

УДК 544.773

ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА МЕТОДОМ СИДЯЧЕЙ КАПЛИ НА ВЕРТИКАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Нуштаева А.В., Мельникова К.С., Просвирнина К.М., Нуштаева С.А.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»,
Пенза, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

Данная работа представляет результаты измерения краевых углов методом сидячей капли на вертикальной поверхности. Каплю водной фазы с помощью шприца с иглой помещали на поверхность вертикального стеклянного стержня диаметром 2 мм, модифицированного кремнеземом (аэросил А-380) и гексиламиноом. Наблюдалось осаждение частиц кремнезема на поверхности стекла в результате контактной коагуляции. Формировался тонкий модифицирующий слой. Каплю фотографировали, проводили касательные к профилю капли в верхней и нижней точках трехфазного контакта и непосредственно измеряли углы оттекания θ_{rec} и натекания θ_{adv} водной фазы. Увеличение концентрации гексиламина при постоянном содержании твердой фазы приводило к значительному изменению формы капель. Относительно гидрофильная поверхность слоя кремнезема становится гидрофобной. Причем область концентраций гексиламина, в которой наблюдалась инверсия краевого угла (т.е. перехода от $\theta < 90^\circ$ к $\theta > 90^\circ$), хорошо совпадала с областью концентраций, в которой была обнаружена инверсия в эмульсиях: переход от эмульсий масла в воде к эмульсиям воды в масле.

Ключевые слова: краевой угол, гистерезис, метод сидячей капли, твердые частицы

CONTACT ANGLE MEASUREMENTS BY SESSILE-DROP TECHNIQUE ON A VERTICAL SURFACE

Nushtaeva A.V., Melnikova K.S., Prosvirina K.M., Nushtaeva S.A.

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, e-mail: nushtaeva.alla@yandex.ru

The paper presents the results of measurements of contact angles by sessile-drops technique on a vertical surface. The aqueous phase droplet was placed with a syringe needle on the vertical surface of the glass rod of 2 mm diameter, modified with silica (Aerosil A-380) and hexylamine. Precipitation of silica particles was observed on the glass surface resulting from contact coagulation. A thin modifying layer was formed. Drop was photographed. The aqueous phase receding θ_{rec} and advancing θ_{adv} contact angles were measured by tangents to the profile drop the top and bottom in points of the three-phase contact. Increasing the concentration of hexylamine at constant concentration of solid phase resulted in a significant change in the shape of droplets. The relatively hydrophilic surface of the silica layer becomes hydrophobic. Moreover, hexylamine concentration region, in which there was an inversion of the contact angle (i.e., the transition from $\theta < 90^\circ$ to $\theta > 90^\circ$), agreed well with the concentration range in which the inversion in emulsions was detected: the transition from oil-in-water emulsions in water oil.

Keywords: contact angle, hysteresis, sessile-drop technique, solid particles

Краевой угол θ (или угол смачивания) является важной физико-химической характеристикой твердой поверхности. В частности, от угла смачивания частиц тонкодисперсного порошка зависит возможность их закрепления («адсорбции») на границах вода/воздух и вода/масло, а следовательно, и возможность стабилизации пен и эмульсий этими частицами.

Часто краевой угол θ измеряют широко известным методом сидячей капли, когда каплю воды помещают на горизонтальную твердую поверхность, фотографируют и по профилю капли определяют краевой угол. Однако полученные таким образом статические углы не являются, строго говоря, углами оттекания $\theta_{\text{от}}$ или натекания $\theta_{\text{нт}}$ воды. Иногда статический угол сидячей капли называют равновесным [4].

Модификация метода – метод прижатой капли – позволяет получить непосредственно углы натекания и оттекания [4]. Однако эти углы зависят от силы прижатия капли.

Данная работа представляет результаты измерения краевых углов методом сидячей

капли на вертикальной поверхности. Надо отметить, что вертикальные поверхности для измерения краевого угла уже использовались, например, в работах [1–3, 5, 6]. По Ньюмену (в [1]), краевой угол измеряется по высоте поднятия мениска жидкости при контакте с вертикальной пластиной.

Емельяненко с соавт. [2, 3] разработали метод определения краевого угла путем цифровой обработки профиля осесимметричной капли на вертикальной нити. Под действием гравитации капля соскальзывает по нити вниз, постепенно уменьшаясь в объеме. Когда вес капли уменьшится настолько, что начинает выполняться условие механического равновесия, капля останавливается. Механическое равновесие капли определяется углами натекания и оттекания жидкости [2]. Различие углов натекания и оттекания, безусловно, определяется влиянием гравитации на форму капли [2].

