文章编号:1674-2869(2024)05-0497-06

液晶润滑 ZrO_2/PI的超滑性能研究

严思雨[1],贺翼超[1],李 蕾[2],熊 浩[3],秦襄培[3],吴 莉[*1]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学分析测试中心,湖北 武汉 430205;
3. 武汉工程大学机电工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:研究了由液晶(LC)和聚酰亚胺(PI)组成的摩擦学系统的摩擦性能。该摩擦学系统用ZrO_2和PI(PMDA-ODA)薄膜作为摩擦副,液晶3PEP5(80%)-3UTPP2(20%),3PEP5(80%)-3UTPP4(20%)和3PEP5(80%)-4UTPP3(20%)作为润滑剂。在不同的转速和载荷下对该系统进行了摩擦试验,并对实验样品PI膜进行了表面分析测试,其中包括白光干涉测试和SERS。摩擦实验结果表明:液晶3PEP5(80%)-4UTPP3(20%)在5 N载荷和250 r/min转速下的平均摩擦系数最小。表面分析结果表明:PI分子主链与侧链的部分基团在摩擦后的取向与PI表面平行,导致超滑现象的产生。在摩擦学系统中以ZrO_2陶瓷作为摩擦副是一种新的尝试,这有助于推动ZrO_2摩擦系统的研究。

关键词:超滑;液晶;向列相;聚酰亚胺;取向;摩擦
中图分类号:TH117.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202310003

Superlubricity performance of ZrO_2 /PI lubricated with liquid crystals

YAN Siyu[1], *HE Yichao*[1], *LI Lei*[2], *XIONG Hao*[3], *QIN Xiangpei*[3], *WU Li*[*1]
1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Analysis and Testing Center of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: This paper focuses on the friction performance of a tribological system composed of liquid crystal (LC) and polyimide (PI). The tribological system mentioned uses ZrO_2 and PI (PMDA-ODA) films as the friction pair, with liquid crystals 3PEP5(80%)-3UTPP2(20%), 3PEP5(80%)-3UTPP4(20%) and 3PEP5(80%)-4UTPP3(20%) used as lubricants. We conducted friction tests on the system under different rotational speeds and loads, and performed surface analysis tests on the PI film experimental sample, including white light interference testing and SERS. The friction test results show that the average friction coefficient of liquid crystal 3PEP5(80%)-4UTPP3(20%) is the smallest under a load of 5 N and a rotational speed of 250 r/min, and those of surface analysis tests show that some groups in the main chain and side chain of the PI molecule are oriented parallel to the PI surface after rubbing, resulting in the occurrence of superlubricity. Using ZrO_2 ceramics as the friction pair in the tribological system is a new attempt, which will contribute to the future research of ZrO_2 friction systems.

Keywords: superlubricity; liquid crystal; nematic phase; polyimide; alignment; friction

收稿日期:2023-10-12
基金项目:国家自然科学基金(52475188)
作者简介:严思雨,硕士研究生。Email:3105352534@qq.com
***通信作者**:吴 莉,博士,教授。Email:wu88888li@163.com
引文格式:严思雨,贺翼超,李蕾,等. 液晶润滑ZrO_2/PI的超滑性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(5):497-502.

超滑作为润滑的一个新兴领域，已逐渐进入人们的视野。超滑是指能够实现0.001或更小摩擦系数的润滑状态[1-2]。20世纪90年代初期，日本学者Hirano等[3-4]通过理论推导计算出当两个晶体表面按一定规律排列时，晶体表面分子间的相互作用力在特定对偶面和滑动方向的摩擦系数为0，达到一种理想的润滑状态，他们把这种零摩擦的润滑状态称为超滑。如何实现超滑取决于摩擦系统中润滑介质的性能，优良的润滑介质须兼具高承载能力和低剪切阻力两种性能，而液晶恰能同时满足这两种要求：在垂直于表面的方向，液晶分子的长程有序性排列使之有更高的抗压性能，可避免摩擦副表面间的直接接触；而在摩擦方向，液晶又具有低黏度液体的流动性，在摩擦方向具有较低的剪切阻力[5]。

