewed in this paper. Recent theoretical studies and application results were discussed for two different kinds of liquid crystals—lyotropic liquid crystals and thermotropic liquid crystals. Their antifriction and antiwear mechanisms under different experimental conditions were illustrated. The lubrication functions of adding liquid crystals as lubrication additives into some regular greases and synthetic oils were commented.

Key words liquid crystals; lubricants; lubrication additives; antifriction; antiwear; tribology mechanism

一、引言

液晶具有良好的润滑特性,有望用作润滑剂或润滑剂的添加剂。以纯液晶作为润滑油或在矿物油、合成油中添加少量液晶均有不同程度的减摩、抗损效果。它不仅可用于金属、陶瓷、玻璃、骨骼等摩擦表面的减摩抗损,而且在降低摩擦副表面温度、提高轴承载荷方面更有独到之处。

近10多年来,液晶润滑已引起国内外众多研究人员的极大兴趣,无论在基础理论研究^[1-3]上,还是在实际应用^[4-11]中都已在了液晶领域占有一席之地,而液晶摩擦学也因此成为摩擦学领域中一门新课题^[6]。本文综述了国内外液晶润滑及液晶添加剂的研究进展,着重比较了几种不同类型液晶的润滑机

理及其减摩抗损的性能,以及它们作为普通润滑剂、合成油脂等的添加剂时的润滑效果。

二、液晶简介

液晶(liquid crystals),是介于各向异性晶体和各向同性液体之间的有序流体,所以又称介晶相。液晶按其形成过程可分为溶致液晶和热致液晶两大类型。

溶致液晶是纯物质或混合物的各向异性浓溶液,它只在一定浓度及温度范围内形成。溶致液晶多出现于表面活性剂的浓溶液中。在极性溶剂中,随着表面活性剂浓度的增大,两种不同的分子间排斥力显得尤为重要:一是静电效应产生的端基-端基排斥

收稿: 2000年5月, 收修改稿: 2001年3月

* 福建省自然科学基金资助项目

** 通讯联系人 12 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

力;二是疏水作用产生的烃链-溶剂之间的排斥力。两种作用力共同作用的结果,最终导致无序-有序相转变,而形成各种介晶相。通常,随着浓度的增大,将依次出现六方、立方、层状等介晶相^[12]。而热致液晶是在非溶剂体系中加热纯物质至一定温度(T_m)后形成的,继续加热至清亮点(T_c),又发生相转变而形成各向同性熔体。

液晶(主要指热致液晶)根据内部分子排列的有序性不同,可分为近晶型(smectic)、向列型(nematic)和胆甾型(cholesteric)。近晶型中最常见的是近晶A相(见图1a),它是一种层状的类晶相,层内分子均朝同一方向排列,分子指向矢与层面垂直。近晶相的有序程度接近于三维有序的晶体。在向列相中,分子长轴基本沿一个方向平行排列,为一维有序相(见图1b)。胆甾相可看成是向列结构的一种特殊情况,当向列平面依次绕螺旋轴旋转一定角度而形成螺旋结构,层内分子指向矢也依次旋转一定角度(见图1c)。胆甾相多半存在于天然物质中,如在骨关节滑液中即含有 10^{-3} — 10^{-2} mol/L 的胆甾醇衍生物^[13]。以上是分子为刚性棒或近似刚性棒状时的三种结构。若分子形状为碟状,则可形成柱状液晶相(见图1d)。已有碟状液晶用作润滑添加剂的报道^[14,15]。在实际应用中,向列相和胆甾相被认为最适合用于润滑。近晶相从结构上决定了它很耐压,潜在地加宽了边界润滑的局限^[16]。

