

УДК: 538.911

*Е. Н. Васильчикова*<sup>1</sup>, *М. С. Константинов*<sup>1</sup>, *В. И. Мащенко*<sup>1</sup>, *Р. Н. Кучеров*<sup>1</sup>,  
*Д. Н. Чаусов*<sup>1,2</sup>, А. К. Дадиванян<sup>1</sup>

### ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 4,4'-АЗОКСИАНИЗОЛА В ВИДЕ МНОЖЕСТВЕННЫХ «КОФЕЙНЫХ КОЛЕЦ»

<sup>1</sup>Московский государственный областной университет (МГОУ),  
ул. Веры Волошиной, д. 24, 141014 Мытищи, Московская область, Россия  
<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский пр-т, д. 4, 119049 Москва, Россия  
E-mail: mashchenko@genebee.msu.su

*Методами поляризационной оптической микроскопии и гравиметрии исследована кристаллизация 4,4'-азоксианизола (Н-4) при испарении растворителя с поверхности капли, расположенной на стеклянной подложке. Показано, что, размещение в центре капли металлического шарика приводит к образованию множественных «кофейных колец», состоящих из микрокристаллов Н-4. Предполагается, что шарик изменяет геометрию исходной капли, что и обуславливает увеличение количества «кофейных колец». Предложена геометрическая модель данного явления, которая хорошо соотносится с экспериментальными данными. Разработанный новый подход к формированию микроструктуры функциональных материалов, обладающих термотропной жидкокристаллической фазой, на стеклянной подложке может найти применение при создании устройств нано- и микроэлектроники, и оптической техники.*

**Ключевые слова:** эффект «кофейного кольца», 4,4'-азоксианизол, кристаллизация, микроструктурирование.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.47

*Е. N. Vasilchikova*<sup>1</sup>, *M. S. Konstantinov*<sup>1</sup>, *V. I. Mashchenko*<sup>1</sup>, *R. N. Kucherov*<sup>1</sup>,  
*D. N. Chausov*<sup>1,2</sup>, A. K. Dadivanyan<sup>1</sup>

### SPECIFIC FEATURES OF CRYSTALLIZATION PROCESS OF 4,4'-AZOXYANISOLE IN THE FORM OF MULTIPLE «COFFEE RINGS»

<sup>1</sup>Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy St., Mytishchi, 141014, Russia  
<sup>2</sup>National University of Science and Technology «MISIS»,  
4 Leninsky Pr., Moscow, 119049, Russia  
E-mail: mashchenko@genebee.msu.su

*Crystallization of 4,4'-azoxyanisole (N-4) upon solvent evaporation from a droplet surface located on a glass substrate was investigated by polarization optical microscopy and gravimetry. It was shown that a metal ball placed in the center of the droplet leads to the formation of multiple «coffee rings» consisting of microcrystals of N-4. It is assumed that the ball changes the geometry of the initial droplet, which leads to an increase in the number of «coffee rings». A geometric model of this phenomenon is proposed that correlates well with experimental data. The developed new approach to the formation of the microstructure of functional materials with a thermotropic liquid crystal phase on a glass substrate can be used to create devices for nano- and microelectronics and optical technology.*