液晶是一种介于固体和液体之间的中间相材料。它不仅具有液体的流动性，而且具有晶体分子排列的有序性和各向异性。影响液晶形成的因素主要取决于分子结构以及分子间的相互作用等[6-7]，根据形成条件，液晶可分为溶致液晶和热致液晶。在摩擦学中一般涉及的是热致液晶。根据内部分子排列的顺序，热致液晶可分为三种类型：近晶相、向列相[8]和胆甾相[9]。自20世纪80年代以来，国内对液晶作润滑剂的研究已有很多。姚俊兵等[10]研究了5CB液晶作为添加剂在正十六烷与季戊四醇酯中的减摩作用。结果显示，5CB作为正十六烷的添加剂能够减小摩擦系数；而5CB作为季戊四醇酯的添加剂却没有明显的减摩效果，借助取向剂癸二酸使液晶取向后，季戊四醇酯的摩擦系数发生明显降低，摩擦系数从0.095减小至0.055。这说明液晶的取向对其减摩效果有很大影响。

聚酰亚胺是一种液晶取向材料，通常应用于液晶显示器。聚酰亚胺膜经过摩擦处理后与液晶接触，通过锚定效应诱导液晶分子沿某一个方向定向排列，同时与聚酰亚胺表面形成一定的预倾角，即液晶会沿某一固定方向在聚酰亚胺上取向[11-12]。关于锚定效应，目前认同度较高的理论是，摩擦导致聚酰亚胺膜上出现沟槽，这些沟槽有利于液晶在聚酰亚胺膜上沿相对滑动的方向取向。Gao等[13-14]对聚酰亚胺诱导液晶取向进行了研究，结果发现聚酰亚胺取向液晶并生成了预倾角，液晶分子与聚酰亚胺材料间的预倾角越小，液晶近乎平行于聚酰亚胺取向，对液晶的润滑性能是有利的。

ZrO_2是一种重要的工业陶瓷材料，这种性能优越的金属氧化物耐高温，其熔点高达2 680 ℃。此外，ZrO_2的韧性较高，室温抗压强度高达2 100 MPa，具有良好的弯曲强度。ZrO_2陶瓷具有以下特性：低热导率、低热膨胀系数、低摩擦系数、高化学稳定性、磁绝缘、耐磨、耐腐蚀（特别是抗化学腐蚀和微生物腐蚀）、耐寒和自润滑[15]。近年来，人们对ZrO_2陶瓷材料进行了一系列的摩擦磨损研究。Pasaribu等[16]研究了干摩擦实验中ZrO_2陶瓷在不同条件下的摩擦磨损性能。结果表明，当添加少量CuO时，ZrO_2陶瓷具有显著的抗摩擦性能。Mitov等[17]研究了ZrO_2表面抛光对摩擦性能的影响。结果表明，不同的表面处理方法会显著影响ZrO_2陶瓷的摩擦性能。抛光后的ZrO_2陶瓷表对于人类天然釉质具有良好的磨损性能，摩擦系数低。上述研究均说明了ZrO_2是优良的摩擦材料，本文主要研究以向列相液晶作为润滑剂，聚酰亚胺和氧化锆作为摩擦副的摩擦系统在不同条件下的摩擦系数，通过摩擦系数与摩擦副的表面形貌特征来研究液晶润滑的机理。

1 实验部分

1.1 材 料

测试中涉及的液晶样品一共4种，分别为4-丙基苯甲酸对戊基苯酚酯（4-propylbenzoic acid p-amylphenol ester，3PEP5），2-[（4-乙基苯基）乙炔基]-1，3-二氟-5-丙基苯（2-[（4-ethylphenyl）ethynyl] -1，3-difluoro-5-propylbenzene，3UTPP2），2-[（4-丁基苯基）乙炔基]-1，3-二氟-5-丙基苯（2-[（4-butylphenyl）ethynyl] -1，3-difluoro-5-propylbenzene，3UTPP4）和2-[（4-丙基苯基）乙炔基]-1，3-二氟-5-丁基苯（2-[（4-propylphenyl）ethynyl] -1，3-difluoro-5-butylbenzene，4UTPP3），具体结构式见图1；由上海材料研究所（SRIM）生产的ZrO_2陶瓷球，直径为4.76 mm。聚酰亚胺材料是由杜邦公司生产的由均苯四羧酸二酐（diphenylenetetracarboxylic anhydride，PMDA）与4-4′-二氨基二苯醚（4-4′-diaminodiphenyl ether，ODA）聚合而成的商用聚酰亚胺（polyimide，PI）膜，命名为PI（PMDA-ODA），平均分子量为20 000，厚度为0.127 mm，结构式如图1（e）所示。

