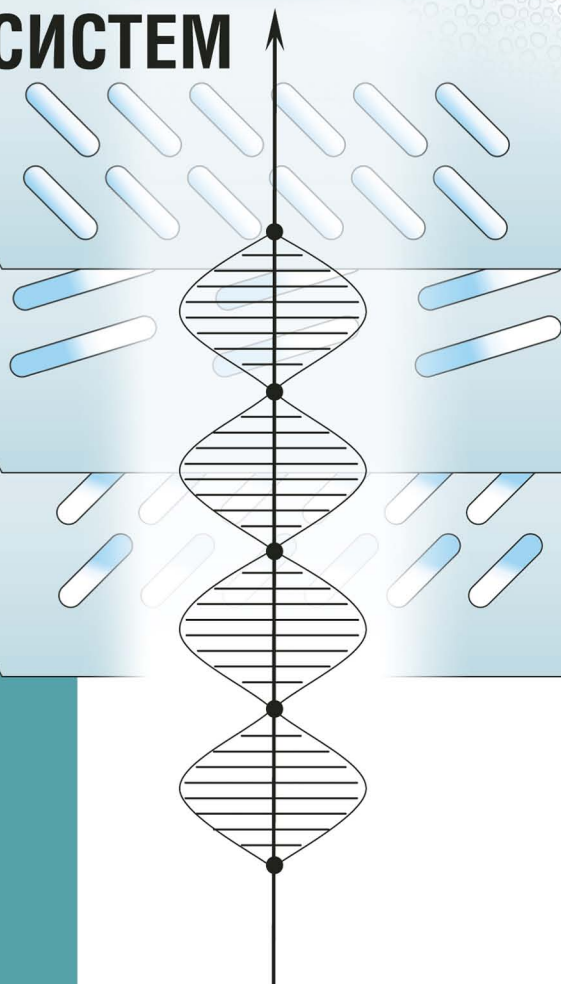




С. Ф. Ермаков

ТРИБОЛОГИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ



Ермаков, С. Ф. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем / С. Ф. Ермаков. – Минск : Беларус. навука, 2011. – 380 с. – ISBN 978-985-08-1395-4.

В монографии излагаются результаты исследования трибологических свойств холестерических жидкокристаллических (ЖК) наноматериалов, а также смазочных сред и препаратов на их основе. Предложена концептуальная модель смазочного действия холестерически-нематических ЖК-наноструктур, основанная на чисто физических, точнее, энергетических представлениях, не учитывающих природы динамически контактирующих твердых тел. Показано, что эта модель является общей и справедливой для любых поверхностей и пар трения, в том числе и биополимерных. Приведены экспериментальные данные, подтверждающие эту концепцию, а также описаны результаты работ по созданию искусственных синовиальных жидкостей, содержащих присущие натуральной синовии ЖК-наноматериалы, воспроизводящие ее смазочные свойства и высокую хондропротекторную эффективность.

Монография рассчитана на широкий круг специалистов, научных работников, аспирантов инженерных и медико-биологических специальностей, а также студентов старших курсов физических, машиностроительных, медицинских и биологических факультетов вузов.

Табл. 29. Ил. 122. Библиогр.: 428 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор технических наук, профессор П. Н. Богданович,
доктор технических наук, профессор Г. П. Тариков

ISBN 978-985-08-1395-4

© Ермаков С. Ф., 2012

© Оформление. РУП «Издательский
дом «Беларуская навука», 2012

ВВЕДЕНИЕ

Анализ успехов трибологии и физики конденсированного состояния показывает, что на современном этапе идея реализации жидкокристаллического состояния структурно упорядоченных на наноуровне граничных слоев в зоне динамического контакта тел различной природы и изучение их свойств приобретают все более решающее значение, так как она может иметь весьма существенный практический выход, состоящий в использовании реологических и структурных моделей, разработанных в физике жидких кристаллов, для решения задач смазочного действия, а также разработки эффективных методов и средств управления фрикционным взаимодействием и топографией на наноуровне различных по природе поверхностей [1–3]. При этом следует отметить, что особое место в этом плане занимают холестерические жидкокристаллические вещества, и они по праву могут быть отнесены к наноматериалам или нанокомпозитам, так как по всем критериям (размер молекул, спирально закрученная на наноуровне структура, мезоморфное упорядоченное состояние, зависимость шага спирали от определенных параметров и т. д.) соответствуют им и, более того, как бы изначально приводятся некоторыми авторами в качестве яркого примера таких материалов, свойства которых широко используются в живой природе при создании уникальных наноконструкций, например нуклеиновых кислот и т. д. [4, 5].

Не исключением являются и технические приложения, поскольку в последние годы такие жидкокристаллические вещества довольно часто применяют в нанотехнологиях в качестве

эталонов и шаблонов для создания упорядоченных наноструктур, например мезопористых систем, наноструктурированных электродов и т. п. В свою очередь, введение в холестерическую жидкокристаллическую основу углеродных нанотрубок как перспективных сенсibilizаторов может способствовать повышению электропроводности, увеличению теплопроводности и теплоустойчивости, улучшению механических характеристик, изменению структуры жидкокристаллической матрицы, приданию ей новых функциональных свойств [6–8]. Кроме того, способность молекул к самосборке в надмолекулярные ансамбли сделала жидкокристаллические соединения важнейшим материалом для нанотехнологий [4, 9].

Вместе с тем в последние годы для современной трибологии характерен повышенный интерес к использованию в качестве присадок структурно упорядоченных органических соединений, в том числе и биологического происхождения. Среди таких материалов наибольший интерес представляют холестерические жидкокристаллические наноматериалы, т. е. такие вещества, которые благодаря своему химическому строению при определенных термодинамических условиях способны структурироваться не только у опорной поверхности, но и на удалении от нее и одновременно обладают свойствами жидкости.

Однако для того чтобы более детально разобраться в специфике действия таких жидкокристаллических наноматериалов, необходимо более подробно рассмотреть и понять, что же собой представляют жидкокристаллические соединения вообще и какое место они занимают по своему агрегатному состоянию, структуре и свойствам среди широко известных в повседневной жизни твердых тел, жидкостей и газов.

