

УДК 544.7

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.200756

## ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В РАМКАХ ТЕОРИИ ОУЭНСА-ВЕНДТА

Миронюк А. В., Баклан Д. В., Нудченко Л. А.

## ОЦІНКА ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ В РАМКАХ ТЕОРІЇ ОУЕНСА-ВЕНДТА

Миронюк О. В., Баклан Д. В., Нудченко Л. А.

## EVALUATION OF THE SURFACE ENERGY OF DISPERSED ALUMINIUM OXIDE USING OWENS-WENDT THEORY

Myronyuk O., Baklan D., Nudchenko L.

*Знання значення поверхневої енергії порошкових матеріалів дозволяє спрогнозувати взаємодію твердої фази з рідинами, формування стійких дисперсій, довговічних і стійких до агресивних факторів композитів. Розглядається застосування моделі Оуенса-Вендта для визначення зміни поверхневої енергії оксиду алюмінію, модифікованого різними гідрофобізаторами. Також, для визначення кута змочування поверхні модифікованого матеріалу використовується метод Уошбурна, який полягає у визначенні швидкості капілярного підняття випробуваної рідини. Даний метод був обраний через низькі вимоги в точності вимірювального обладнання і в той же час проявляє високу ступінь точності результатів.*

*Об'єктом дослідження є методика визначення поверхневої енергії порошкових матеріалів, на прикладі оксиду алюмінію модифікованого поліметилгідридсілоксаном. Модифікація поверхні порошку оксиду алюмінію проводилася в суспензії ксилолу.*

*В роботі визначення поверхневої енергії було проведено відповідно до теорії Оуенса-Вендта графічним методом відповідно до отриманих значень кута змочування матеріалу за методом Уошбурна. Було встановлено форму частинок оксиду алюмінію та їх середній розмір, а також розрахована питома поверхня матеріалу. Знайдено модифікатор – поліметилгідридсілоксан, з використанням якого вдалося отримати стабільний супергідрофобний стан, і оптимальну концентрацію шляхом визначення кутів змочування тестовими рідинами порошкового матеріалу за методикою, запропонованою Уошбурном.*

*Для збільшення точності визначення поверхневої енергії матеріалу за методом Уошбурна була застосована суміш води з етанолом, а також розраховані компоненти поверхневого натягу. Показано, що значення кута змочування поверхні дисперсного матеріалу, отримані з використанням в якості тестової рідини суміш, можуть бути використані для розрахунку значень компонентів поверхневої енергії оксиду алюмінію. При цьому спостерігається відсутність похибки у вигляді стану Кассі, яке спостерігається для гідрофобних дисперсних матеріалів при використанні води в якості тестової рідини.*

**Ключові слова:** оксид алюмінію, модель Оуенса-Вендта, метод Уошбурна, поверхнева енергія, поверхневий натяг.

Знання значення поверхностної енергії порошкових матеріалів дозволяє спрогнозувати взаємодію твердого фази з жидкостями, формування стійких дисперсій, довговічних і стійких до агресивним факторам композитів. Розглядається застосування моделі Оуенса-Вендта для визначення змін поверхностної енергії оксиду алюмінію, модифікованого різними гідрофобізаторами. Також, для визначення кута смачування поверхні модифікованого матеріалу використовується метод Уошбурна, який полягає в визначенні швидкості капілярного підняття досліджуваної рідини. Цей метод був обраний через низькі вимоги до точності вимірювального обладнання і в той же час проявляє високу ступінь точності результатів.

Об'єктом дослідження є методика визначення поверхностної енергії порошкових матеріалів, на прикладі оксиду алюмінію модифікованого поліметилгідридсилоксаном. Модифікації поверхні порошка оксиду алюмінію проводились в суспензії ксилола.

В роботі визначення поверхностної енергії було проведено в відповідності з теорією Оуенса-Вендта графічним методом в відповідності з отриманими значеннями кута смачування матеріалу по методу Уошбурна. Була встановлена форма частинок оксиду алюмінію і їх середній розмір, а також розрахована удільна поверхня матеріалу. Знайдено модифікатор – поліметилгідридсилоксан, з використанням якого вдалося отримати стабільне супергідрофобне стан, і оптимальну концентрацію шляхом визначення кутів смачування тестовими рідинами порошкового матеріалу по методиці, запропонованої Уошбурном.