1.2 微摩擦实验

将上述单一液晶两两混合，以3PEP5为主体，分别添加3UTPP2、3UTPP4、4UTPP3，共混配出

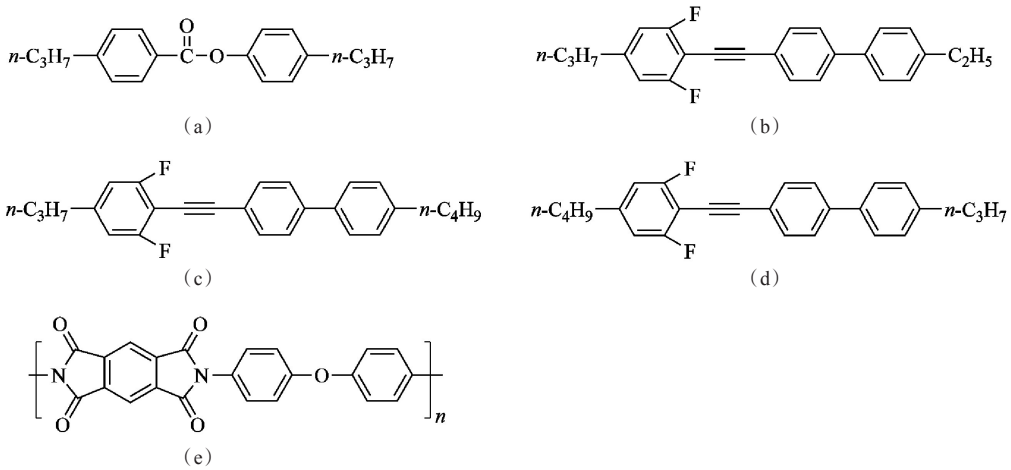


图 1　液晶和聚酰亚胺材料的分子结构：(a) 3PEP5，(b) 3UTPP2，(c) 3UTPP4，(d) 4UTPP3，(e) PI (PMDA-ODA)

Fig. 1　Molecular structures of the LC and PI materials: (a) 3PEP5, (b) 3UTPP2, (c) 3UTPP4, (d) 4UTPP3, (e) PI (PMDA-ODA)

3组混合液晶测试样品，编号为LC1、LC2、LC3。其成分与配比如表1所示。

表 1　混合液晶的成分及其质量分数

Tab. 1　Mass fraction of the mixed LC's composition

液晶代号	主要成分	主要成分质量分数 / %	次要成分	次要成分质量分数 / %
LC1	3PEP5	80	3UTPP2	20
LC2	3PEP5	80	3UTPP4	20
LC3	3PEP5	80	4UTPP3	20

使用微摩擦计(UMT-3，CETR，USA)进行摩擦试验，以研究液晶对PI/ZrO_2摩擦副润滑的摩擦磨损性能。在测试过程中，使用上海材料研究所生产的ZrO_2陶瓷球(半径2.23 mm，硬度63 HRC，表面粗糙度Ra 2.60 μm)作为静态试件，并将PI膜附着在金属盘的光滑表面上。然后将圆盘安装在机器的固定圆盘上。摩擦路径半径为8.5 mm。根据不同的测试要求调整测试负载、时间和温度。在PI (PMDA-ODA)膜和ZrO_2陶瓷球之间分别加入混合液晶LC1、LC2与LC3进行润滑。

(1)不添加液晶的微摩擦实验(干摩擦实验)：实验在环境温度25 ℃下进行，不添加任何润滑剂，以5 N载荷和200 r/min转速进行3 600 s的摩擦实验。

正十六烷的微摩擦实验：在PI (PMDA-ODA)膜和ZrO_2陶瓷球之间添加正十六烷。以200 r/min (0.18 m/s)的转速进行3 600 s的摩擦实验。实验在25 ℃的环境温度下进行，载荷为5 N。

混合液晶的微摩擦实验：在PI (PMDA-ODA)和ZrO_2陶瓷球之间分别添加混合液晶LC1、LC2与LC3。以200 r/min (0.18 m/s)的转速进行3 600 s的摩擦实验。实验在25 ℃的环境温度下进行，载荷为5 N。

