

液晶在电场和剪切耦合作用下的流变学行为*

乔小溪 张向军[†] 田煜 孟永钢 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点试验室, 北京 100084)

(2013年3月27日收到; 2013年5月28日收到修改稿)

本文通过理论和实验对液晶 5CB 在剪切和电场耦合作用下流变行为进行了研究. 采用液晶连续理论, 建立了包括界面锚定能, 弹性自由能, 介电自由能和流动能在内的系统 Gibbs 自由能公式, 通过最小化系统自由能的方法求解液晶在剪切和电场耦合作用下的取向分布及其黏度变化, 从分子基础模型上揭示了液晶在耦合作用下的流变行为、微观机理及其影响规律, 并通过流变测试对此进行验证. 对比分析了理论和试验结果的误差和原因, 发现界面锚定效应对液晶分子的取向和黏度具有重要影响. 理论和试验结果均表明, 液晶在电场作用下具有明显的电黏效应, 表现出非牛顿流变行为, 其黏度值由剪切和电场的竞争和耦合作用共同决定. 在外电场作用下液晶的黏度可以增加至初始值的 4 倍左右, 液晶这种其自身黏度可随着外场 (例如运动速度) 改变的特性在一定的条件下可以自适应地满足不同工况对黏度的要求, 这对实现智能摩擦润滑具有重要的意义.

关键词: 液晶, 流变行为, 电黏效应, 耦合作用

PACS: 61.30.Dk, 83.85.Cg, 66.20.Ej, 47.65.Gx

DOI: 10.7498/aps.62.176101

1 引言

自从最早在仿生学的研究中发现液晶的独特润滑特性以来, 液晶以及液晶聚合物的微结构与润滑性能的研究已经引起广泛的研究兴趣^[1-10]. 液晶材料是一种处于流体和晶体之间的中间相, 既可以像流体一样流动, 同时具有晶体的有序性排列的性质^[11,12]. 液晶的微结构以及分子取向可以通过外场控制, 比如, 电场、磁场和流动场等^[11,13]. 因而, 液晶可望成为一种“智能”润滑材料, 实现可控制的流变与摩擦学性质.

通常优良的润滑介质必须同时具备高的承载能力和低的剪切阻力^[14], 而液晶自身取向特性恰能满足这两种要求. 在与运动表面的垂直方向上, 液晶分子的长程有序特性使之呈现固体的抗压性能, 阻止摩擦副表面间的直接接触; 在滑动剪切的方向上, 高载荷作用又使其呈现低黏度的流体流动性, 具有较低的剪切阻力. 因此液晶作为性能良好的润滑特性, 在各种材质的摩擦副的减摩抗磨中得到了广泛的应用. 沈明武等^[5]的研究表明, 在纳米

级薄膜润滑区添加有液晶的润滑剂薄膜厚度比理论计算大 3—5 倍. 姚俊兵等^[6]指出液晶的减摩作用根本原因是与液晶分子在边界层的吸附与有序排列结构有关. 但是人们对液晶的流变行为的智能控制及其对润滑影响的机理研究还不够. 液晶流变特性的在线调控对于其在润滑的应用具有重大指导意义. 例如液晶具有特殊的结构、介电各向异性, 在电场的作用下其分子取向会发生改变, 进而影响其黏度的变化; 液晶具有明显的电黏效应^[7], 其黏度在电场的作用下可以增加至原来的 4 倍左右. 这些都表明液晶的排列取向和黏度可以通过电场或剪切速率等对其进行控制. 目前, 许多研究者通过理论计算研究了外场对液晶分子取向和表观黏度的影响^[15-20], 但是将液晶在耦合外场作用下的分子取向理论模型的计算与液晶材料的整体流变学行为的试验结果相结合的研究还比较欠缺, 因为这需要跨越液晶的分子尺度行为与宏观的流变学特征, 同时需要考虑液晶分子在限域空间内受到的固体壁面的锚定作用、流动剪切作用、电场作用以及其自身弹性变形能等耦合作用.

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB934101)、国家自然科学基金 (批准号: 50975154, 51175282) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn

本文采用液晶连续理论模型, 分析了系统的热力学 Gibbs 自由能, 其中计入了液晶分子的界面锚定能、弹性变形成能、剪切流动动能以及电场下的介电自由能等, 计算研究了电场与剪切耦合作用下, 液晶分子的微观取向分布以及黏度变化规律; 并使用向列相液晶 5CB 作为测试介质, 在流变仪上测试了剪切速率和电场强度对液晶黏度的影响; 将理论与试验进行对比, 从分子基础模型上揭示了液晶在电场和剪切耦合作用下的流变行为、微观机理及其影响规律.

2 理论部分

2.1 理论模型

本文采用液晶连续体理论^[11,12], 计算液晶分子在电场和剪切作用下的取向分布. 液晶分子的取向分布与系统的吉布斯自由能有关, 在这种情况下, 其吉布斯自由能主要由锚定能、弹性自由能、介电自由能、剪切流动能几个部分组成. 当系统的自由能处于最小状态时, 液晶分子的取向处于平衡状态. 通过最小化系统在平衡状态下的吉布斯自由能可以求解得到液晶分子指向矢的分布函数, 进而得到其黏度变化.