**Key words:** «Coffee ring» effect, 4,4'-azoxyanisole, crystallization, microstructure.

## Введение

Одной из важных задач современной электроники является нанесение функциональных компонентов, в том числе обладающих жидкокристаллическими свойствами, на твердую подложку. При нанесении компонентов из раствора равномерному нанесению веществ препятствует, так называемый эффект «кофейного кольца» («*coffee ring effect*»). Он заключается в том, что частицы растворенного вещества распределяются по поверхности покрытия не равномерно, а располагаются большей частью по периметру капли [1]. Считается, что данное явление связано с капиллярными потоками в капле [2]. «Кофейные кольца» могут образовываться при высыхании истинных и коллоидных растворов различных низкомолекулярных веществ, белковых молекул [3], углеродных нанотрубок [4], полимеров [5]. В работе [6] подробно рассматриваются данное явление в технологии OLED-дисплеев и подходы к уменьшению воздействия данного явления на равномерность нанесения покрытия. В работе [7] эффект «кофейного кольца», наоборот, специально используется для нанесения прозрачных проводящих покрытий на основе углеродных нанотрубок на гибкую полимерную подложку. Интерес представляют исследования возможностей по управлению формой «кофейного кольца» [4, 5, 8]. Показано, что кольцо может быть не одно, а представлять собой множественные кольцевые структуры или спираль. Под влиянием воздействий различной природы наблюдается изменение формы «кофейного кольца». Например, воздействуя на каплю ультразвуком в процессе ее высыхания можно добиться исчезновения эффекта «кофейного кольца» [9]. В ряде работ используется электросмачивание [10, 11] или лазерное излучение [12] для равномерного нанесения покрытия на подложку. В работе [13] исследовано влияние поверхностно-активных веществ на форму «кофейного кольца». В работе [4] для получения спиральной микроструктуры из одностенных углеродных нанотрубок в центр капли помещали стеклянный шарик. Микроструктурирование соединений, обладающих жидкокристаллическими свойствами, является важной задачей современного материаловедения [14–16], поэтому целью данной работы стало исследование формирования спиральных кристаллических микроструктур из 4,4'-азоксианизола и математическое моделирование происходящих процессов.

## Эксперимент

Для проведения эксперимента готовили насыщенный раствор 4,4'-азоксианизола (Н-4) в бензоле (марки ОСЧ) при комнатной температуре. Соединение Н-4 обладает термотропной нематической ЖК-фазой в диапазоне 118–136 °С. Эксперимент проводили при комнатной температуре. На предметное стекло помещали металлический шарик диаметром 1 мм и капали раствор на предметное стекло таким образом, чтобы шарик оказывался в центре капли.

Концентрацию раствора, при которой Н-4 начинает кристаллизоваться из раствора, определяли методом гравиметрии. Эксперимент проводили на аналитических весах (Госметр вл-220м, РФ). Концентрацию определяли из отношения массы кристаллов после высыхания бензола к массе исходного раствора.

Исследования методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) проводили на микроскопе ПОЛАР 3 (Альтами, Россия).

## Результаты и их обсуждение

Эффект образования «кофейного кольца» в виде множественных колец или спирали наблюдается визуально. На рис. 1 представлена фотография характерного образца, закристаллизовавшегося на стекле Н-4 после испарения бензола.

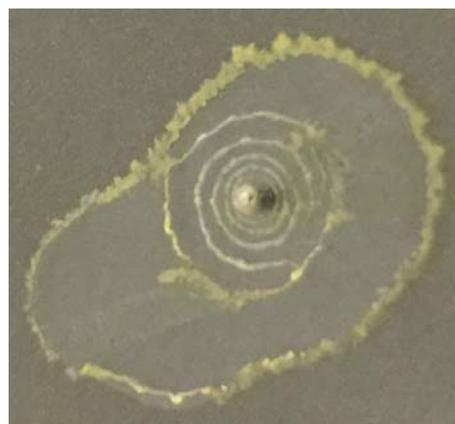


Рис. 1. Фотография образца Н-4 после испарения бензола. Диаметр металлического шарика в центре составляет 1 мм

Fig. 1. Photo of the sample of N-4 after benzene evaporation. The diameter of the metal ball placed in the center is 1 mm

Известно [2], что в основе эффекта образования одиночного «кофейного кольца» лежит ряд физических явлений, в том числе:

- кристаллизация из пересыщенного раствора,
- испарение жидкости с поверхности раздела фаз, скорость которого пропорциональна площади данной поверхности,
- капиллярные эффекты.

Предполагается, что в случае помещения в центр капли инородного тела (например, металлического шарика), оно нарушает геометрию капли, что и обуславливает изменение формы «кофейного кольца». Основным отличием от капли без шарика является то, что высота подъема раствора в месте контакта с шариком всегда выше высоты образующегося кольца. Процесс образования кольца в

случае наличия металлического шарика в центре капли повторяется несколько раз и, по-видимому, состоит из последовательных стадий:

- выпадения кристалликов по диаметру кольца,
- смачивания и пропитывания раствором данных кристалликов подобно пористой губке с увеличением площади поверхности испарения,
- образования капилляра между кольцом и каплей, подпитывающего кольцо раствором,
- пересыхания капилляра и начала выпадения кристалликов уже на следующем кольце.

