# CONTACT ANGLE OF SURFACTANT SOLUTIONS ON PRECIPITATED SURFACTANT SURFACES

Ms. Natthakeeraya Luangpirom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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,
and Case Wastern Reserve University

1999

ISBN 974-331-899-2

Thesis Title : Contact Angle of Surfactant Solutions on Precipitated

Surfactant Surfaces

By : Ms. Natthakeeraya Luangpirom

Program : Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Professor John F. Scamehorn

Assistant Professor Chintana Saiwan

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

> College Director (Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee:** 

(Prof. John F. Scamehorn)

(Assistant Prof. Chintana Saiwan)

(Dr. Nantaya Yanumet)

N. Yammet.

#### **ABSTRACT**

##971011 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEYWORD: Contact angle/ Wettability/ Soap scum

(Miss Natthakeeraya Luangpirom): (Contact angle of

surfactant solutions on precipitated surfactant surfaces). Thesis Advisors: Prof.

John F. Scamehorn and Assistant Prof. Chintana Saiwan 64 pp ISBN 974-331-

899-2

In this study, the contact angle of a saturated aqueous surfactant solution onto the surface of precipitate of that surfactant is investigated. Those precipitates include fatty acids (C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, and C<sub>18</sub>), sodium salts of fatty acids (C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, and C<sub>18</sub>), calcium salts of fatty acids (C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, and C<sub>18</sub>), and dodecyl sulfate (sodium and calcium salts). Receding contact angles are lower than advancing contact angles on fresh surfaces and receding contact angle depends on drop volume. Advancing contact angles are reduced on surfaces which have already been wet and depend on drop volume. This is interpreted to be due to surface modification of the crystals due to surfactant adsorption. On virgins surfaces, the free fatty acids and calcium salt of fatty acids have advancing contact angles  $(\theta_A)$ between 75° and 90° with little dependence on alkyl chain length and the free fatty acid having a slightly higher  $\theta_A$ . The sodium salt of fatty acid has a lower  $\theta_A$  with a greater dependence on an alkyl chain length ( $\theta_A = 45^{\circ}$  for  $C_8$  to  $\theta_A =$  $80^{\circ}$  for  $C_{18}$ ). The calcium salt of dodecyl sulfate has a lower  $\theta_A$  than the calcium salt of dodecanoic acid ( $\theta_A = 55^{\circ}$ vs.  $85^{\circ}$ ). Even though the soap scum (calcium salt of soaps) is greasy to the touch, surprisingly, this does not correspond to a high contact angle (<90°). This brings into question the dewetting explanation for the defoaming activity of soap in hard water.

# บทคัดย่อ

ณัฐกีรยา เหลืองภิรมย์ : มุมสัมผัสของสารละลายของสารลคแรงตึงผิวบนพื้นผิวตะกอน ของสารลคแรงตึงผิว (Contact Angle of Surfactant Solutions on Precipitated Surfactant Surface) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ จอห์น เอฟ สเคมีฮอร์น และ ผศ. จินตนา สายวรรณ์ 64 หน้า ISBN 974-331-899-2

