SURFACTANT ADSORPTION ON POLYMER SURFACES

Natsuda Meerit

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
2005

ISBN 974-9651-98-7

I2224346x

Thesis Title:	Surafactant Adsorption on Polymer Surfaces
By:	Ms. Natsuda Meerit
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
	Prof. John F. Scamehorn

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:

B. Kitiyanan .....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

John Scamehorn .....

(Prof. John F. Scamehorn)

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

ABSTRACT

4671011063: Petroleum Technology Program
Natsuda Meerit: Surfactant Adsorption on Polymer Surfaces.
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Prof. John F. Scamehorn, 58 pp. ISBN 974-9651-98-7
Keywords: Surfactant Adsorption/ Plastic/ Polymer Surface/ Adsorption Isotherm/ Wettability/ Contact angle

Wetting of low energy solid surfaces by aqueous surfactant solutions is often studied without concern for surfactant adsorption. Wetting ability, according to Zisman's relation, is usually determined solely by the surface tension of the liquid, but for the case of wetting by surfactant solution the adsorption of surfactant at the solid-liquid interface can play an important role. This study, which evaluates the relationship between surfactant adsorption and wetting, is the continuation of a previous study carried out on the adsorption and wetting of surfactants onto various hydrophobic plastics. The present work extends the plastics studied to polytrifluoroethylene, polyvinylchloride and polycarbonate. The three surfactants used for this study were 4-octylbenzenesulfonate sodium salt (NaOBS), cetylpyridinium chloride (CPC), and polyoxyethylene octyl phenyl ether. The results show that in all case, the adsorption of surfactant increase with increasing the concentration and the surfactant adsorption can reduce not only the liquid/vapor surface tension but also the solid/liquid interfacial tension. For PTFE, the γ_{SL} can be reduced as effectively as the γ_{LV} since the nature of both interfaces, considered as hydrophobic, are similar. Whereas the solids become more polar, PVC and PC, the difference between the natures of those interfaces arise and the presence of NaCl cannot allow the surfactants to adsorb more at solid/liquid interface. Hence, the γ_{SL} cannot be reduced as effectively as the γ_{LV} resulting in less efficient wetting. However, for NaOBS, the polarity of plastics seems to have no effect on wettability. The possible reason is the difference in the structure of CPC and NaOBS.

บทคัดย่อ

ณัฐสุดา มีฤทธิ์: การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนพื้นผิวโพลิเมอร์ (Surfactant adsorption on polymer surfaces) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์ และ ศ. จอห์น เอฟ สเกมาฮอร์น 58 หน้า ISBN 974-9651-98-7

ในปัจจุบัน กระบวนการเวทติ้ง (wetting) มีส่วนสำคัญในอุตสาหกรรมหลากหลายประเภท เช่น การเคลือบผิว การพิมพ์ รวมถึงการประยุกต์ใช้ในเชิงเกษตรกรรม เป็นต้น โดยทั่วไปในกระบวนการเวทติ้ง สารลดแรงตึงผิวได้ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเปียกบนพื้นผิวของของแข็งซึ่งส่วนใหญ่แล้วเป็นพื้นผิวที่ยากต่อการเปียก ปัจจัยหลักที่มีผลต่อการเปียกคือแรงตึงผิวของสารละลาย อย่างไรก็ตาม การดูดซับของสารลดแรงถึงผิวบนพื้นผิวก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงบทบาทของการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวต่อกระบวนการเวทติ้งบนพื้นผิวของแข็ง โดยสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในงานวิจัยคือ CPC NaOBS และ Triton X-100 ของแข็งที่นำมาทดสอบ ได้แก่ โพลีเตตระฟลูออโรเอททีลีน โพลีไวนิลคลอไรด์ และ โพลีคาร์บอเนต ภายใต้ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวและอิเลกโตรไลท์ที่ต่างกัน ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณการดูดซับนี้สามารถที่จะลดทั้งแรงตึงผิวของสารละลาย และแรงตึงผิวระหว่างของแข็งและของเหลว ในกรณีโพลิเตตระฟลูออโรเอททีลีน การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวสามารถลดแรงตึงผิวระหว่างของแข็งและของเหลวได้มากเทียบเท่ากับการลดลงของแรงตึงผิวของสารละลาย เนื่องจากพื้นผิวมีลักษณะที่เหมือนกันกับพื้นผิวของของเหลว/อากาศ ในกรณีการดูดซับของ CPC บนโพลีไวนิลคลอไรด์และโพลีคาร์บอเนต เนื่องจากพื้นผิวมีลักษณะที่แตกต่างจากพื้นผิวของของเหลว/อากาศ การเติมเกลือไม่สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับได้ ดังนั้น สารลดแรงตึงผิวจึงไม่สามารถลดแรงตึงผิวระหว่างของแข็งและของเหลวได้มากเทียบเท่ากับการลดลงของแรงตึงผิวของสารละลาย ทำให้ความสามารถในการเปียกของสารละลาย CPC ลดลง เมื่อเทียบกับสารละลาย CPC ที่มีค่าแรงตึงผิวเท่ากัน แต่ผลการทดลองนี้ ไม่เกิดขึ้นกับกรณีของ NaOBS ซึ่งอาจเป็นผลมาจากความแตกต่างกันของโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว CPC และ NaOBS

ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I greatly appreciate Prof. John F. Scamehorn and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, my thesis advisors, for providing invaluable recommendations, creative comments, and kindly support throughout the course of this research work. Especially, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan I would like to thank you very much for his kindness that I have been received besides the knowledge.