Явление образования множественных спиральных колец было исследовано методом ПОМ. Результат поляризационно-микроскопического исследования представлен на рис. 2.

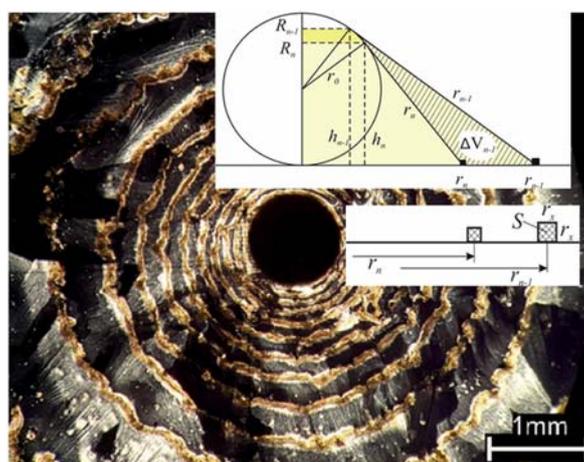


Рис. 2. Микрофотография образца с Н-4, закристаллизованным в виде спирали (поляризаторы скрещенные), и геометрическая модель расчета массовой концентрации

Fig. 2. Microphotograph of the sample of N-4 crystallized in the form of a spiral (crossed polarizers) and a geometric model for calculating of mass concentration

По микрофотографии, представленной на рис. 2, определены радиусы  $r_n$  ( $r_{n-1}$ ) и ширина колец  $r_x$ . Геометрическая модель расчета массовой концентрации, при которой на каждом из последующих колец происходит процесс кристаллизации, представлена на рис. 2. В данной модели принято, что высота каждого кольца равна его ширине ( $r_x$ ).

Объем элемента (на рис. 2 его сечение заштриховано)

$$\Delta V_{n-1} = V_{n-1}^{\text{внешн.}} - V_n^{\text{внутр.}} - V^{\text{ш}}. \quad (1)$$

Здесь введены обозначения:

$V_{n-1}^{\text{внешн.}}$  – объем усеченного конуса с высотой  $h_{n-1}$  и радиусами оснований  $R_{n-1}$  и  $r_{n-1}$ ,

$V_n^{\text{внутр.}}$  – объем усеченного конуса с высотой  $h_n$  и радиусами оснований  $R_n$  и  $r_n$ ,

$V^{\text{ш}}$  – объем шарового слоя с радиусами оснований  $R_{n-1}$ ;  $R_n$ , и высотой  $h_{n-1} - h_n$ .

Подставляя объемы этих тел в (1), получим:

$$\Delta V_{n-1} = \frac{\pi}{3} r_0^3 A, \quad (2)$$

где

$$A = \frac{2x^2}{1+x^2} \left( x^2 + \left( \frac{2x}{1+x^2} \right)^2 + \frac{2x^2}{1+x^2} \right) - \frac{2y^2}{1+y^2} \left( y^2 + \left( \frac{2y}{1+y^2} \right)^2 + \frac{2y^2}{1+y^2} \right) - \frac{x^2 - y^2}{(1+x^2)(1+y^2)} \left[ 3 \left( \frac{2x}{1+x^2} \right)^2 + 3 \left( \frac{2y}{1+y^2} \right)^2 + 4 \left( \frac{x^2 - y^2}{(1+x^2)(1+y^2)} \right)^2 \right].$$

Здесь введены нормированные радиусы колец  $x = \frac{r_{n-1}}{r_0}$ ,  $y = \frac{r_n}{r_0}$ ,  $r_0$  – радиус шарика.

Объем части фигуры, ограниченной углом  $\varphi$  (рис. 3):

$$\Delta V_{n-1}^\varphi = \frac{\varphi}{2\pi} \Delta V_{n-1}. \quad (3)$$

Считаем, что после испарения бензола из раствора объемом  $\Delta V_{n-1}^\varphi$  (обозначен желтым цветом на рис. 3) ЖК кристаллизуется вдоль внешнего кольца в виде полоски с площадью поперечного сечения  $S$  (рис. 2).