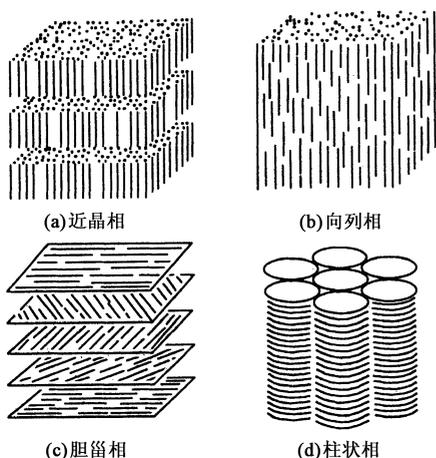


图1 几种液晶相结构示意图

三、液晶润滑的摩擦学原理

液晶的润滑特性最早是从仿生学的研究中偶然发现的。1981年,Barhan^[17]通过对骨关节滑液、鱼鳞的粘液、血液以及涂在金属表面的液晶混合物研

究中发现,当这些物质处在液晶态时,均有非常好的润滑性,但在清亮点以上这种润滑效果就没有了。这种奇特的现象引起了人们进一步研究制造人造骨关节滑液和新型高效工业润滑剂的兴趣^[18-21]。

为了达到降低能耗的目的,要求在两个运动平面之间有高载荷能力和低剪切阻力的润滑介质。从结构上看,液晶恰能同时满足这两个条件:当两表面相对运动速率较低(低剪切速率)时,来自两固体摩擦副的压力是巨大的,但在垂直于运动表面方向上,液晶分子排列的长程取向使之呈现固体的抗压性能,从而能支撑摩擦副,阻止其相互靠近;在高剪切速率下,它又呈现出低粘度的液体流动性,而能获得低的剪切阻力。因此,液晶有望作为一种性能优越的新型润滑介质。这种想法的合理性可从石墨的结构分析中得到启示。众所周知,石墨也是一种具有层片结构的晶体,这种层片主要依靠范德华力结合在一起,这种作用力较弱,易于断开使层片之间可以相互滑动。因此,石墨具有良好的润滑性能,在工业上被广泛用作固体润滑剂和润滑添加剂。而液晶(例如近晶A)具有同石墨极为相似的层片结构,事实^[5]表明,它不同于通常的牛顿流体,其润滑性能比普通基础油要好,且摩擦系数对速率的依赖性很小,在低速率、高载荷的条件下可获得流体润滑。图2为文献报道^[22]的一些液晶同合成润滑油的最大摩擦系数的比较。

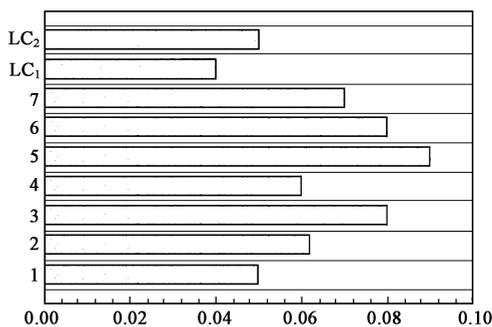


图2 液晶同合成润滑油的润滑性能比较
1—7为一些常用的合成润滑油;LC1、LC2为两种不同的液晶

事实上,液晶可用于润滑,不仅是因为它具有一维或二维长程有序,还因为这种有序是可控制的。通过外加控制条件,可使液晶分子沿着某一最佳方向取向,从而获得最佳的摩擦效果。对大多数固体表面,甚至是高聚物,都有较大的表面能,它可以通过吸附润滑油中的分子而达到平衡,从而在两个摩擦表面形成具有保护作用的吸附单分子层。液晶分子

受到表面能作用, 平躺于固体表面, 形成各向异性的微区(图 3a)。如对表面进行擦拭预处理, 这些微区中的液晶分子就会朝同一方向取向(图 3b)。例如, 在对 CB 类液晶的静态和剪切两种条件下的 FTIR 研究中发现, C—H 伸缩振动的 2950cm^{-1} 谱带没有各向异性, 说明柔性的烷基链没有取向, 而 2227cm^{-1} 和 1606cm^{-1} 等代表 CN 伸缩振动和苯环面内振动的谱带有明显的各向异性, 说明 CN 和苯环这些刚性结构平行于剪切平面取向^[22]。另外, 还可用表面活性剂降低表面能或是施加垂直电场或磁场等方法, 使这些分子朝垂直于表面的方向单一取向(图 3c)。对于液晶分子, 由于长链径向作用, 通常这种取向可不断延伸至多个分子层, 而形成厚度达微米级以上的有序液体结构。