(2)LC3在不同转速下的摩擦实验：在PI (PMDA-ODA)膜和ZrO_2陶瓷球之间添加液晶LC3，在环境温度(25 ℃)和5 N的负载下，在同一摩擦副上分别以50、100、150、200、250、300、350和400 r/min的转速进行摩擦实验，每次实验时间为3 600 s，总共8 h。

LC3不同载荷下的摩擦实验：在环境温度(25 ℃)和200 r/min的转速下，在同一摩擦副上分别以5、10、15、20、25、30、35、40 N的负载进行摩擦实验，每次实验时间为3 600 s，总共8 h。

1.3　PI膜的表面分析

1.3.1　白光干涉实验　实验条件：以PI (PMDA-ODA)与ZrO_2陶瓷球作为摩擦副，液晶LC3作为润滑剂，测试时长3 h、载荷5 N、速度250 r/min的条件下进行测试。在转速、载荷和测试时长相同的条件下不添加LC3液晶进行干摩擦试验。使用AE-100M白光干涉仪对PI膜的磨损表面形貌进行研究。

1.3.2　PI膜的SERS测试　采用“Tollen's test”实验法在PI膜上沉积银颗粒制备银涂层。银氨溶液的制备：取10 mL试管，加入2 mL质量分数5%硝酸银溶液，逐滴添加氨水溶液使溶液中沉淀出银离子。随后再逐滴添加氨水溶液直至棕色沉淀物完全溶解。

银沉积：在20 mL的试管中放置一块10 mm×10 mm的测试PI膜。将2 mL甲醛与5 mL 0.05 mol/L银氨溶液在管中混合。一段时间后，溶液变为黑色。同时，将银离子还原成银并沉积在测试PI膜上。将膜取出，用蒸馏水洗涤PI膜并干燥。使用

DXR拉曼显微镜(Thermo Fisher Inc.,USA)检测PI膜磨损表面的拉曼光谱。

LC3液晶摩擦实验中PI膜的拉曼光谱比较:在PI与ZrO_2间添加液晶LC3进行润滑,在环境温度25 ℃下以200 r/min(0.18 m/s)的转速进行3 600 s的摩擦实验,负载为5 N。

2 结果与讨论

2.1 微摩擦实验

(1)干摩擦与正十六烷在摩擦实验中作为润滑剂的摩擦系数曲线如图2所示,3种混合液晶在摩擦实验中作为润滑剂的摩擦系数曲线如图3所示。干摩擦的平均摩擦系数为0.401 4,正十六烷作润滑剂的平均摩擦系数为0.033 7,摩擦学系统均未表现出超滑。从图2可知,当摩擦时间从0 s到300 s时,干摩擦摩擦系数继续增加,这是因为ZrO_2和PI膜之间的摩擦实验未添加润滑剂。原本PI膜和ZrO_2的表面相对光滑,但摩擦开始后,ZrO_2在PI上留下了划痕和凹槽,导致摩擦系数增大。在300 s至3 600 s的实验时间段内,摩擦系数虽略有波动,但基本稳定在0.4左右。正十六烷摩擦实验的平均摩擦系数曲线较为平稳,从400 s之后基本没有出现波动。LC1,LC2,LC3液晶摩擦实验的平均摩擦系数分别为0.001 7、0.001 4、0.001 2。在混合液晶中,的润滑效果最佳,因此本文将在实验中继续研究速度和负载的变化对LC3润滑能力的影响。

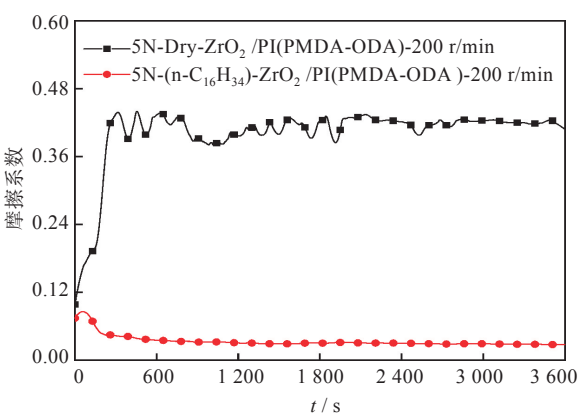


图2 干摩擦与正十六烷作润滑剂的摩擦系数曲线对比

Fig. 2 Comparison of friction coefficient curves between dry friction and hexadecane as the lubricant。

