

SURFACTANT ADSORPTION ON HYDROPHOBIC SURFACES

Alisa Puttharak

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-56-2

1

Thesis Title: Surfactant Adsorption on Hydrophobic Surfaces
By: Alisa Puttharak
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
Prof. John F. Scamehorn
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Sumaeth Chavadej
.....
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

John Scamehorn
.....
(Prof. John F. Scamehorn)

Boonyarach Kitiyanan
.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

Jiraporn
.....
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

Sirirat Jirakarnka
.....
(Dr. Sirirat Jirakarnka)

ABSTRACT

4771001063: Petrochemical Technology program

Alisa Puttharak: Surfactant Adsorption on Hydrophobic Surfaces

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Prof. John F. Scamehorn and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, 74 pp. ISBN 974-9937-56-2

Keywords: Surfactant Adsorption/ Polar/ Hydrophobic Surface/ Adsorption Isotherm/ Wettability/ Contact angle

The applications of surfactants have become more important for many industrial activities such as detergency, oil recovery and wastewater treatment. The adsorption of the surfactant is the most essential mechanism for governing the ability of the surfactant to wet solid surfaces; known as wettability. According to Zisman's relation, the surface tension of the liquid (γ_{LV}) is solely considered the main factor of wetting, but in some cases the adsorption of the surfactant onto the solid/liquid interface can play an important role. In this study, the adsorption isotherm and contact angle measurements of three surfactants - sodium octyl benzene sulfonate (NaOBS), cetylpyridinium chloride (CPC) and polyoxyethylene octyl phenyl ether (OPEO₁₀) - on three surfaces of high polar plastics - polymethyl methacrylate (PMMA), acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and polyhexamethylene adipamide (Nylon6,6) - were conducted as a function of surfactant concentration and salinity. For NaOBS and OPEO₁₀, the solid/liquid interfacial tension decreased with increasing surfactant concentration, whereas this phenomenon was not observed in case of CPC, the reason was the opposite charge between the head group and the surfaces had an effect to the appearance of surfactant adsorption. In the presence of NaCl, CPC solution that had the same γ_{LV} did not produce the same contact angle because it unlikely distributed among the solid/liquid and liquid/vapor interfaces. However, this effect was not observed for NaOBS, possibly due to the difference structure and charge of CPC and NaOBS.

บทคัดย่อ

อลิษา พุทธิรักษ์ : การดูดซับของสารลดแรงดึงผิวบนพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Surfactant Adsorption on Hydrophobic Surfaces) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช, ศ. จอห์น เอฟ สเตกาฮอร์น และ ผศ. ดร. นุชนรชต์ กิตยานันท์ 74 หน้า ISBN 974-9937-56-2

การประยุกต์ใช้สารลดแรงดึงผิว มีบทบาทสำคัญในกิจกรรมทางพาณิชย์หลายประเภท เช่น การทำความสะอาด, การนำน้ำมันมาใช้ใหม่ และ การบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น การดูดซับของสารลดแรงดึงผิวเป็นกลไกที่สำคัญที่จะควบคุมความสามารถในการเปียกบนพื้นผิวของแข็ง เนื่องจากในทฤษฎีที่มีอยู่จะคำนึงถึงการดูดซับของสารลดแรงดึงผิวระหว่างพื้นผิวของสารละลายกับอากาศเท่านั้น แต่ความจริงแล้วในบางกรณีการดูดซับของสารลดแรงดึงผิวบนพื้นผิวของของแข็งกับสารละลายก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของสารลดแรงดึงผิวและมุมของการเปียกบนพื้นผิวของสารลดแรงดึงผิว คือ NaOBS CPC และ OPEO₁₀ บนพลาสติกที่มีความเป็นขั้วสูง ได้แก่ PMMA, ABS และ Nylon6,6 ภายใต้วความเข้มข้นของสารลดแรงดึงผิวและอิเล็กโตรไลต์ที่ต่างกัน ผลการศึกษาพบว่า สำหรับ NaOBS และ OPEO₁₀ แรงดึงผิวระหว่างของแข็งกับสารละลายลดลงตามปริมาณการดูดซับของสารลดแรงดึงผิวที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ปรากฏการณ์นี้ จะไม่พบใน CPC เนื่องจากประจุที่ตรงกันข้ามระหว่างหัวของสารลดแรงดึงผิวกับพื้นผิวของพลาสติกมีผลต่อการดูดซับของสารลดแรงดึงผิว และพบว่าการเติมเกลือลงในสารละลาย CPC ที่มีแรงดึงผิวระหว่างพื้นผิวของสารละลายกับอากาศเท่ากัน จะให้ค่ามุมของการเปียกที่ต่างกัน อาจเนื่องมาจากคุณสมบัติทางธรรมชาติที่ต่างกันของพื้นผิวของแข็ง/ของเหลว เมื่อเทียบกับพื้นผิวของของเหลว/อากาศ ซึ่งส่งผลให้โมเลกุลของ CPC ดูดซับบนรอยต่อระหว่างพื้นผิวในปริมาณที่ต่างกันมาก ค่าแรงดึงผิวระหว่างพื้นผิวของสารละลายกับอากาศ และ ของแข็งกับสารละลาย ลดลงในอัตราส่วนไม่เท่ากัน แต่ผลการทดลองนี้ไม่เกิดขึ้นกับกรณีของ NaOBS ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความแตกต่างทางโครงสร้าง และประจุของสารลดแรงดึงผิว

