DOI: 10.3901/JME.2019.01.120

面接触下水合羟乙基纤维素的润滑特性研究*

盛德尊 张会臣

(大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院 大连 116026)

摘要: 以羟乙基纤维素(HEC)作为水基润滑添加剂,研究面接触条件下 HEC 润滑液的润滑特性。采用红外光谱仪分析 HEC 化学组成,结合分子动力学模拟分析 HEC 与水分子的相互作用,采用白光干涉三维表面形貌仪测量试样的表面形貌,借助微摩擦磨损试验机(UMT-2)探究转速、载荷、质量分数对润滑液润滑特性的影响。结果表明:HEC 可以与水分子形成中、高强度的氢键;转速变化在摩擦副入口处对润滑液的成膜过程产生影响,进入摩擦副的润滑膜可以保持稳定的润滑状态,摩擦因数随转速增大几乎不变;增大载荷,润滑液在摩擦副间分布更加均匀,提升润滑性能,摩擦因数随载荷增大而减小;随润滑液质量分数增大,摩擦因数先减小后增大,质量分数为 1.00%时摩擦因数最小。提出羟乙基纤维素水基润滑模型,模型包括水分子层和水合羟乙基纤维素层,其中水合羟乙基纤维素层起主要作用。

关键词: 水基润滑; 极低摩擦因数; 面接触; 羟乙基纤维素; 分子动力学模拟

中图分类号: TG356

Water-based Lubricating Properties of Aqueous Hydroxyethyl Cellulose in Surface Contact

SHENG Dezun ZHANG Huichen

(Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026)

Abstract: HEC solutions of varying concentration are used as water-based lubricant. FT-IR Spectrum and Molecular Dynamics were used to study the interaction between HEC and water. 3D optical surface profiler is used to measure the surface of friction pairs. The friction tests for effect of speed, load and concentration on lubricating behavior of HEC in surface contact are carried out on a modified friction tribometer (UMT-2). The results indicate that strong hydrogen bond occurs between HEC and water; the lubrication action isn't enhanced by changing the rotation speed; the lubricant spread evenly under heavier load, which made the coefficient of friction (COF) decrease with the increasing load; the COF of the 1.00 wt.% solution was the lowest under different loads, while the COF increased in other solutions. The water-based lubricating film contains water layer and hydration layer of hydroxyethyl cellulose, in which the latter is dominant.

Key words: water-based lubrication; super-low friction; surface contact; hydroxyethyl cellulose; molecular dynamics

0 前言

石油资源日益减少,废弃润滑油可引起环境污染,发展新型绿色润滑液具有重要意义。近年来,水基润滑因具有低黏度、对环境无污染的优点,得到越来越多的研究^[1-3]。水分子是具有大偶极距的极性分子,KLEIN 等^[4]借助表面力仪(Surface force balance, SFB)研究纳米尺度下水分子间的排斥作用。浸没在去离子水中的两个云母片间距达到 5 nm

时,定向排列的水分子产生很强的排斥力,排斥力使水分子在纳米尺度下保持与液态水一样的流动性,论证了水分子做为润滑液的可能性。向水溶液中添加水溶性高分子,水分子与电负性强的氧、氮等原子形成氢键;在碱金属水溶液中,水分子在静电力的作用下与金属阳离子如钠离子、镁离子等结合。水分子主要通过以上两种方式结合在溶质分子周围,形成水合层,结合体称为水合分子。水合层中的水分子定向排列,两个水合分子间距较近会产生更强的排斥力^[3,5],足够大的排斥力能够分离摩擦副,实现减摩润滑的目的。

类金刚石碳膜(DLC)^[6]、石墨烯^[7]、碳纳米管^[8]等固体润滑剂需要在严苛的条件下才能获得极低摩

* 国家自然科学基金资助项目(51335005)。20180119 收到初稿,20180503 收到修改稿

擦因数, 而水基润滑剂可以在相对容易的条件下获得极低摩擦因数。目前为止, 科研人员发现多种具有超滑特性的水基润滑剂, 例如磷酸与醇类的混合物^[9-10], 磷脂酰胆碱等^[11-12]生命大分子, 以及从动物、植物体内提取的化合物^[13-16]。在借助 SFB 分析水基润滑的研究中^[17-18], 摩擦副的接触面积设计为 $(3.0 \sim 4.0) \times 10^{-4} \text{ mm}^2$, 摩擦区域很小, 避免表面微结构对试验结果产生影响, 可以提高试验结果的精度。李津津等^[19-20]研究点接触下磷酸水溶液的超滑特性, 发现磷酸在 pH=1.5 时摩擦因数极低(0.004), 并且超滑状态可以持续 10 小时以上。测量磨痕的表面形貌发现, 氮化硅球的接触点磨损成直径为 200 μm 的圆面, 摩擦轨迹为 200 μm 宽的平面, 在超滑状态时, 接触面积约为 $3.1 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$, 比 SFB 系统提高两个量级。以上试验中摩擦副接触面积都属于微尺度, 大尺度下水基润滑的摩擦学特性尚未得到充分研究。