Раскрытию особенностей структурного поведения, трибологии и закономерностей смазочного действия холестерических жидкокристаллических наноматериалов, развиваемых на базе современных представлений об адсорбционном понижении прочности твердых тел и структурной механики граничных слоев, посвящена настоящая работа. Особое место в данной монографии отведено исследованию фрикционного взаимодействия не

только поверхностей трения технических узлов, но и биологических суставов – как уникальных естественных трущихся органов, экспериментальным и теоретическим доказательствам жидкокристаллического состояния синовиальной жидкости, обоснованию на этой основе оригинальной концепции снижения внутрисуставного трения и развитию ее на технические узлы трения. Кроме того, в работе обсуждаются вопросы, связанные с разработкой новых принципов и методов прецизионной трибометрии, а также с созданием оригинальных устройств и аппаратного обеспечения для оценки микроструктурных свойств и фазового состояния жидкокристаллических наноматериалов и содержащих их естественных и искусственных смазочных сред и препаратов.

1.1. Структура и классификация жидкокристаллических наноматериалов

Как известно, агрегатные состояния веществ определяются соотношением между средней кинетической энергией теплового движения молекул и их потенциальной энергией. В отличие от дальнедействующих (гравитационных, электромагнитных и т. д.) сил силы межмолекулярного взаимодействия короткодействующие, т. е. они проявляются на очень малых расстояниях, соизмеримых с размерами молекул. Известны три состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное, которые имеют различные степени упорядоченности [1–3].

Твердые тела характеризуются дальним порядком. В этом случае тепловые движения молекул меньше радиуса их взаимодействия, что совершенно исключает их перемещения в образованном ими материале, например в кристаллической решетке. Газы – это вещества, в которых кинетическая энергия значительно превосходит потенциальную энергию молекул, поэтому взаимодействия молекул беспорядочные, и они могут свободно перемещаться на большие расстояния, равномерно заполняя весь предоставленный им объем. Жидкости находятся в агрегатном состоянии между твердым телом и газообразным. Поэтому им присущи свойства как твердого тела (сохранение объема, образование поверхности, определенная прочность на разрыв), так и газообразного состояния (принимают форму сосуда, отличаются изменчивостью формы). Для жидкостей характерны ближний порядок в расположении молекул и малое отличие в потенциальной энергии взаимодействия и кинетической энергии теплового движения молекул. С этим связано их главное свойство – *текучесть* [1, 3].

Вместе с тем существует довольно большая группа веществ органического происхождения, состоящих из молекул удлиненной формы, которые при плавлении переходят не сразу в жидкость, как обычные твердые кристаллы, а через промежуточное (*мезоморфное*) состояние, обладающее как свойствами жидкости, так и свойствами твердого кристалла [4–6]. Для таких веществ, которые называются жидкокристаллическими, характерна и текучесть, и дальний порядок. Таким образом, по своим реологическим свойствам жидкокристаллические (ЖК) вещества занимают промежуточное положение между истинными твердыми кристаллами и истинными (изотропными) жидкостями: они текучи, но анизотропны. Эти органические соединения демонстрируют структурную организацию между их твердым состоянием и состоянием изотропной жидкости, которые хоть и ведут себя физически как жидкости, но при этом обладают свойствами организованной среды [7–12]. Такая организация ЖК-вещества характеризуется параметром упорядоченности D , описывающим усредненную ориентацию молекул относительно нормального единичного вектора $\vec{n}$, называемого директором, направление которого совпадает с преимущественным направлением длинных осей молекул ЖК-соединений. В результате директор задает наиболее вероятное направление ориентации молекул в ЖК-наноматериале.

Для количественного описания усредненной ориентации молекул ЖК-веществ используют параметр упорядоченности D , который определяется соотношением [13, 14]

$$D = 1/2(3\cos^2\theta - 1), \quad (1.1)$$

где θ – угол между направлениями директора $\vec{n}$ и мгновенным направлением длинной оси молекул.

Из выражения (1.1) видно, что параметр D может принимать значения от 0 до 1. При этом D является функцией температуры. Чем выше температура перехода ЖК-соединения в изотропную жидкость, тем выше степень упорядоченности при комнатной температуре. Значение $D = 1$ соответствует полному ориентационному порядку в ЖК, или, иначе говоря, соответствует тому слу-

чаю, когда направление длинных осей молекул в ЖК строго совпадает с направлением директора $\vec{n}$. И наоборот, значение $D = 0$ означает полный ориентационный беспорядок, т. е. соответствует ЖК-веществу, уже перешедшему в изотропную жидкость.

Существуют две основные группы ЖК-веществ.

Первые из них обеспечивают жидкокристаллическое состояние в определенном диапазоне концентраций, будучи промежуточной стадией между твердым телом и разбавленным гомогенным раствором. Это **лиотропные жидкокристаллические вещества**. Они обнаруживаются в бинарных и многокомпонентных системах мезогенных и немезогенных соединений с растворителем [6, 7, 15] и широко распространены в природе. К ним относятся липиды, которые представляют собой достаточно многочисленный класс органических соединений. Среди них рассматривают нейтральные липиды, фосфатиды, гликолипиды, терпеноидные липиды и т. д. Простые липиды – это сложные эфиры высших жирных кислот и некоторых спиртов. Холестерин (рис. 1.1) и жирные кислоты образуют сложные эфиры, присутствующие в живых системах и обладающие ЖК-свойствами в определенном диапазоне не только концентраций, но и температур.