暴露于空气中的固体表面会覆盖一层主要是水的组成复杂的所谓“大气层(atmospheric layer)”或称为水层^[16](如图 3d 所示)。这一层具有约 40mJm^{-2} 的表面张力而不能被大多数液晶分子所代替。只有强极性化合物才能代替水层而吸附到表面上。这种代替多半仅是部分代替而已, 导致于第一层出现溶致液晶结构, 即水与活性物质交替的层状结构, 这就是为什么脂肪酸及其盐、胺类、卵磷脂和表面活性剂能促进向列型热致液晶垂直于表面排列(如图 3c)的原因。也因为如此, 液晶润滑剂的作用在很大程度上还取决于空气的湿度条件。

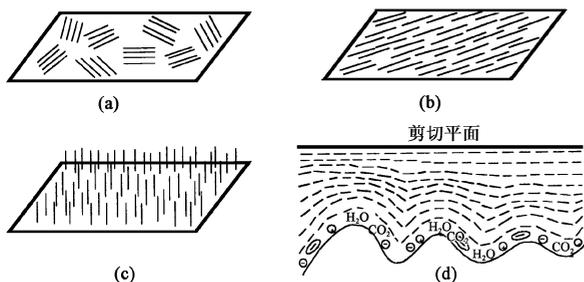


图 3 液晶分子在固体表面或表面附近的排列状态

另外, 液晶的各向异性可导致各个方向上具有不同的摩擦力即所谓的“摩擦各向异性”, 也是一个有趣的概念^[24]。Artsynkhovich^[25]等研究了 8CB(其结构与液晶相转变见图 4) 的纳米摩擦学(nanotribology)性质。8CB 分子成对进入二缔体, 在近晶 A 相中, 二缔体垂直于层面排列, 所以层间距 3.17nm 正好是二缔体的长度。观察到 8CB 在云母表面存在摩擦各向异性, 临界剪切应力为 $\tau = 0.42\text{MPa}$, 而 $\tau = 0.28\text{MPa}$, 其光轴择优排列在云母结晶的 β 轴

方向上。

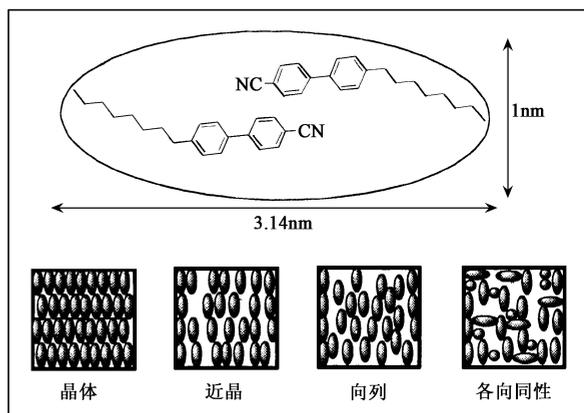


图 4 8CB 分子的缔合结构及相转变温度

四、液晶润滑的研究

1. 溶致液晶的润滑性能

早期所发现的一些溶致液晶相, 多数是长链分子和水的缔合体系。虽然可应用于润滑, 但由于它会带来金属表面的腐蚀问题, 而没有引起人们的研究兴趣。实际上, 这并不排除在有机溶剂中形成溶致相的可能性, 后来的实验表明卵磷脂可在乙二醇中形成液晶相^[26]。溶于有机溶剂的溶致液晶用作润滑剂时就象是油脂。通常认为有两个结构方面的原因决定这类溶致层状相的润滑行为^[27]: 一方面, 液晶分子的长程有序排列使之具有比一般流体更高的载荷; 另一方面, 表面活性剂的烃链末端一般都接有一个甲基, 这些甲基组成的“尾巴”是无规取向的, 而剪切发生在这种局部无序甲基层, 从而可获得较低的摩擦阻力。实验结果^[27,28]证实了摩擦系数与溶剂层厚度以及烃链层厚度之间没有直接联系, 剪切确实发生在取向无序的甲基层。

1987年, Friberg^[4]等研究了三甲基油酸铵盐/极性溶剂体系的润滑行为。结果表明在弹流润滑(EHD)条件下, 液晶的缔合结构对润滑性能并无太大影响。只有在低载荷、低剪切速率的条件下, 整个缔合结构足能支撑来自摩擦副的压力, 剪切平面不至于变形时, 才会得到较低的摩擦系数。但是, 太低的载荷能力对润滑来说是没有多大意义的, 必须在不牺牲低摩擦系数的前提下, 进一步提高其载荷能力。应该指出的是, 溶致液晶比热致液晶有更多的结构修饰方法, 除了液晶分子本身的结构因素外, 还可通过外加各种添加剂的办法来改善其性能。例如, 可在溶剂层中引入有机单体进行聚合, 提高润滑薄

