

А. И. Галеева, К. И. Ситдикова, Ю. Г. Галяметдинов

## ВЛИЯНИЕ СИСТЕМЫ «ПАВ - ДЕКАНОЛ» НА СМАЧИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ И РАБОТУ АДГЕЗИИ ЛИОМЕЗОФАЗ НА СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКЕ

*Ключевые слова:* лиотропные лантаноидсодержащие мезогены, ПАВ, смачивание, адгезия, деканол.

*Установлены закономерности влияния содержания деканола, концентрации ПАВ ( $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_4$ ) на смачивающую способность лиотропных жидких кристаллов и работу адгезии лиомезофаз к стеклу.*

*Keywords:* lyotropic lanthanide-containing mesogens, surfactant, wetting, adhesion, decanol.

*The concentration influence of decanol and surfactants ( $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_4$ ) on the wetting ability of lyotropic liquid crystals and the work of adhesion to glass are determined.*

### Введение

Стремительное развитие технологий с использованием жидкокристаллических (ЖК) дисплеев стимулирует синтез новых ЖК-материалов с улучшенными свойствами. Получение лиотропных жидкокристаллических (ЛЖК) комплексов лантаноидов открывает новые пути синтеза металломезогенов с уникальными свойствами, присущими исключительно редкоземельным ионам: электрическими, магнитными, поляризационными и люминесцентными [1 - 4].

Лиотропные жидкие кристаллы образуются при растворении ряда амфифильных соединений в определенных растворителях. Подобные соединения при растворении в воде, как правило, образуют мицеллярные растворы. При определенной температуре и концентрации мицеллы являются теми структурными элементами, из которых строятся лиотропные жидкие кристаллы.

Физико-химические свойства растворов ПАВ заметно изменяются в присутствии очень малых количеств длинноцепочечных спиртов. Известно, что молекулы спирта проникают внутрь структуры мицеллы, образуя смешанную мицеллу [5]. Как было показано нами ранее, введение деканола в лиотропные ЖК системы расширяет концентрационный предел существования жидкокристаллической мезофазы, а также способствует появлению новых ЛЖК структур: ламеллярной, нематической, обращенной гексагональной и мицеллярной фазы [6].

Изучение взаимодействия ЛЖК с поверхностью представляет большой интерес для теоретических исследований в области физической химии поверхности, а также является важным аспектом разработки ЖК индикаторов, устройств молекулярной оптоэлектроники. Так как простейшая оптическая ячейка представляет собой сэндвичную конструкцию, в которой между анодом – слоем прозрачного и токопроводящего материала нанесенным на стеклянную подложку, - и металлическим катодом помещается слой жидкокристаллического вещества [7].

В последние годы для исследования топографии поверхности ЖК нашли применение методы атомно-силовой (АСМ), сканирующей туннельной и конфокальной микроскопии [8].

Одним из информативных методов оценки межфазного взаимодействия является метод измерения краевого угла смачивания. Однако имеется ограниченное количество работ, использующих данный метод для

изучения межфазного взаимодействия на границе раздела ЛЖК – поверхность [9]. Классическая теория явлений на границе жидкости и твердого тела базируется на двух основополагающих константах, которыми являются поверхностное натяжение жидкости и краевой угол смачивания жидкостью твердого тела. Явление смачивания активно изучается во многих работах. Так, в статье [10] предложен термодинамический метод описания процесса смачивания, получены расчетные формулы для определения изменения свободной энергии, изменения энтропии, изменения внутренней энергии. В обзоре [11] обсуждается ряд классических монографий и первоисточников по проблемам поверхностного натяжения и смачивания поверхностей. Большинство современных методов управления смачиванием в различных процессах основано на применении ПАВ. Изучено смачивание стекла и полистирола водными растворами бинарных смесей ионогенного (цетилтриметиламмония бромистого) и неионогенного (Тритона X-100) ПАВ [12]. Сравнение смачивающей способности ЛЖК систем на основе неионного ПАВ с цвиттер-ионным ПАВ [13] показало, что системы на основе неионных ПАВ характеризуются значительно более высокой смачивающей способностью, авторы статьи связывают это с ККМ, при которой отмечается максимальное смачивающее действие.