纤维素是由葡萄糖脱水缩合形成的高分子化合物, 广泛存在于真菌、植物细胞壁中, 纤维素在细胞壁中纵横交错形成微纤维^[21], 增强细胞壁的程度。微纤维与关节软骨表面的胶原蛋白有相似的构型^[22], 胶原蛋白穿插于软骨表面, 与其他高分子形成稳定的分子膜, 极大地降低关节软骨的摩擦磨损, 纤维素在人工关节植入体具有潜在应用价值。羟乙基纤维素(HEC)的生物相容性好, 试验证明羟乙基纤维素对兔子、白鼠^[23-24]均无害, 目前应用于化妆品、制药等诸多领域, 但是羟乙基纤维素的润滑性能尚未得到研究。本文主要研究了不同试验条件下水合羟乙基纤维素的润滑性能, 基于对试验结果的分析, 结合分子动力学模拟, 探究了水合羟乙基纤维素的润滑机理, 以期水合羟乙基纤维素在人工关节、精密机械等的应用提供理论依据。

1 试验部分

1.1 试验材料与试样特性表征

选用羟乙基纤维素作为润滑添加剂, 羟乙基纤维素制备简单, 具有良好的生物相容性, 并且它的黏度可控、可降解。试验选用低黏度的羟乙基纤维素, 黏度为 80~125 mPa·s (25 $^{\circ}\text{C}$, 2.00%), 纯度大于 99%, 分子量约为 250 千, 采购自阿拉丁有限公司。用去离子水配置四种质量分数(0.25%, 1.00%, 2.00%, 3.00%) 的润滑液。配制润滑液时, 待羟乙基纤维素完全溶解, 用搅拌机低速搅拌, 直至润滑液清澈透明, 然后将润滑液静置 12 h, 保证羟乙基纤维素发生完全水合。试验中每次使用 2 mL 润滑液, 保证摩擦副浸没在润滑液中。润滑液的运动黏

度用运动黏度测试仪(GB285, Beifang Corp., CHN)测得, 测试结果见表 1。借助红外光谱仪(Nicolet 6700, ThermoFisher Corp., USA)分析羟乙基纤维素化学组成。

表 1 四种润滑液的运动黏度、密度(25 $^{\circ}\text{C}$, 0.10 mPa)

质量分数(%)	0.25	1.00	2.00	3.00
密度/(g/cm ³)	1.000	1.001	1.003	1.004
运动黏度/(mm ² /s)	7.39	21.94	119.45	567.15

摩擦副采用 JGS1 级石英玻璃, 对摩擦副进行抛光, 使用白光干涉三维表面形貌仪(NewView 5022, Zygo Corp., USA)测量摩擦副的表面粗糙度。 R_a 平均值为 $1.5 \pm 0.2 \text{ nm}$, R_{ms} 平均值为 $4.6 \pm 1.6 \text{ nm}$, 拍摄视窗面积为 $0.35 \text{ mm} \times 0.26 \text{ mm}$ 。上摩擦副直径为 8 mm, 厚度为 2 mm, 为避免玻璃棱角与下摩擦副发生接触, 上摩擦副边缘进行 1 mm 倒角处理。下摩擦副直径为 25 mm, 厚度为 3 mm。试验前用丙酮、酒精、去离子水三步清洗。

1.2 试验方法

通过测试摩擦因数评价润滑液的润滑性能, 摩擦学试验在 UMT-2 试验机上进行, 传感器型号为 DFM-1, 量程为 10 N, 分辨率为 0.5 mN。摩擦学试验采用面接触, 由于无法保证下摩擦副的摩擦表面完全垂直于旋转轴, 载荷随下摩擦副旋转而周期性波动。在不同试验中, 载荷波动幅度可能不同, 引起系统误差。为降低载荷波动幅度、消除误差, 改进面接触摩擦试样载具, 如图 1 所示。通过调节三维水平调节台的调节螺栓改变试样表面与水平面夹角小于 0.01° , 以提高摩擦数据测试精度^[25]。