(2)不同转速下的摩擦系数曲线如图4所示。一般而言,当实验的载荷保持不变时,实验的转速越大,摩擦学系统的摩擦系数越小,减摩效果越好。但当转速增大到300 r/min时,该时间段的摩擦系数为0.003 5,明显高于转速为250 r/min时间段的摩擦系数(0.002 5)。这可能是因为转速过高,导致液晶飞溅,使得液晶无法完全润滑整个摩擦副,最终导致摩擦系数增大。

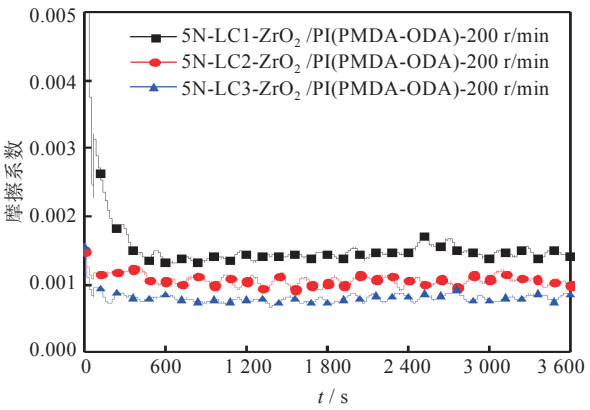


图3 混合液晶摩擦实验的摩擦系数曲线对比

Fig. 3 Comparison of friction coefficient curves of mixed LCs as the lubricant

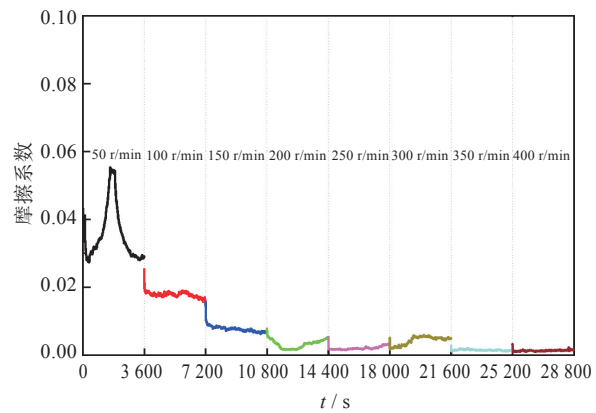


图4 不同转速下摩擦实验的摩擦系数曲线

Fig. 4 Friction curve of LC3 as the lubricant at different velocities

当速度从300 r/min增大到400 r/min的这段时间,摩擦系数反而减小。这可能是因为在速度增加到一定程度后,转速对摩擦系数减小的影响大于液晶飞溅对摩擦系数增大的影响。总而言之,摩擦系数仍随着转速的增大而减小。这也表明该摩擦系统存在最佳转速为250 r/min,过大或过小的转速都不利于系统的减摩。

(3)不同载荷下的摩擦系数曲线如图5所示。当速度保持恒定在200 r/min,试验载荷从5 N增加到45 N时,系统的摩擦系数随着载荷的增加而逐渐下降。当载荷增加到45 N时,微摩擦计停止记录数据。原因是过大的负载导致摩擦副的PI膜破损,ZrO_2陶瓷球与PI膜下方的金属圆盘接触。实验结果表明,在转速不变的条件下,对摩擦副施