Таким образом, исследование процессов смачивания и адгезионного взаимодействия лиотропных лантаноидсодержащих металломезогенов с поверхностью является актуальной задачей, способствующей их практическому использованию.

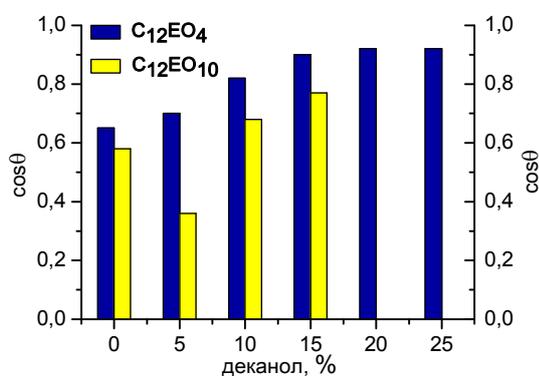
### Экспериментальная часть

Для изучения влияния системы «ПАВ - деканол» на смачивающую способность и работу адгезии были использованы синтезированные и исследованные ранее системы, образованные неионными ПАВ - олигоэтиленоксидами  $C_{12}EO_{10}$  и  $C_{12}EO_4$  (где  $EO_n = (-O-CH_2-CH_2-)_n$ ), нитратом лантана в водных и водно-деканольных средах и подложка – стекло [6].

Краевой угол смачивания ЛЖК твердой поверхности определяли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E с системой автодозирования методом сидящей капли при температуре 25°C. Точность определения угла смачивания  $\pm 0,1^\circ$   $25 \pm 1^\circ$  C. Поверхностное натяжение ЛЖК систем измеряли в термостатируемой ячейке при  $25 \pm 1^\circ$  C методом висящей капли на приборе Kruss Easy Drop DSA 20E. Тип мезофазы, формируемой ЛЖК, определялся методом поляризационной оптической микроскопии на поляризационном микроскопе Olympus BX51.

### Результаты и обсуждение

Для выявления особенностей поведения лиомезофаз на границе раздела стекло – ЛЖК система мы исследовали смачивание поверхности стекла ЛЖК, варьируя состав систем. Процессы смачивания твердой поверхности жидкими кристаллами подчиняются тем же закономерностям, что и изотропные фазы [14].



**Рис. 1 -** Диаграмма зависимости косинуса краевого угла смачивания ЛЖК систем  $C_{12}EO_4:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 и  $C_{12}EO_{10}:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 от процентного содержания ПАВ

Анализ полученных результатов (Рис. 1) позволяет установить влияние ПАВ и концентрации деканола на смачивающую способность лиомезофаз. Для всех систем характерно положительное смачивание. Сравнение смачивающей способности ЛЖК систем на основе  $C_{12}EO_4$  с  $C_{12}EO_{10}$  показывает, что системы на основе монододецилового эфира тетраэтиленгликоля характеризуются значительно более высокой смачивающей способностью. Следовательно, ПАВ  $C_{12}EO_4$  способствует лучшему смачиванию. Вероятно, наличие большого количества оксиэтилированных групп в  $C_{12}EO_{10}$  затрудняет взаимодействие с поверхностью, в связи с чем, уменьшается смачивающая способность. То есть на значение смачивающей способности оказывает влияние природа ПАВ.

При анализе систем с  $C_{12}EO_4$ , формирующих ламеллярную мезофазу (L), можно сделать вывод, что существует характерная зависимость краевого угла смачивания от концентрации деканола при постоянной концентрации ПАВ в системе. С увеличением процентного содержания деканола растет и смачивающая способность ЛЖК.