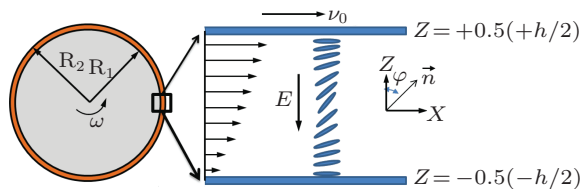


图1 理论计算的实验模型及其简化示意图

文章中试验部分采用的装置为流变仪, 其核心测试结构为同心圆筒, 如图 1 左图所示. 在分析液晶的分子取向行为时, 由于同心圆柱间的距离相对于转子半径来说很小, 计算中将同心圆筒的间隙简化为两个平行表面的情况, 如图 1 右图所示. 同心圆柱两表面间的距离为 h , 上表面(转子表面)的运动速度为 v_0 , 下表面(定子表面)保持不动, 外加电场的方向垂直于两平行表面如图 1 所示. 建立笛卡尔坐标系, 将原点选在两表面间的中心平面上, 沿电场的方向设为 Z 轴的负向, 沿剪切运动的方向设为 X 轴正向, 这样上下表面在坐标系中的分别位于 $z = h/2$ 和 $z = -h/2$ 处. 理论计算中我们将问题简

化为二维的情况, 假设液晶分子的方位角为零, 其取向与 xoz 表面平行, 并且在沿着 Y 轴的方向上具有均一的取向排列结构, 其中 φ 是液晶分子的取向与 Z 轴方向的夹角. 按照图 1 给出的坐标系, 我们定义:

易取向: $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$;

指向矢: $\mathbf{n} = (\sin \varphi, 0, \cos \varphi)$;

电场: $\mathbf{E} = (0, 0, -E)$.

易取向是指界面处的液晶分子层由于受到界面锚定作用而具有的特定排列方向, 即该层内液晶分子在仅有界面作用而无其他外场影响时在固体表面的平均取向. 在理论计算中我们采用界面处液晶分子的易取向与运动表面平行的假设. 根据上述建立的物理模型, 我们给出该系统吉布斯自由能的各分量.

1) 界面处液晶分子的锚定能

$$f_{\text{anch}} = \frac{1}{2}A(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})^2 = \frac{1}{2}A \sin^2 \varphi_{\pm 2/h}, \quad (1)$$

其中, A 是锚定强度或锚定能系数, \mathbf{e} 是易取向矢, \mathbf{n} 是指向矢, $\varphi_{\pm 2/h}$ 是界面处液晶指向矢与易取向的夹角. 由于界面作用引起液晶分子定向排列的现象称为界面锚定. 锚定作用依赖于固体表面的物理化学性质. 根据液晶分子指向矢 \mathbf{n} 偏离易取向 \mathbf{e} 难易程度, 可以将锚定分为强锚定和弱锚定. 在强锚定的作用下, 液晶分子指向矢 \mathbf{n} 与固体表面的易取向 \mathbf{e} 取向一致, 并且在外场作用下的不易发生改变. 在弱锚定作用下, 施加一定的外场作用就可以破坏表面的分子排列使液晶分子的指向矢 \mathbf{n} 偏离易取向 \mathbf{e} 的方向. 通常认为, 强锚定时, 系统吉布斯自由能可以忽略界面处锚定能的影响, 界面处液晶分子的指向矢 \mathbf{n} 具有固定取向平行于易取向 \mathbf{e} . 弱锚定时, 表面锚定能不能忽略, 系统自由能为表面能和体相自由能两部分之和, 界面处液晶分子的指向矢 \mathbf{n} 会受到外场的影响发生改变而偏离易取向 \mathbf{e} . 本文中在理论计算中采用强的锚定边界条件, 即壁面处的液晶分子取向沿着易取向方向, 并且不会随外场作用(剪切/电场作用等)而发生改变.

2) 液晶的弹性自由能

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}k_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2. \quad (2)$$

该公式中的三项分别代表液晶分子展曲, 扭转, 弯曲三种变形所产生的能量, 其中 k_{11}, k_{22}, k_{33} 分别

代表展曲, 扭转和弯曲的弹性系数. 针对本文的计算模型 (见图 1) 有

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{n} &= -\sin \varphi \frac{d\varphi}{dz}, \\ \nabla \times \mathbf{n} &= \cos \varphi \frac{d\varphi}{dz} \mathbf{j}, \\ \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} &= 0, \\ \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= \cos \varphi \frac{d\varphi}{dz}.\end{aligned}$$

于是弹性自由能简化为

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2}(k_{11} \sin^2 \varphi + k_{33} \cos^2 \varphi) \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2. \quad (3)$$

由 (3) 式可知, 在本文的电场和剪切的耦合作用下, 体相液晶分子只有展曲和弯曲两种形变.

3) 液晶的介电自由能

$$f_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}. \quad (4)$$

该公式给出了当施加外加电场时, 液晶中储存的介电自由能. 其中 \mathbf{D} 为电位移矢量, 且 $\mathbf{D} = \varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_a (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}$, 其中, 各向异性介电常数 $\varepsilon_a = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}$, ε_{\perp} 和 $\varepsilon_{//}$ 分别代表液晶分子垂直和水平方向上的介电常数, 由上述公式可以得到

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_a (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \\ &= (-\varepsilon_a \cos \varphi \sin \varphi E, 0, -\varepsilon_{\perp} E - \varepsilon_a \cos^2 \varphi E),\end{aligned}$$

于是得到液晶的介电自由能为

$$\begin{aligned}f_{\text{elec}} &= -\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \\ &= -\frac{E^2}{2} (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos^2 \varphi).\end{aligned} \quad (5)$$

4) 液晶剪切流动动能

$$f_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \rho \cdot v_x^2(z), \quad (6)$$

其中, ρ 为液晶材料的密度. 根据图 1, 本文将问题简化为二维的情况后, 液晶的取向就只在 xoz 平面内转动和移动, 同时, 文中假设剪切流动的速度分布是线性的, 其速度梯度为常数, 即 $\frac{v_0}{h} = \dot{\gamma} = \text{const}$, 则 $v_x = v_0 \times \left(\frac{z}{h} + 0.5 \right)$.