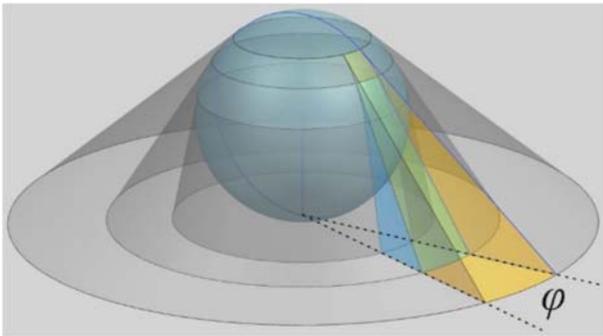


Рис. 3. Объемная модель капли с шариком  
Fig. 3. Volumetric model of a droplet with a ball

Объем  $v_n^\varphi$  этой полоски можно оценить по формуле:

$$v_n^\varphi = S \cdot \varphi \cdot r_n. \quad (4)$$

Отношение объемов  $\Delta V_{n-1}^\varphi$  и  $v_n^\varphi$  можно связать с массовой концентрацией ЖК в растворе:

$$\frac{\Delta V_{n-1}^\varphi}{v_n^\varphi} = \frac{1}{\omega} \cdot \frac{\rho_{\text{жк}}}{\rho_{\text{р-ра}}}. \quad (5)$$

Здесь  $\omega = \frac{m_{\text{жк}}}{m_{\text{жк}} + m_{\text{Б}}}$  – массовая концентрация,  $\rho_{\text{жк}}$ ,  $\rho_{\text{р-ра}}$  – плотности ЖК и раствора, соответственно.

Подставляя в (5) выражения (2), (3) и (4), получим формулу для определения концентрации:

$$\omega = 6x \frac{\rho_{\text{жк}}}{\rho_{\text{р-ра}}} \left( \frac{r_x^2}{r_0^2} \right) A^{-1}. \quad (6)$$

Результаты расчета по формуле (6) представлены на рис. 4. Приведены усредненные по номеру кольца значения массовой концентрации. Пунктирная линия – массовая концентрация, определенная экспериментально методом гравиметрии. Она составила 0,08 м.д.



Рис. 4. Массовая концентрация, рассчитанная по модели (формула 6)

Fig. 4. Mass concentration calculated according to the model (formula 6)

Таким образом, представленная геометрическая модель образования кристаллов Н-4 в виде множественных колец хорошо отражает физические явления, происходящие при данном процессе, и хорошо соотносится с экспериментальными данными, полученными методом гравиметрии. Изменения в концентрации в зависимости от номера кольца могут быть вызваны флуктуационными колебаниями скорости испарения бензола.

### Выводы

Исследованы закономерности формирования микрорельефа из раствора 4,4'-азоксианизола в бензоле с использованием эффекта «кофейного кольца». Показано, что, изменяя геометрию капли, например, помещая в ее центр металлический шарик, можно коренным образом изменять геометрию «кофейного кольца». Проведены микроскопические исследования и смоделированы процессы, сопровождающие образование «кофейных колец». Представлена геометрическая модель, объясняющая происходящие процессы. Рассчитанные по модели равновесные концентрации, при которых начинается формирование каждого из колец, хорошо соотносятся с данными, полученными методом гравиметрии.

Таким образом, разработанный новый подход к формированию микроструктуры функциональных материалов, обладающих термотропной жидкокристаллической фазой на стеклянной подложке, может найти применение при создании устройств нано- и микроэлектроники, и оптической техники.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 19-07-01005 А, 19-57-04002 Бел\_мол\_а и 18-57-05002 Арм\_а.