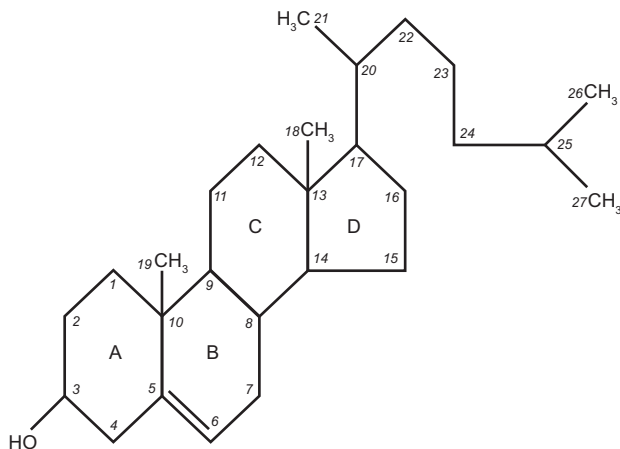


Рис 1.1. Структурная формула холестерина

Как правило, лиотропные ЖК-вещества образуются при взаимодействии с растворителем (например, водой) амфифильных молекул, т. е. которые имеют как гидрофильные, так и гидрофобные группы. К таким соединениям относятся фосфолипид (лецитин) и фосфатидилэтаноламин (кефалин). Структурная формула одного из них показана на рис. 1.2 (см. цв. вклейку). В результате данные соединения при растворении в полярных растворителях (воде и др.) образуют мицеллярные растворы [6, 7, 15], в которых полярные головки торчат наружу, взаимодействуя с молекулами воды, а углеводородные хвосты, контактируя друг с другом, смотрят внутрь (рис. 1.3, б). В неполярных жидкостях (например, бензоле), наоборот, углеводородные хвосты будут повернуты наружу, контактируя с неполярным растворителем, а полярные

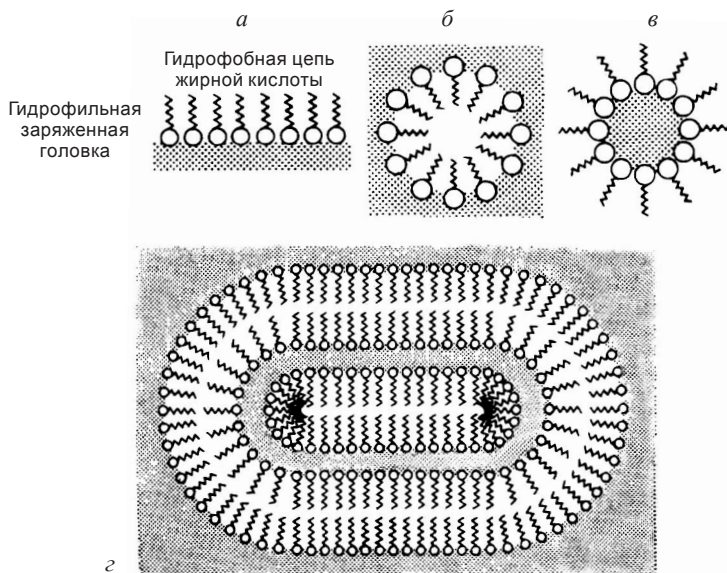


Рис 1.3. Различное расположение молекул фосфолипида [15] (кружок – гидрофильная головка; зигзагообразная линия – гидрофобная цепь жирной кислоты): а – монослой на полярной (например, воде) жидкости; б – мицелла из молекул фосфолипида в полярной жидкости (заряженные фосфаты обращены наружу); в – мицелла из молекул фосфолипида в неполярной (например, бензоле) жидкости (фосфаты обращены внутрь); з – комбинация структур б и в

головки обращены друг к другу внутри таких мицелл (рис. 1.3, в). В итоге может образовываться и более сложная комплексная система, сочетающая в себе как первую, так и вторую структурную организацию таких амфифильных молекул, которая присуща сложным биологическим системам (рис. 1.3, з). При этом следует отметить, что истинные растворы фосфолипиды способны образовывать только при очень низких концентрациях.

Таким образом, в лиотропных ЖК-веществах именно мицеллы являются теми структурными элементами со строго характерными для них упорядоченным расположением амфифильных молекул, которые обладают анизотропными свойствами и обеспечивают ЖК-состояние в зависимости от их концентрации.

Другие вещества находятся в жидкокристаллическом состоянии в определенном диапазоне температур между молекулярно твердым (кристаллическим) агрегатным состоянием и изотропной жидкостью. Они называются **термотропными ЖК-соединениями**. Иными словами, к термотропным относятся ЖК-вещества, которые образуются при нагревании твердой кристаллической фазы. Температуру перехода твердое тело – жидкий кристалл называют **температурой плавления** $T_{пл}$, температуру перехода жидкий кристалл – изотропная жидкость – температурой, или **точкой просветления**, $T_{пр}$. Она определяется так потому, что многие вещества в мезофазе представляют собой мутные жидкости, сильно рассеивающие свет. При переходе в изотропную жидкость рассеивание исчезает, расплав просветляется.

Приоритет в открытии жидкокристаллического состояния вещества принадлежит австрийскому ботанику Рейнитцеру (F. Reinitzer) и немецкому физику Леману (O. Lehmann) [16–19]. Они впервые обнаружили и детально исследовали необычное поведение эфира холестерина (холестерилбензоата) при его нагревании. Данное соединение имело как бы две «точки плавления», превращаясь из твердых кристаллов сначала в мутную ($T_{пл}$), а затем прозрачную жидкость ($T_{пр}$) (рис. 1.4).

После многочисленных экспериментов Леман пришел к выводу, что у некоторых органических соединений существует промежуточная фаза, характеризующаяся механическими свой-

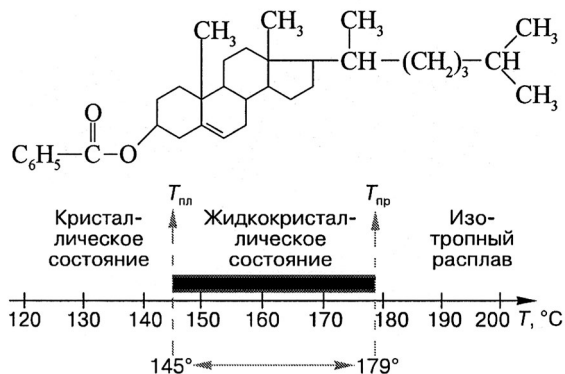


Рис 1.4. Температуры фазовых переходов впервые полученного жидкокристаллического соединения холестерилбензоата [17]

ствами жидкости и оптическими свойствами кристаллов. Чтобы отличить такое фазовое состояние вещества от уже известных (кристаллического, жидкого и газообразного), он предложил использовать для него термин «жидкий кристалл». Однако признание это открытие получило лишь спустя почти двадцать лет.

