

Научная статья

УДК: 544.72.05:544.023.23

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРФИРИНОВ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ВОДОЙ
ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–ШЕФФЕРА**

Константин Сергеевич Никитин¹, Ольга Валентиновна Мальцева¹, Нугзар Жораевич Мамардашвили^{1*},
Надежда Васильевна Усольцева²

¹*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*

²*НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 29.09.2023

Одобрена 26.10.2023

Принята 9.11.2023

Ключевые слова:

порфирины,
пленки Ленгмюра–
Шеффера,
краевой угол смачивания

АННОТАЦИЯ

Изучение краевого угла смачивания капель воды на поверхности тонких пленок, сформированных из органических соединений, позволяет оценить гидрофильные/гидрофобные свойства пленочного материала. Знание гидрофильности/гидрофобности дает возможность оптимизировать состав и повысить адгезионные свойства пленок, улучшая их функциональность. В работе была исследована зависимость краевого угла смачивания каплями воды пленок Ленгмюра–Шеффера (ЛШ) трех соединений: 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (I), 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (II) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирина (III). Получены данные краевого угла смачивания для ЛШ-пленок с различным числом переносов плавающих слоев исследуемых порфиринов и различной шероховатостью поверхности. Установлено, что ЛШ-пленки порфиринов I и II являются гидрофобными. Их гидрофобность возрастает с увеличением числа переносов. При этом увеличение шероховатости поверхности ЛШ-пленки соединения I по сравнению с соединением II уменьшает значение краевого угла смачивания. В отличие от порфиринов I и II ЛШ-пленка соединения III обладает гидрофильными свойствами. Полученные данные могут быть использованы для направленного дизайна соединений при создании тонкопленочных материалов различного назначения.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.31

Для цитирования:

Никитин К. С., Мальцева О. В., Мамардашвили Н. Ж., Усольцева Н. В. Влияние структуры порфиринов на краевой угол смачивания водой пленок Ленгмюра–Шеффера // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 31–37.

*Адрес для переписки: ngm@isc-ras.ru

© Никитин К. С., Мальцева О. В., Мамардашвили Н. Ж., Усольцева Н. В., 2023

Research Article

INFLUENCE OF THE PORPHYRIN STRUCTURES ON THE CONTACT ANGLE OF WATER WETTING BY LANGMUIR-SCHAEFER FILMS

Konstantin S. Nikitin¹, Olga V. Maltceva¹, Nugzar Zh. Mamardashvili^{1*}, Nadezhda V. Usol'tseva²

¹*G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

²*Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, Ivanovo, Russia*

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 29 September 2023

Approved 26 October 2023

Accepted 9 November 2023

Key words:

porphyrins,
Langmuir-Schaefer films,
contact angle

ABSTRACT

Studying the contact angle of water droplets on the surfaces of thin films formed by organic compounds allows to establish hydrophilic/hydrophobic properties of the films. Knowledge of hydrophilicity/hydrophobicity makes it possible to optimize the composition and increase the adhesive properties of films, improving their functionality. In this study, the dependence of the contact angle of Langmuir-Schaefer films (LS-films) of three compounds: 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (**I**), 2-aza-21-carba-5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrin (**II**), and 5,15-bis(2,6-bis(dodecycloxy)phenyl)porphyrin (**III**) was examined. Contact angle data were obtained for LS-films with different transfer numbers of floating layers of the studied porphyrins and different surface roughness. It was found that LS-films of compounds **I** and **II** are hydrophobic and their hydrophobicity increases with an increasing of transfer number. In addition, an increase in the surface roughness of the LS film of compound **I** compared to compound **II** reduces the value of the contact angle. Unlike porphyrins **I** and **II**, LS-films of compound **III** displayed hydrophilic properties. The obtained data can be used for the targeted design of compounds to create thin film materials of various purposes.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.31

For citation:

Nikitin K. S., Maltceva O.V., Mamardashvili N. Zh., Usol'tseva N. V. Influence of the porphyrin structures on the contact angle of water wetting by Langmuir-Schaeffer films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 31–37 (in Russ.).