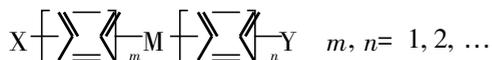
膜的载荷能力。同时,可在剪切平面(甲基层)内引入一些直链烷烃,这些链烃不仅可以缓解因聚合而导致缔合结构的变“脆”,同时还可作为机械缓冲剂,分散剪切过程中产生的能量^[27],而得到较低的摩擦阻力。后来的实验结果^[8]证实了这种结构修饰的可行性,摩擦系数保留了未修饰前的较低值,但载荷能力比原来提高了5倍。

Kumar^[29]等在非离子性表面活性剂/异丁醇/NaCl/H₂O混合体系中研究了液晶相结构对润滑性能的影响。结果表明由于较强的亲和力作用,使层状液晶在金属表面平行取向而形成保护膜,因此减摩、抗损效果均比球状微胶相及吸附单层要好。在某一NaCl浓度下,摩擦系数最小,磨损创痕直径也最小。这是由于在此浓度下层状相的浓度最大,因此润滑效果最好。

虽然这种溶致相具有优异的润滑性能,但它只在一定的温度范围内形成。对于大多数表面活性剂,其形成层状相的最低温度 T_K (Krafft temperature) 都高于60℃,使它的应用受到限制^[12]。Fuller^[30]等采用添加癸醇、十二烷醇、油醇、油酸等助表面活性剂的方法,使 T_K 降至室温附近,使之更加适合于通常的润滑环境(5—150℃)。助表面活性剂的加入并不影响液晶的减摩性能,在相同实验条件下所测摩擦系数,要比商品润滑油的低15%—20%左右。

2. 热致液晶的润滑性能

溶致液晶虽可用于润滑,但由于溶剂的挥发性、腐蚀性等问题,使之在使用范围上受到限制。而热致液晶则可克服这些缺点,实际应用中人们研究更多的是热致液晶润滑。形成热致液晶的分子都具有一定的刚性,通常有如下的结构通式^[31]:



其中, M 是连接芳环的中心桥键,它和两侧的芳环共轭而形成刚性部分, X、Y 是液晶分子的末端基团,它可以是柔性的烃基、烷氧基等(通常为5—7碳),也可是氰基或羧基等强极性基团。早期用作润滑剂的向列液晶为 PAA 或 PAP,后来用 MBBA(室温向列相)及其与 EBBA 的混合物(俄国文献中称为 N8)。而在更稳定的氰基联苯类(主要为戊基联苯)出现之后,它们倾向于代替 MBBA。胆甾液晶最常用的是油酸酯 COC 和壬酸酯 CN。近晶型液晶最典型的为辛氧基氰基联苯(M24), 54.5℃ 熔融为近晶相, 67℃ 转变为向列相, 80℃ 成为各向同性相。它与壬氧基氰基联苯(M27)的混合物(称为 S2)也很

常见。这些纯液晶的代号与化学结构式列于表1。其中具有亚甲胺连接链(席夫碱)的液晶化合物如 MBBA、EBBA 等均在湿空气中不稳定,因为它们易水解。偶氮类易分解而不宜在热带条件下使用。

(1) 化学结构对润滑性能的影响

液晶润滑性能主要取决于分子的刚性部分,而与柔性部分的长度无关。Mori^[22]等的研究表明,当刚性部分为联苯时,由于两个苯环上的电子发生共轭,而不能互相转动,形成平面结构。在受到剪切时,这种平面结构有利于分子作有序排列,而形成有利于润滑的剪切平面。而当以环氧基代替其中一个苯环时,这种平面结构受到破坏,摩擦系数由原来的0.035上升到0.045。事实上,通过对静态及剪切两种条件下液晶润滑膜的红外发射光谱的比较^[32],发现含密集芳环的碟状液晶在剪切条件下,芳环沿着剪切平面排列,而发生相转变。但在未受剪切时,却并未观察到这种相转变。另外,只含一个苯环的线型分子在剪切和未受剪切两种情况下,其红外发射光谱则差别甚小。显然,共轭芳环所形成平面结构,对液晶的润滑性能起了非常重要的作用。