Французский физик Фридель (G. Friedel) впервые классифицировал данную группу веществ, узаконив для них существование четвертого фазового состояния. Введенный Фриделем термин «*мезоморфное* (т. е. промежуточное) *состояние*» до сих пор используется как синоним предложенного ранее термина «жидкий кристалл». Сейчас чаще всего термин «жидкий кристалл» употребляется для обозначения химического вещества, которое может в определенном интервале температур образовывать мезофазу. Иногда говорят, что такое вещество *мезогенно*.

Среди термотропных жидкокристаллических наноматериалов по пространственной упорядоченности их молекул различают четыре разновидности ЖК-соединений: *нематики*, *смектики*, *дискотики* и *холестерики* (рис. 1.5). Все они образованы молекулами различной формы. Наиболее типичные представители химических соединений, образующих ЖК-фазу различной структуры в зависимости от формы молекул, приведены в табл. 1.1 [17].

Нематики имеют параллельное расположение молекул, которые могут перемещаться в трех направлениях и вращаться во-

круг одной оси (рис. 1.5, *в*). Как правило, эти соединения состоят из асимметричных молекул стержнеобразной формы. Вследствие такого своеобразного строения их часто называют **каламитами** (от греческого «каламис» – тростник) [6, 17, 20] (табл. 1.1). Поскольку к каламитикам относятся и холестерические ЖК-вещества, то очевидно, что, по сути дела, с них началось исследование ЖК-структур и довольно значительный период в истории изучения ЖК-соединений связан именно с каламитным типом молекул. Дальний порядок в расположении центров нематиков отсутствует (рис. 1.5, *в*). Направление главной оси ди-

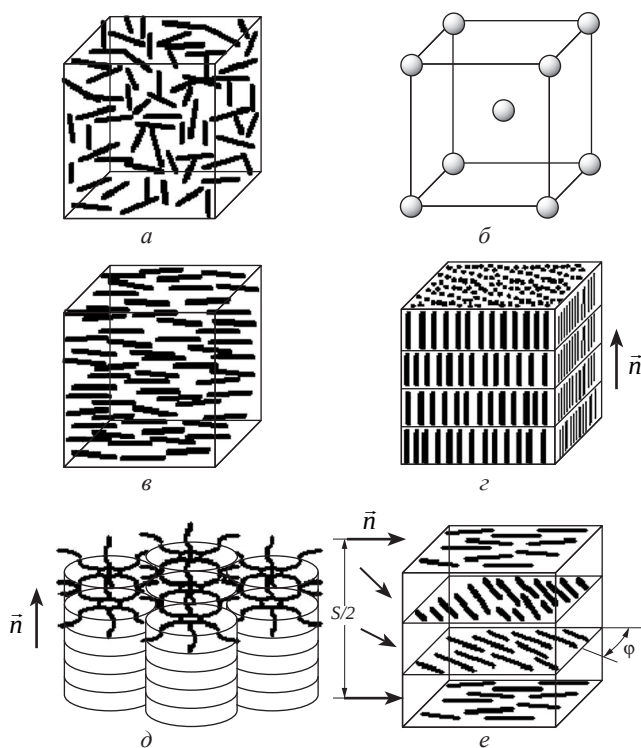
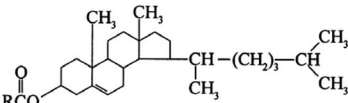
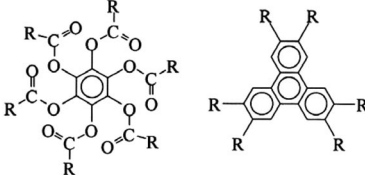
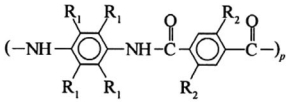


Рис 1.5. Схема молекулярной организации: *а* – жидкость; *б* – кристалл; *в* – нематический ЖК; *г* – смектический ЖК (типа *A*); *д* – дискотический ЖК; *е* – холестерический ЖК ($S/2$ – наименьшая толщина монокристаллической пленки или слоя ЖК)

ректора $\vec{n}$ такого нематического ЖК-наноматериала в пространстве является произвольным.

Смектики представляют собой наиболее упорядоченные ЖК-наноматериалы (рис. 1.5, з). Молекулы их организованы в слоях, где вектор $\vec{n}$ может иметь различную ориентацию относительно слоя. Известно до семи разновидностей таких смектических структур (смектики *A*, *B*, *C* и т. д.). В зависимости от упорядоченности расположения молекул в слоях различают структурированные и неструктурированные смектики. Структурированные смектические ЖК отличает наличие дальнего порядка в расположении молекул в слоях и образование регулярной двухмерной решетки.

Таблица 1.1. Типичные представители химических соединений, образующих ЖК-фазу из молекул различной формы [17]

Стержнеобразные мезогены (каламитики)  Нематики $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$ Холестерики 	Дискотические мезогены (дискотики)   $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}^-, \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-,$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$
	Планкообразные мезогены (сандвики)   $\text{R}_1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ $\text{R}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{O}- \quad n = 7-11$

Слоистое расположение характерно и для *дискотиков*. Их молекулы имеют симметричную разветвленную форму, которую условно можно считать плоским диском (рис. 1.5, д). В плоскости слоев они лежат так, что образуют плотную гексагональную структуру (табл. 1.1).

Наряду с дискотическими ЖК-соединениями в природе встречаются и планкообразные мезогены (*санидики*) (от греческого «sanidis» – планка [17]) (табл. 1.1). В отличие от твердых кристаллов все типы ЖК-соединений характеризуются возможностью легкого скольжения слоев друг относительно друга.

Как отмечалось выше, к ЖК-веществам с каламитным типом молекул относят не только нематические, но и нематически-холестерические или просто *холестерические* ЖК-наносоединения (рис. 1.5 и табл. 1.1). Однако такие ЖК-вещества в отличие от чисто нематических имеют гораздо более сложное строение. Впервые ЖК-наноматериалы холестерического типа были обнаружены среди эфиров холестерина. Позже было установлено, что подобной им структурной организацией могут обладать и некоторые другие оптически активные органические вещества, а также их смеси с нематическими ЖК. В отличие от холестерических ЖК-соединений, большинство из которых образовано производными холестерина, такие вещества получили название хиральных нематических ЖК.