В работах [5, 6], а также в данной работе мы применяли метод сидячей капли на поверхности вертикального стержня. Целью исследования была оценка степени гидро-

фобности коллоидных частиц кремнезема, модифицированного гексиламином.

Материалы и методы исследования

Аэросил марки А-380 (пирогенетический кремнезем – SiO_2 – с удельной поверхностью $380 \text{ м}^2/\text{г}$ и исходным размером частиц 12 нм) и гексиламин (ч.д.а. Merck) использовали для модификации поверхности стекла. Частицы в порошке коллоидного кремнезема всегда агрегированы. Средний радиус агрегатов, определенный турбидиметрическим методом, составил $225 \pm 25 \text{ нм}$.

Для получения водных растворов и дисперсий применялась дистиллированная вода. В качестве фазы масла использовали декан (ч.д.а. Merck).

Для измерения краевого угла использовали стержень диаметром 2 мм из химико-лабораторного силикатного стекла, которое по химическому составу близко к кремнезему: в состав стекла входит $72\% \text{ SiO}_2$.

Модификация твердой поверхности

Навеску кремнезема помещали в воду, тщательно встряхивали. Стеклопластину и стержень помещали в водную суспензию кремнезема, затем добавляли гексиламин по каплям при непрерывном перемешивании и еще в течение 30 мин поддерживали частицы кремнезема во взвешенном состоянии с помощью магнитной мешалки. Частицы кремнезема оседали на поверхности стекла в результате контактной коагуляции, образуя тонкий модифицирующий слой.

Измерение краевых углов оттекания и натекания водной фазы на вертикальной поверхности

Все измерения проводили через 24 ч при комнатной температуре около $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Краевые углы определяли методом сидячей капли на поверхности слоя кремнезема, осажденного на поверхность стекла, предварительно очищенного хромовой смесью.

Стеклопластину, модифицированную вместе с навеской кремнезема, высушивали на воздухе, помещали в кювету с деканом в вертикальном положении. С помощью шприца с иглой на вертикальную поверхность сажали каплю водной фазы (рис. 1), фотографировали с помощью цифровой фотокамеры Olympus FE 340 / X-855 / C 560 (режим «макро» с минимальным фокусным расстоянием 3 см). Проводили касательные к профилю капли в верхней и нижней точках трехфазного контакта и непосредственно измеряли углы оттекания $\theta_{\text{от}}$ и натекания $\theta_{\text{нт}}$ водной фазы.

В качестве водной фазы использовали либо раствор с количеством гексилamina, равновесным с адсорбционным слоем на твердой поверхности (система равновесный водный раствор-декан), либо дистиллированную воду (система вода-декан).

Реальный диаметр капель был примерно $0,7\text{--}2 \text{ мм}$. Постоянное значение краевых углов устанавливалось за $1\text{--}2 \text{ мин}$.

Получение эмульсий

Эмульсии получали встряхиванием равных объемов водной фазы, содержащей аэросил и гексиламин, и декана.

Результаты исследования и их обсуждение

При совместной модификации стекла и навески кремнезема добавкой гексилamina наблюдалось осаждение частиц крем-

незема на поверхности стекла в результате контактной коагуляции. Формировался тонкий модифицирующий слой (рис. 2). Таким образом, измеренные углы характеризуют избирательное смачивание этого кремнеземного слоя.

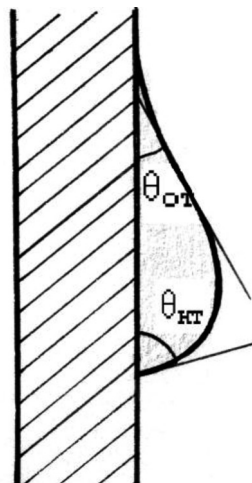


Рис. 1. Иллюстрация метода сидячей капли на вертикальной поверхности [5]

