

Оценка гидрофобизации образцов гипса методом определения краевого угла смачивания

Н.Г. Вилкова¹, С.И. Мишина², К.А. Токарев²

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

²Пензенский государственный университет

Аннотация: Применение краевого угла смачивания как критерия степени гидрофобизации твердой поверхности и частиц гипса в суспензиях, содержащих ПАВ показало, что увеличение концентраций ВКЖ-94 и мылонафта в исходных суспензиях гипса приводило к увеличению краевого угла смачивания твердых частиц до 82,5° и 77,5° соответственно. Однако, на поверхностях сформированных твердых образцов, содержащих ВКЖ-94 наблюдали растекание капли воды и быстрое ее всасывание. Твердые образцы, содержащие мылонафт в количестве 3%, имели гидрофобную поверхность, характеризующуюся краевым углом смачивания 82,2°. Вероятно, гидрофильные и гидрофобные свойства твердой поверхности материала определяются его объемной структурой на стадии формирования в том числе при волновом воздействии. При этом пористо-капиллярное строение, сформированных образцов, содержащих гипс и ПАВ, оказывает влияние при определении критерия смачивания.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, гидрофобизация, гипс, мылонафт, ВЖК-94, ультразвуковая обработка

Стабилизация дисперсных систем (пен и эмульсий) частицами твердой фазы открывает широкие возможности для их применения в различных технологических процессах и создает перспективы для получения материалов с улучшенными свойствами. Особый интерес представляет исследование оптимальных значений краевых углов смачивания частиц, которые в дальнейшем определяют устойчивость пены. Известно, что образование плотного слоя частиц на границе раздела фаз напрямую связано с энергией адсорбции отдельной частицы на межфазной поверхности [1, 2], которая определяется значением краевого угла смачивания(θ). Отметим, что параметр (θ) обычно используют также для оценки степени гидрофобизации твердых поверхностей.

Значения краевого угла смачивания стабилизаторов, способствующих образованию стабильной пенной пленки, значительно варьируется в работах

разных авторов. В исследовании [3] показано, что угол смачивания наночастиц (θ) для стабилизации пленки может принимать значения от 20° до 90° , однако Хантер и его коллеги [4] отмечают, что оптимальный θ находится в небольшом диапазоне от 70° до 80° . В работе [5] отмечается, что на изменение угла смачивания и стабильность созданных систем Пикеринга влияют такие факторы, как концентрация модификатора и электролита, pH, ультразвуковые воздействия и температура. Влияние степени гидрофобизации твердых частиц, а значит и значений краевых углов на устойчивость получаемых дисперсных систем наблюдалось для пленок и пен Пикеринга, стабилизированных свежесажженным гидроксидом алюминия, модифицированном масляной кислотой, и частицами органомодифицированного кремнезема. Отметим, что различная степень модификации поверхности сопровождается изменением свойств дисперсной системы от высокократных и малоустойчивых пен до структурированных низкой кратности при их исследовании методом приложенных перепадов давления [2] и в гравитационном поле. Следует отметить, что формирование пен происходила даже при низких значениях θ . В частности, при $\theta \approx 30^\circ$ для частиц 2% и 20% золя LudoxHS-40 с гексиламином наблюдали процесс пенообразования, что подтверждает теоретические выкладки, представленные в работе [3]. Но частицы аэросила со степенью модификации $\theta \approx 30^\circ$ нельзя считать хорошими стабилизаторами, поскольку пены быстро разрушались при действии незначительного приложенного перепада давления. Подобный ускоренный характер разрушения пен наблюдали и при использовании в качестве органомодификатора цетиламмонийбромида (ЦТАБ). Повышение концентрации ПАВ до критических значений ($C_{кр}$) и соответствующий рост краевого угла до $\theta \approx 45-50^\circ$ повышало устойчивость дисперсных систем. При этом в пенах, полученных из суспензий кремнезема и гексиламина наблюдали образование геля в дисперсионной среде, что