การศึกษาในเรื่องนี้เป็นการศึกษามุมสัมผัสของสารละลายอิ่มตัวของสารลดแรงตึงผิวบน พิ้นผิวของตะกอนของสารลดแรงตึงผิวชนิดนั้น ๆ ชนิดของตะกอนที่ศึกษาได้แก่ กรดไขมัน (ซึ 10. ซี 12. ซี 14. ซี 16. และ ซี 18). เกลือโซเคียมของกรคไขมัน (ซี 8. ซี 10. ซี 12. ซี 14. ซี 16. และ ชี 18), เกลือแคลเซียมของกรค ใบมัน (ซี 8, ซี 10, ซี 12, ซี 14, ซี 16, และ ซี 18) และโคเคชิลซัลเฟต (เกลือ โชเคียมและเกลือแคลเซียม) พบว่ามุมถคลอยมีค่าน้อยกว่ามุมก้าวหน้าบนพื้นผิวที่ใหม่และ ค่ามุมถคลอยขึ้นกับปริมาตรของสารละลาย นอกจากนี้พบว่ามุมก้าวหน้าบนพื้นผิวที่เปียกมีค่ามุม ลคลงและค่าของมุมยังขึ้นอยู่กับปริมาตรของสารละลายค้วย ที่เป็นเช่นนี้เพราะเกิคการเปลี่ยน แปลงพื้นผิวหน้าของตะกอนเนื่องจากการคูคซับของสารลคแรงตึงผิว การวัคมุมก้าวหน้าบนพื้นผิว ของตะกอนที่ใหม่พบว่า กรคไขมันและเกลือแคลเซียมของกรคไขมันมีค่าระหว่าง 75° และ 90° โคยมีค่าของมุมขึ้นกับความยาวสายโซ่เพียงเล็กน้อย และมุมก้าวหน้าของกรคไขมันมีค่าสูงกว่าค่า มุมของเกลือแคลเซียมของกรคไขมันเพียงเล็กน้อย ส่วนเกลือโซเคียมของกรคไขมันมีค่ามุมก้าว หน้าที่ต่ำกว่าและค่าของมุมขึ้นอยู่กับความยาวสายโช่ (ชี 8 มีมุมก้าวหน้า = 45° ถึง ซี 18มีมุมก้าว หน้า = 80°) เกลือแคลเซียมของโคเคซิลซัลเฟคมีค่ามุมก้าวหน้าต่ำกว่าค่ามุมก้าวหน้าของเกลือ แคลเซียมของกรคโคเคคาโนอิค (มุมก้าวหน้า = 55° เทียบกับ 85° ของซี 12) แม้ว่าคราบสบู่ (เกลือ แคลเชียมของสบู่) จะมีลักษณะลื่นเหมือนน้ำมันเมื่อสัมผัส แต่สิ่งนี้ไม่ได้สอดคล้องกับมุมสัมผัสที่ มีค่าสูง ( $<90^\circ$ ) จึงเป็นที่สงสัยการอธิบายการขับยั้งการเปียกเพื่อสลายโฟมของสบู่ในน้ำกระค้าง

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

I would like to thank many persons who have contributed to my education over the past two years and specifically to this research work.

Professor John F. Scamehorn enrolled this topic and was my US advisor. It has been a privilege to work with such a dedicated and resourceful person.

Dr. Chintana Saiwan who was my Thai-Advisor. I would like to thank her for helping in the experiments and for the many useful suggestions.

Dr. Nantaya Yanumet who was my thesis committee.

I would like to especially thank the Audio staff of the College for their assistance.

I feel fortunate to have spent two years with a collection of graduate students who not only made the experience bearable, but also quite pleasant. Therefore, I simply say thanks to friends who made these two years such a memorable experience.

Finally I would like to thank my family who support me throughout my study.

# TABLE OF CONTENTS

			PAGE
Title Page			i
Abstract (in English)			iii
Abstract (in Thai)			iv
Acknowledgements			v
Table of Contents List of Tables			vi ix
СНАРТЕ	R		
I	INTR	ODUCTION	1
П	LITE	RATURE SURVEY	3
	2.1 V	Wetting	3
	2.2	The Contact Angle	5
	2.3 N	Measurement of the Contact Angle	7
	2.4	Contact Angle Hysteresis	10
	2.5 F	Precipitation of Surfactant	12
	2.6 F	Precipitation Phase Boundaries	14
	2.7 I	Literature Review	17
Ш	EXPE	CRIMENTAL	19
	3.1 N	Materials	19
	3	3.1.1 Surfactants	19
	3	3.1.2 Fatty Acids	19
	3	3.1.3 Reagents	19
	3.2 E	Equipment	20