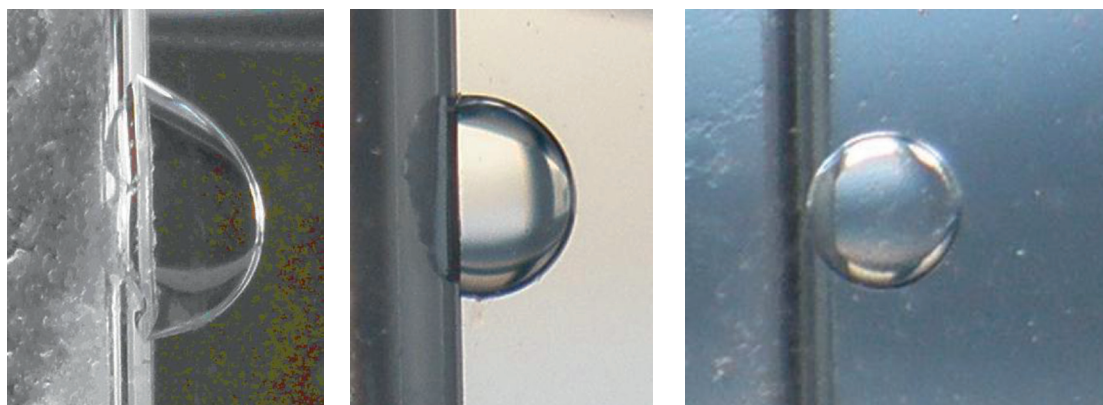


Рис. 2. Поверхность стеклянной пластины, модифицированной суспензией аэросила и высушенной на воздухе. Фото выполнено с помощью фотокамеры в режиме «макро»

Исследовались системы с концентрацией кремнезема, равной 1 или 5% (масс), и различной молярной концентрацией гексилamina C_{Hex} . Интервал концентраций C_{Hex} был выбран в соответствии с областью получения устойчивых эмульсий воды в масле или масла в воде ($0,02\text{--}0,21 \text{ моль/л}$ для 1% и $0,005\text{--}0,5 \text{ моль/л}$ для $5\% \text{ SiO}_2$).

Увеличение концентрации гексилamina при постоянном содержании твердой фазы приводило к значительному изменению формы водных капель (рис. 3).

Состав систем, а также измеренные краевые углы содержатся в табл. 1. Здесь величина угла принималась приблизительно за 180° в случае, если капли не закреплялись на поверхности стержня (свободно скатывались даже с наклонной поверхности).



Система 2

Система 5

Система 7

Рис. 3. Фотографии капель водного раствора в декане на вертикальном стеклянном стержне, модифицированном кремнеземом (5%) и гексиламином

Таблица 1

Краевые углы оттекания и натекания водной фазы на вертикальном модифицированном стеклянном стержне в декане.

№ системы	Концентрация гексилamina, моль/л	Угол оттекания $\theta_{\text{отт}}$, °	Угол натекания $\theta_{\text{нат}}$, °
5%-й Аэросил			
1	0,005	39	46
2	0,1	60	101
3	0,14	71	95
4	0,17	83	116
5	0,2	75	89
6	0,3	121	125
7	0,4	163	163
8	0,5	139–180	143–180
1%-й Аэросил			
9	0,02	25-30	55
10	0,1	30	70
11	0,12	87	142
12	0,21	~ 180°	~ 180°

Таблица 2

Область устойчивых эмульсий

Концентрация аэросила в водной фазе, % (масс)	Исходная концентрация гексилamina в водной фазе, моль/л	
	Эмульсии М/В	Эмульсии В/М
1	0,02–0,1	0,14–0,21
5	0,003–0,14	0,2–0,5

По профилю капель даже на фотографиях видно, что относительно гидрофильная поверхность становится гидрофобной при увеличении ПАВ-модификатора. Причем область концентраций гексилamina, в которой наблюдалась инверсия краевого угла (т.е. перехода от $\theta < 90^\circ$ к $\theta > 90^\circ$), хорошо

совпадала с областью концентраций, в которой была обнаружена инверсия в эмульсиях: переход от эмульсий масла в воде (М/В) к эмульсиям воды в масле (В/М) (табл. 2 по данным [5–7]).