Рассматривая системы с  $C_{12}EO_{10}$  ( $C_{12}EO_{10}:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 60%/40% и  $C_{12}EO_{10}:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 60%/35%/5%), обла-

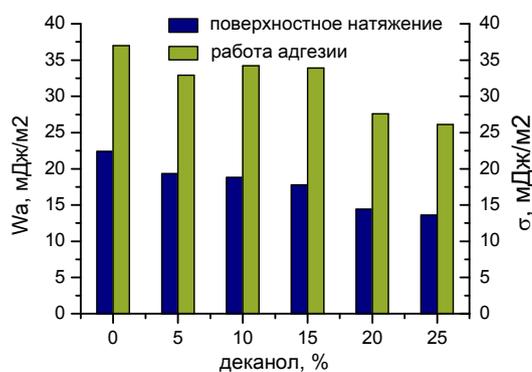
дающие гексагональной мезофазой (H), наблюдается уменьшение смачивающей способности с введением деканола. Следующая пара ЛЖК ( $C_{12}EO_{10}:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 60%/30%/10% и  $C_{12}EO_{10}:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 60%/25%/15%) формируют ламеллярную мезофазу, для них свойственно возрастание косинуса краевого угла смачивания с увеличением концентрации деканола, что коррелирует с данными по системам с монододецилового эфиром тетраэтиленгликоля. Следовательно, тип мезофазы влияет на смачивающую способность.

Следует отметить, что на смачивающую способность ЖК оказывает существенное влияние их поверхностное натяжение [15]. Поверхностное натяжение ЖК важно для решения ряда практических задач: обеспечение условий ориентации мезофаз на подложке в дисплеях, смачивания поверхности при проведении неразрушающего контроля, при создании граничных условий «поверхность – ЖК» в капсулированных системах [16]. Поверхностное натяжение исследуемых ЛЖК систем было определено методом висящей капли.

Результаты исследования смачивания и поверхностного натяжения ЛЖК систем позволяют перейти к расчету работы адгезии лиомезофаз к поверхности стекла по уравнению Юнга-Дюпре [17]:

$$W_a = \sigma_{lv} (1 + \cos\theta),$$

где  $W_a$  - работа адгезии;  $\sigma_{lv}$  - поверхностное натяжение;  $\cos\theta$  - косинус краевого угла смачивания.



**Рис. 2 -** Диаграмма зависимости работы адгезии и поверхностного натяжения ЛЖК системы  $C_{12}EO_4:La/H_2O/C_{10}H_{21}OH$  1:1 от процентного содержания деканола

Данные о значениях поверхностного натяжения и работы адгезии ЛЖК систем с  $C_{12}EO_4$  представлены на Рис. 2 и в Таблице 1. Анализ полученных результатов позволяет установить зависимость работы адгезии от процентного содержания деканола. При добавлении спирта работа адгезии ЛЖК систем к подложкам уменьшается, тогда как смачивающая способность возрастала. Это связано с тем, что на величину работы адгезии оказывает влияние поверхностное натяжение, которое уменьшает-

ся с введением деканола. Влияние деканола на резкое снижение поверхностного натяжения, вероятно, связано с проникновением молекул спирта внутрь структуры мицеллярных агрегатов, образованием смешанных мицелл [6].

**Таблица 1 - Поверхностное натяжение и термодинамическая работа адгезии ЛЖК систем на основе ПАВ C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> к поверхности подложки в зависимости от процентного содержания деканола**

Система	Тип фазы	$\gamma_1$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_2$ , мДж/м <sup>2</sup>
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> :La /H <sub>2</sub> O 1:1 60%/40%	H	20,9	33,0
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> :La/H <sub>2</sub> O/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH 1:1 60%/35%/5%	H	17,1	23,3
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> :La/H <sub>2</sub> O/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH 1:1 60%/30%/10%	L	18,1	31,4
C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> :La/H <sub>2</sub> O/C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> OH 1:1 60%/25%/15%	L	18,7	32,0

На основании данных таблицы 1 можно сделать вывод, что для систем C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>:La/H<sub>2</sub>O 1:1 60%/40% и C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>:La/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH 1:1 60%/35%/5% наблюдается снижение работы адгезии при введении деканола, а для C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>:La/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH 1:1 60%/30%/10% и C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>:La/H<sub>2</sub>O/C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH 1:1 60%/25%/15% - увеличение, что согласуется с данными по смачиванию.