являлось дополнительным фактором повышения их устойчивости. При значениях $C \geq C_{кр}$ наблюдалась коагуляция частиц с формированием значительных агрегатов частиц, не способных к стабилизации пленки, и как следствие, происходило снижение стабильности пены [6]. Гидрофобизация частиц длинноцепочечным ПАВ при его концентрации $C \geq ККМ$ не приводила к образованию устойчивых пен, вероятно, вследствие вторичной адсорбции ПАВ на поверхности стабилизаторов [7]. Ранее установлено, что угол смачивания оксида титана (IV) при модификации поверхности частиц катионным ПАВ достигал максимального значения 45^0 при содержании ПАВ 10^{-3} моль/л. Последующее увеличение концентрации ЦТАБ приводило к уменьшению θ до значения $25,8^0$. Явление уменьшения краевого угла при $C_{ПАВ} \geq ККМ$ обсуждалось в работе [8]. Проведенные исследования продемонстрировали корреляцию значений краевого угла смачивания частиц-стабилизаторов и характеристик полученных дисперсных систем.

Цель работы – применение краевого угла смачивания как критерия степени гидрофобизации гипса в суспензиях различного состава и на поверхностях твердых образцов при изменении концентрации ПАВ и ультразвуковом воздействии на раствор затворения.

Материалы и методы исследования

В качестве гидрофобизаторов использовали мылонафт – раствор натриевых солей нафтеновых кислот и этилсиликоновое масло, известное под названием ВКЖ-94.

Краевой угол на поверхностях твердых образцов определяли:

а) методом сидячей капли: на сформированную твердую поверхность гипса помещали каплю дистиллированной воды и фотографировали; полученное изображение переносили на компьютер и обрабатывали графическим способом.

б) с помощью пузырька воздуха в стеклянной кювете, который шприцом помещается на твердую поверхность.

Результаты и обсуждение

Установлено, что повышение концентрации ВКЖ-94 от 0,01% до 1,5% в суспензии с массовым содержанием гипса 0,88% приводило к постепенному росту краевого угла смачивания от 57° до максимального значения $\theta = 82,45^{\circ}$. Однако, при нанесении капли воды на поверхность сформированного твердого образца при массовом содержании ВКЖ-94 1,5 % и менее происходило растекание капли и быстрое всасывание жидкости, которое наблюдали и концентрации ПАВ 10% в исходном растворе. Таким образом, гидрофобизация частиц гипса до высоких значений краевых углов ($\theta = 82,5^{\circ}$) в исходной суспензии, содержащей гипс и ВКЖ-94, не коррелирует со степенью гидрофобизации твердой поверхности образцов в рамках используемого критерия.

Было проведено изучение изменение краевого угла в суспензиях, содержащих гипс и мылонафт различной концентрации. Измерения, проведенные методом прижатого пузырька газа, показали, что краевой угол также увеличивался от $56,52^{\circ}$ до $77,5^{\circ}$ при изменении концентрации мылонафта от 0,01% до 1,5% в суспензии гипса. Однако, только при концентрации мылонафта в исходной суспензии 3% гидрофобизация твердой поверхности образцов соответствовала краевому углу $82,2^{\circ}$. Отметим, что для пористых материалов разработка критерия смачивания жидкостей твердой поверхности и методов однозначного его определения имеет важное значение, поскольку в реальности твердые материалы имеют шероховатости: трещины, впадины, участки различной кривизны, затрудняющие оценку их гидрофобности. Этой проблеме посвящены многие исследования, в их числе [9]. Установлено, что поведение капли на твердой поверхности определяется диаметром пор, проницаемостью поглощающей подложки. При этом

поведение жидкости может изменяться при различной морфологии пор (изотропная открыто-пористая структура, анизотропная структура, массив столбов и т. д.), даже несмотря на сходную пористость различных материалов. Таким образом, пористость, диаметр пор и проницаемость подложки лишь частично объясняют изменения угла контакта на поглощающих подложках. Для объяснения различий в структуре и свойствах твердых образцов гипса был определен средний радиус частиц в суспензиях различного состава (таблица 1).