### Список литературы / References

- Chen C.-T. Inkjet Printing of Microcomponents: Theory, Design, Characteristics and Applications, Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes. *Features of Liquid Crystal Display Materials and Processes* / ed Dr. N. Kamanina, 2011, 43–60. DOI: 10.5772/26225. <http://www.intechopen.com>
- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, 1997, **389**, 827–829. DOI: 10.1038/39827.
- Кистович А. В., Чашечкин Ю. Д., Шабалин В. В. Механизм формирования краевого валика в высыхающей капле биожидкости // *Журн. техн. физики*. 2010. Т. 80, № 4. С. 41–46. [Kistovich A.V., Chashechkin Yu.D., Shabalin V.V. Formation mechanism of a circumferential roller in a drying biofluid drop. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2010, **55** (4), 473–478. DOI: 10.1134/S1063784210040067].
- Mae K., Toyama H., Nawa-Okita E., Yamamoto D., Chen Y.J., Yoshikawa K., Toshimitsu F., Nakashima N., Matsuda K., Shioi A. Self-Organized Micro-Spiral of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Scientific Report*, 2017, **7** (1), 5267. DOI: 10.1038/s41598-017-05558-9.
- Byun M., Hong S.W., Zhu L., Lin Z. Self-Assembling Semicrystalline Polymer into Highly Ordered, Microscopic Concentric Rings by Evaporation. *Langmuir*, 2008, **24**, 3525–3531. DOI: 10.1021/la703270c.
- Eales A.D., Dartnell N., Goddard S., Routh A.F. The impact of trough geometry on film shape. A theoretical study of droplets containing polymer, for P-OLED display applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **458**, 53–61. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.07.036.
- Shimoni A., Azoubel S., Magdassi S. Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by “coffee ring effect”. *Nanoscale*, 2014, **6**, 11084–11089. DOI: 10.1039/c4nr02133a.
- Li H., Luo H., Zhang Z., Li Y., Xiong B., Qiao C., Cao X., Wang T., He Y., Jing G. Direct Observation of Nanoparticle Multiple-Ring Pattern Formation during Droplet Evaporation with Dark-Field Microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18** (18), 13018–13025. DOI: 10.1039/C6CP00593D.
- Mampallil D., Reboud J., Wilson R., Wylie D., Klugb D. R., Cooper J. M. Acoustic suppression of the coffee-ring effect. *Soft Matter*, 2015, **11**, 7207. DOI: 10.1039/C5SM01196E.
- Eral H.B., D. van den Ende, Mugele F. Say goodbye to coffee stains. *Phys. World*, 2012, **25** (4), 33–37. DOI: 10.1088/2058-7058/25/04/34.
- Vella D., Mahadevan L. The «Cheerios effect». *Am. J. Phys.*, 2005, **73** (9), 817–825. DOI: 10.1119/1.1898523.
- Yen T.M., Fu X., Wei T., Nayak R.U., Shi Y., Lo Y.H. Reversing Coffee-Ring Effect by Laser-Induced Differential Evaporation. *Scientific Reports*, 2018, **8** (1), 3157 (11 p.). DOI: 10.1038/s41598-018-20581-0.
- Anyfantakis M., Geng Z., Morel M., Rudiuk S., Baigl D. Modulation of the coffee-ring effect in particle/surfactant mixtures: the importance of particle-interface interactions. *Langmuir, Just Accepted Manuscript*, 2015, **31** (14), 4113–4120. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00453.

14. Машченко В. И., Шашкова Ю. О., Соломатин А. С., Беляев В. В. Особенности формирования микро-структуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана // *Вестник Московского гос. обл. ун-та. Серия: Физика–математика*. 2017. № 2. С. 34–45. [Mashchenko V., Shashkova Y., Solomatin A., Belyaev V. Peculiarities of the formation of a microstructure of borosiloxane liquid crystal composites. *Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Physics-Mathematics*, 2017, 2, 34–45. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-2-34-45 (in Russ.)].
15. Ермакова М. В., Машченко В. И., Чаусова О. В., Соломатин А. С., Волосникова Н. И., Чаусов Д. Н. Формирование упорядоченных кристаллических микроструктур 4-циано-4-октилосидифенила в боросилоксановых гелях // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2019. Т. 19, № 4. С. 61–66. [Ermakova M.V., Mashchenko V.I., Chausova O.V., Solomatin A.S., Volosnikova N.I., Chausov D.N. Formation of ordered crystalline microstructures of 4-cyano-4-octyloxydiphenyl in borosiloxane gels. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2019, 19 (4), 61–66. DOI: 10.18083/LCAppl.2019.4.61 (in Russ.)].
16. Mashchenko V.I., Sitnikov N.N., Khabibullina I.A., Ermakova M.V., Chausov D.N. and Chausova O.V. Self-healing properties of liquid crystalline composite based on borosiloxane. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, 1309, 012026 (7 p.). DOI: 10.1088/1742-6596/1309/1/012026.

Поступила 17.02.2020 г.

Received 17.02.2020

Принята 28.02.2020 г.

Accepted 28.02.2020