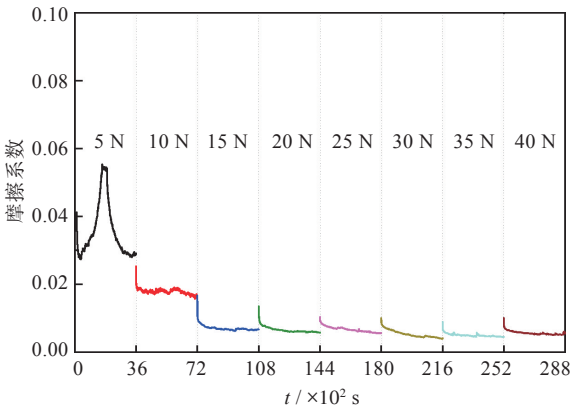


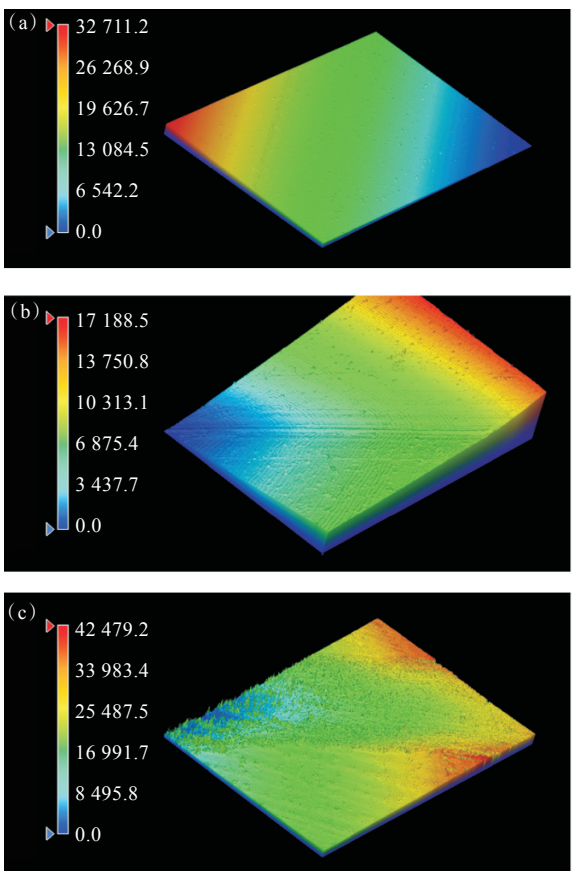
图 5　不同载荷下摩擦实验的摩擦系数曲线

Fig. 5　Friction curve of LC3 as the lubricant at different loads

加 35 N 的载荷时，液晶的润滑性能较好。

2.2　PI 膜样品的表面分析

2.2.1　白光干涉　摩擦实验 PI 膜在白光干涉仪下的表面形态如图 6 所示。图 6(a)为没有摩擦试验的 PI 膜的表面形态，图 6(b)和图 6(c)分别为摩擦实验中添加液晶与未添加液晶润滑的 PI 膜的表面形态。可以看出，未经过摩擦试验的 PI 膜表面光滑，而摩擦实验后 PI 膜的表面形态发生了变化。图 6(a)中的 PI 膜没有显示出磨痕，而图 6(b)与图 6(c)中的 P1 膜均显示出明显的磨痕。同时，比较图 6(b)和图 6(c)的 PI 膜磨痕，图 6(c)中出现的磨痕相对粗糙、杂乱和不均匀，这是因为 PI 膜在负载为 5 N 且没有液晶润滑的摩擦下出现了明显磨损，这表明 LC3 液晶在 5 N 负载的条件下具有良好的润滑能力。



注：单位为 nm。

图 6　PI 膜的白光干涉图像：(a)未摩擦处，(b)LC3 润滑实验的磨痕处，(c)干摩擦实验的磨痕处

Fig. 6　White-light interference microscope images of PI: (a) PI film without friction test, (b) PI film of LC3 as the lubricant, (c) PI film of dry friction

2.2.2　SERS　图 7 是 PI 膜摩擦前后的拉曼光谱对比图，其中 LC3-a 表示摩擦后的拉曼光谱曲线，LC3-b 表示摩擦前的拉曼光谱曲线。摩擦前与摩擦后的拉曼光谱吸收峰位置几乎相同，这表明摩擦实验不足以影响 PI 的主体结构。虽然吸收峰的位置几乎没有改变，但是吸收峰强度降低，根据吸附在金属表面分子 SERS 的选择规律，垂直于金属表面运动的分子振动在光谱中会增强，而平行于金属表面运动的分子振动在光谱中会减弱。可以清楚地看到，摩擦前后 PI 膜的表面结构是不同的，这表明摩擦过程显著地改变了 PI 分子表面取向的分布，PI 的部分基团与其表面平行取向，通过锚定效应诱导液晶分子沿摩擦方向排列并与 PI 表面形成一定的预倾角，从而实现液晶超滑。

