

УДК 621.892:547.922.5

СТРУКТУРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СМАЗОЧНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ХОЛЕСТЕРИНА ПРИ ТРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Академик РАН В. И. Колесников^{1,*}, С. Ф. Ермаков², Е. Б. Шершневу², А. П. Сычев³

Поступило 28.02.2019 г.

Опытным путём обнаружено, что с изменением температуры происходит структурно-индуцированное превращением в холестерической мезофазе повышение смазочной способности жидкокристаллических наноматериалов. Показано, что в данном температурном диапазоне минимальные значения коэффициента трения практически совпадают с пиковыми значениями динамической вязкости, что в совокупности свидетельствует в пользу упорядоченного состояния холестерических жидкокристаллических структур при этих температурах. В результате можно предположить, что в этой области температур в зоне трения образуются спирально закрученные слои жидкокристаллических молекул холестерина с высоким антифрикционным действием. При этом отмечено, что толщина реализуемых при трении холестерических жидкокристаллических плёнок чувствительно реагирует на температурные изменения в области контакта, изменяя цвет и потери энергии.

Ключевые слова: жидкокристаллические наноматериалы холестерина, смазочная способность, динамическая вязкость, трение, температура, мезофаза.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652488124-28>

На современном этапе особое внимание исследователей привлекают проблемы образования на наноуровне упорядоченных смазочных слоёв и их влияние на трение твёрдых тел [1, 2]. Существенное место в этом принадлежит жидкокристаллическим наноматериалам холестерина (ЖКНХ), которые вследствие структурно-организационных и молекулярных особенностей, несомненно, могут быть отнесены к нанообъектам [3, 4]. Ранее опытним путём показано, что при контакте твёрдых тел обеспечивается формирование молекулами ЖКНХ на наномикрорельефе сплошной смазочной плёнки, обеспечивающей хорошее разделение сопряжённых поверхностей, уменьшение и стабилизацию износа, а также фрикционных потерь при трении металлов [5].

Поскольку для многих ЖКНХ под воздействием температуры наблюдается как холестерическая (ХЖК), так и смектическая (СЖК) мезофазы, с присущими только им текстурными особенностями, то несомненный практический и теоретический

интерес вызывает поведение смазочной способности ЖКНХ в области этих температурных структурных превращений. Причём последнее позволяет ожидать в данном диапазоне температур наименьших потерь при взаимодействии металлических поверхностей.

Задача настоящих исследований — установление закономерностей поведения структурно-индуцированной смазочной способности термотропных жидкокристаллических наноматериалов холестерина в зависимости от температуры при трении металлов.

В экспериментах использовали термотропный ЖКНХ, который в диапазоне 14,0–37,0 °С обеспечивает СЖК- и ХЖК-мезофазы (рис. 1). Контроль фазового состояния ЖКНХ при изменении температуры осуществляли с использованием модифицированного микроскопа NU-2 (Германия), обеспечивающего непрерывную регистрацию интенсивности поляризованного света при повышении и снижении температуры ЖКНХ-образца. Триботехнические исследования ЖКНХ при повышении температуры в зоне трения пары “сталь 45–сталь 45” (42–46 HRC) проводили на трибометре маятникового типа [6]. Испытания проводили по схеме скольжения “вал–втулка” при нагрузке 9,8 Н и скорости 0,0042 м/с. Вязкоупругое поведение образцов ЖКНХ в области температур 20,0–100,0 °С исследовали на вискозиметре модели “Реотест-2” при соответствующих скоростях сдвига и температурах.