综上所述, 我们可以得到计入了液晶界面锚定能、弹性自由能、电场作用下的介电自由能以及剪切引起的流动动能的系统的吉布斯自由能

$$G = \int_V (f_{\text{elec}} + f_{\text{flow}} + f_{\text{elas}}) dV + 2Sf_{\text{anch}}, \quad (7)$$

S 为装置上下表面的表面积. 计算中假设液晶的展曲, 扭转和弯曲变形的弹性系数相同, 即

$k_{11} = k_{22} = k_{33} = k^{[21]}$, 将 (1), (3), (5), (6) 代入 (7) 式得到

$$\begin{aligned}G &= S \left\{ \int_z \left[-\frac{E^2}{2} (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos^2 \varphi) + \frac{1}{2} \rho \cdot v_x^2(z) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} k \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right] dz + A \sin^2 \varphi_{\pm 2/h} \right\}. \quad (8)\end{aligned}$$

理论计算中采用强锚定边界条件, 即认为近壁面处的液晶分子指向矢 \mathbf{n} 在电场和剪切作用下保持不变, 且与易取向 \mathbf{e} 平行, 其取向角 $\varphi(\pm h/2) = \pi/2$, 因此自由能 (8) 式中第二项非积分项 $A \sin^2 \varphi_{\pm 2/h}$ 在电场和剪切作用下保持不变, 在最小化系统自由能的计算过程中可以忽略锚定能的影响. 同时固/液界面处采用无滑移边界条件, 即 $v(h/2) = v_0$, $v(-h/2) = 0$. 根据液晶向列相液晶动力学^[11,12], 同时由 (8) 式可以得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi}{\partial t} &= \frac{2}{\gamma_1} \left(k \frac{d^2 \varphi}{dz^2} - \frac{E^2}{2} \varepsilon_a \sin 2\varphi \right) \\ &\quad + (1 - \lambda) \cos \varphi \frac{\partial v_x}{\partial z}, \quad (9)\end{aligned}$$

其中, 速度梯度 $\frac{\partial v_x}{\partial z} = \text{const} = \frac{v_0}{h}$, $\lambda = \gamma_1/\gamma_2$, $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, $\gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2$, $\alpha_1 - \alpha_6$ 是液晶的 Leslie 系数, 该系数与液晶整体的有序度 S^* (与温度相关的参量) 有关.

当液晶分子处于平衡状态时, 液晶分子的角度不再发生变化, 即 $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$. 计算中采用无量纲化参数 $z^* = \frac{z}{h}$, 则 $v_x = v_0 \times (z^* + 0.5)$, 于是由 (9) 式得到

$$\begin{aligned}\frac{d^2 \varphi}{dz^{*2}} - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a E^2 h^2}{2k} \sin 2\varphi + \frac{(1 - \lambda) \gamma_1 v_0 h}{2k} \cos \varphi \\ = 0,\end{aligned} \quad (10)$$

设 $p = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_a (Eh)^2}{2k}$, $m = \frac{(1 - \lambda) h \gamma_1 v_0}{2k}$, 则 (10) 式可以化简为

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^{*2}} - p \sin 2\varphi + m \cos \varphi = 0, \quad (11)$$

其中, p, m 分别为与外电场和剪切作用相关的无量纲数. 由 (11) 式可知, 两者共同耦合作用, 决定了体相液晶分子的取向倾角 φ , 或者说, 除近壁面处液晶的分子取向由于界面的强锚定作用不发生变化之外, 体相液晶层中的分子指向矢 \mathbf{n} 分布是外电场和剪切作用竞争平衡的结果.

2.2 计算结果与分析

液晶的整体表现黏度取决于其分子的指向矢 \mathbf{n} 倾角与分布^[17]

$$\eta(\varphi) = \alpha_1 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_6) \sin^2 \varphi + \frac{1}{2}(\alpha_5 - \alpha_2) \cos^2 \varphi + \frac{1}{2}\alpha_4. \quad (12)$$

计算中使用 5CB 液晶的参数^[17]: 液晶的各向异性介电常数 $\epsilon_a = 10$, 真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times$

10^{-12} (F/m), 弹性常数 $k_{11} = k_{22} = k_{33} = K = 6.2$ pN, 两平行表面的距离 $h = 0.7$ mm, 在 $T = 26$ °C 时, 液晶 5CB 的 Leslie 系数分别为 $\alpha_1 = -0.0060$ Pa·s, $\alpha_2 = -0.0812$ Pa·s, $\alpha_3 = -0.0036$ Pa·s, $\alpha_4 = 0.0652$ Pa·s, $\alpha_5 = 0.0640$ Pa·s, $\alpha_6 = -0.0208$ Pa·s, $\gamma_1 = 0.0777$ Pa·s, $\gamma_2 = -0.0848$ Pa·s. 根据试验测试使用的电场强度 $E = U/h$ (U 为施加的电压) 和剪切速率 $\dot{\gamma} = v_0/h$, 计算得到的理论分析所需的无量纲参数 p 和 m , 如表 1, 表 2 所示.