*Corresponding author: ngm@isc-ras.ru

© Nikitin K. S., Maltceva O. V., Mamardashvili N. Zh., Usol'tseva N. V., 2023

Введение

Краевой угол смачивания θ является основной характеристикой смачиваемости плоской поверхности твердого тела жидкостью. Он измеряется от касательной, проведенной в точке R (рис. 1) раздела трех фаз: жидкой, газообразной, твердой.

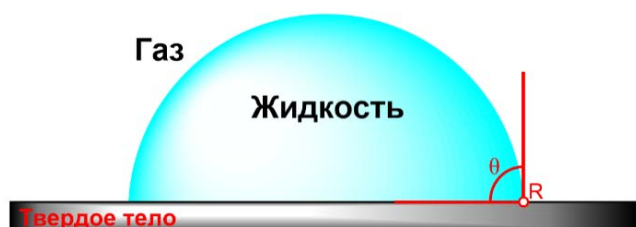


Рис. 1. Схематичное представление равновесной формы капли на твердой поверхности

Fig. 1. Schematic representation of the equilibrium shape of a drop on a solid surface

Контроль краевого угла смачивания является важным аспектом исследований в различных областях науки и технологий, таких как химия поверхности, нанотехнологии и биомедицина. Он широко используется для контроля свойств функциональных покрытий [1–3]. Нахождение краевого угла смачивания позволяет изучить и создать поверхности с желаемой гидрофильностью/гидрофобностью и адгезией. В биомедицине этот аспект также важен для разработки биосенсоров и материалов, взаимодействующих с биологическими жидкостями. Исследование и контроль краевого угла смачивания для пленок Ленгмюра–Шеффера являются частью исследований в области химии поверхности и нанотехнологий и предоставляют значительные возможности для оптимизации материалов и создания новых устройств с нужными поверхностными свойствами и функциональностью.

Для расчета краевого угла смачивания можно использовать экспериментальные или теоретические модели, такие как модель Юнга–Лапласа [4]. Значение данного угла зависит от нескольких факторов, включая поверхностные свойства пленки, химический состав, поверхностное натяжение и температуру жидкости.

Целью исследования было установление зависимости смачивания поверхности пленок Ленгмюра–Шеффера от химической структуры макрогетероциклического соединения.

Эксперимент

В данной работе использовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (I) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирин (III) (Sigma-Aldrich). 2-Аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (II) был синтезирован в соответствии с ранее описанными методами [5–6].