图 1 面接触摩擦试样载具

旋转摩擦中, 通过正反转试验测试试验设备的测试精度。调节摩擦副与水平面的夹角, 然后进行正转、反转试验。图 2 是转速为 255 r/min, 质量分数为 1.00%, 载荷为 9 N 时的正压力、摩擦力以及摩擦因数随时间变化曲线截图(自带软件的载荷单位为 g, 1 g 相当于 10 mN)。图中正压力、摩擦力

数据未进行过滤处理,软件默认对摩擦因数数据每十个点取均值。图2a是顺时针旋转时的变化曲线,从局部放大图可以看到载荷在899.5~900.5 g之间波动,摩擦力均值约为1.23 g。图2b是逆时针旋转时的数据变化曲线,从局部放大图可以看到载荷在899.5~900.5 g之间波动,摩擦力均值约为1.20 g。对比可知,借助改进的载具调节摩擦副的水平度后,正转、反转试验的载荷波动无差别,载荷波动范围均为 ± 5 mN;两种试验条件下的摩擦力稍有差别,误差仅为2.5%。由以上结果分析可知,本文试验设备的测试精度满足试验要求。文中摩擦试验的旋转方向采用顺时针旋转。

图2 顺时针、逆时针旋转时摩擦数据曲线

试验中,施加载荷分别为1 N、3 N、5 N、7 N、9 N。转速为15 r/min、75 r/min、135 r/min、195 r/min、255 r/min,摩擦副中心与旋转中心的距离为7.5 mm,对应线速度从11.78 mm/s增大到200.18 mm/s。摩擦数据的采样频率为200 Hz,经计算转速为15 r/min时每一圈采集数据点为800个,转速为255 r/min时每一圈采集数据点为47个。每次试验的试验时长为10 min,每组试验进行五次,取平均值作为试验结果。在室温 25 ± 2 °C、相对湿度40%~50%的条件下进行。

2 试验结果与分析

2.1 羟乙基纤维素的水合作用分析

图3是HEC的红外光谱。光谱可以分成两个主

要部分,从 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 的光谱带是C-C键和O-H键,是碳水化合物的典型振动范围,从 $2\,500\text{ cm}^{-1}$ 到 $3\,850\text{ cm}^{-1}$ 的光谱带是C-H键和O-H键。 $1\,568\text{ cm}^{-1}$ 是C-O的羟基伸缩峰, $3\,296\text{ cm}^{-1}$ 是羟基缔合峰。羟基没有很强的反应活性,但是羟基可以与水形成稳定的氢键,氢键的形成使得HEC易溶于水。插图是HEC的化学结构式,HEC是由葡萄糖脱水缩合而成的高分子化合物,每个糖单元都有至少三个羟基,HEC借助水合作用结合多个水分子形成水合分子。羟乙基纤维素形成的水合分子的数量及其水合分子的水合能对润滑液的润滑特性有决定性作用。

图3 羟乙基纤维素的红外光谱

借助Materials Studio软件对四种质量分数的水合羟乙基纤维素进行分子动力学模拟。除质量分数外其他设置参数相同,结果发现高分子链的均方偏移、均方回转半径以及速度自相关系数与润滑液质量分数有关,而四组算例中水合分子的结构、原子的径向分布函数、氢键都相同。为分析HEC与水分子的相互作用,以质量分数为1.00%的模拟计算为例,分别介绍水合分子的结构、原子的径向分布函数以及氢键。

采用Amorphous Cell模块建立含有17 260个水分子的模型,模型密度为 1.001 g/cm^3 (同表1);采用Forcite模块进行分子动力学模拟,采用NVE系综,温度为298 K,步长2 fs,时长10 000 ps,其余参数采用默认设置;计算体系的径向分布函数,分析润滑液中原子的分布状态,截断长度10.0 Å,步长0.02 Å。模拟结果如图4所示。

图4中可以看到,水分子通过氢键作用围绕在HEC周围形成水合层。箭头所示的水分子与HEC形成两个氢键,同时与其余水分子形成两个氢键。HEC以这种水分子为纽带,吸引其他水分子分布在HEC周围,形成水合分子,增大了HEC水合作用的作用范围,受到挤压时可以产生更大的排斥力。