表 1 电压对应的无量纲参数 p

电压/V	200	800	1000	1500	1800	2500	2700
无量纲数 p	0.29	4.57	7.14	16.06	23.12	44.61	52.03

表 2 剪切速率对应的无量纲参数 m

剪切速率/s ⁻¹	229	412	774	1000
无量纲数 m	1.34	2.42	4.55	5.88

通过 Mathematica 软件求解 (11) 式得到在电场和剪切耦合作用下, 平行板间的液晶分子的指向矢 \mathbf{n} 分布的数值解, 如图 2 和图 3 所示. 其中, 横坐标是无量纲量 Z^* , 即剪切两表面间隙内的相对位置, 零点位置代表剪切间隙的中心面位置. 坐标 $Z^* = \pm 0.5$ 代表固/液界面的位置. 纵坐标是液晶分子的取向角度 φ , 在固液界面处, 液晶分子的取向角度为 90° (即, 沿着易取向 \mathbf{e} 平行于壁面而排列). 图 2 给出了在外电场无量纲数 $p = 7.14$ 时, 液晶分子取向角度分布随着剪切无量纲数 m 值变化的情况. 由图 2 可以看出, 电场强度不变的情况下, 剪切速率越大, 体相内液晶分子越趋向于平行于固体壁面排列. 图 3 给出了剪切无量纲数 $m = 4.55$ 时, 液晶分子取向随着电场无量纲数 p 值的变化情况, 由图 3 所示, 在剪切速率不变时, 电场强度越大液晶分子越趋向于垂直于壁面排列, 并且当无量纲数 p 增加到一定值时, 随着 p 的增加液晶分子的取向基本不发生变化. 综上所述, 剪切作用使液晶分子趋于平行壁面排列 (剪切运动方向), 而外电场作用使液晶分子趋于垂直于壁面排列 (沿着电场方向). 液晶分子的取向分布由剪切作用和电场两者共同耦合决定.

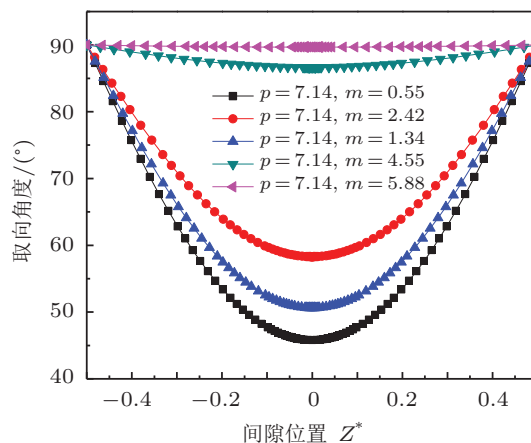


图 2 $p = 7.14$ 时, 液晶取向角度分布曲线随 m 值的变化

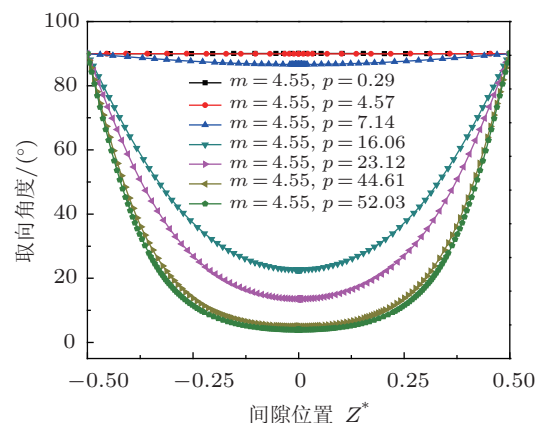


图 3 $m = 4.55$, 液晶取向角度分布曲线随 p 值的变化

通过求解得到的角度分布, 由 (12) 式计算可以进一步得到液晶的黏度分布, 并进行积分 $\eta_a = \int_{-0.5}^{0.5} \eta(\varphi, z) dz$ 得到其整体表现黏度, 如图 4 和图 5 所示. 图 4 给出在不同的剪切无量纲数 m 值

时, 表观黏度随着电场无量纲数 p 的变化, 计算结果显示, 液晶存在明显的电黏效应, 其黏度值可增加原来的 4 倍左右; 随着电场强度的加强, 液晶的表观黏度不断增加; 不同剪切速率下, 表观黏度在电场作用下所达到的最大值趋于相同, 这是因为当电场作用足够大时, 体相液晶分子取向已经趋于稳定值, 随着电场强度的进一步增加液晶分子的取向基本保持不变; 同时, 液晶黏度的改变存在临界电压值, 该临界值的大小与剪切速率有关, 剪切速率越大, 临界值越大. 当电压值小于该值时液晶黏度基本不变. 当电压大于该临界电压时, 液晶的分子取向发生较快的变化 (如图 3 所示), 其黏度迅速增加. 图 5 给出了不同电场无量纲数 p 值时, 表观黏度随着剪切无量纲数 m 的变化情况. 由图 5 可以看出: 1) 在 $p = 0.29$ 和 $p = 4.57$ 时, 剪切无量纲数 m 的变化对表观黏度没有影响, 即在小的电场强度下, 剪切速率的变化对液晶分子的取向基本没有影响. 是因为即使在较弱的剪切作用下, 该电场强度也不足以改变液晶分子在剪切作用下的初始取向, 所以随着剪切速率的增加液晶分子的取向不发生变化始终沿着剪切的方向. 2) 在 $p > 7.14$ 时, 随着剪切无量纲数 m 的增加, 表观黏度逐渐减小, 即在一定的电场强度下, 剪切速率越大表观黏度越小, 表现出一定程度的剪切稀化现象. 是因为在电场作用不变的情况下, 剪切速率越大液晶分子越趋向于沿着剪切方向排列导致运动阻力降低, 表观黏度减小. 3) $p = 7.14$ 时, 当 $m < 4.55$ 时, 随着 m 增加, 表观黏度逐渐减小; 当 $m \geq 4.55$ 时, 表观黏度不再变化. 说明在小的剪切速率作用下, 电场强度还足以影响液晶分子趋于电场方向排列, 当剪切速率足够大时, 该电场强度将不足以引起液晶分子的取向改变. 综上所述, 液晶的黏度是剪切作用和电场强度竞争和耦合作用的结果. 电压越大, 其表观黏度越大; 剪切速率越大, 其表观黏度越小.