¹ Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону

² Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины, Беларусь

³ Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону

* E-mail: rek@rgups.ru

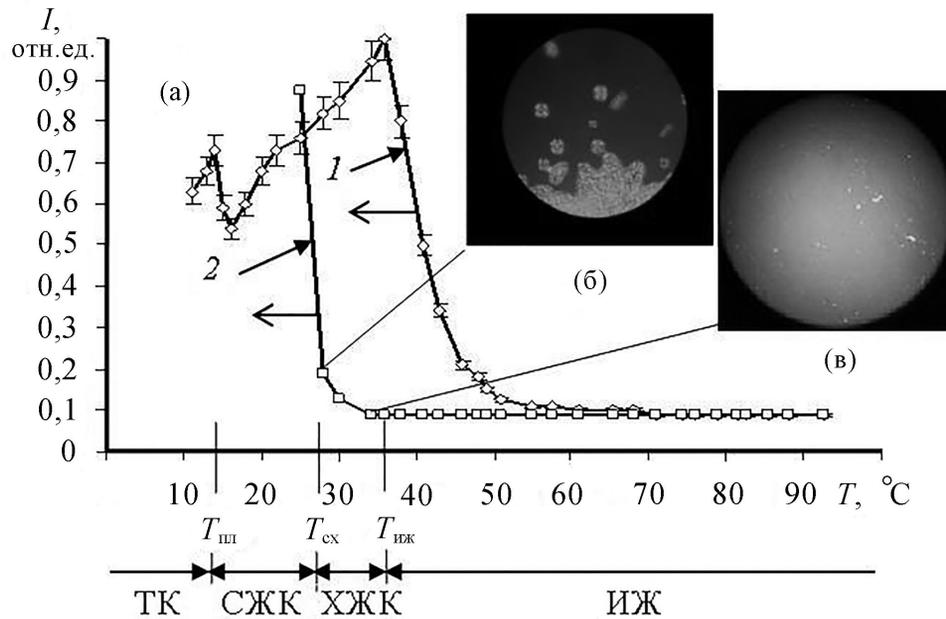


Рис. 1. Температурные зависимости оптических характеристик (а) и зарождение конфокальной структуры СЖК-мезофазы (б) при переходе от ХЖК-мезофазы ЖКНХ (в)*. Относительная интенсивность (I) поляризованного проходящего света: 1 – при нагревании; 2 – при охлаждении. * (ТК – твёрдый кристалл; СЖК – смектическая жидкокристаллическая мезофаза; ХЖК – холестерическая жидкокристаллическая мезофаза; ИЖ – фаза изотропной жидкости).

В результате экспериментов на клиновидных образцах ЖКНХ обнаружено, что поляризованный проходящий свет имеет различный характер интенсивности при нагревании ЖКНХ-препарата до $100,0^\circ\text{C}$, а затем охлаждении его до исходной комнатной температуры.

В процессе нагревания ЖКНХ на исследуемой зависимости регистрируется два экстремума: минимум – при плавлении ($T_{пл}$) ЖКНХ и максимум – при переходе от мезоморфной фазы ($T_{жк}$) к состоянию ИЖ (рис. 1а, кривая 1). В области мезофазы (СЖК, ХЖК) поле образца с ростом температуры светлеет и двулучепреломлённый свет становится всё более интенсивным. В области ИЖ яркость света быстро уменьшается, происходит значительное снижение интенсивности света, поскольку в этом состоянии ЖКНХ оптической активностью не обладает.

При охлаждении ЖКНХ в широком диапазоне температур интенсивность проходящего поляризованного света остаётся неизменной по величине до температуры перехода в ИЖ (рис. 1а, кривая 2). Уменьшение температуры приводит к появлению ХЖК-мезофазы, которая сопровождается вначале фиолетовой, а затем голубой окраской образца (рис. 1в), сохраняющейся до температуры перехода $T_{ск}$ из ХЖК- в СЖК-мезофазу. Кроме того, из рис. 1 (кривая 2) хорошо видно, что благодаря предложенной мето-

дике поляризационно-микроскопических исследований переход из ХЖК- в СЖК-мезофазу хорошо регистрируется, так как характеризуется резким возрастанием в достаточно узкой области $T_{ск}$ яркости, а следовательно, и интенсивности проходящего света. Структурная упорядоченность в этой области температур приводит к появлению определённого типа ХЖК-текстуры, известной как конфокальная [8, 9]. Яркие смектические участки образуют гранулярную структуру. Каждое зерно проявляет отчётливый оптический мальтийский крест (рис. 1б). Далее, в очень узком интервале температур в области $T_{ск}$ количество отдельных зёрен (звездоподобных образований или агрегатов) быстро растёт, происходит их сливание с образованием характерной для смектической фазы однородной конфокальной текстуры (рис. 2а). Последняя обладает высокой оптической активностью при скрещенных поляризаторах. В результате при $T_{ск}$ яркость образца практически мгновенно увеличивается, приводя к скачкообразному возрастанию интенсивности света, что и наблюдается экспериментально (рис. 1а, кривая 2).