Таким образом, отличительной особенностью ЖК-соединений является асимметричная форма молекул, благодаря чему в мезоморфном состоянии обеспечиваются анизотропные свойства и реализуется упорядоченное расположение молекул преимущественно параллельно друг другу вдоль их длинных (каламитики и санидики) или коротких (дискотики) осей [17].

1.2. Мезоморфные и оптические свойства холестерических жидкокристаллических наноматериалов

Холестерические ЖК-наноматериалы в дополнение к ориентационному порядку демонстрируют послойную организацию молекул (рис. 1.5, е). В таких ЖК-веществах наблюдаются спи-

рально закрученные молекулярные слои, в каждом из которых наблюдается характерное для нематиков расположение структурных единиц. При этом директор $\vec{n}$ лежит в плоскости слоя. При переходе от одного молекулярного слоя к последующему директор смещается на некоторый угол (порядка $0,4\text{--}0,6^\circ$) относительно направления директора близлежащего слоя. В результате по мере прохождения последовательности слоев конец директора описывает спираль (рис. 1.5, *е*), шаг S которой будет равен

$$S = \frac{2\pi}{\alpha} d, \quad (1.2)$$

где α – угол смещения (закручивания) директора при переходе от одного молекулярного слоя к другому; d – толщина молекулярного слоя холестерического ЖК-наноматериала.

Если учесть, что угол закручивания спиральной структуры холестерического ЖК-наноматериала α составляет не более $0,4\text{--}0,6^\circ$, а поперечные размеры его молекулы $d = 0,6$ нм, то получим шаг S холестерической спирали порядка $300\text{--}600$ нм. При этом следует отметить, что при углах закручивания директора $0, 180$ и 360° длинные оси молекул холестерического ЖК-наноматериала будут в одном и том же направлении, т. е. будут иметь одинаковую ориентацию. Следовательно, в холестерических ЖК-наноматериалах ориентация молекул повторяется на расстоянии, равном $S/2$. Другими словами, это расстояние $S/2$ по сути дела является половиной периода спирально закрученной структурной упорядоченности холестерического ЖК-наноматериала. При этом в каждом молекулярном слое молекулы холестерического ЖК-наноматериала свободно перемещаются, меняются местами, а их спиральная структура при этом не разрушается и повторяется.

Такую холестерическую структуру легко обнаружить по оптическим свойствам [5]. Если посмотреть на тонкий слой холестерического ЖК-наноматериала в поляризационный микроскоп, изображение будет разным в зависимости от того, каким образом ориентирована ось холестерика (рис. 1.6): если параллельно покровным стеклам (*а*), то между скрещенными поляро-

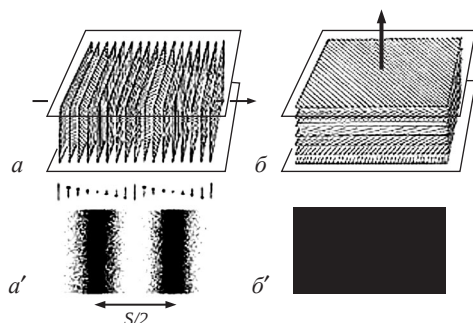


Рис 1.6. Оптические свойства холестерической структуры: a – ось холестерика ориентирована параллельно покровным стеклам; b – ось холестерика ориентирована перпендикулярно покровным стеклам [5]

идами наблюдается периодическое через $S/2$ чередование темных и светлых полос (a'), а если перпендикулярно (b), то в окуляре наблюдается полная темнота (b').

С другой стороны, образование таких чередующихся слоев холестерической структуры можно наблюдать и при планарном расположении молекул между покровными стеклами в клиновидном образце [18, 19]. В этом случае неискаженная спиральная структура может существовать только в тех его местах, где толщина образца препарата холестерического ЖК-наноматериала кратна половине шага спирали (рис. 1.7, a). На соседних участках спираль вынуждена деформироваться, но только до определенных пределов, примерно на четверть шага спирали. Достигнув этого предела, шаг спирали скачком меняется на полпериода. В результате через расстояние, равное $S/2$, возникают особые линии – разрыв оптической непрерывности – линейные дисклинации (рис. 1.7, b). Эти линейные дисклинации хорошо просматриваются в клиновидных образцах холестерических ЖК-наноматериалов и называются линиями Кано–Гранжана.

В случае нахождения холестерика с планарным расположением молекул в зазоре, образованном при контакте сферической линзы с плоской стеклянной поверхностью, могут образовываться правые и левые спиральные линии Кано–Гранжана [19]. При этом правая и левая спирали имеют разный знак вращения, что

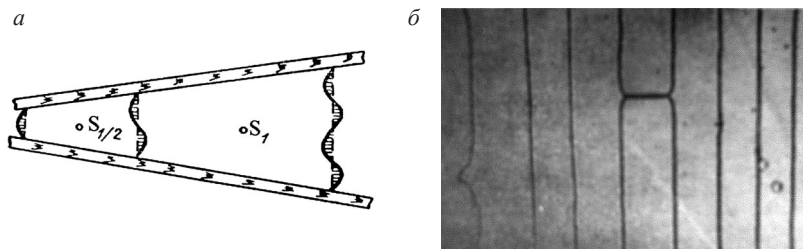


Рис 1.7. Клиновидный препарат холестерического ЖК-наноматериала между покровными стеклами: *а* – схема расположения холестерической спирали в клиновидном препарате; *б* – микрофотография линейных дисклинаций в клиновидном препарате (линии Кано–Гранжана) [19]

позволяет сразу определить знак вращения планарной текстуры исследуемого холестерика. Такое поведение вещества дает возможность использовать его как эффективный метод определения шага и знака спиральной упаковки различных холестерических ЖК-наноматериалов. Очевидно, что при смешении холестерических ЖК-соединений с разными знаками вращения планарной текстуры происходит компенсация шага спирали и расстояние между линиями Кано–Гранжана изменяется.