Таблица № 1

Средний радиус частиц в суспензиях гипса

Дисперсная система	10% ВКЖ-94	0,5% гипса + 3% мылонафта	0,5% гипса	0,5% гипса + 3% мылонафта+УЗ
R_{cp} , мкм	7,6	10,1	8,5	9,1

Как видно из приведенной таблицы, более крупные частицы ($R_{cp} = 10,1$ мкм), формировались в суспензиях, содержащих мылонафт. В суспензиях 0,5% гипса и 0,5% гипса + 10% ВКЖ-94 средние радиусы составляли 8,45 и 7,62 мкм соответственно. Обработка суспензии состава: 0,5% гипса + 3% мылонафта ультразвуком приводила к уменьшению среднего радиуса частиц до 9,1 мкм.

В работе [10] показано, что одним из способов формирования более плотных и однородных образцов цемента является ультразвуковое воздействие на маточный раствор. Показано, что результатом волнового влияния на суспензию цемента с массовым содержанием твердой фазы 1,3% было дробление хлопьев нерастворенных частиц и повышение процентного содержания мелких (со средним радиусом менее трех микрометров) фракций, которые в дальнейшем могут выступать центрами кристаллизации. Увеличение удельной поверхности сформированных с использованием волновой технологии образцов цемента сопровождалось существенным

повышением прочности строительного материала на гидравлическом вяжущем.

Установлено также, что волновое влияние на суспензию ПАВ и гипса также приводит в дальнейшем к формированию материала с упорядоченной и более плотной структурой и влияет на физико-химические свойства полученного материала. Как отмечалось, обработка суспензии состава: 0,5% гипса + 3% мылонафта ультразвуком приводила к уменьшению среднего радиуса частиц. Сформированные с использованием такой суспензии образцы имели более плотную структуру и характеризовались меньшим водопоглощением (рисунок 1).

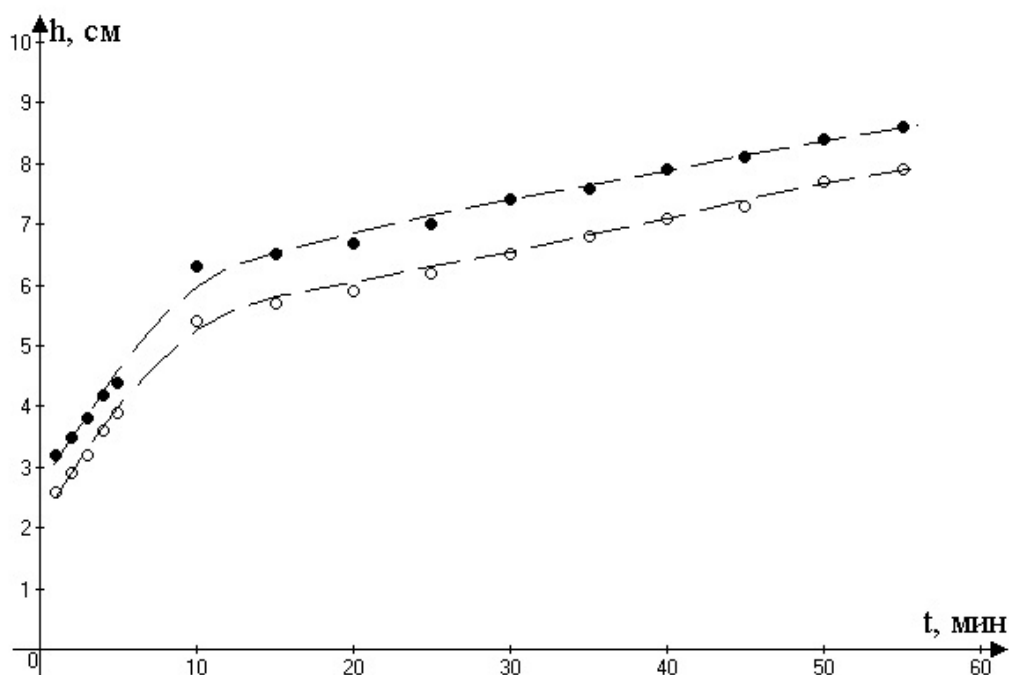


Рис. 1. – Водопоглощение образцов состава: гипс + мылонафт 3%:

○ – с использованием ультразвуковой обработки исходного раствора затворения, ● – без ультразвуковой обработки

Высота поднятия столба жидкости в течение 55 минут по образцу состава: гипс + мылонафт 3% составляла 8,6 см (рисунок 3). При формировании образца с использованием ультразвуковой обработки исходного раствора затворения максимальная высота подъема жидкости

составляла 7,9 см. Вероятно, гидрофильные и гидрофобные свойства твердой поверхности материала определяются его объемной структурой на стадии формирования в том числе при волновом воздействии. При этом пористо-капиллярное строение, сформированных образцов, содержащих гипс и ПАВ, вероятно, является существенным при определении критерия смачивания.

Литература

1. Aveyard R. Liquid droplets and solid particles at surfactant solution interfaces // Journal Chemical Society, Faraday Transaction. 1995. V.91. №17. pp. 2681-2697.
2. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.
3. Kaptey G. Interfacial criteria for stabilization of liquid foams by solid particles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V.230. №1-3. pp. 67-80.
4. Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J. The role of particle in stabilising foams and emulsions // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. №137. pp. 57-81.
5. Vilkova N.G., Elaneva S.I., Karakashev S.I. Effect of hexilamine concentration on the properties of foams and foam films stabilized by Ludox // Mendeleev communication. 2012. №22. pp. 227-228.
6. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Влияние гидрофобности частиц кремнезема на свойства пен и пенных пленок // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т56(9). С. 62-69.
7. Айлер Р.К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Москва: Мир, 1982. 416 с.

8. Vilkova N.G., Nushtaeva A.V. Influens of hydrofobized solid particles on the reduction of interface tension // Mendelev communication. 2013. №23. pp. 155-156.

9. Espin L., Kumar S. Droplet spreading and absorption on rough, permeable substrates. Journal of Fluid Mechanics. 2015. №784. pp. 465-486.

10. Фокин Г.А. Влияние размеров частиц и их массового содержания в исходной суспензии на прочность цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2014. №2. С. 11–16.

References

1. Aveyard R. Journal Chemical Society, Faraday Transaction. 1995. V.91. №17. pp. 2681-2697.

2. Kruglyakov P.M. Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles. Physicochemical aspects and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. 391 p.

3. Kaptey G. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. V.230. №1-3. pp. 67-80.

4. Hunter T.N., Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J. Advances in Colloid and Interface Science. 2008. №137. pp. 57-81.

5. Vilkova N.G., Elaneva S.I., Karakashev S.I. Mendelev communication. 2012. №22. pp. 227-228.

6. Vilkova N.G., Elaneva S.I. Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2013. V.56 (9). pp. 62-69.

7. Eiler R.K. Himiya kremnezema: rastvorimost, polimerizaciya, kolloidnye i poverhnostnye svojstva, biohimiya [Chemistry of silica: solubility, polymerization, colloidal and surface properties, biochemistry]. Moskva: Mir, 1982. 416 p.

8. Vilkova N.G., Nushtaeva A.V. Mendelev communication. 2013. №23. pp. 155-156.

9. Espin L., Kumar S. Journal of Fluid Mechanics. 2015. №784. pp. 465-486.



10. Fokin G.A. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Stroitelstvo. 2014. №2. pp. 11–16.

Дата поступления: 6.04.25

Дата публикации: 25.05.25