Однако независимо от того, что по внешнему виду конфокальная текстура (рис. 2а) напоминает закристаллизовавшуюся поликристаллическую массу – она представляет собой подвижную тик-

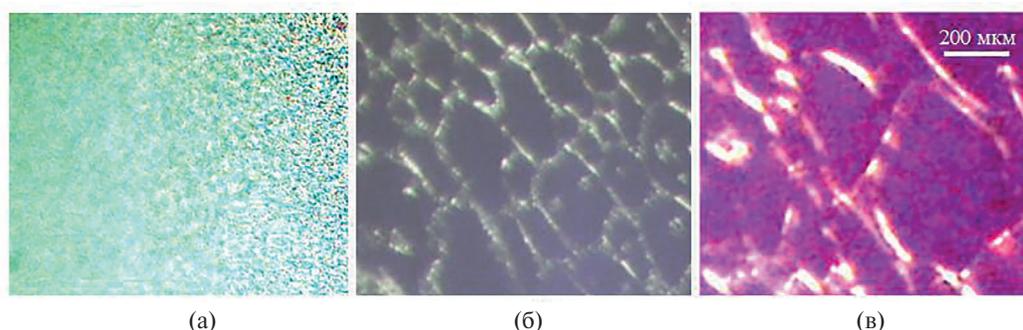


Рис. 2. Микроскопические структуры ЖКНХ в проходящем поляризованном свете: а – конфокальная; б – планарная (при трёхразовом сдвиге стёкол); в – планарная (при многократном сдвиге стёкол).

сотропную структуру. Так, при лёгком сдвиге стеклянной поверхности эта текстура претерпевает изменения, последовательно трансформируясь в однородную планарную структуру, что наглядно видно из микрофотографий, приведённых на рис. 2б, в.

Трёхразовый сдвиг поверхностей стекла приводит к появлению планарной текстуры, которая характеризуется возникновением многочисленных мезоморфных областей с оптической осью, перпендикулярной к поверхности стёкол (рис. 2б). Появление планарной текстуры при сдвиге покровного стекла сопровождается образованием двухфазной системы (рис. 2б, в). Одна фаза представляет окрашенный фон, на котором чётко выделяется сеть соединённых между собой тоненьких ручейков — “маслянистых бороздок” другой фазы. При дальнейшем многократном сдвиге стёкол отдельные области (рис. 2б) соединяются в более увеличенные структуры (рис. 2в), последовательно приобретающие синий и фиолетовый цвет в результате повышения температуры, возникающей при многочисленном перемещении стёкол.

Исследование вязкоупругих свойств на вискозиметре “Реотест-2” также свидетельствует в пользу подвижности конфокальной структуры ЖКНХ (рис. 3). Однако при переходе от ИЖ к ХЖК- и СЖК-мезофазам динамическая вязкость может увеличиваться в десятки и сотни раз (кривые 1 и 2), что убедительно свидетельствует о наличии явно выраженных структурных превращений в данном диапазоне температур. При этом отмечено, что наибольшие значения динамической вязкости ЖКНХ наблюдаются в СЖК-мезофазе. Причём в данной температурной области вязкоупругие свойства образцов изменяются скачкообразно независимо от скоростей движения цилиндров при испытаниях на вискозиметре “Реотест-2”.

Напротив, в диапазоне температур, соответствующих переходу из ИЖ в ХЖК-мезофазу, обнару-

живаются пики динамической вязкости, явно связанные со скоростями сдвига исследуемых веществ. Чем больше скорость сдвига, тем меньше максимум динамической вязкости (кривые 1 и 2, рис. 3). Ширина температурной области этого пика составляет несколько градусов. Наблюдаемое экспериментальное возрастание величины динамической вязкости, несомненно, связано с предпереходными флуктуациями параметра порядка, приводящими к более упорядоченному состоянию молекул ЖКНХ в этом диапазоне температур. Напротив, снижение вязкости при увеличении температуры выше $T_{иж}$, т.е. для ИЖ, обуславливается разрушением (расплавлением) зародышей жидкокристаллического (ЖК) состояния. Их существование в предкристаллизационной области мезоморфного состояния ЖКНХ экспериментально доказано акустическими и оптическими исследованиями [7–9]. Дальнейшее охлаждение снова ведёт к появлению зародышей (звёздочкоподобных образований или агрегатов) при мезоморфном состоянии и, как следствие, возрастанию вязкоупругих характеристик. На границе перехода ХЖК–СЖК динамическая вязкость резко увеличивается.