Для збільшення точності визначення поверхностної енергії матеріалу по методу Уошбурна була застосована суміш води з етанолом, а також розраховані компоненти поверхностного натягу. Показано, що значення кута смачування поверхні дисперсного матеріалу, отримані з використанням в якості тестової рідини суміш, можуть бути використані для розрахунку значень компонентів поверхностної енергії оксиду алюмінію. При цьому спостерігається відсутність похибок у вигляді стану Касси, яке спостерігається для гідрофобних дисперсних матеріалів при використанні води в якості тестової рідини.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, модель Оуэнса-Вендта, метод Уошбурна, поверхностная энергия, поверхностное натяжение.

## 1. Введение

Знання значення поверхностної енергії порошкових матеріалів дозволяє спрогнозувати взаємодію твердого фази з жидкостями, формування стійких дисперсій, довговічних і стійких до агресивним факторам композитів [1]. Існуючі моделі поверхностної енергії – від Зисмана (однокомпонентна) до Ван Осса (трехкомпонентна),

подходят только к определённым типам материалов [2, 3]. Например, для характеристики поверхности оксидов используют модель, включающую кислотно-основное взаимодействие, а для полярных полимеров – модель Оуэнса-Вендта. В работе рассматривается применение последней модели для определения изменения поверхностной энергии оксида алюминия, модифицированного различными гидрофобизаторами. Также, для определения угла смачивания поверхности модифицированного материала используется метод Уошбурна [4, 5], который заключается в определении скорости капиллярного поднятия испытуемой жидкости. Из двух способов реализации этого метода – определение скорости набора массы и скорости набора высоты слоя был выбран второй, так как он не требует настолько точного измерительного оборудования, однако проявляет достаточно высокую степень точности результатов [6–8]. Таким образом, *объектом исследования* является методика определения поверхностной энергии порошковых материалов, на примере оксида алюминия модифицированного полиметилгидридсилоксаном. *Целью работы* является описание простого алгоритма определения поверхностной энергии порошковых материалов.

## 2. Методика проведения исследования

Исследования проводились с использованием электрокорунда белого 25А/М2 (ГОСТ 3647-71) (Бокситогорский завод производственного объединения «Глинозем», Россия), который является оксидом алюминия с плотностью 3,93–4,1 г/см<sup>3</sup> и средним размером частиц 2 мкм.

В качестве модификаторов использовались: смесь циклопентасилоксана и диметикона ВС 2335 (КСС Basildon, Великобритания), метилтриэтоксисилан Dynasylan MTES (Evonic, Германия), аминопропилтриэтоксисилан Dynasylan АМЕО (Evonic, Германия) и полиметилгидридсилоксан Xiameter МНХ 1107 (Dow Corning, США). Как растворитель для силанов использовался ксилол.

Для модификации поверхности порошка в суспензию оксида алюминия в ксилоле дозировалось необходимое количество модификатора: 0,05; 0,07; 0,1; 0,3 и 0,5 масс. %. Подготовленные образцы высушивались на поверхности часового стекла в течение 24 часов без нагревания.

Для определения угла смачивания подготовленных образцов тестовыми жидкостями применялась методика тонкостенной капиллярной пропитки Уошбурна. Образцы подготавливались в форме 5 %-ной суспензии в изопропиловом спирте и наносились на поверхность стёкол размерами 4×8 мм. После высыхания суспензий, на поверхности слоя наносили разметку (три последовательные метки с расстоянием 1 мм). Образцы кондиционировали в парах тестовой жидкости и затем замеряли время прохода между метками фронта смачивания при погружении. Фиксацию времени смачивания производили с помощью видеокамеры с точностью до 0,1 с. Количество измерений времени для каждого растворителя составляло 5 раз, а средняя погрешность измерения во всём массиве растворителей – 6,9 %. Для вычислений использовали изменённое уравнение Уошбурна (1), принимая, что

наиболее неполярная жидкость – гексан полностью смачивает поверхность, то есть значение косинуса угла смачивания приближается к единице.

$$\cos\theta = \frac{\mu_t \cdot \sigma_0 \cdot t_0}{\mu_0 \cdot \sigma_t \cdot t_t}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости;  $\sigma$  – её поверхностное натяжение;  $t$  – время прохождения фронта между метками; индекс 0 соответствует гексану, индекс  $t$  – тестовой жидкости.

Определение поверхностной энергии проводили в соответствии с теорией Оуэнса-Вендта графическим методом в соответствии с полученными по методу Уошбурна значениями угла смачивания материала тестовыми жидкостями [9, 10].