CHAPTER					PAGE
		3.2.1	High Per	rformance Liquid Chromatograph	
			(HPLC)		20
		3.2.2	Atomic A	Absorption Spectrophotometer	20
		3.2.3	Hydrauli	ic Press	20
	3.3	Metho	odology		21
		3.3.1	Sample 1	Preparation	21
			3.3.1.1	Sodium Salt of Fatty Acids	21
			3.3.1.2	Calcium Salt of Fatty Acids	21
			3.3.1.3	Varying Composition between	
				Surfactant and Counterion	21
			3.3.1.4	Surface Preparation of Solid Sample	22
		3.3.2	Contact	Angle Measurement	22
			3.3.2.1	Contact Angle Measurement as	
				a Function of Time	22
			3.3.2.2	Advancing Contact Angle	
				Measurement	23
			3.3.2.3	Receding Contact Angle	
				Measurement	23
IV	RES	SULTS	AND DI	SCUSSION	25
	4.1	Solub	ility Prod	uct	25
	4.2	Kinet	ics of We	tting	26
	4.3	Effec	t of Liqui	d Volume	26
	4.4	Non-	Stochiome	etric Ratio of Surfactant and	
		Coun	terion		28
	4.5	Effec	t of Cyclin	ng	29

CHAPTER			PAGE
	4.6	Effect of Surfactant Structure and Counterion	
		Type	30
	4.7	Dynamic Effect and Hysteresis	31
	4.8	Surfactant Structure and Counterion Type	33
	4.9	Surfactant/ Counterion Ratio	34
V	CONCLUSIONS  REFERENCES		35
			36
	API	PENDICS	40
	CUI	RRICULUM VITAE	64

# LIST OF TABLES

Γ	ABLE		PAGE
	1	Abbreviations for each surfactant used.	24
	2	Ksp values for calcium of dodecylsulfate, octanoic acid, and	
		dodecanoic acid at 30 °C.	25
	3	Fresh surface contact angles of saturated surfactant solutions	
		on precipitated surfactant as drop volume was varied	
		from 60-80 μl.	27
	4	Advancing contact angles for non-stochiometric saturated	
		solutions.	29
	5	The average advancing contact angle of sodium and	
		calcium salts of dodecylsulfate and sodium and	
		calcium salts of dodecanoic acid.	31
	A-1	The measuring contact angle of sodium dodecyl	
		sulfate (SDS), [SDS] = 1 M, solution volume = 20 $\mu$ l.	40
	A-2	The measuring contact angle of sodium octanoate	
		acid (SO), [SO] = 2 M, solution volume = 20 $\mu$ l.	41
	A-3	The measuring contact angle of sodium dodecanoate,	
		concentration = 0.1 M, solution volume = $20 \mu l$ .	41
	A-4	The measuring contact angle of Ca(DS) <sub>2</sub> as varying	
		composition of DS <sup>-</sup> and calcium ion.	41
	A-5	The measuring contact angle of CaO <sub>2</sub> by varying	
		composition of octanoate (O) and calcium ion.	42
	A-6	The measuring contact angle of calcium dodecanoate	
		by varying composition of dodecanoate and calcium ion.	42
	B-1	The advancing angle and receding angle of fatty acids	
		$(C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, \text{ and } C_{18})$ at $T = 30^{\circ} C$ .	43

TABLE		
B-2	The advancing angle and receding angle of sodium salt	
	of fatty acids ( $C_8$ , $C_{10}$ , $C_{12}$ , $C_{14}$ , $C_{16}$ , and $C_{18}$ ) at $T = 30$ °C.	45
B-3	The advancing angle and receding angle of calcium salt	
	of fatty acids ( $C_8$ , $C_{10}$ , $C_{12}$ , $C_{14}$ , $C_{16}$ , and $C_{18}$ ) at $T = 30$ °C.	47
B-4	The advancing angle and receding angle of anionic	
	surfactants at $T = 30$ °C.	50
B-5	The advancing angle and receding angle as varying	
	composition between DS and $Ca^{2+}$ of $Ca(DS)_2$ at $T = 30$ °C.	51
B-6	The advancing angle and receding angle as varying	
	composition between octanoate (O <sup>-</sup> ) and Ca <sup>2+</sup> of calcium	
	octanoate (CaO <sub>2</sub> ).	52
B-7	The advancing angle and receding angle as varying	
	composition between dodecanoate and Ca2+ of calcium	
	dodecanoate.	53
B-8	The data of advancing and receding contact angles in cycling.	53