(2) 温度及液晶相态结构对润滑性能的影响

热致液晶的形成、相结构及其热稳定性都与温度紧密联系,因此,温度和相结构都是影响液晶润滑性能的重要因素。研究结果^[16]表明:液晶相结构基本上不影响摩擦性能。向列液晶 CB15的 $\mu = 0.034$ (500h 之后)。在胆甾相时 $\mu = 0.03$,与其在向列相时差不多。M24和 M27在室温时为近晶相, $\mu = 0.016$,比潜在向列相时略好,但几天后出现发粘现象;而它们的混合物 S2的 $\mu = 0.03$,与向列相不相上下。Mori^[22]及 Bermudez^[9]的研究结果也同样证实了这一点。随着温度的变化,液晶虽经近晶到向列再到各向同性等相转变,但在各个相转变点,摩擦系数并未发生明显突变。

当温度高于清亮点时,液晶由各向异性向各向同性相转变,这时在本体中原来有序的液体变为无序。有趣的是在清亮点后,一些液晶仍能保持较好的润滑性能。Congard^[23]的研究结果表明,在流体润滑的条件下,液晶经各向同性转变后,摩擦系数会有所增大,但较之普通润滑油的摩擦系数仍然较低。这是因为液晶的有序结构在固体表面场和摩擦的高压的作用下可持续到清亮点以后,其润滑效果也同样可持续到比清亮点更高的温度。

可见,液晶的润滑性能与液晶固有的相结构并没有必然的联系。在某个温度区域内,只要液晶的有

表1 液晶代码及其结构式^[16]

液晶代码	结构式	液晶代码	结构式
MBBA	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	PEPN4	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
EBBA	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	PEPN5	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
PAA	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	PEPN6	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
PAP	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	PEPN7	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
S3	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	HPEH23	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7$
S6	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	HPEH33	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7$
K15	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	HPEH43	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7$
K21	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	PCH3	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
M9	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	PCH5	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
M15	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	PCH7	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
M21	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	BCH5	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
M24	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	P35	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
M27	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	P37	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
CB15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	TP34	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$
T15	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	5HPPH3	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

序性得以保持,它的润滑性能就不会消失。但一般认为向列相有最好的润滑性,因而液晶或液晶混合物最好有较宽的向列相温区。向列相在靠近固体表面时实际上呈现近晶有序,较远时则具有流体的性质。但是,一些典型的热致液晶的形成温区(从熔点到清亮点)都只在几十度之内,其应用范围受到限制。实际应用中,更多地是采用几种液晶混合组成的低共熔点的共晶。目前,商业液晶混合物的温度范围已超过100。这种混合物具有很强的过冷性而难将它们冻结,通常其使用范围可向低温扩展30左右^[24]。

(3) 表面处理的影响

当轴等固体表面用棕榈酸、十八烷基胺、卵磷脂或十八烷基(三乙氧基)硅烷处理,摩擦系数比未处

表2 表面处理对摩擦系数的影响^[16]

液晶	未处理(平行取向)	处理后(垂直取向)
ALN 51	$\mu_0 = 0.096; \mu_{500} = 0.081$	$\mu_0 = 0.09; \mu_{500} = 0.052$
1275	$\mu_0 = 0.105; \mu_{500} = 0.083$	$\mu_0 = 0.09; \mu_{500} = 0.048$
AL V 1	$\mu_0 = 0.072; \mu_{500} = 0.054$	$\mu_0 = 0.056; \mu_{500} = 0.030$

μ_0 为刚开始时的摩擦系数; μ_{500} 为500小时后测得的摩擦系数

理的要低(见表2)。从表2还可以看出,液晶分子垂直于平面的取向有利于润滑。

五、液晶润滑添加剂

液晶优良的润滑性能已确信无疑,然而,纯液晶油价格相对昂贵,而且使用的温度范围很有限。因此,实际应用中它更多地只是作为功能性添加剂来改善普通基础油或合成油的润滑效果^[9-11, 33-37]。