图4 HEC 润滑液中的氢键

计算体系中氢原子与 HEC 的氧原子的径向分布函数, 探究水分子与 HEC 的氢键作用强度, 计算结果如图 5 所示。图中有三个明显尖峰, 分别为 $r=0.99 \text{ \AA}$ 、 $2.07 \text{ \AA}$ 、 $2.61 \text{ \AA}$ 。其中 $0.99 \text{ \AA}$ 是典型的羟基长度, 此处是 HEC 的羟基长度。一般认为氢键长度小于 $2.2 \text{ \AA}$ 属于强氢键, 氢键长度为 $2.2 \sim 3.2 \text{ \AA}$ 属于中等强度氢键^[26], $r=2.07 \text{ \AA}$ 、 $r=2.61 \text{ \AA}$ 都是水分子的氢原子与 HEC 的氧原子形成的氢键的长度, 说明润滑液中部分水分子与 HEC 以强氢键结合, 部分水分子与 HEC 以中等强度氢键结合。 $r>5 \text{ \AA}$ 时, $g(r)=1$, 说明间距大于 $5 \text{ \AA}$ 时水分子与 HEC 随机分布, 二者之间几乎不产生氢键作用, 可以推测单个水合羟乙基纤维素的水合层厚度约为 $5 \text{ \AA}$ 。分析径向分布函数分布规律可知, HEC 周围的水分子能够以较强的氢键与 HEC 结合形成水合分子, 高强度的水合分子可以承受更大的载荷而不被破坏, 使得水合羟乙基纤维素具有较好的润滑性能。

图5 氢原子与 HEC 氧原子的径向分布函数

2.2 羟乙基纤维素的水基润滑特性

2.2.1 转速对润滑性能的影响

图 6 是载荷为 5 N 时四种 HEC 水基润滑液的摩擦因数随转速的变化曲线。可以看到, 摩擦因数很低($0.001 \sim 0.004$), 说明面接触下水合羟乙基纤维素润滑液可以实现超低摩擦。转速由 15 r/min 增大

到 255 r/min , 四种润滑液的摩擦因数稍有波动, 但是没有出现明显的降低, 说明难以通过增大摩擦转速来提高水合羟乙基纤维素的润滑性能。与油基润滑理论不同的是, 摩擦转速对水合羟乙基纤维素的润滑性能影响甚微, 分析认为, 润滑液在摩擦副入口处时会发生明显流体变形(如图 7 所示), 润滑液从自由状态转变成受挤压状态。摩擦副接触面积大, 进入摩擦副后, 在摩擦副的挤压作用下水合羟乙基纤维素易于铺展、形成稳定的润滑膜。五种转速时施加的载荷均为 5 N , 摩擦副间距维持不变, 润滑膜的厚度不受转速增大的影响, 因此随转速增大摩擦因数几乎不变。

图6 摩擦因数随转速的变化曲线

图7 润滑液进入摩擦副前后的流体变形

2.2.2 载荷对润滑性能的影响

选择转速为 255 r/min , 进行载荷影响试验, 图 8 是四种润滑液的摩擦因数随载荷变化的曲线。可以看到, 除 3.00% 润滑液外, 其他三种润滑液的摩擦因数随载荷增大而减小。载荷由 1 N 增大到 5 N 时, 摩擦因数明显降低, 其中 1.00% 润滑液降幅最大, 为 76% ; 3.00% 润滑液降幅最小, 为 23% ; 说明载荷变化对 1.00% 润滑液的润滑性能影响最大, 3.00% 润滑液的润滑性能受载荷变化影响最小; 在载荷大于 3 N 时摩擦因数变化平缓, 说明此时四种润滑液的润滑性能都处于稳定状态; 载荷增大到 9 N , 1.00% HEC 润滑液摩擦因数最低(≈ 0.0012)。当载荷为 1 N 时, 水合分子间距大, 因而排斥作用较弱, 形成的润滑膜不稳定, 摩擦过程中易被破坏, 润滑效果较差; 载荷大于 1 N 时, 水合分子间距减

小,因而排斥作用增强,形成的润滑膜不易被破坏,润滑液的润滑性能处于稳定状态,因此增大载荷可以提高水合羟乙基纤维素的润滑性能。从 3.00% 润滑液的摩擦因数变化曲线可以看到,当载荷由 5 N 增大到 9 N 时其摩擦因数增大,这与其他三种润滑液不同。载荷由 1 N 增大到 9 N, 3.00% 润滑液的摩擦因数的降幅最小。此外, 3.00% 润滑液的运动黏度远大于其他三种润滑液(表 1), 较高黏度润滑液的润滑性能随载荷变化规律不同于其他三种润滑液。载荷变化对高黏度润滑液的润滑性能的作用机理需要进一步研究。