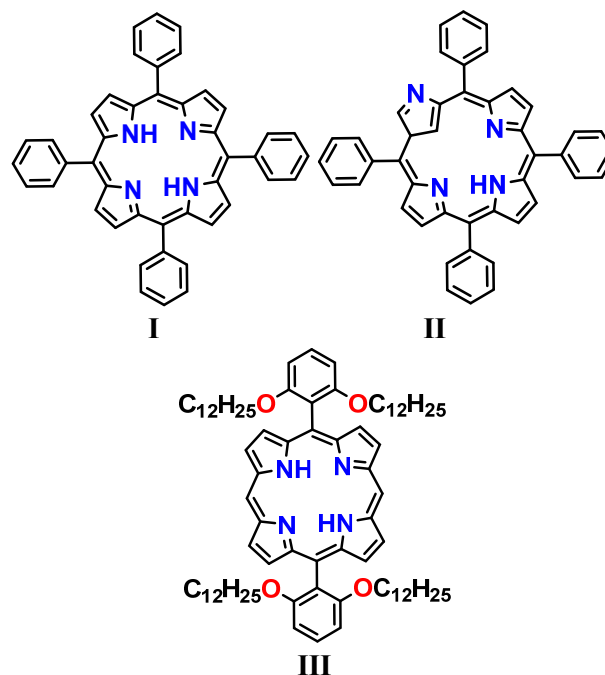


Рис. 2. Структура исследуемых порфиринов I, II и III

Fig. 2. Structure of the studied porphyrins I, II and III

Пленки Ленгмюра–Шеффера порфиринов I–III были сформированы по методике, описанной в работе [7]. Число переносов плавающих слоев (n) составляло 1, 5, 10, 20, 35, 50. Шероховатость поверхности ЛШ-пленок была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия) при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Для изучения краевого угла смачивания ЛШ-пленки на ее поверхность с помощью микролитровой пипетки помещали каплю дистиллированной воды при комнатной температуре ($T = 296$ К, $\sigma_{\text{воды}} = 72,28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Значение краевого угла определялось по наклону касательной, проведенной в точке контакта трех фаз, при помощи программы ImageJ. Для стеклянной подложки, на которую наносили ЛШ-пленки, значение краевого угла составило 43,5°.

Относительная погрешность определения краевого угла, обусловленная разбросом результатов $8 \div 10$ дублирующих опытов, не превышала 10 %. Значение удельной работы адгезии жидкости к поверхности стекло/ЛШ-пленка ($W_{\text{адг}}$) было рассчитано по уравнению Дюпре–Юнга [8]: $W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^T (1 + \cos \theta)$.

Результаты и их обсуждение

Полученные значения краевого угла для исследуемых пленок приведены в таблице.

Таблица. Значения краевого угла смачивания для исследуемых тонких пленок

Table. Contact angles of the studied thin films

Порфирин	n	θ , (°)	$\cos \theta$	$W_{\text{адг}}, 10^{-3}$, Дж/м ²
I	1	51,0±5,1	0,63	117,82
	5	60,5±6,1	0,49	107,70
	10	60,0±6,0	0,50	108,42
	20	61,0±6,1	0,48	106,97
	35	61,4±6,1	0,48	106,97
	50	61,4±6,1	0,48	106,97
II	1	51,0±5,1	0,63	117,82
	5	62,0±6,2	0,47	106,25
	10	66,3±6,6	0,40	101,19
	20	68,7±6,9	0,36	98,30
	35	70,0±7,0	0,34	96,86
	50	70,5±7,1	0,33	96,13
III	1	11,0±1,1	0,98	143,11
	5	12,0±2,1	0,98	143,11
	10	16,0±1,6	0,96	141,67
	20	20,0±2,0	0,94	140,22
	35	25,0±2,5	0,91	138,05
	50	26,0±2,6	0,90	137,33

где n – число переносов, θ – краевой угол смачивания, $W_{\text{адг}}$ – удельная работа адгезии жидкости к твердой поверхности

С ростом числа переносов наблюдается общая тенденция увеличения краевого угла смачивания для поверхности ЛШ-пленки порфиринов I и II (рис. 3, линий 1 и 2). При переносе одного слоя

порфирина I и II гидрофобность поверхности увеличивается в 1,2 раза по сравнению с подложкой (стеклом). Дальнейшее увеличение числа переносов приводит к еще более выраженному повышению гидрофобности поверхности. Гидрофобность поверхности ЛШ-пленки порфирина I с $n = 50$ увеличивается в 1,4 раза, а для порфирина II – в 1,6 раза по сравнению с поверхностью стекла. Интересно отметить, что после 10 переносов краевой угол смачивания водой поверхности ЛШ-пленки порфиринов I и II не меняется. Это может быть объяснено полным покрытием поверхности подложки молекулами порфирина и нивелированием влияния природы самого стекла.