Шаг спирали у разных холестерических ЖК-наноматериалов может варьироваться в достаточно широких пределах – от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Если шаг спирали S холестериков имеет порядок длины волны λ_0 видимого света, то вследствие периодичности их структуры происходит брэгговское дифракционное рассеяние света и при таких условиях данные холестерики становятся окрашенными в определенный цвет. Поэтому часто экспериментально величину шага спирали определяют через длину волны селективно рассеянного света, т. е. $\lambda_0 = Sn$ (n – коэффициент преломления), или через величину, обратную шагу спирали, т. е. $\lambda_0^{-1} = (Sn)^{-1}$, которая более удобна в экспериментальном плане (например, на фазовых диаграммах или на концентрационных зависимостях, при переходе от холестерической фазы к нематической шаг спирали имеет неопределенное значение (∞), в то время как величина, обратная шагу спирали, или λ_0^{-1} , проходит через нуль) [18, 21].

Многочисленными исследованиями показано, что для двойных систем холестериков величина, обратная шагу спирали λ_0^{-1} , является практически линейной функцией концентрации исследуемых компонентов (рис. 1.8) [18, 21]. Нелинейность наблюдается только при концентрациях, близких к концентрациям исходных компонентов. При смешении правых и левых холестериков λ_0^{-1} проходит через нуль, т. е. при определенных концентрациях холестерики одного знака компенсируют хиральность другого и смесь становится по сути дела нематиком.

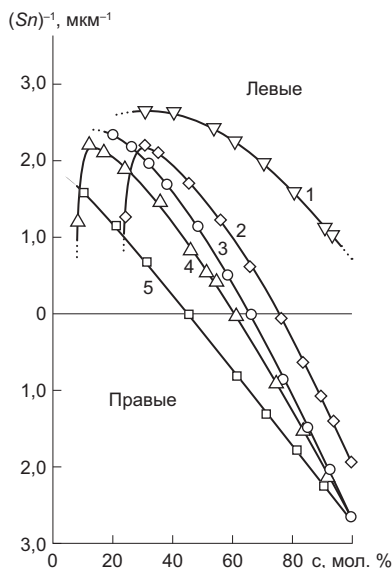


Рис 1.8. Зависимость обратного шага спирали от молярной концентрации холестерилформиата, холестерилбромида и холестерилхлорида для бинарных смесей: 1 – холестериллаурат–холестерилформиат (40 °С); 2 – холестериллаурат–холестерилбромид (50 °С); 3 – холестериллаурат–холестерилхлорид (60 °С); 4 – холестерилпеларгонат–холестерилхлорид (60 °С); 5 – холестерилпропионат–холестерилхлорид (60 °С) [18, 21]

Оказывается, что аналогичные закономерности наблюдаются и для смесей из чисто нематиков и холестериков. При этом установлено, что смеси нематиков и холестериков с левой спиралью при всех концентрациях остаются левыми. В то же время смеси нематиков и холестериков с правой спиралью ведут себя гораздо сложнее. В области высоких концентраций холестериков такие смеси остаются правыми. Однако при снижении концентрации холестерика шаг спирали смеси постепенно увеличивается и при определенных концентрациях в зависимости от исследуемых ингредиентов (примерно 40–50 мол. %) образуется чисто нематическая фаза. При дальнейшем увеличении концентрации нематика в смеси нематическая фаза переходит в холестериче-

ческую, но уже с левой спиралью. Следовательно, нематики в смесях с холестериками ведут себя таким образом, что как будто они имеют левую спираль. Согласно [18], этот факт нашел объяснение следующим образом.

Как известно, стероидное ядро молекулы холестерика является правым. В то же время боковая углеродная цепочка, например, того же радикала жирной кислоты уменьшает величину правого закручивания. В частности, экспериментально установлено, что в широком диапазоне химических соединений, характерном как для правых, так и для левых холестериков, наблюдается абсолютно линейная проходящая через нуль зависимость обратной длины волны селективного отражения (т. е. величины, обратной шагу спирали) холестерика от длины его боковой углеродной цепочки d (рис. 1.9) [18]. При этом если длина боковой углеродной цепочки меньше 2,08 ангстрема, то молекула как целое является правой, если больше – то левой. В то же время следует отметить, что сам холестерин имеет $d = 0$, т. е. он образует правую спираль. В смесях с холестериками нематики стремятся выстроиться в каждом слое параллельно стероидному ядру. В результате расположение нематических молекул между холестерическими приводит к увеличению шага правой спирали, причем тем в большей степени, чем больше концентрация нематика в исследуемой бинарной смеси.

Совокупность молекулярных или квазинематических

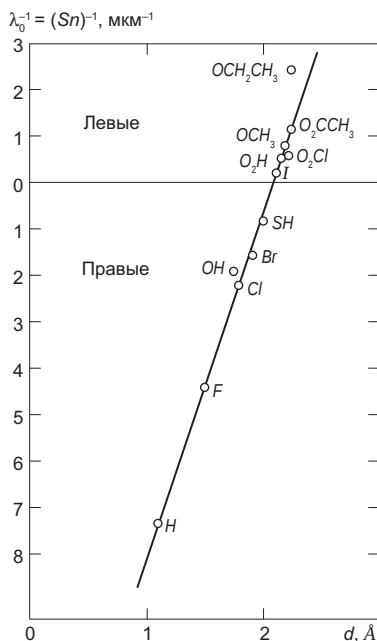


Рис 1.9. Поведение обратных длин волн селективного отражения для правых и левых холестериков в зависимости от длины их боковой углеродной цепочки [18]

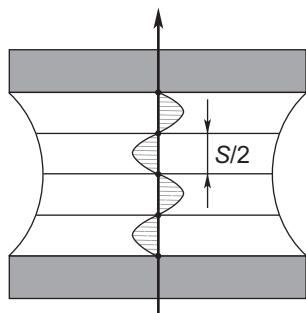


Рис 1.10. Образование монокристаллических слоев холестерического ЖК-наноматериала между опорными поверхностями

слоев в пределах одного полушага спирали $S/2$ иногда называют **монокристаллическим слоем** холестерических ЖК-наноматериалов. Такой монокристаллический слой холестерической структуры может возникать, например, при фрикционном взаимодействии различных по природе твердых тел как биологического, так и технического назначения при достаточно больших давлениях между поверхностями трения [4, 22]. Однако обычно в микрозазоре между опорными поверхностями образуется го-

раздо большее количество монокристаллических слоев холестерической структуры (рис. 1.10).