图 8 摩擦因数随载荷的变化曲线

2.2.3 质量分数对润滑性能的影响

图 9 是五种载荷下摩擦因数随润滑液质量分数的变化曲线。可以看到,在相同试验载荷下,随质量分数增大,摩擦因数先减小后增大。除载荷为 1 N 的试验外,其他四组试验中,1.00% 的 HEC 润滑液摩擦因数最小,说明 1.00% 润滑液的润滑性能最优,质量分数过大或过小都将引起摩擦因数增大,由此可知质量分数对摩擦过程的影响较复杂。本文试验中的摩擦副接触面积为 50.24 mm^2 ,远大于点、线接触,因而水合羟乙基纤维素与摩擦表面的相互作用面积较大,润滑性能受水合羟乙基纤维素质量分数的影响更明显。分析认为,HEC 含量为 0.25% 时,运动黏度最小(表 1),润滑液中水合羟乙基纤维素数量最少,无法形成持续稳定的润滑膜,因此 0.25% 润滑液的润滑性能较弱,摩擦因数大于 1.00% 润滑液的摩擦因数;当 HEC 的含量为 3.00% 时,润滑液运动黏度为 $567.15 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$,远大于其他三组润滑液的运动黏度,尽管水合羟乙基纤维素能够形成连续润滑膜,但是过高的黏度会产生较大黏性力,对摩擦副的相对运动具有较大阻碍作用,因此 3.00% 润滑液的摩擦因数大于 1.00% 的摩擦因数。质量分数为 1.00% 的润滑液可以形成持续稳定的润滑膜,并且润滑液产生的黏性力对摩擦副的相对运动阻碍作用较小,因而 1.00% 润滑液的摩擦因数最

小,润滑性能最优。

图 9 摩擦因数随润滑液质量分数的变化曲线

2.2.4 质量分数为 1.00% 时, 转速、载荷对润滑性能的影响

选用 1.00% 的润滑液进行试验,探究载荷、转速对摩擦过程的影响,结果如图 10a 所示。可以看到,载荷为 1 N 和 3 N 时,随转速增大摩擦因数波动较大;载荷为 5 N、7 N 和 9 N 时,摩擦因数随转速增大波动较小。图 10b 是不同载荷下摩擦因数的标准偏差,增大载荷,标准偏差减小。结果说明,增大载荷,摩擦因数随转速波动减小,润滑膜润滑效果更稳定,转速对润滑液的润滑性能的影响更小,载荷变化对水合羟乙基纤维素润滑性能起主要作

(a) 摩擦因数随转速的变化曲线

(b) 摩擦因数标准偏差

图 10 摩擦因数随转速的变化曲线及其标准偏差

用, 增大载荷使得水合羟乙基纤维素的排斥作用更稳定, 润滑膜的性能不会受到转速变化的影响。图 11 是转速为 255 r/min 时摩擦因数随时间的变化曲线。可以看到, 载荷为 1 N 时摩擦因数数值高、波动幅度大, 载荷逐渐增大到 9 N, 摩擦因数不断降低且波动幅度减小, 增大载荷不仅降低了摩擦因数并且使得摩擦过程更稳定。分析认为, 载荷由 1 N 增大到 9 N, 水合分子间距减小, 分子间排斥作用增强, 润滑膜的工作状态更加稳定, 提高了润滑液的润滑性能。

借助白光干涉表面形貌仪对摩擦副表面表征, 测试摩擦轨迹上的润滑膜的三维形貌, 观察不同载荷下润滑液的工作状态, 分析载荷对润滑液的作用机理。试验结束后, 不作任何处理, 直接测试润滑液在摩擦表面的分布状态, 结果如图 12 所示。图 12a 是载荷为 1 N 时润滑液的分布状态, 表面粗糙度为 25.6 nm, 远大于抛光的粗糙度(1.5 nm), 说明

润滑液覆盖在摩擦副表面形成了较厚的润滑膜。插图是垂直于摩擦方向的剖面线 A-A 的截面图, 可以明显地看到润滑膜高低起伏, 剖面线峰谷值为 105.5 nm, 说明润滑膜凹凸不平, 表面的高峰、低谷面积大、范围广, 润滑液在摩擦副表面局部集中、分散不均匀。