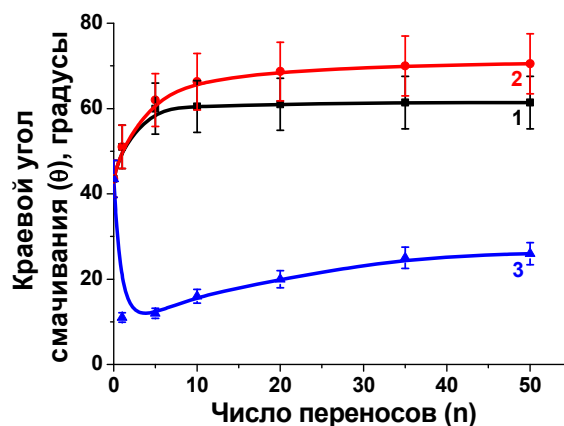
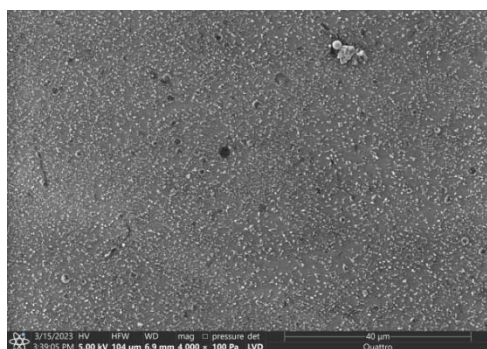


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания ЛШ-пленок порфиринов I (1), II (2) и III (3) от числа переносов

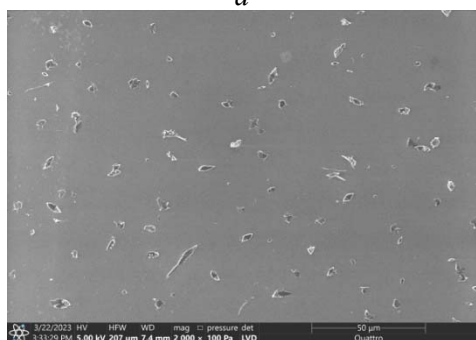
Fig. 3. Dependence of contact angle of LS-films of porphyrins I (1), II (2), and III (3) on the number of transfers

В противоположность соединениям I и II при одном переносе поверхность ЛШ-пленки порфирина III проявляла увеличение гидрофильности почти в 4 раза (рис. 3, линия 3). Данное поведение может быть объяснено присутствием атомов кислорода в структуре исследуемого порфирина, что, как было указано для другого типа пленок [1], повышает гидрофильность поверхности и приводит к уменьшению краевого угла. В случае соединения III атомы кислорода, вероятно, исполняют роль «якорей» при образовании плавающего слоя на границе раздела воздух/вода, что и отражается в значении краевого угла смачивания поверхности пленки, полученной с одним переносом.

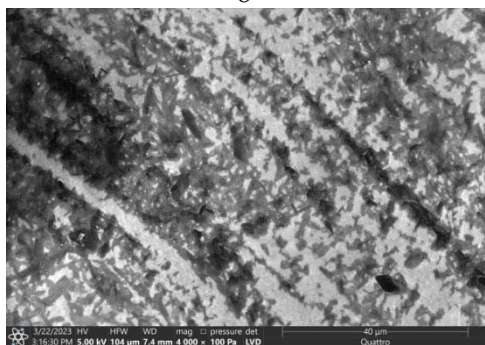
Дальнейшее увеличение числа переносов плавающего слоя соединения **III** сопровождается небольшим ростом гидрофобности поверхности пленок, что может быть связано с вкладом гидрофобности макроцикла в процесс смачивания (рис. 3, линия 3). Однако для порфирина **III** по краевому углу смачивания невозможно однозначно определить, при каком числе переносов плавающего слоя достигается полное покрытие поверхности подложки.



a



b



c

Рис. 4. СЭМ-изображения ЛШ-пленок ($n = 50$) порфиринов **I** (a), **II** (b) и **III** (c)

Fig. 4. SEM images of LS-films ($n = 50$) of porphyrins **I** (a), **II** (b), and **III** (c)

Из представленных данных по работе адгезии (табл.) видно, что самым большим значением этого

показателя обладает ЛШ-пленка порфирина **III**. Стоит отметить, что удельная работа адгезии жидкости к поверхности ЛШ-пленки ($n = 50$) увеличивается в ряду $\text{II} < \text{I} < \text{III}$.