# LIST OF FIGURES

F	FIGUR	E	PAGE
	2.1	Contact angles for nonwetting, partial wetting, and wetting.	3
	2.2	Contact angle.	5
	2.3	A sessile drop of liquid resting on an ideal solid substrate.	7
	2.4	Schematic of a sessile drop on a surface.	10
	2.5	Techniques for measurement contact angle hysteresis.	11
	2.6	Schematic of equilibrium existing in system.	13
	2.7	Phase boundary of pure surfactant.	15
	3.1	The chamber for contact angle measurement.	23
	4.1	Advancing or receding contact angle as a function of time, SDS	<b>.</b>
		NaC <sub>8</sub> , and NaC <sub>12</sub> .	26
	4.2	The advancing and receding angles of decanoic acid $(C_{10})$ .	27
	4.3	Effect of cycling on $\theta_A$ and $\theta_R$ for $CaC_{12}$ .	30
	4.4	Fresh surface advancing contact angles of soaps, fatty acids,	
		sodium soap, calcium soap as a function of carbon chain length	. 31
	4.5	The shape of droplet as withdrawn solution volume.	32
	4.6	Admicelle formation causing contact angle hysteresis.	33
	C-1	The contact angle of (Ca(DS) <sub>2</sub> ) as varying composition of	
		DS and Ca <sup>2+</sup> at 30 °C.	54
	C-2	The contact angle of CaO <sub>2</sub> as varying composition of O	
		and Ca <sup>2+</sup> at 30 °C.	54
	C-3	The contact angle of calcium dodecanoate as varying	
		composition of dodecanoate and Ca <sup>2+</sup> at 30 °C.	55
	D-1	The advancing and receding angles of dodecanoic acid ( $C_{12}$ )	
	- <b>^</b>	at 30 $^{\circ}$ C.	56
		at 50 C.	20

FIGURE	PAGE
D-2 The advancing and receding angle of tetradecanoic acid	$(C_{14})$
at 30 °C.	56
D-3 The advancing and receding angles of hexadecanoic acid	$d(C_{16})$
at 30 °C.	57
D-4 The advancing and receding angles of octadecanoic acid	$I(C_{18})$
at 30 °C.	57
D-5 The advancing and receding angles of sodium octanoate	$(C_8)$
at 30 °C.	58
D-6 The advancing and receding angles of sodium decanoate	$e(C_{10})$
at 30 °C.	58
D-7 The advancing and receding angles of sodium dodecano	ate (C <sub>12</sub> )
at 30 °C.	59
D-8 The advancing and receding angles of sodium tetradecar	noate (C <sub>14</sub> )
at 30 °C.	59
D-9 The advancing and receding angles of sodium hexadecar	noate (C <sub>16</sub> )
at 30 °C.	60
D-10 The advancing and receding angles of sodium octadecan	noate(C <sub>18</sub> )
at 30 °C.	60
D-11 The advancing and receding angles of calcium octanoate	$e(C_8)$
at 30 °C.	61
D-12 The advancing and receding angles of calcium decanoate	e (C <sub>10</sub> )
at 30 °C.	61
D-13 The advancing and receding angles of calcium dodecand	oate (C <sub>12</sub> )
at 30 °C.	62
D-14 The advancing and receding angles of calcium tetradeca	noate (C <sub>14</sub> )
at 30 °C.	62

FIGURE	PAGE	
D-15 The advancing and receding angles of calcium hexa	decanoate (C <sub>16</sub> )	
at 30 °C.	63	
D-16 The advancing and receding angles of calcium octadecanoate (C <sub>18</sub> )		
at 30 °C.	63	