1. 苯甲酸衍生物添加剂

清华大学卢颂峰等^[10, 11, 33, 34]将向列型液晶苯甲酸衍生物作为普通润滑剂的添加剂,系统地研究了液晶添加剂的润滑作用。归结起来主要有减摩擦、抗磨损和防爬行三大作用。

(1) 减摩擦作用

将己氧基苯甲酸(0.5%)和正辛基苯甲酸(1%)作为HU-20汽轮机油的添加剂。在给定的压力、速度和温度条件下于Falex实验机上进行减摩擦性能试验。结果表明,摩擦系数都有明显降低,以0.5%己氧基苯甲酸的最好。研究添加剂的减摩效果随着摩擦副的接触形式不同而不同,面接触时的效果比点接触和线接触时的都好,这是由于点接触的接触应力较高。减摩机理被认为是在润滑剂中液晶以晶体微粒形式存在,微粒填充摩擦副接触表面的细小凹坑而使表面平滑;而且液晶分子的化学活性较强,能以其所含极性基团—COOH在金属表面定向排列吸附形成减摩保护层。

将庚氧基苯甲酸(0.1%—1%)作为液体石蜡(基础油)的添加剂,观察到随添加剂浓度增加摩擦系数下降。例如当速度为0.504m/s、载荷为15MPa时,添加1%的润滑剂比不加添加剂时其摩擦系数从0.108下降到0.013。同样也观察到液晶添加剂用于润滑点或线摩擦副时效果不大。

(2) 抗磨损作用

Falex实验机的试验结果表明,将1%的正辛基苯甲酸加入到HU-20汽轮机油中,与不加添加剂时相比,线磨损量降低44%,磨合时间缩短一半。在四球试验机上试验,最大无齿卡咬负荷增加21%,说明液晶添加剂改善了润滑剂的抗摩性能。

(3) 防爬行作用

在低速高负荷的运动副中,如机床工作台导轨、滑座、溜板等直线往返运动机构,采用普通机械油润滑,往往出现明显的移动速度不均匀性,即爬行运动现象。爬行运动影响机床的加工精度和表面粗糙度,严重时甚至产生废品或发生故障。将1%正辛基苯甲

酸添加剂加入HJ-20、HJ-30机械油和HU-20汽轮机油中后,静、动摩擦系数差值 $\Delta\mu$ 与不加添加剂时比较明显降低,静摩擦系数也下降,说明液晶添加剂具有减摩和改善爬行的能力。

2. 偶氮苯类添加剂

Bermudez等^[9]研究了将14种向列或近晶型液晶(主要为偶氮苯类化合物)用作基础油的添加剂。表3列出了这些液晶的结构和相变温度。图5为两种不同基础油和添加1%这些液晶后的摩擦系数降低的情况。从图5可见添加1%液晶时摩擦系数平均降低了一半。研究还表明,LC9还减少了钢的磨损。添加1%LC1和LC9极大地减少了钢/铝对的摩擦系数和磨损,为很难润滑的钢/铝对找到有效的润滑剂。另外,浓度和粘度对各体系的影响都不大。

以上研究都是以矿物油为基础油。据报道^[7]液晶添加到合成润滑剂(如硅油)中,摩擦系数也可减少4—12倍(取决于液晶种类)。

3. 液晶添加剂的减摩原理

一些研究工作者发现液晶倾向于与固体表面发生作用,在一些情况下相互作用还相当强烈^[36],或观察到静态时不吸附但动态时吸附^[37]。液晶分子呈现“宾-主”效应,令润滑剂分子沿液晶分子的长轴排列,导致固体表面形成润滑剂的中介态,从而使摩擦力减小。这一概念解释了润滑剂中液晶浓度对表面粗糙度的影响。当液晶含量较低时,摩擦系数和平均粗糙度(R_a)减少较小,这是由于摩擦面上形成的润滑膜可能不连续,而不能覆盖所有的微观不平滑区域。此种情况下未被保护的部分会变形甚至被磨去。当液晶含量较高时,形成连续的润滑膜,填平了细小的凹凸不平,从而使摩擦力减小。微观研究还发现,液晶分子会沿着摩擦表面内的小沟槽纵向取向,从而改善了润滑剂的润滑作用^[35]。就如同人们发现在生物关节的骨滑液中胆甾醇液晶分子以长轴沿软骨表面的微沟槽排列那样^[38]。