Краевой угол смачивания, как мы отмечали выше, зависит от ряда факторов, в том числе и от шероховатости поверхности. Для изучения влияния шероховатости на величину краевого угла смачивания были изучены снимки СЭМ для ЛШ-пленок порфиринов **I–III** с числом переносов 50 (рис. 4).

Анализа данных СЭМ показал, что самой гладкой поверхностью обладает ЛШ-пленка порфирина **III**, тогда как поверхность пленок соединений **I** и **II** покрыта крупными 3D-структурами. Как отмечали авторы в работах [9–11], увеличение среднего значения шероховатости поверхности может привести к уменьшению значения краевого угла смачивания. Стоит отметить, что среднее значение шероховатости поверхности ЛШ-пленок порфиринов **I–III** увеличивается в ряду $\text{III} < \text{II} < \text{I}$. При этом самая высокая плотность 3D-структур на поверхности ЛШ-пленок также наблюдается у порфирина **I**, что отражается и в средних расстояниях между структурами на поверхности пленки: у порфирина **II** оно составляет 17 мкм, тогда как у ЛШ-пленки порфирина **I** – менее 1 мкм.

Выводы

В работе установлено, что различия в химической структуре 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**I**), 2-аза-21-карба-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (**II**) и 5,15-бис(2,6-бис(додецилокси)фенил)порфирина (**III**) влияют на краевой угол смачивания водой пленок Ленгмюра–Шеффера, сформированных из этих соединений. Модификация фенильных заместителей алкоксильными группами (порфирин **III**) приводит к увеличению гидрофильности поверхности по сравнению со стеклянной подложкой, в то время как при этих же условиях для порфиринов **I** и **II** наблюдается увеличение гидрофобности пленок (увеличение значения краевого угла смачивания). Стоит отметить, что химическое строение порфирина **I** вносит вклад также в значение шероховатости поверхности пленки Ленгмюра–Шеффера, что сопровождается также уменьшением значения краевого угла смачивания по сравнению с соединением **II**.

Контроль краевого угла смачивания ЛШ-пленок обеспечит повышение эффективности и функциональности тонкопленочных материалов, что

открывает новые возможности в области сенсорики и других технологий. Полученные результаты могут стать ориентиром при разработке на основе порфиринов тонкопленочных материалов широкого спектра использования.

Благодарность: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ИХР РАН (№ 122040500043-7) и ИвГУ (№ FZZM-2023-0009) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

Acknowledgments: this work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the state task of the G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (No 122040500043-7) and the state task of the Ivanovo State University (No FZZM-2023-0009) with the involvement of equipment from the Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research.