图 11 摩擦因数随时间的变化曲线

图 12 不同载荷时润滑液分布状态和摩擦副三维形貌

载荷为 1 N 时, 高峰低谷的位置在摩擦过程中交替变化, 润滑膜自由地流动, 不能维持稳定的润滑状态, 因此摩擦因数波动大(图 11)。图 12b 是载荷为 9 N 时, 润滑液在摩擦副表面的分布状态, 表面粗糙度为 16.2 nm, 小于 1 N 载荷的表面粗糙度, 说明此时润滑液在摩擦副表面形成的润滑膜较薄,

水合分子间距小, 排斥作用强。插图是垂直于摩擦方向的剖面线 B-B 的截面图, 峰谷值为 67.5 nm, 可以看到剖面线上凸起、凹陷的数量多于载荷为 1 N 的表面, 但是丘壑的深度浅、宽度小, 润滑膜起伏平缓, 高峰、低谷区域面积小、不集中, 且明显少于载荷为 1 N 的表面, 说明增大载荷使得润滑液

在表面分布均匀,摩擦过程中不能自由地流动,可以维持稳定的润滑状态,因此摩擦因数波动小(图11)。试验后清洗摩擦副表面,测量载荷为1 N和9 N的摩擦副三维形貌,结果见图12c、12d,它们的表面粗糙度都是1.4 nm,剖面线峰谷值分别为7.0 nm和8.2 nm,远低于覆盖在摩擦副表面的润滑膜的粗糙度以及峰谷值。可以看到,摩擦副轨迹上没有产生磨痕,说明润滑膜将摩擦副完全隔离,摩擦副没有发生固体接触,因此获得了极低的摩擦因数。通过以上分析可知,润滑液涂覆在摩擦副表面,形成了较厚的润滑膜,能够阻止摩擦表面微结构的直接接触。载荷较小时摩擦副间距大,对润滑液的挤压作用弱,水合分子间距较大,排斥作用弱且自由运动的水合分子数量多,润滑膜不能稳定地发挥润滑作用,因此摩擦因数大且不断波动。载荷较大时,摩擦间距更小,可自由流动的润滑液被挤出,水合羧乙基纤维素受到的挤压增大,水合分子间距较小,水合分子的排斥力增大,提高了润滑膜的稳定性,因此在大载荷下摩擦因数小且稳定。

2.2.5 饱和食盐水对水合作用的影响

水分子与羧乙基纤维素的水合作用对获得超低摩擦因数具有重要意义,为进一步确定水合羧乙基纤维素在摩擦过程中的作用,向水合羧乙基纤维素润滑液(1.00%)中滴加饱和氯化钠($\approx 10 \mu\text{L}$),在渗透压作用下水合羧乙基纤维素会失去水分子,破坏水合作用后观察摩擦过程的变化,以此分析水合羧乙基纤维素的润滑作用,结果如图13所示。

图13 添加饱和食盐水后摩擦因数随时间变化

在摩擦过程处于稳定状态时($\mu \approx 0.0014$)添加饱和氯化钠,发现添加饱和氯化钠后摩擦因数迅速增大到0.0297,摩擦因数开始剧烈波动,经过一段时间($\approx 5 \text{ min}$)摩擦因数恢复稳定,但此时摩擦因数增大到0.0017。稳定状态持续较长时间($\approx 25 \text{ min}$)后再次添加饱和氯化钠,摩擦因数变化规律与第一次添加时相同,但是恢复稳定后摩擦因数增大到0.0018。添加饱和溶液后摩擦因数急剧增大,说明

水合作用被破坏后无法维持超低摩擦因数。添加的饱和溶液体积远小于润滑液的体积($\approx 2 \text{ mL}$),失水的羧乙基纤维素可以再次吸水形成水合分子,因此摩擦因数能够恢复稳定状态,说明水合作用恢复后依然可以获得极低摩擦因数。尽管摩擦过程可以再次进入稳定状态,但恢复稳定后摩擦因数逐次增大。

图14是试验结束后的摩擦副表面形貌,可以看到摩擦副表面没有磨痕,说明添加饱和氯化钠后摩擦副没有发生固体接触,分析认为氯化钠水解产生氯离子和钠离子,离子与水合羧乙基纤维素争夺水分子^[27-28],对水合作用产生干扰,因此导致摩擦因数增大。