3 试验部分

3.1 试验材料与仪器

试验测试使用的材料是小分子向列相液晶 5CB (4- 氰基 -4'- 戊基联苯), 其分子排列方式和结构如图 6(a) 和 (b) 所示. 5CB 熔点为 $22\text{ }^\circ\text{C}$, 清亮点为 $35.3\text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度范围内 5CB 处于其液晶态, 其液晶相密度为 1.008 g/cm^3 . 5CB 液晶分子具有正的各向异性, 在电场的作用下会沿与电场方向进行

排列 [7]. 试验采用 Physica MCR301 流变仪 (Anton Paar 公司) 装置对不同剪切速率和电场强度下的液体黏度进行测试, 试验中采用同轴圆筒式转子测量附件如图 6(c) 所示. 其中, 同轴圆筒间的距离 d 约为 0.7 mm .

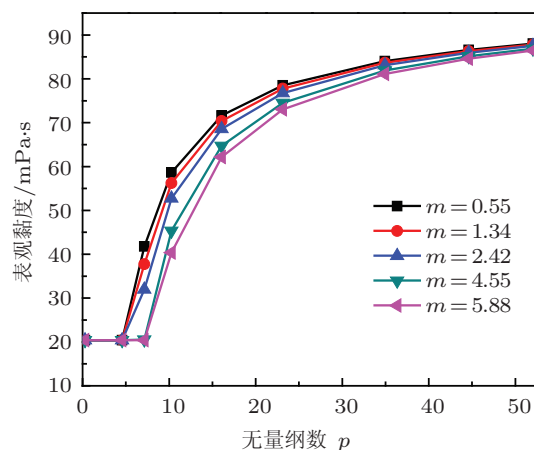


图 4 不同的 m 值时, 表观黏度随 p 值变化的曲线

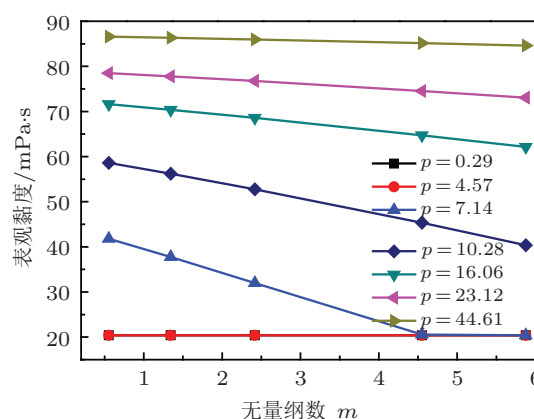


图 5 不同的 p 值时, 表观黏度随 m 值变化的曲线

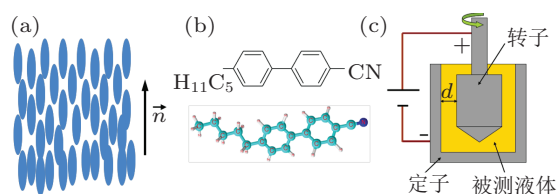


图 6 (a) 向列相液晶分子排列方式; (b) 5CB 液晶分子结构; (c) 试验装置示意图

3.2 试验结果与分析

试验测试了液晶 5CB 在不同的电压和剪切速率耦合作用下的黏度, 所有的试验测试温度均为 $26\text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度下, 5CB 处于向列相液晶态. 试验结果如图 7 和图 8 所示.