Таким образом, можно утверждать, что такое поведение реологии исследуемых ЖКНХ под воздействием температуры характерно типичным свойствам тиксотропных структур, так как неоднократно воспроизводится при температурных изменениях, а также свидетельствует о дисперсном характере данных ХЖК-текстур в жидкокристаллическом состоянии.

Следовательно, можно предположить, что при небольших скоростях сдвига, когда молекулярная и структурная упорядоченность мезоморфного состояния наиболее отчётливо проявляются, т.е. при температурах ИЖ ХЖК-состояний, предпереходные процессы на границе образования мезоморфных структур будут приводить к существенному

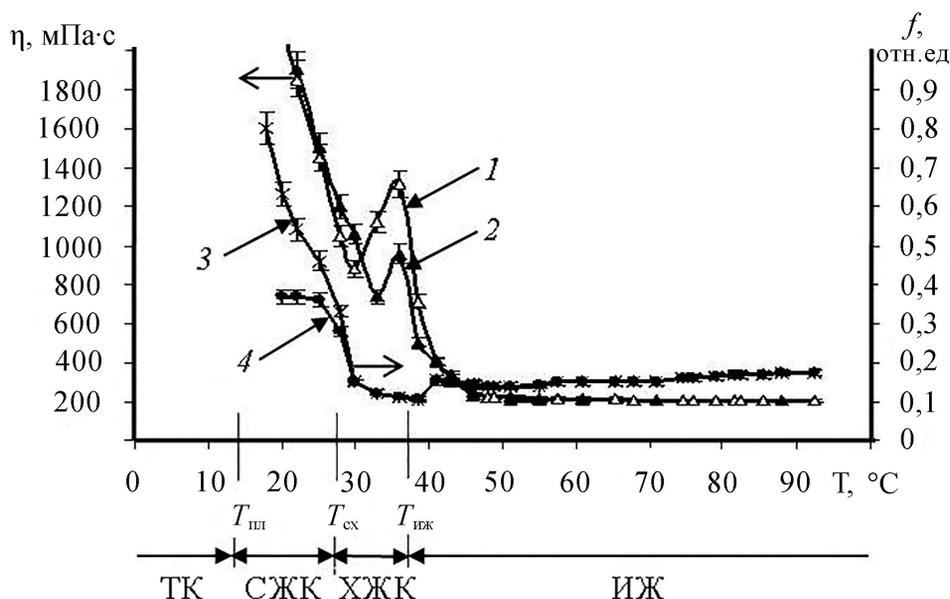


Рис. 3. Динамическая вязкость (η) при скоростях сдвига $27,0 \text{ c}^{-1}$ (1) и $145,8 \text{ c}^{-1}$ (2) и коэффициент трения (f) при числе колебаний маятника $n = 5$ (3) и $n = 10$ (4) в зависимости от температуры (T) ЖКНХ*. Нагрузка в зоне трения — $9,8 \text{ Н}$; скорость перемещения поверхностей трения — $0,0042 \text{ м/с}$. Обозначения фазовых состояний ЖКНХ — такое же, как на рис. 1.

изменению значений коэффициентов трения. Исследование фрикционного поведения данного ЖКНХ при сравнительно малых скоростях перемещения контактирующих поверхностей убедительно свидетельствует в пользу этого предположения (кривые 3, 4).

Впервые установлено, что в диапазоне температур мезоморфного состояния (СЖК, ХЖК) при этих достаточно малых скоростях сдвига в ЖКНХ в условиях трения пары “сталь 45—сталь 45” коэффициент трения f с ростом температуры вначале резко уменьшается в СЖК-мезофазе, а затем в ХЖК-мезофазе принимает минимальные значения (рис. 3, кривые 3 и 4). Показано, что при переходе к ИЖ коэффициент трения снова увеличивается, однако на относительно небольшую величину, и в дальнейшем с ростом температуры принимает практически неизменные значения в широком диапазоне температур, вплоть до $100 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом отмечено, что минимальные значения коэффициента трения обнаруживаются именно в том диапазоне температур, в котором ранее выявлен пик на кривой динамической вязкости в зависимости от температуры, т.е. в температурном диапазоне, соответствующем ХЖК-мезофазе (рис. 3, кривые 1, 2 и 3, 4). Поскольку данный пик динамической вязкости при изменении температуры явно свидетельствует в пользу структурных превращений, протекающих в ЖКНХ, то из сопоставления этих эксперименталь-