六、结 语

机械的润滑是非常重要的,它不仅延长了机械的使用寿命,而且降低了能耗。尽管人们已广泛认识到液晶由于其有序的结构会具有不平常的润滑性能,但有关液晶润滑的研究比起它的重要性还是相当的少,特别是国内该领域的研究还有待加强。非极性润滑剂中的液晶润滑添加剂是当前最受重视的研究方向,包括新的液晶润滑添加剂的开发、多功能润滑添加剂的研制、液晶润滑乳液的研究等。应当指出

表3 文献^[9]报道的用于润滑添加剂的几类液晶的结构及相转变温度

液晶结构式	代号	n	相转变温度()
$C_nH_{2n+1}-\text{>>}\langle\langle-\text{N}=\text{N}-\text{>>}\langle\langle-C_nH_{2n+1}$	1	4	C-27.5-S-28.4-I
	2	5	C-46.5-S-48.5-I
	3	6	C-35.1-S-37.4-I
	4	7	C-39.7-S-42.4-N-45.9-I
$C_nH_{2n+1}O-\text{>>}\langle\langle-\text{N}=\text{N}-\text{>>}\langle\langle-OC_nH_{2n+1}$	5	6	C-102.4-S-115-I
	6	7	C-96-S-100-N-103.8-I
	7	8	C-97.7-S-98-N-110.1-I
	8	16	C-107-S-110.1-I
$C_nH_{2n+1}-\text{>>}\langle\langle-\text{N}=\text{N}-\text{>>}\langle\langle-C_nH_{2n+1}$ <div style="text-align: center;"> \downarrow O </div>	9	4	C-14.5-S-27.5-I
	10	5	C-24-S-56.7-N-59.5-I
	11	6	C-22-S-50.5-I
	12	7	C-33-S-53-N-69.8-I
$C_8H_{17}-\text{>>}\langle\langle-\text{>>}\langle\langle-CN$	13	—	C-21.5-S-33.5-N-40.5-I
$C_8H_{17}O-\text{>>}\langle\langle-CN$	14	—	I-12-S

C—晶体; S—近晶; N—向列; I—各向同性液体

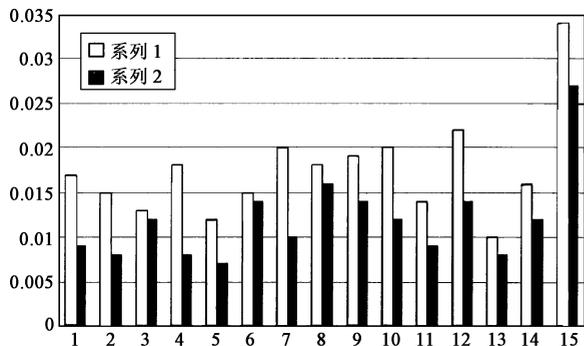


图5 液晶添加剂对润滑性能的改善情况

图中系列1、2分别为两类不同类型的基础油; 序列号1—14分别为添加14种不同的液晶后的摩擦系数; 序列号15代表基础油未添加液晶时的情况

参考文献

[1] Tichy J A, Rhim Y. ASME J. Tribol., 1989, 111: 169—173

[2] Tichy J A. Tribol. Trans., 1990, 33(3): 363—370

[3] Rhim Y, Tichy J A. ASME J. Tribol., 1991, 113: 492—498

[4] Lockwood F E, Benchaita M T, Friberg S E. ASLE Trans., 1987, 30: 539—548

[5] Fischer T E, Bhattacharia S, Sahler R, et al. Tribol. Trans., 1988, 31: 442—448

[6] Friberg S E, Ward A J, Gungel S, et al. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 101—112

[7] Kupchinov B I, Rodnenkov V G, Ermakov S F, et al. Tribol. Inter., 1991, 24: 25—28

[8] Gungel S, Yu B, Friberg S E. Lubric. Sci., 1992, 4(3): 191—199

[9] Bermudez M D, Martinez N G, Carrion-Vilches F J. Wear, 1997, 212: 188—194

[10] 翟翼(Zhai Y), 卢颂峰(Lu S F), 王良御(Wang L Y)等. 润滑与密封(Sealing and Lubrication), 1989, (5): 9—15

[11] 卢颂峰(Lu S F), 郑杰(Zheng J), 王良御(Wang L Y)等. 摩擦学学报(Tribology), 1995, 15(3): 257—262

[12] Wamheim J, Jonsson A J. J. Colloid Interface Sci., 1988, 125: 627—633

[13] Bely V A, Kupschinov B I, Ermakov S F, et al. 38th Int. SAMPE Symp., 1988. 645—651

[14] Akopova O B, Babrov V I, Kalinin A A, et al. Izv. Akad.