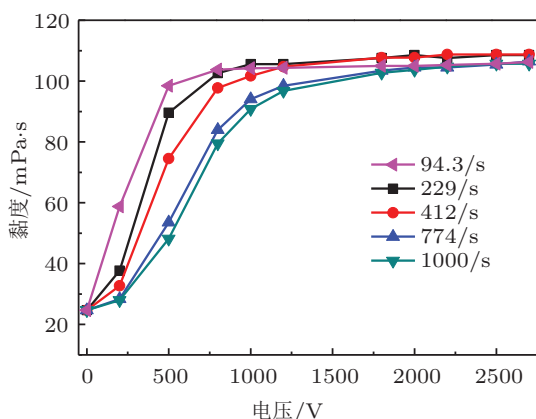


图7 不同剪切速率下, 液晶 SCB 黏度随电压变化的曲线

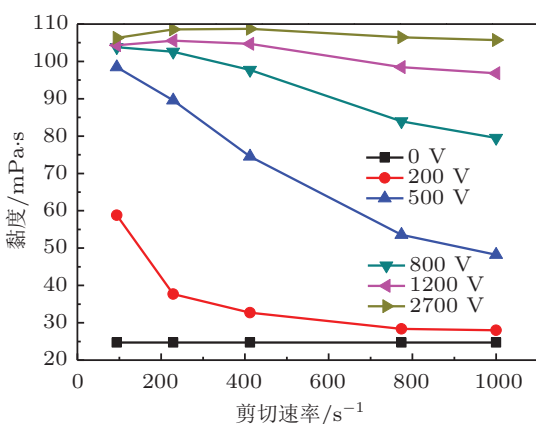


图8 不同电场强度下, 液晶 SCB 黏度随剪切速率变化的曲线

图7给出了不同剪切速率下, 液晶黏度随着电压变化的曲线. 图7表明, 液晶存在明显的电黏效应, 其黏度值在电场作用下可增加到初始值的4倍左右. 在相同的剪切速率下, 液晶的黏度随着电压的升高逐渐的增加, 最后趋于一个稳定值; 不同的剪切速率下, 液晶黏度所达到的稳定值基本相同, 并且剪切速率越小, 液晶黏度达到稳定值的所需的外加电场强度越小. 图8给出不同的电压下, 液晶的黏度随着剪切速率变化的曲线. 该图表明, 在仅有剪切作用(电压为0V)的情况下, 液晶黏度与剪切速率无关, 表现出牛顿流体性质; 随着电压的增加, 液晶的黏度开始随着剪切速率增加而降低, 呈现一定的剪切稀化现象, 表现出非牛顿体的流变行为; 当电压足够大时, 其黏度随着剪切速率增加也基本不发生改变, 如图8给出的电场为2700V的黏度曲线.

4 分析与讨论

液晶的黏度主要取决于其分子的取向和有序

度, 液晶存在三种特征黏度系数, 称为 Miesowicz 黏度, 如图9所示的 $\eta_c > \eta_a > \eta_b$, 分别代表了液晶分子长轴沿着速度方向和速度梯度方向取向的三种特殊排列^[22]. 由于液晶其自身特殊的性质和结构使其能够通过电场和剪切作用发生取向改变.

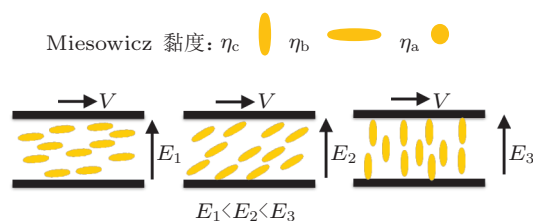


图9 在一定剪切速率下, 液晶分子的取向随着电场强度变化的情况

由计算结果图2和图3可以看出: 电场具有使液晶分子(对于正的各向异性的液晶而言)趋向沿着电场方向(垂直于运动方向)排列的作用; 而剪切作用使液晶分子趋向于沿着运动方向(垂直于电场)排列. 不同电场强度和剪切速率组合得到的分子取向和黏度不同, 如图4, 图5, 图7和图8所示. 液晶的黏度是电场和剪切作用相互耦合和竞争的结果. 如图9所示, 在剪切速率一定的情况下, 当电压很小时, 基本对其分子取向没有影响, 随着电场强度的逐渐增加, 液晶分子的取向不断发生变化, 当电场强度足够大时, 液晶分子基本沿着电场方向取向. 液晶沿着与运动垂直的方向排列具有较大的运动阻力, 而沿着流场运动的方向排列有利于降低其阻力, 因此液晶的黏度随着电压的增加而增加; 随着剪切速率增加而降低, 如图4, 图5, 图7和图8所示.

在理论计算中, 均采用了与试验相同的条件进行模拟. 将理论与试验结果进行对比可以看出两者在趋势具有很好的一致性. 但是两者在数值上存在着一定的误差, 如图10所示. 这是因为在计算中认为液晶分子取向排列为理想状态, 但实际试验测试中液晶分子不可能完全理想取向分布, 而是具有有限的有序度 S^* , 并且在计算中采用了强锚定的边界条件, 认为界面处的液晶分子取向不发生改变. 表面的锚定强度对于系统内液晶分子取向角度以及系统转向阈值电压都具有重要的影响, 一般来说强锚定的表面相对弱锚定的表面具有较高的阈值电压. 图4和图7结果可以看出计算结果相对试验具有较高的阈值电压, 并且临界电压随着剪切速率增加而增加, 而试验得到的阈值电压非常小, 同时计算得到的黏度远小于试验值, 这可能是由于我们采

用的边界条件所引起误差. 由于边界强锚定的存在使得壁面液晶分子始终平行于表面, 进而影响体相的液晶分子的取向, 使液晶分子整体趋向于平行于壁面排列而导致液晶的黏度降低.

因此我们考虑界面锚定为弱锚定情况下液晶在电场和剪切耦合作用下的黏度. 弱锚定情况下界面处的液晶分子的取向角度会随着电场强度的变化而发生改变. 如图 10 所示, 我们给出了在不同的界面液晶分子取向角对表观黏度变化影响. 可以看出界面处液晶分子取向对整体的黏度影响很大. 但在计算过程中, 针对每条曲线在不同的电压的情况下计算均采用了相同的边界取向角度, 而实际弱锚定情况下, 该取向角会随着电场强度增加从 90° 逐渐趋近于 0° (垂直于表面). 由上述讨论我们可以看出界面处的锚定强弱对于液晶的黏度具有重要的影响.