Можно также оценить влияние ПАВ на величину поверхностного натяжения. Значения для монодецилового эфира тетраэтиленгликоля выше, чем для монодецилового эфира декаэтиленгликоля. Подобная зависимость поверхностного натяжения от длины оксиэтилированной цепи ПАВ была установлена авторами работы [16], исследующими смачивающую способность неионных ПАВ-N-оксиэтилированных иминов эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты с различной степенью оксиэтилирования n =8 и 12 и их адгезионное взаимодействие с поверхностью политетрафторэтилена и полиэтилена высокого давления.

Более высокие значения работы адгезии свойственны системам с C<sub>12</sub>EO<sub>4</sub>, чем для системы с C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>, что коррелирует с данными по смачивающей способности.

### Заключение

Проведены исследования смачивающей и адгезионной способностей ЛЖК систем на стеклянной подложке. Положительное смачивание наблюдается для всех используемых систем. Экспериментально подтверждена возможность прогнозирования смачивающей и адгезионной способности ЛЖК систем в зависимости от мезофаз, которые они формируют, ПАВ, входящих в их состав и содержания деканола. Установлено, что работа адгезии и смачивание систем, содержащих в составе монодециловый эфир тетраэтиленгликоля, существ-

венно выше, чем для систем с монодециловым эфиром декаэтиленгликоля.

Полученные результаты способствуют изучению механизма взаимодействия ЛЖК систем с твердой поверхностью, используемых в дальнейшем при создании multifunctionальных материалов с молекулярно и надмолекулярно-регулируемой структурой и улучшенными оптическими и магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 11-03-00679-а.

### Литература

1. Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Б. Конов, О.И. Гнездилов, К.М. Салихов, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал физической химии*, **84**, Р. 802-805 (2010).
2. N.M. Selivanova, A.I. Galeeva, A.T. Gubaydullin, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov, *J. Phys. Chem. B*, **16**, Р. 735-742 (2012).
3. Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, И.Р. Низамеев, И.Г. Галявиев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, №7, С. 87-94 (2010).
4. А.И. Галеева, Е.Ю. Русакова, О.А. Шихобалова, Н.М.Селиванова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2011, №18, С. 305-307.
5. К. Шинода, *Коллоидные поверхностно-активные вещества*, М. Мир, 1966, 320 с.
6. Н.М. Селиванова, А.И. Галеева, А.Е. Вандюков, Ю.Г. Галяметдинов, *Известия РАН. Серия химическая*, **2**, С. 459-465 (2010).
7. М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова. *Органические светоизлучающие диоды (OLED)*, Нижний Новгород: Деком, 2011, 364 с.
8. Н. Шенфельд, *Поверхностно - активные вещества на основе оксида этилена*, Химия, Москва, 1982, 752 с.
9. I. Smalyukh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **450**, Р. 79 – 95 (2006).
10. М.Г. Томилин, *Взаимодействие жидких кристаллов с поверхность*, Политехника, СПб, 2001, 325 с.
11. Г.А. Григорьев, *Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова*, **3**, 5, С. 36-43(2008).
12. С.И. Иголкин, *Прикладная физика*, **4**, С. 43-51 (2007).
13. Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, Б.Д. Сумм, *Вестн. моск. ун-та. сер. 2. химия*, **41**, 3, С. 199 – 201 (2000).
14. V. Roucoules, A. Ponche, A. Geissler, F. Siffer, L. Vidal, S. Ollivier, M. F. Vallat, P. Marie, J. C. Voegel, P. Schaaf, J. Hemmerle, *Langmuir*, **23**, Р. 13136 – 13145 (2007).
15. D. Cwikel, *Langmuir*, **26**, 19, Р. 15289–15294 (2010).
16. В.Н. Hwang, *Langmuir*, **25**, 14, Р. 8306 – 8312 (2009).
17. Ю.Г. Богданова, *Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов*, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2010, 68 с.
18. Н.В.Саутина, С.А. Богданова, О.Р.Шашкина, В.П. Барабанов, Я.Д. Самуилов, *Химия и химическая технология*, **50**, 12, С. 44-47 (2007).