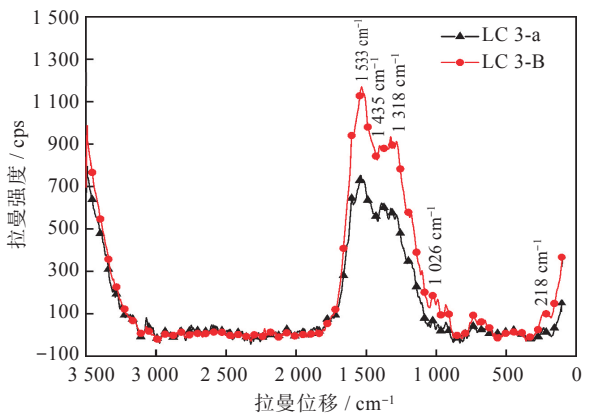


图 7　LC3 作润滑剂摩擦前后 PI 膜的 SERS 光谱

Fig. 7　SERS spectra of the PI film after rubbing and before rubbing with LC3 as the Lubricant

3　结　论

在由 PI/ZrO_2 摩擦副和 LC3 液晶作润滑剂所组成的摩擦系统中，LC3 起到了显著的减摩作用，摩擦系数达到 0.001 数量级，实现了超滑。摩擦系数超低的原因是 PI 不仅作为摩擦副的一部分，同时也是液晶的取向剂。摩擦导致 PI 材料表面形成凹槽，使其沿摩擦方向与液晶分子有序排列，而液晶分子沿摩擦方向的排列是有利于实现超滑的。

相较于其他的摩擦系统，ZrO_2具有物理和化学性能稳定、高硬度和良好的韧性等独特优点，适用于各种恶劣环境，在未来可以应用于航空航天等领域中需要润滑的部件。

参考文献

[1] DIENWIEBEL M, VERHOEVEN G S, PRADEEP N, et al. Superlubricity of graphite [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(12): 126101.

[2] MARTIN J M, DONNET C, LE MOGNE T, et al. Superlubricity of molybdenum disulphide [J]. Physical Review B, 1993, 48(14): 10583.

[3] HIRANO M, SHINJO K, KANEKO R, et al. Atomistic locking and friction [J]. Physical Review B, 1990, 41(17): 11837-11851.

[4] HIRANO M, SHINJO K, KANEKO R, et al. Observation of superlubricity by scanning tunneling microscopy [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(8): 1448-1451.

[5] 王海军, 王齐华, 裴先强, 等. 液晶摩擦学研究现状与展望[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 912-916.

[6] HARI K B, KUMAR S. Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(1): 306-319.

[7] 王海涛, 李敏, 白炳莲, 等. 几类非常规液晶材料的研究进展[J]. 化学通报, 2012, 75(1): 27-36.

[8] KUMAR S. Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects [J]. Cheminform, 2005, 35(1): 83-109.

[9] ROS M B, SERRANO J L, FUENTE M R D L, et al. Banana-shaped liquid crystals: a new field to explore [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(48): 5093-5098.

[10] 姚俊兵, 温诗铸, 王清亮, 等. 液晶润滑添加剂5CB的减摩性能研究[J]. 润滑与密封, 2000(3): 24-27.

[11] ARAFUNE R, SAKAMOTO K, YAMAKAWA D, et al. Pretilt angles of liquid crystals in contact with rubbed polyimide films with different chain inclinations[J]. Surface Science, 1996, 368(1/2/3): 208-212.

[12] JIN S G, KIM J C, YOON T H, et al. Effect of polyimide layer surfaces on pretilt angles and polar anchoring energy of liquid crystals [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(9): 5217.

[13] GAO X L, CHEN H, LÜ S C, et al. Preliminary study of the superlubricity behavior of polyimide-induced liquid crystal alignment [J]. Journal of Tribology, 2022, 144(4): 041901.

[14] GAO X L, CHEN H, YAN H, et al. Superlubricity by polyimide-induced alignment[J]. Friction, 2023, 11(9): 1690-1707.

[15] HESHMATPOUR F, AGHAKHANPOUR R B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple Sol-gel method with glucose and fructose as organic additives [J]. Powder Technology, 2011, 205(1/2/3): 193-200.

[16] PASARIBU H R, REUVER K M, SCHIPPER D J, et al. Environmental effects on friction and wear of dry sliding zirconia and alumina ceramics doped with copper oxide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(4/5/6): 386-390.

[17] MITOV G, HEINTZE S D, WALZ S, et al. Wear behavior of dental Y-TZP ceramic against natural enamel after different finishing procedures [J]. Dental Materials, 2012, 28(8): 909-918.

本文编辑：张 瑞