的是, 为了降低接触部件的能耗, 除了选择性能优良的润滑剂外, 还可从改进接触部件本身的材料入手, 选择润滑性能优越的高分子液晶材料^[39,40], 在这方面的研究也待加强。

液晶润滑的理论研究目前还十分薄弱, 这方面研究尤其是流变学研究势必对研究润滑剂的应用起很大的推动作用。液晶润滑是机械、化学、物理甚至包括生物(仿生学)等多学科的交叉领域, 它的发展依赖各学科的合作和相互渗透。

Nauk SSSR, Ser. Fiz., 1991, 55(9): 1752—1756

- [15] Lauer J L, Ahn Y J, Fischer T E. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 63—82
- [16] Cognard J. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 1—48
- [17] Barchan G P. Sov. Phys. Dokl., 1981, 26: 524—525
- [18] Kupschinov B I, Ermakov S F, Beloekov E D, et al. Russ. RU 2007173, (CL. A 61k 35/24)
- [19] Kupschinov B I, Ermakov S F, Rodnenkov V G, et al. Smart Mater. Struct., 1993, 2(1): 7—12
- [20] Kupschinov B I. Trenie Iznos, 1989, 10(6): 1013—1018
- [21] Kupschinov B I, Ermakov S F, Rodnenkov V G, et al. Wear, 1994, 171: 7—12
- [22] Mori S, Iwata H. Tribol. Int., 1996, 29: 35—39
- [23] Conard. in Tribology and the Liquid-Crystalline State. ACS Symposium Series, 1990, 441: 1—48
- [24] Biresaw G, Zadnik D A. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 83—90
- [25] Artsyukhovich A, Broekman L D, Salmeron M. Langmuir, 1999, 15: 2217—2223
- [26] Moucharafieh N, Friberg S E. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1979, 49: 231—236
- [27] Friberg S E, Ma Z. Adv. Colloid Interface Sci., 1992, 41: 45—56
- [28] Friberg S E, Ward A J, Günsel S, et al. in Tribology and the Liquid-Crystalline State. ACS Symposium Series, 1990, 441: 101—111
- [29] Kumar K, Shah D O. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 91—100
- [30] Fuller S, Li Y, Tiddy G J T, et al. Langmuir, 1995, 11: 1980—1983
- [31] 王良御(Wang L Y), 廖松生(Liao S S). 液晶化学(Liquid Crystal Chemistry), 北京: 科学出版社, 1988
- [32] Lauer J L, Ahn Y J, Fischer T E. in Tribology and the Liquid-Crystalline State, ACS Symposium Series, 1990, 441: 63—82
- [33] 卢颂峰(Lu S F), 于效光(Yu X G), 汤晓英(Tang X Y)等. 润滑与密封(Sealing and Lubrication), 1993, (2): 19—23
- [34] 卢颂峰(Lu S F), 郑杰(Zheng J), 于效光(Yu X G)等. 润滑与密封(Sealing and Lubrication), 1995, (1): 25—28
- [35] Rodnenkov V G. Sov. Friction and Wear J., 1996, 17(3): 391—401
- [36] Ivanov V E, Kupschinov A B. Sov. Friction and Wear J., 1988, 9(2): 355—358
- [37] Kupschinov B I, Ermakov S F, Suslov A A, et al. Sov. Friction and Wear J., 1994, 15(1): 57—61
- [38] Sonin A S. Nauka, Moscow, 1983: 320
- [39] Uchiyama K, Uezhi Y, Kudo A, et al. Wear, 1993, 162-164: 656—661
- [40] Dufour P R, Gee A W J, Kingma J A, et al. Wear, 1992, 156: 85—100