В макроскопическом масштабе данное условие определяет уникальные оптические свойства холестерических ЖК-наноматериалов. Благодаря периодической спирально закрученной структуре они способны, как уже отмечалось выше, селективно отражать падающий свет, подобно дифракционной решетке. При соизмеримости длины волны λ отраженного света с шагом S спирально закрученной структуры холестерического ЖК-наноматериала пленка последнего становится окрашенной в этот же цвет.

Для многих холестерических ЖК-наноматериалов в области мезоморфного состояния шаг спирали с ростом температуры уменьшается. Поскольку шаг S спиральной молекулярной упаковки холестерика в области мезофазы очень чувствителен к изменениям температуры, то в зависимости от температуры длина волны λ отраженного света, а следовательно, и цвет пленки этого холестерика могут меняться в довольно широких пределах, как, например, это показано на рис. 1.11 для холестерилпеларгоната и холестерилкаприната [17, 18]. Из рисунка видно, что с увеличением температуры длина волны селективного светорассеяния снижается по экспоненциальному закону, т. е. происходит переход от красной области спектра к синей.

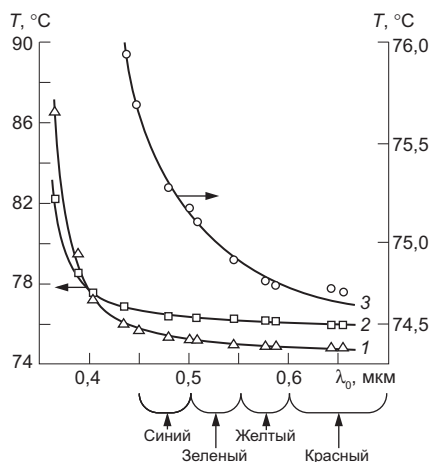


Рис 1.11. Зависимость длин волн селективного отражения света λ_0 от температуры T для холестерилпеларгоната (1, 3) и холестерилкаприната (2) [17, 18]

ЖК-наноматериалы, обладающие такими свойствами находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. В частности, зная соотношение цвет – температура (цветотемпературная характеристика – ЦТХ) для данного химического соединения холестерика, можно по его цвету определять распределение температурных полей на изучаемой поверхности [23].

На рис. 1.12 показаны типовые зависимости для разного рода холестериков, согласно которым следует, что по характеру цветотемпературных зависимостей все известные холестерики могут быть разделены на две группы: **монохромные** (длина волны селективного отражения их мало изменяется при изменении температуры, и поэтому они в данном диапазоне температур кажутся окрашенными в один и тот же цвет) и **энантиохромные** (длина волны селективного отражения которых, напротив, изменяется в довольно широких пределах).

Такой характер цветотемпературных зависимостей справедлив не только для индивидуальных холестерических ЖК-наноматериалов, но и для их смесей. При этом в результате смешения холестериков в зависимости от концентраций отдельных компонентов могут наблюдаться совершенно неожиданные ва-

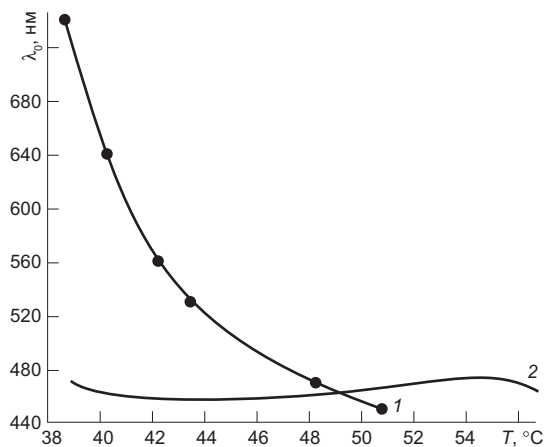


Рис 1.12. Типовые цветотемпературные характеристики холестерических ЖК-наноматериалов: 1 – энантиохромного; 2 – монохромного

рианты поведения цветотемпературных характеристик. Это хорошо видно на примере температурной зависимости длин волн селективного отражения для бинарной смеси холестерилхлорида и холестерилпеларгоната (рис. 1.13), которые в индивидуальном порядке ведут себя как энантиохромные холестерики [18].

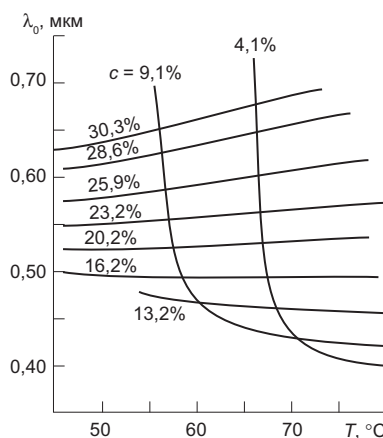


Рис 1.13. Температурные зависимости длин волн селективного отражения для смесей холестерилхлорид–холестерилпеларгонат (C – массовая концентрация холестерилхлорида) [18]

Однако несмотря на это, в зависимости от концентрации компонентов смеси таких холестериков могут обладать не только энантиохромными, но и монохромными свойствами.

Действительно, при небольших содержаниях холестерилхлорида в смеси ее цветотемпературная характеристика подобна наблюдаемой для холестерилпеларгоната. С ростом концентрации C холестерилхлорида начинают сказываться эффекты компенсации спиральных структур, так как эти холестерики разного знака. Поэтому при $C = 16,2$ и $23,2$ мас.% холестерилхлорида в смеси длина волны селективного отражения практически уже не зависит от температуры T , т. е. смеси данных холестериков по сути становятся чисто монохромными. Далее с ростом концентрации холестерилхлорида в смеси цветотемпературная зависимость начинает приобретать совершенно другой характер: с повышением температуры длина волны селективного отражения смеси начинает также увеличиваться.