ных данных с классическими работами по исследованию структурной упорядоченности ХЖК-систем в этой области температур [8, 10] вытекает важный вывод — минимальные значения коэффициента трения совпадают с максимальной ориентацией молекул ЖКНХ.

В соответствии с полученными экспериментальными данными в температурном диапазоне исследований $38\text{--}29 \text{ }^\circ\text{C}$, можно предположить, что в случае минимально наблюдаемых значений коэффициента трения может обеспечиваться наименее возможная толщина жидкокристаллических плёнок ЖКНХ (фиолетовый цвет ХЖК-препарата). Действительно, согласно [3], в области контакта при этих условиях трения должна реализовываться спирально закрученная полимолекулярная ХЖК-плёнка с наибольшим количеством жидкокристаллических слоёв. Это может способствовать реализации обнаруженных минимальных значений коэффициента трения в этом температурном интервале, который для исследуемого ЖКНХ соответствуют его ХЖК-мезофазе.

Опытным путём установлено, что с изменением температуры происходит структурно-индуцированное превращение в холестерической мезофазе, что приводит к повышению смазочной способности жидкокристаллических наноматериалов холестерина, которое обеспечивается посредством реализации в зоне трения сплошных планарно упорядо-

ченных и спирально закрученных слоёв жидкокристаллических молекул холестерина с высоким антифрикционным действием. Шаг спиральной структуры, а следовательно, толщина жидкокристаллических плёнок холестерина чувствительно реагируют на температурные изменения в области контакта, изменяя цвет и потери энергии при трении.

Источники финансирования. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18–58–00026_Бел_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т18Р-072) в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН № госрегистрации проекта АААА–А16–116012610052–3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников В.И., Ермаков С.Ф., Сычев А.П. // ДАН. 2009. Т. 426. № 5. С. 617–620.
2. *Gnecco E., Meyer E.* Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. 704 p.
3. Ермаков С.Ф. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем. Минск: Беларуская навука, 2012. 380 с.
4. Евдокимов Ю.М., Захаров М.А., Скуридин С.Г. // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 2. С. 112–120.
5. Ermakov S.F., Myshkin N.K., Kolesnikov V.I., Sychev A.P. // J. Friction and Wear. 2015. V. 36. № 6. P. 496–501.
6. Ermakov S.F. // J. Friction and Wear. 2003. V. 24. № 2. P. 4–50.
7. Канустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
8. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983. 320 с.
9. Беляков В.А. Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360 с.
10. Ахматов А.С. Молекулярная физика граничного трения. М: Физматгиз, 1963. 472 с.

STRUCTURAL-INDUCED LUBRICITY OF LIQUID CRYSTAL NANOMATERIALS OF CHOLESTEROL AT METAL FRICTION

Academician of the RAS V. I. Kolesnikov¹, S. F. Ermakov², E. B. Shershnev², A. P. Sychev³

¹ Rostov State Transport University, Rostov-on-Don, Russian Federation

² Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus

³ Federal Research Center The Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russian Federation

Received February 28, 2019

Experimentally, it was found that with the change in temperature there is a structural-induced increase in the lubricating capacity of liquid-crystal nanomaterials induced by transformations in the cholesteric mesophase. It is shown that in this temperature range, the minimum values of the friction coefficient practically coincide with the peak values of the dynamic viscosity, which together indicates in favor of the ordered state of the cholesterol liquid-crystal structures at these temperatures. As a result, it can be assumed that in this temperature range, spirally twisted layers of liquid-crystal cholesterol molecules with high antifriction action are formed in the friction zone. It is noted that the thickness of the friction-implemented cholesteric liquid-crystal films is sensitive to temperature changes in the contact area, changing the color and energy loss.

Keywords: liquid crystal nanomaterials of cholesterol, lubricating ability, dynamic viscosity, friction, temperature, mesophase.