Следует отметить, что между сериями исследований с 1 и 5%-ым золем

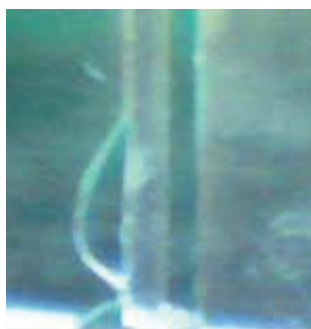
(в табл. 1) было еще одно существенное отличие. В случае 1%-го золя кремнезема на поверхность модифицированного стержня из шприца выдавливалась относительно большая капля водной фазы, которая сначала стекала по стержню вниз до равновесия. Такие равновесные капли (рис. 4) были получены только при углах оттекания воды не более 90° (табл. 1). В случае 5% SiO_2 на поверхность стержня сажали меньшую по размеру каплю, которая сразу закреплялась на поверхности (как на рис. 3). При этом, как видно из той таблицы, углы оттекания могли быть и больше 90° . Однако, возможно, в этом случае краевые углы зависят от размера капли. Исследование такой зависимости пока не проводилось.

Во всех исследованных системах капля дистиллированной воды в большей степени растекалась по твердой поверхности, чем капля равновесного раствора с остаточным количеством «свободного»

ПАВ-модификатора, например, рис. 5. Предполагается, что растекание воды можно объяснить протекающим процессом десорбции гексиламина с модифицированной твердой поверхности в воду.

Заключение

Метод сидячей капли на вертикальной поверхности позволяет получить углы оттекания и натекания водной фазы. Данный метод применим для исследования избирательного смачивания (водой или маслом). Что касается модификации кремнезема гексиламином, обнаружено, что относительно гидрофильная поверхность становится гидрофобной при увеличении ПАВ-модификатора. Причем область концентраций гексиламина, в которой наблюдалась инверсия краевого угла, хорошо совпадала с областью концентраций, в которой было обнаружено обращение фаз в эмульсиях.



Система 10



Система 11

Рис. 4. Фотографии капель водной фазы в декане для 1% аэросила



Рис. 5. Капля равновесного водного раствора (слева) и капля дистиллированной воды (справа) на поверхности стержня, модифицированного в системе 4

Список литературы

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / пер. с англ. И.Г. Абидора, под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

2. Емельяненко А.М. Разработка новых физических и математических методов исследования равновесия в зоне трехфазного контакта: Автореф. дис. док. физ.-мат. наук. – М.: Институт физической химии РАН, 2004. – 237 с.

3. Emelyanenko A.M., Ermolenko N.V., Boinovich L.B. Contact angle and wetting hysteresis measurements by digital image processing of the drop on a vertical filament, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, V. 239, pp. 25–31.

4. Drelich J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface innovations*, 2013, V.1, Issue 4, pp. 248–254.

5. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, V. 451, pp. 101–106.

6. Nushtaeva A.V., Vilkova N.G., Mishina S.I. The effect of modifier concentration on the stability of emulsions and foams stabilized with colloidal silica particles, *Colloid Journal*, 2014, V. 76, № 6, pp. 717–724.

7. Nushtaeva A.V., Shumkina A.A. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica, *Colloid Journal*, 2013, V. 75, № 3, pp. 326–332.

References

1. Adamson A. *Fizicheskaya khimiya poverhnostey* / per. I.G. Abidor, pod red. Z.M. Zorin, V.M. Muller. M.: Mir, 1979, 568 p.

2. Emelyanenko A.M. *Razrabotka novykh fizicheskikh i matematicheskikh metodov issledovaniya ravnovesiya v zone re-*

hfaznogo kontaktea: Avtoref. Dis doc. Fiz.-mat. Nauk. M.: Institut fizicheskoy khimii RAN, 2004, 237 p.

3. Emelyanenko A.M., Ermolenko N.V., Boinovich L.B. Contact angle and wetting hysteresis measurements by digital image processing of the drop on a vertical filament, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, V. 239, pp. 25–31.

4. Drelich J. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique, *Surface innovations*, 2013, V.1, Issue 4, pp. 248–254.

5. Nushtaeva A.V. Contact angles of selective wetting of hexylamine-modified silica surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, V. 451, pp. 101–106.

6. Nushtaeva A.V., Vilkova N.G., Mishina S.I. The effect of modifier concentration on the stability of emulsions and foams stabilized with colloidal silica particles, *Colloid Journal*, 2014, V. 76, no. 6, pp. 717–724.

7. Nushtaeva A.V., Shumkina A.A. Properties of emulsion and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica, *Colloid Journal*, 2013, V.75, no. 3, pp. 326–332.

Рецензенты:

Вилкова Н.Г., д.х.н., профессор кафедры физики и химии, ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза;

Демьянова В.С., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», г. Пенза.

Работа поступила в редакцию 01.04.2015.