Список источников / References

- Архипов В. А., Палеев Д. Ю., Патраков Ю. Ф., Усанина А. С. Определение краевого угла смачивания угольной поверхности // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2011. № 5. С. 22–27. [Arhipov V.A., Paleev D.Yu., Patrakov Yu.F., Usanina A.S. Determination of the contact angle of wetting on a coal surface. *Physical-Technical Problems of Mineral Resources Development*, 2011, (5), 22–27].
- Данилов В. Е., Королев Е. В., Айзенштадт А. М. Измерение краевых углов смачивания порошков методом «sessile drop» // *Физика и химия обработки материалов*. 2020. № 6. С. 75–82. [Danilov V.E., Korolev E.V., Aizenshtadt A.M. Measurement of contact angles of wetting powders using the "sessile drop" method. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2020, (6), 75–82. DOI: 10.30791/0015-3214-2020-6-75-82].
- Колмачихина Э. Б., Луговицкая Т. Н., Наумов К. Д. Статические краевые углы смачивания воды и серы на поверхности сульфида цинка, модифицированной анионактивными поверхностно-активными веществами и их композициями // *Цветные металлы*. 2021. № 4. С. 29–34. [Kolmachikhina E.B., Lugovitskaya T.N., Naumov K.D. Static contact angles of water and sulfur on the surface of zinc sulfide modified by anionic surfactants and their compositions. *Nonferrous Metals*, 2021, (4), 29–34. DOI: 10.17580/tsm.2021.04.05].
- Колодин А. Н., Суляева В. С., Поповецкий П. С. Исследование шероховатости пленок на основе органоzeлей наночастиц серебра методом определения краевых углов смачивания // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56, № 6. С. 616–624. [Kolodin A.N., Sulyaeva V.S., Popovetsky P.S. Investigation of the roughness of films based on organosols of silver nanoparticles using the method of determining contact angles of wetting. *Surface Physics and Material Protection*, 2020, **56** (6), 616–624. DOI: 10.31857/S0044185620060157].
- Hénon S., Meunier J. Microscope at the Brewster angle: direct observation of first-order phase transitions in monolayers. *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, **62**, 936–939. DOI: 10.1063/1.1142032.
- Furuta H., Asano T., Ogawa T. N-Confused porphyrin: A new isomer of tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 767–768. DOI: 10.1021/ja00081a047.
- Maltceva O.V., Nikitin K.S., Kazak A.V., Mamardashvili N.Zh., Usoltseva N.V. Sensing ability of Zn-tetraphenylporphyrin Langmuir-Schaefer films. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (2), 29–37. DOI: 10.18083/LCAppl.2023.2.29.
- Sharma L., Kumar J., Chhibber R. Experimental investigation on high temperature wettability and structural behaviour of SAW fluxes using MgO–TiO₂–SiO₂ and Al₂O₃–MgO–SiO₂ flux system. *Ceramics Int.*, 2020, **46** (5), 5649–5657. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.011.
- Li C., Zhang J., Han J., Yao B. A numerical solution to the effects of surface roughness on water–coal contact angle. *Sci. Rep.*, 2021, **11**, 459. DOI: 10.1038/s41598-020-80729-9.
- Wang J., Wu Y., Cao Y., Liao Y., Liao Y. Influence of surface roughness on contact angle hysteresis and spreading work. *Colloid Polym. Sci.*, 2020, **298**, 1107–1112. DOI: 10.1007/s00396-020-04680-x.
- Du Q., Zhou P., Pan Y., Qu X., Liu L., Yu H., Hou J. Influence of hydrophobicity and roughness on the wetting and flow resistance of water droplets on solid surface: A many-body dissipative particle dynamics study. *Chem. Eng. Sci.*, 2022, **249**, 117327. DOI: 10.1016/j.ces.2021.117327.

Вклад авторов:

¹**Никитин К. С.** – проведение исследований, подготовка иллюстраций, написание текста статьи.

²**Мальцева О. В.** – синтез, подготовка иллюстраций, написание текста статьи.

³**Мамардашвили Н. Ж.** – разработка концепции научной работы, написание, рецензирование и редактирование текста статьи, получение финансирования.

⁴**Усольцева Н. В.** – разработка концепции научной работы, написание и редактирование текста статьи, получение финансирования.

Contribution of the authors:

¹**Nikitin K. S.** – conducting research, preparing illustrations, editing the text of the article.

²**Maltceva O. V.** – synthesis, preparing illustrations, editing the text of the article.

³**Mamardashvili N. Zh.** – development of the concept of scientific work, writing, reviewing and editing the text of the article, funding acquisition.

⁴**Usol'tseva N. V.** – development of the concept of scientific work, writing and editing the text of the article, funding acquisition.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts interests.

¹<https://orcid.org/0000-0002-0980-3366>

²<https://orcid.org/0000-0002-4983-8969>

³<https://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

⁴<https://orcid.org/0000-0001-8963-8024>

Поступила 29.09.2023, одобрена 26.10.2023, принята 9.11.2023
Received 29.09.2023, approved 26.10.2023, accepted 9.11.2023