I would like to thank Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Pomthong Malakul for their kind advice and for being my thesis committee.

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

I would like to thank for kindly support from the research units of applied surfactants for separation and pollution control, the ratchadapisek somphot fund, chulalongkorn university.

For my friends, I would like to give special thanks for their truly kindness and support. Without them my success would not be possible. They are an important part in my life. However, for my dear friend I would like to thank so much for his encouragement that always make me feel better when I have to face problems although he cannot help me completely.

Finally, I am deeply indebted to my parents and my brother 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		ix
List of Figures		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Surfactant Characteristics	3
	2.2 Adsorption of Surfactant at the Solid/Liquid Interface	4
	2.2.1 Adsorption Isotherm	4
	2.2.2 Adsorption on Hydrophobic Surface	5
	2.2.3 Structure of Adsorbed Surfactant Layer	8
	2.3 Wetting Phenomena	9
	2.3.1 Contact Angle	9
	2.3.2 Measurement of Contact Angle	10
	2.3.3 Wetting by Aqueous Surfactant Solution	11
	2.3.4 Critrical Surface Tension	13
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.2 Methodology	14
	3.2.1 Plastic Preparation	14
	3.2.2 Adsorption Isotherm	15

CHAPTER **PAGE**

3.2.3 Surface Tension Measurement 15

3.2.4 Contact Angle Measurement 15

IV RESULTS AND DISCUSSION 16

4.1 Contact Angle of Water and Specific Surface Area of Plastics 16

4.2 The Surface Tension and CMC of CPC 17

4.3 CPC Adsorption of and Wetting on PTFE, PVC and PC 17

4.3.1 Adsorption Isotherms of CPC 17

4.3.2 Contact Angle of CPC Solution on Plastics 20

4.3.3 Wetting Enhancement by CPC 22

4.4 The Surface Tension and CMC of NaOBS 34

4.5 NaOBS Adsorption of and Wetting on PTFE, PVC and PC 35

4.5.1 Adsorption Isotherms of NaOBS 35

4.5.2 Contact Angle of NaOBS Solution on Plastics 37

4.5.3 Wetting Enhancement by NaOBS 39

4.6 The Surface Tension and CMC of $OPEO_{10}$ 50

4.7 $OPEO_{10}$ Adsorption of and Wetting on PTFE, PVC and PC 51

4.7.1 Adsorption Isotherms of $OPEO_{10}$ 51

4.7.2 Contact Angle of $OPEO_{10}$ Solution on Plastics 52

4.7.3 Wetting Enhancement by $OPEO_{10}$ 53

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	57
	REFERENCES	60
	CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	The contact angle of water and the specific surface area of PTFE, PVC and PC	16

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Hemi-micellar aggregates at the hydrophobic surfaces	9
2.2	Schematic representation of the force balance affecting contact angle	10
2.3	Typical Zisman's Plot (the substrate is PTFE)	13
4.1	Surface tension as a function of CPC concentration at various salt concentration	17
4.2	Adsorption isotherms of CPC on PTFE	18
4.3	Adsorption isotherms of CPC onto PVC	19
4.4	Adsorption isotherms of CPC on PC	19
4.5	Contact angle of CPC solution on PTFE with varying NaCl concentration	20
4.6	Contact angle of CPC solution on PVC with varying NaCl concentration	21
4.7	Contact angle of CPC solution on PC with varying NaCl concentration	21
4.8	Contact angle on PTFE related to inversion liquid/vapor surface tension of CPC solution	22
4.9	Contact angle on PVC related to inversion of liquid/vapor surface tension of CPC solution	23
4.10	Contact angle on PC related to inversion liquid/vapor surface tension of CPC solution	23
4.11	$\gamma_{LV} \cos \theta$ on PTFE related to CPC concentration	24
4.12	$\gamma_{LV} \cos \theta$ on PVC related to CPC concentration	24
4.13	$\gamma_{LV} \cos \theta$ on PET related to CPC concentration	25
4.14	Relative solid/liquid interfacial tension of PTFE as a function of CPC concentration	26

FIGURE **PAGE**

4.15 Relative solid/liquid interfacial tension of PVC as a function of CPC concentration 27

4.16 Relative solid/liquid interfacial tension of PC as a function of CPC concentration 28

4.17 Relative solid/liquid interfacial tension of PTFE as a function of CPC adsorption 28

4.18 Relative solid/liquid interfacial tension of PVC as a function of CPC adsoption 29

4.19 Relative solid/liquid interfacial tension of PC as a function of CPC adsorption 29

4.20 Adhesion tension plot of CPC solution on PTFE 31

4.21 Adhesion tension plot of CPC solution on PVC 31

4.22 Adhesion tension plot of CPC solution on PC 32

4.23 Contact angle of CPC on PTFE as a function of its γ_{LV} 32

4.24 Contact angle of CPC on PVC as a function of its γ_{LV} 33

4.25 Contact angle of CPC on PC as a function of its γ_{LV} 33

4.26 Surface tension as a function of NaOBS concentration at various salt concentration 34

4.27 Adsorption isotherms of NaOBS on PTFE 35

4.28 Adsorption isotherms of NaOBS on PVC 36

4.29 Adsorption isotherms of NaOBS on PC 36

4.30 Contact angle of NaOBS solution on PTFE with varying NaCl concentration 37

4.31 Contact angle of NaOBS solution on PVC with varying NaCl concentration 38

4.32 Contact angle of NaOBS solution on PC with varying NaCl concentration 38

4.33 Contact angle on PTFE related to inversion of liquid/vapor surface tension of NaOBS solution 39