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I greatly appreciate Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. John F. Scamehorn, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughout the course of this research work.

I would like to thank Dr. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Sirirat Jitkarnka for their kind advice and for being my thesis committee.

I am grateful for the partial funding of the thesis work provided by Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PTT Consortium).

Special appreciation go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who gave helps in various aspects, especially the research affairs staff who kindly helps with the analytical instruments used in this work and the outside contractor who take care of the tidiness of the research room.

For my friends at PPC, I would like to give special thanks for their friendly support, encouragement, cheerfulness and assistance. Without them, two years in the college will be meaningless for me. I had the most enjoyable time working with all of them.

Finally, I am deeply indebted to my parents and my family for their unconditionally support, love and understanding for me all the time.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	2
2.1 Surfactant Characteristics	2
2.2 Adsorption of Surfactant at the Solid/Liquid Interface	3
2.2.1 Mechanism of Adsorption	4
2.2.2 Adsorption Isotherm	5
2.2.3 Adsorption on Hydrophobic Surface	5
2.2.4 Structure of Adsorbed Layer	6
2.3 Wetting Phenomena	8
2.3.1 Contact Angle	9
2.3.2 Measurement of Contact Angle	10
2.3.3 Wetting by Aqueous Surfactant Solution	10
2.3.4 Critical Surface Tension	12
2.3.5 Zisman Theory	12

CHAPTER	PAGE	
III	EXPERIMENTAL	14
3.1	Materials	14
3.2	Methodology	14
3.2.1	Plastics Preparation	14
3.2.2	Adsorption Isotherm	14
3.2.3	Surface Tension Measurement	15
3.2.4	Contact Angle Measurement	15
3.2.5	Brunauer-Mmmett-Teller (BET)	15
IV	RESULTS AND DISCUSSION	17
4.1	Properties of Plastics	17
4.2	The Liquid/Vapor Surface Tension and CMC of CPC	18
4.3	Adsorption of CPC and Its Wetting on Plastics	19
4.3.1	Adsorption Isotherm of CPC	19
4.3.2	Contact Angle of CPC Solution on Plastics	21
4.3.3	Wetting Enhancement by CPC	23
4.4	The Liquid/Vapor Surface Tension and CMC of NaOBS	35
4.5	Adsorption of NaOBS and Its Wetting on Plastics	36
4.5.1	Adsorption Isotherm of NaOBS	36
4.5.2	Contact Angle of NaOBS Solution on Plastics	38
4.5.3	Wetting Enhancement by NaOBS	40
4.6	The Liquid/Vapor Surface Tension and CMC of OPEO ₁₀	52
4.7	Adsorption of OPEO ₁₀ and Its Wetting on Plastics	53
4.7.1	Adsorption Isotherm of OPEO ₁₀	53
4.7.2	Contact angle of OPEO ₁₀ Solution on Plastics	54
4.7.3	Wetting Enhancement by OPEO ₁₀	55

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	58
	REFERENCES	61
	APPENDICES	64
	Appendix A Surface Tension of Surfactant Solutions	64
	Appendix B Contact Angle of Surfactant Solutions	67
	CURRICULUM VITAE	74

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 Properties of plastics	17

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic cross-section of the hemicylindrical surface aggregates being imaged nondestructively by the AFM tip as it traverses the surface	8
2.2	Schematic of non-ionic surfactant adsorption layers on graphite at different concentrations	9
2.3	Liquid droplet in equilibrium: definition of the contact angle	10
2.4	Sessile or Static drop	11
2.5	Zisman plot	14
4.1	Liquid/vapor surface tension as a function of CPC concentration at various salt concentration	18
4.2	Adsorption isotherm of CPC onto PMMA	19
4.3	Adsorption isotherm of CPC onto ABS	20
4.4	Adsorption isotherm of CPC onto Nylon6,6	20
4.5	Contact angle of CPC solution on PMMA with varying CPC and NaCl concentration	21
4.6	Contact angle of CPC solution on ABS with varying CPC and NaCl concentration	22
4.7	Contact angle of CPC solution on Nylon6,6 with varying CPC and NaCl concentration	22
4.8	Contact angle on PMMA related to inversion of liquid/vapor surface tension of CPC solution	23
4.9	Contact angle on ABS related to inversion of liquid/vapor surface tension of CPC solution	24
4.10	Contact angle on ABS related to inversion of liquid/vapor surface tension of CPC solution	24