图14 摩擦副表面形貌

由以上结果可知,水合作用对羧乙基纤维素实现超低摩擦具有重要作用,当试验温度过高或者摩擦产热增加时会引起水分子蒸发,引起羧乙基纤维素水合作用减弱,导致润滑体系失效;此外羧乙基纤维素保存不当发生变质会失去水合效果,同样可以导致润滑体系失效。

3 水合羧乙基纤维素润滑机理分析

常规摩擦实验中,采取点接触摩擦形式较多,在磨合阶段摩擦接触点发生严重的摩擦磨损,磨合之后接触方式变成面接触。本文采用面接触摩擦形式,从图12可以看到摩擦后摩擦副表面几乎无磨损,表明水合羧乙基纤维素润滑液可以将摩擦副分离,阻止固体接触,因此摩擦过程没有明显的磨合期(图11),且摩擦因数极低。

根据以上试验结果与讨论,提出面接触下水合羧乙基纤维素的润滑模型,如图15所示。面接触摩擦中润滑液可以在摩擦副上形成稳定的润滑膜,试验选用的石英玻璃完全由 SiO_2 组成。二氧化硅具有很强的电负性,位于表面的氧原子可以结合氢原子形成羟基(Si-OH)^[29-30]。在润滑液中羧乙基纤维素发生完全水合,被水分子包围,部分 Si-OH 与水分子

相互作用^[31], 使二氧化硅表面带负电荷, 成为双电层(Stern layer), 其余 Si-OH 与水分子通过两种方式形成氢键: 第一种是水分子提供氢原子形成氢键, 第二种是水分子提供氧原子形成氢键。水分子通过以上两种方式吸附在 Si-OH 形成第一层有序分子层(Water layer)。润滑液中的羟乙基纤维素高分子与水

分子结合, 形成大量的长链水合分子, 同时长链水合分子之间相互作用, 水合分子链之间也有氢键形成, 这可以增强水合分子层的稳定性, 形成第二层有序分子层(Shear layer)。摩擦副界面充满水合羟乙基纤维素, 部分羟乙基纤维素与吸附在 Si-OH 表面的水分子形成氢键, 两层有序分子层共同起到润滑作用。

图 15 水合羟乙基纤维素的润滑模型示意图

4 结论

(1) 羟乙基纤维素的质量分数能显著影响润滑液的摩擦性能。质量分数为 1.00% 时润滑液的润滑性能最好, 试验中摩擦因数最低为 0.0012, 质量分数减小或增大都会使摩擦因数增大。

(2) 润滑液在摩擦副间保持成膜状态, 转速对润滑膜的影响只发生于摩擦副入口处, 因而摩擦转速的变化对 HEC 的润滑性能影响甚微。

(3) 摩擦因数随载荷增大而降低。润滑液在摩擦副表面形成较厚的润滑膜, 摩擦副的纳米凸起被润滑膜分离, 摩擦副没有发生固体接触, 极大地减少摩擦力, 获得极低的摩擦因数。随载荷增大, 摩擦副间距减小, 可自由流动的润滑液被挤出, 水合分子排斥力增大, 润滑膜不易被破坏, 因此大载荷下 HEC 的润滑性能更稳定。

参 考 文 献

- [1] ERDEMIR A, LUO Jianbin. Guest editorial: Special issue on superlubricity[J]. Friction, 2014, 2(2): 93-94.
- [2] MA Liran, GAISINSKAYA-KIPNIS A, KAMPF N, et al. Origins of hydration lubrication[J]. Nature Communications, 2015, 6, 6060.
- [3] KLEIN J. Hydration lubrication[J]. Friction, 2013, 1(1): 1-23.
- [4] RAVIV U, LAURAT P, KLEIN J. Fluidity of water confined to subnanometre films[J]. Nature, 2001, 413(6851): 51-54.
- [5] DONOSE B C, VAKARELSKI I U, HIGASHITANI K. Silica surfaces lubrication by hydrated cations adsorption from electrolyte solutions[J]. Langmuir, 2005, 21(5): 1834-1839.
- [6] HEIMBERG J A, WAHL K J, SINGER I L, et al. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(17): 2449-2451.
- [7] LIU Yilun, GREY F, ZHENG Quanshui. The high-speed sliding friction of graphene and novel routes to persistent superlubricity[J]. Scientific Reports, 2014, 4, 4875.
- [8] ZHANG Rufan, NING Zhiyuan, ZHANG Yingying, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(12): 912-916.
- [9] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, LUO Jianbin. Superlubricity behavior with phosphoric acid-water network induced by rubbing[J]. Langmuir, 2011, 27(15): 9413-9417.
- [10] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, MA Liran, et al. Superlubricity achieved with mixtures of acids and glycerol[J]. Langmuir, 2013, 29(1): 271-275.
- [11] GOLDBERG R, SCHROEDER A, SILBERT G, et al. Boundary lubricants with exceptionally low friction coefficients based on 2d close-packed phosphatidylcholine liposomes[J]. Advanced Materials, 2011, 23(31): 3517-3521.
- [12] CHEN Meng, BRISCOE W H, ARMES S P, et al. Polyzwitterionic brushes: Extreme lubrication by