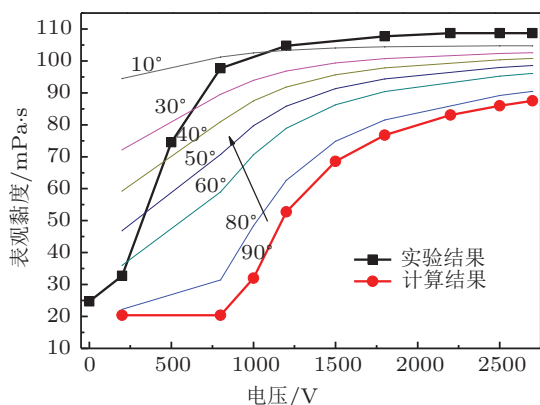


图 10 剪切速率为 412 s^{-1} ($m = 2.42$) 时, 理论(不同锚定角度)与试验结果的对比图

为进一步分析界面锚定作用对液晶的体相黏度的影响比重, 因此我们考虑忽略界面锚定的影响(或者说界面锚定作用非常弱), 使系统整体的液晶分子在电场和剪切作用下都具有一致相同的取向, 于是理论公式 (11) 中的第一项 $\frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0$, 并且得到不同场强耦合作用下的取向计算公式 $\sin \varphi = m/2p$. 由此我们可以得到在忽略界面锚定作用时, 液晶的黏度随着剪切速率和电场强度变化的取向, 并与实验结果进行对比如图 11 所示. 发现在不考虑壁面锚定作用影响时, 理论计算和实验结果具有在趋势和数值上都有相对较好的符合. 在电压较高情况下, 试验值和计算值基本相同, 但是在黏度上升阶段两者仍具有一定的误差. 为进一步分析该误差的原因, 我们将不同电场和剪切速率下黏度进行归一化处理, 由公式 $\sin \varphi = m/2p = \frac{(1-\lambda)\gamma_1}{2\epsilon_0\epsilon_a} \frac{\dot{\gamma}}{E^2}$ 可知,

表观黏度在耦合作用下主要与影响因子 $\frac{\dot{\gamma}}{E^2}$ 相关, 因此我们以 $\frac{\dot{\gamma}E_{\text{ref}}^2}{E^2}$ (其中 $E_{\text{ref}} = 285.7 \text{ V/mm}$) 作为横坐标对理论和试验数据进行处理, 结果如图 12 所示. 由图 12 可以看出在 $\frac{\dot{\gamma}E_{\text{ref}}^2}{E^2}$ 较小时计算和实验具有非常好的符合. 但是在 $\frac{\dot{\gamma}E_{\text{ref}}^2}{E^2}$ 较大时两者仍具有一定的差值. 当 $\frac{\dot{\gamma}E_{\text{ref}}^2}{E^2}$ 足够大时, 此时电场的作用基本可以忽略, 由理论公式 $\sin \varphi = m/2p$ 可知, 此时液晶的取向角为 90° , 液晶分子平行于表面排列, 于是得到液晶的计算黏度为 $20.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (η_b), 但在无电场作用下其测试黏度为 $24.7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 此误差可能是由于分子实际排列和有序度与理论计算的差别引起的. 计算结果是按照液晶分子具有统一的指向矢且平行于界面排列(如图 9 所示的 η_b 的排列方式)得到的结果, 但是实际测量中, 液晶分子并不具有理想排列方式且存在一定的有序度, 即使平行于表面排列也可能同时具有如图 9 所示 η_a

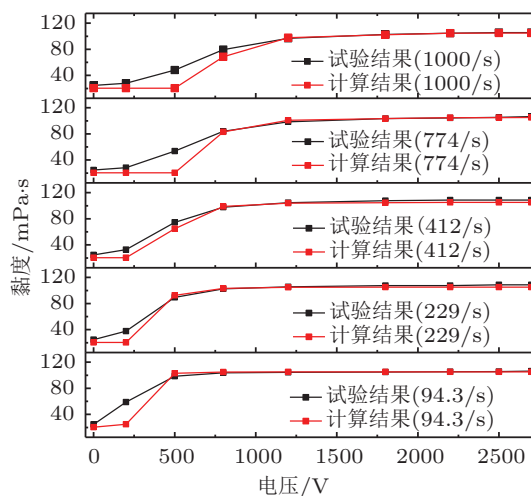


图 11 不考虑锚定效应时, 理论计算与试验结果的对比

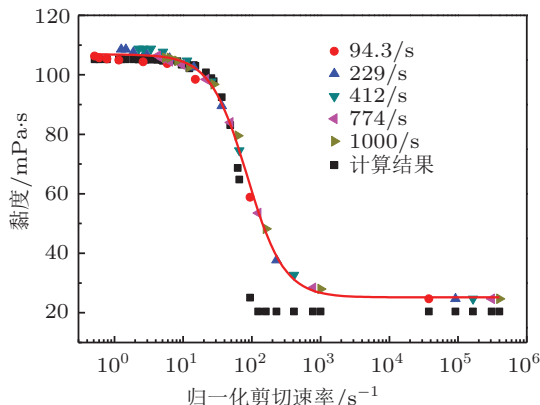


图 12 不考虑锚定效应时, 理论计算与试验结果的归一化曲线

和 η_b 两种排列方式. 随着电场强度的增加, 液晶分子逐渐向垂直方向转动, 此时液晶分子的取向角仍具有一定分散性, 并不具有理论计算的均匀单一的取向. 只有当电场强度足够大时, 液晶分子完全垂直取向, 此时仅有单一取向方向与计算情况比较接近.

5 结论

本文建立了液晶在电场与剪切耦合作用下的系统热力学 Gibbs 自由能的计算模型, 理论分析了液晶分子在外场作用下的取向分布和黏度变化, 并通过试验进行验证, 两者结果具有很好的一致性, 可以用于指导液晶表观黏度的控制.

理论和实验结果均表明, 在相同剪切速率下,

液晶的黏度随着电场的强度增加而增加, 并最终达到一个稳定值; 在不同剪切速率下, 黏度所达到的稳定值基本相同; 剪切速率越小, 液晶黏度达到稳定值的所需外加电场强度越小; 在同一电压值下, 剪切速率越大, 液晶黏度越小. 液晶黏度是由剪切与电场的竞争与耦合作用共同决定的, 并对理论和试验结果误差进行分析, 发现界面的锚定作用对液晶分子取向和黏度具有重要的影响.