Энантиохромные холестерические ЖК-наноматериалы характеризуются тем, что обладают обратимыми свойствами, т. е. изменяют цвет (а следовательно, и шаг спирали) как с повышением, так и с понижением температуры без каких-либо заметных гистерезисных явлений. Их рабочими параметрами являются температуры селективного отражения света (t_1 и t_2 соответственно), а также температурный интервал мезофазы холестерика (Δt). Значения t_1 и t_2 показывают, для решения каких конкретно задач могут быть использованы те или иные холестерические ЖК-соединения, а Δt является весьма важным параметром, характеризующим чувствительность исследуемого холестерика.

Монохромные ЖК-соединения холестерина не обнаруживают зависимости «цвета» от температуры, но при некотором ее пороговом значении (температура просветления) цвет исчезает и при понижении температуры ниже пороговой не восстанавливается, т. е. они имеют эффект температурной «памяти». Основными параметрами таких холестерических ЖК-наноматериалов являются длина волны селективного отраженного света λ_0 , характеризующего цвет холестерика при данных условиях наблюдения, а также его температура просветления $T_{\text{пр}}$.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Сокращения и обозначения	3
Введение	5
Глава 1. Структурная организация и свойства жидкокристаллических наноматериалов.	8
1.1. Структура и классификация жидкокристаллических наноматериалов.	8
1.2. Мезоморфные и оптические свойства холестерических жидкокристаллических наноматериалов.	16
1.3. Анизотропия физических свойств и применение холестерических жидкокристаллических наноматериалов.	29
Глава 2. Трибология и смазка твердых тел.	40
2.1. Современный уровень развития антифрикционных и противоизносных присадок в трибологии (пассивное управление трением). . . .	42
2.2. Современные достижения в области управления антифрикционным поведением твердых тел (активное управление трением)	75
2.3. Трибология синовиальных суставов как уникальных естественных трущихся органов.	88
2.3.1. Особенности трения, изнашивания и смазки синовиальных суставов	89
2.3.2. Концептуальные подходы к объяснению низкого трения в суставах	97
2.3.3. Современные модели смазки суставов	110
Глава 3. Техника и методики экспериментальных исследований жидкокристаллических наноматериалов	116
3.1. Техника трибофизических испытаний	116
3.1.1. Трибофизические испытания на стандартном оборудовании.	116
3.1.2. Разработка интегрально-счетного метода оценки малых вариаций параметров циклических сигналов для прецизионной трибометрии	119

3.1.3. Экспериментальный комплекс для моделирования процессов трения в естественных трущихся органах – суставах.	133
3.1.4. Трибометрическое оборудование для прецизионных испытаний металло- и биополимерных сопряжений.	141
3.2. Методики определения структурирующих присадок и их содержания в базовых составах.	167
3.2.1. Инфракрасная спектроскопия.	167
3.2.2. Определение концентрации жидкокристаллической присадки в базовых составах посредством измерения угла вращения плоскости поляризации.	169
3.2.3. Разработка метода и оборудования для контроля мезофазы холестерических жидкокристаллических наноматериалов и их смесей.	171
Глава 4. Роль жидкокристаллических наноматериалов в снижении внутрисуставного трения.	175
4.1. Влияние поверхностей трения и смазочной среды на динамическое взаимодействие суставных хрящей.	175
4.2. Свойства синовиальной жидкости как жидкокристаллической биологической среды.	184
4.3. Взаимосвязь структурно-механических и антифрикционных свойств синовиальной среды суставов.	198
4.4. Механические свойства суставных хрящей при микроиндентировании в различных средах.	208
4.5. Концептуальная модель смазочного действия жидкокристаллических соединений при трении суставов.	215
4.6. Трибологические принципы создания препаратов на основе сыворотки крови как жидкокристаллической среды для лечебной коррекции синовиальных суставов.	224
Глава 5. Трибологические свойства жидкокристаллических наноматериалов.	237
5.1. Влияние жидкокристаллических наноматериалов на фрикционное взаимодействие химически неактивных материалов.	237
5.2. Влияние жидкокристаллических наноматериалов на трение металлических сопряжений.	244
5.3. Адсорбционные свойства жидкокристаллических соединений. .	261
5.3.1. Взаимодействие жидкокристаллических наноматериалов с твердой поверхностью в условиях статического контакта.	262
5.3.2. Трибоиндуцированная адсорбция жидкокристаллических наноматериалов при фрикционном взаимодействии твердых тел. .	269
5.4. Роль жидкокристаллических присадок в механизме трения, изнашивания и смазки трибосопряжений.	278
	379

5.5. Влияние жидкокристаллических соединений на оптические свойства смазочных материалов	286
5.6. Смазочная способность холестерических жидкокристаллических наноматериалов и их смесей в зависимости от температуры ...	292
Глава 6. Практическое применение жидкокристаллических наноматериалов в технике и медицине	303
6.1. Применение жидкокристаллических наноматериалов при обкатке двигателей внутреннего сгорания.....	304
6.2. Жидкокристаллические наноматериалы как антифрикционные присадки к моторным маслам.	310
6.3. Оценка эффективности жидкокристаллических составов при полировке алмазов	315
6.4. Искусственные среды на основе жидкокристаллических наноматериалов для лечебной коррекции трибологии суставов	319
6.5. Антифрикционные пластичные смазки на основе промежуточных продуктов переработки нефти и жидкокристаллических соединений	328
Заключение	347
Литература	351

Научное издание

Ермаков Сергей Федорович

ТРИБОЛОГИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ

Редактор *Г. В. Малахова*

Художественный редактор *А. М. Гасова*

Технический редактор *О. А. Толстая*

Компьютерная верстка *Н. И. Каишуба*

Подписано в печать 20.03.2012. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл.-печ. л. 22,09 +0,23 вкл. Уч.-изд. л. 19,6.

Тираж 120 экз. Заказ 44.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/0494405 от 27.03.2009.

Ул. Ф. Скорины, 40, Минск, 220141.