- design[J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(4): 511-523.
- [13] GOURDON D, LIN Qi, OROUDJEV E, et al. Adhesion and stable low friction provided by a subnanometer- thick monolayer of a natural polysaccharide[J]. *Langmuir*, 2008, 24(4): 1534-1540.
- [14] LI Jinjin, LIU Yuhong, LUO Jianbin, et al. Excellent lubricating behavior of *brasenia schreberi* mucilage[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7797-7802.
- [15] ARAD S M, RAPOPORT L, MOSHKOVICH A, et al. Superior biolubricant from a species of red micro-alga[J]. *Langmuir*, 2006, 22(17): 7313-7317.
- [16] BONGAERTS J H H, COOPER-WHITE J J, STOKES J R. Low biofouling chitosan-hyaluronic acid multi-layers with ultra-low friction coefficient[J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(5): 1287-1294.
- [17] RAVIV U, TADMOR R, KLEIN J. Shear and frictional interactions between adsorbed polymer layers in a good solvent[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(34): 8125-8134.
- [18] KLEIN J. Modes of energy loss on shearing of thin confined films[J]. *Tribology Letters*, 2007, 26(3): 229-233.
- [19] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, LUO Jianbin. Superlubricity achieved with mixtures of polyhydroxy alcohols and acids[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5239-5245.
- [20] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, DENG Mingming, et al. Investigations of the superlubricity of sapphire against ruby under phosphoric acid lubrication[J]. *Friction*, 2014, 2(2): 164-172.
- [21] WATANABE Y, MEENTS M J, MCDONNELL L M, et al. Visualization of cellulose synthases in *Ara-bidopsis* secondary cell walls[J]. *Science*, 2015, 350(6257): 198-203.
- [22] KLEIN J. CHEMISTRY: Repair or replacement a joint perspective[J]. *Science*, 2009, 323(5910): 47-48.
- [23] DURAND-CAVAGNA G, DELORT P, DUPRAT P, et al. Corneal toxicity studies in rabbits and dogs with hydroxyethyl cellulose and benzalkonium chloride[J]. *Toxicological Sciences*, 1989, 13(3): 500-508.
- [24] SMYTH H F, CARPENTER C P, WEIL C S. The chronic toxicity of hydroxyethyl cellulose for rats[J]. *Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific ed.)*, 1947, 36(11): 335-336.
- [25] LI Jinjin, ZHANG Chenhui, SUN Liang, et al. Analysis of measurement inaccuracy in superlubricity tests[J]. *Tribology Transactions*, 2013, 56(1): 141-147.
- [26] GILLI G, GILLI P. The nature of the hydrogen bond: Outline of a comprehensive hydrogen bond theory[M]. Oxford: Oxford University Press, 2009.
- [27] IKEDA T, BOERO M, TERAURA K. Hydration of alkali ions from first principles molecular dynamics revisited[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126(3), 034501-9.
- [28] MAHLER J, PERSSON I. A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(1): 425-438.
- [29] OSTROVERKHOV V, WAYCHUNAS G A, SHEN Y R. New information on water interfacial structure revealed by phase-sensitive surface spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(4): 046102.
- [30] ONG S, ZHAO X, EISENTHAL K B. Polarization of water molecules at a charged interface: Second harmonic studies of the silica/water interface[J]. *Chemical Physics Letters*, 1992, 191(3-4), 327-335.
- [31] PFEIFFER-LAPLAUD M, COSTA D, TIELENS F, et al. Bimodal acidity at the amorphous silica/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(49): 27354-27362.

作者简介: 盛德尊, 男, 1990 年出生, 博士研究生。主要研究方向为水基润滑理论与应用。

E-mail: shengdezun@163.com

张会臣(通信作者), 男, 1965 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为纳米摩擦学。

E-mail: hc Zhang@dlmu.edu.cn