液晶黏度的可控性, 及其在电场作用下黏度值增加到原来 4 倍左右 (如图 7 所示) 的性质对于利用液晶作为智能润滑材料的研究领域具有重要的意义. 在实际的工况条件下, 不同运动条件对润滑剂的黏度要求不同, 液晶这种其自身黏度可随着运动速度改变的特性在一定的条件下可以自适应满足其工况对黏度的要求.

-
- [1] Iglesias P, Bermudez M D, Carrion F J, Martinez-Nicolas G 2004 *Wear* **256** 386
- [2] Zhang C L, Zhang S M, Yu L G, Zhang P Y, Zhang Z J, Wu Z S 2012 *Tribology Letters* **1** 49
- [3] Ge L L, Chen L P, Guo R 2007 *Tribology Letters* **2** 123
- [4] Morishita S, Matsumura Y, Shiraishi T 2002 *Journal of Japanese Society of Tribologists* **11** 846
- [5] Shen M W, Luo J B, Wen S Z, Yao J B 2001 *Chinese Science Bulletin* **7** 603 (in Chinese) [沈明武, 雒建斌, 温诗铸, 姚俊斌 2001 科学通报 **7** 603]
- [6] Yao J B, Wen S Z, Wang Q L, Chen S Q, Xu M 2000 *Lubrication Engineering* **3** 24 (in Chinese) [姚俊兵, 温诗铸, 王清亮, 陈声强, 徐敏 2000 润滑与密封 **3** 24]
- [7] Zhang X J, Zhang X H, Xiong Y, Tian Y, Wen S Z 2012 *Rheologica Acta* **3** 267
- [8] Amann T, Dold C, Kailer A 2012 *Soft Matter* **38** 9840
- [9] Nakano K 2004 *Journal of Japanese Society of Society of Tribologists* **1** 36
- [10] Shen M W, Luo J B, Wen S Z, Yao J B 2002 *Lubrication Engineering* **3** 18
- [11] de Gennes P G, Prost J 1993 *The Physics of Liquid Crystals* (New York: Oxford University Press)
- [12] Xie Y Z 1988 *Physics of Liquid Crystal* (Beijing: Science Press)(in Chinese) [谢毓章 1988 液晶物理学 (北京: 科学出版社)]
- [13] Pasechnik S V, Chigrinov V G, Shmeliova D V 2009 *Liquid Crystals: Viscous and Elastic properties* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [14] Wen S Z, Huang P 2008 *Principles of Tribology* (3rd Ed) (Beijing: Tsinghua University Press) (in Chinese) [温诗铸, 黄平 2008 摩擦学原理 (北京: 清华大学出版社)]
- [15] Medina J C, Mendoza C I 2008 *Europhysics Letters* **84** 160021
- [16] Negita K 1996 *Journal of Chemical Physics* **17** 7837
- [17] Reyes J A, Corella M A, Mendoza C I 2008 *Journal of Chemical Physics* **129** 0847108
- [18] Reyes J A, Manero O, Rodriguez R F 2001 *Rheologica Acta* **5** 426
- [19] Guillen A D, Mendoza C I 2007 *Journal of Chemical Physics* **126** 204905
- [20] He S L, Wang Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 926 (in Chinese) [何赛灵, 王谦 2001 物理学报 **50** 926]
- [21] Matthias H, Roder T, Wehrspohn R B, Kitzrow H S, Matthias S, Picken S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 24110524
- [22] Miesowicz M 1946 *Nature* **158** 27

Study the coupling effect of shear and electric field on rheological behaviors of liquid crystals*

Qiao Xiao-Xi Zhang Xiang-Jun[†] Tian Yu Meng Yong-Gang Wen Shi-Zhu

(State Key of Laboratory Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 27 March 2013; revised manuscript received 28 May 2013)

Abstract

The rheological behaviors of 5CB liquid crystal under the coupling effect of shear and electric field are investigated by theoretical and experimental study. Establish calculating equation of the system Gibbs free energy by adopting the continuum theory of liquid crystals which contains anchoring energy, elastic free energy, dielectric free energy and flow energy. Then the molecular orientation angle distribution and apparent viscosity of liquid crystal under the coupling effect are obtained by minimizing the Gibbs free energy, revealing the microscopic mechanism of rheological behaviors and influence rules of coupling effect from the molecular model. Meanwhile the calculated results are verified by rheological test. Comparative Analysis of the errors and reasons of theoretical and experimental results, which demonstrates that anchoring effect plays an important role in the molecular orientation and viscosity of liquid crystal. Both the theoretical and experimental results indicate that liquid crystals have electroviscous effect and behavior like non-Newtonian liquids under electric field. The viscosities of liquid crystals are determined by the coupling and competition action of shear and electric field, which can reach 4 times of its original value under electric field. This property of controllable viscosity is important in tribology, which can self-adaptively satisfy the requirement of viscosities for different working conditions as a "smart lubrication" under certain condition.

Keywords: liquid crystals, rheological behavior, electric-viscous effect, coupling field

PACS: 61.30.Dk, 83.85.Cg, 66.20.Ej, 47.65.Gx

DOI: 10.7498/aps.62.176101

* Project supported by the National Basic Research Program of China (973) (Grant No. 2012CB934101), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50975154, 51175282).

[†] Corresponding author. E-mail: xjzhang@mail.tsinghua.edu.cn