FIGURE	PAGE
4.11 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on PMMA related to equilibrium concentration of CPC solution.	25
4.12 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on ABS related to equilibrium concentration of CPC solution.	26
4.13 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on Nylon6,6 related to equilibrium concentration of CPC solution.	26
4.14 Relative solid/liquid interfacial tension of PMMA as a function of CPC concentration	27
4.15 Relative solid/liquid interfacial tension of ABS as a function of CPC concentration	28
4.16 Relative solid/liquid interfacial tension of Nylon6,6 as a function of CPC concentration	28
4.17 Relative solid/liquid interfacial tension of PMMA as a function of CPC adsorption.	30
4.18 Relative solid/liquid interfacial tension of ABS as a function of CPC adsorption	30
4.19 Relative solid/liquid interfacial tension of Nylon6,6 as a function of CPC adsorption.	31
4.20 Adhesion tension plot of CPC solution on PMMA	32
4.21 Contact angle of CPC on PMMA as a function of its γ_{LV}	32
4.22 Adhesion tension plot of CPC solution on ABS	33
4.23 Contact angle of CPC on ABS as a function of its γ_{LV}	33
4.24 Adhesion tension plot of CPC solution on Nylon6,6	34
4.25 Contact angle of CPC on Nylon6,6 as a function of its γ_{LV}	34
4.26 Liquid/vapor surface tension as a function of NaOBS concentration	35
4.27 Adsorption isotherm of NaOBS on PMMA	36
4.28 Adsorption isotherm of NaOBS on ABS	37

FIGURE	PAGE
4.29 Adsorption isotherm of NaOBS on Nylon6,6	37
4.30 Contact angle of NaOBS solution on PMMA with varying NaOBS and NaCl Concentration.	38
4.31 Contact angle of NaOBS solution on ABS with varying NaOBS and NaCl Concentration.	39
4.32 Contact angle of NaOBS solution on Nylon6,6 with varying NaOBS and NaCl Concentration.	39
4.33 Contact angle on PMMA related to inversion of liquid/vapor surface tension of NaOBS solution.	40
4.34 Contact angle on ABS related to inversion of liquid/vapor surface tension of NaOBS solution.	41
4.35 Contact angle on Nylon6,6 related to inversion of liquid/vapor surface tension of NaOBS solution.	41
4.36 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on PMMA related to equilibrium concentration of NaOBS solution.	42
4.37 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on ABS related to equilibrium concentration of NaOBS solution.	42
4.38 $\gamma_{LV} \cos \theta$ on Nylon6,6 related to equilibrium concentration of NaOBS solution.	43
4.39 Relative solid/liquid interfacial tension of PMMA as a function of NaOBS concentration	44
4.40 Relative solid/liquid interfacial tension of ABS as a function of NaOBS concentration	44
4.41 Relative solid/liquid interfacial tension of Nylon6,6 as a function of NaOBS concentration	45
4.42 Relative solid/liquid interfacial tension of PMMA as a function of NaOBS adsorption.	45

FIGURE	PAGE
4.43 Relative solid/liquid interfacial tension of ABS as a function of NaOBS adsorption.	46
4.44 Relative solid/liquid interfacial tension of Nylon6,6 as a function of NaOBS adsorption.	46
4.45 Adhesion tension plot of NaOBS solution on PMMA	47
4.46 Adhesion tension plot of NaOBS solution on ABS	48
4.47 Adhesion tension plot of NaOBS solution on Nylon6,6	48
4.48 Contact angle of NaOBS on PMMA as a function of its liquid/vapor surface tension.	50
4.49 Contact angle of NaOBS on ABS as a function of its liquid/vapor surface tension.	50
4.50 Contact angle of NaOBS on Nylon6,6 as a function of its liquid/vapor surface tension.	51
4.51 Liquid/vapor surface tension as a function of OPEO ₁₀ concentration	52
4.52 Adsorption isotherm of OPEO ₁₀ on plastics	53
4.53 Contact angle of OPEO ₁₀ solution on PMMA, ABS and Nylon6,6	54
4.54 Contact angle on plastics related to inversion of liquid/vapor surface tension of OPEO ₁₀ solution.	55
4.55 Relative solid/liquid interfacial tension of plastic as a function of OPEO ₁₀ concentration.	56
4.56 Relative solid/liquid interfacial tension of plastic as a function of OPEO ₁₀ adsorption	56
4.57 Adhesion tension plot of OPEO ₁₀ solution on plastic	57