### 3. Результаты исследований и обсуждение

Установлено, что частицы оксида алюминия имеют неправильную, осколочную форму (рис. 1). Наиболее близкой геометрической фигурой является призма. Средний размер частиц составляет 3,3 мкм, при этом распределение их размеров (рис. 2, *a, б*) носит мономодальный характер и является довольно узким – с минимальным размером частиц от 1,6 мкм и максимальным – 6,3 мкм. Рассчитанная удельная поверхность материала при условии отсутствия капиллярной пористости частиц составляет 2800 см<sup>2</sup>/г.

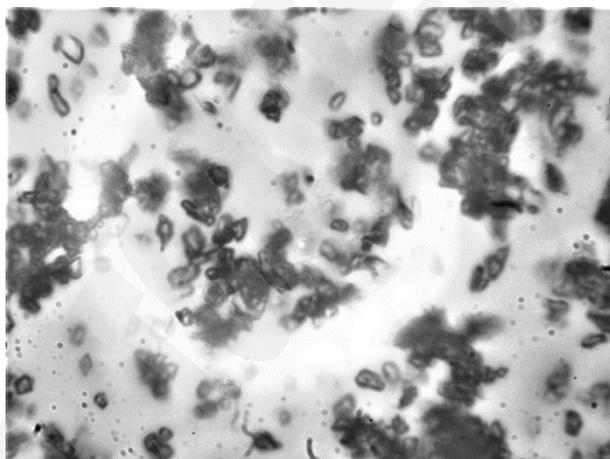
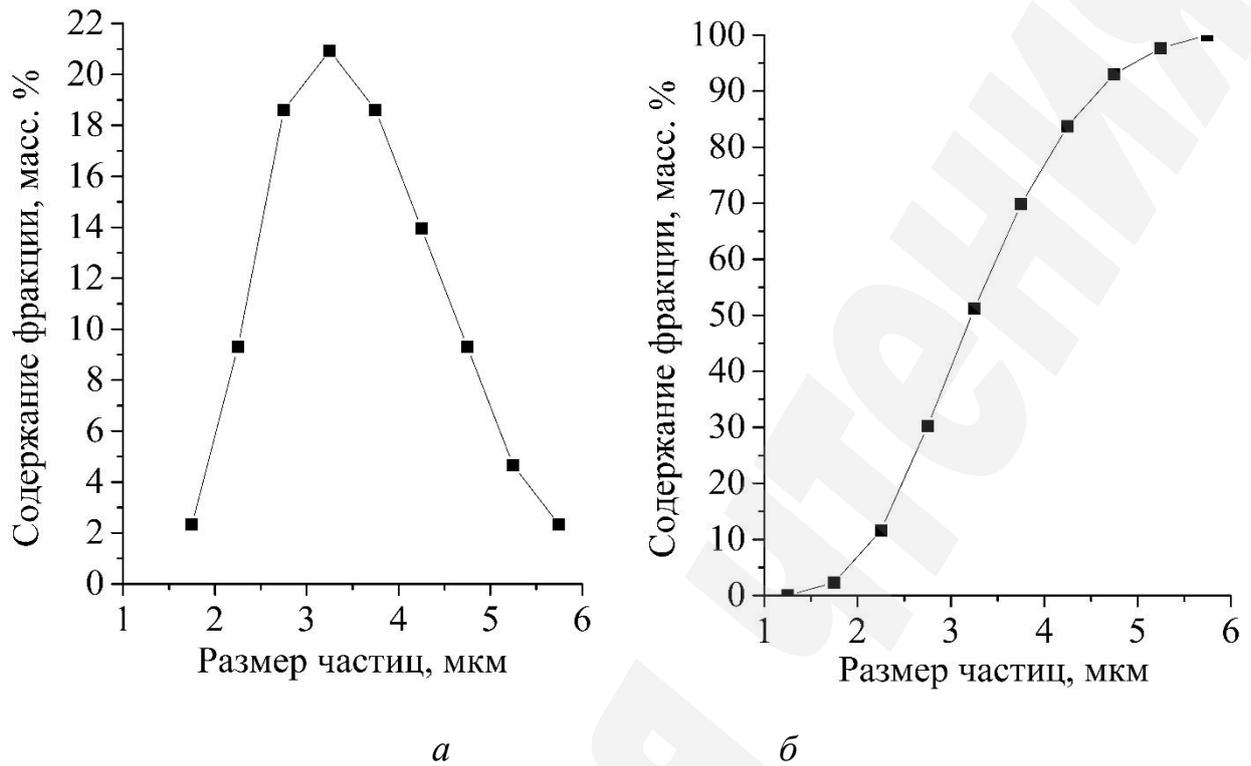
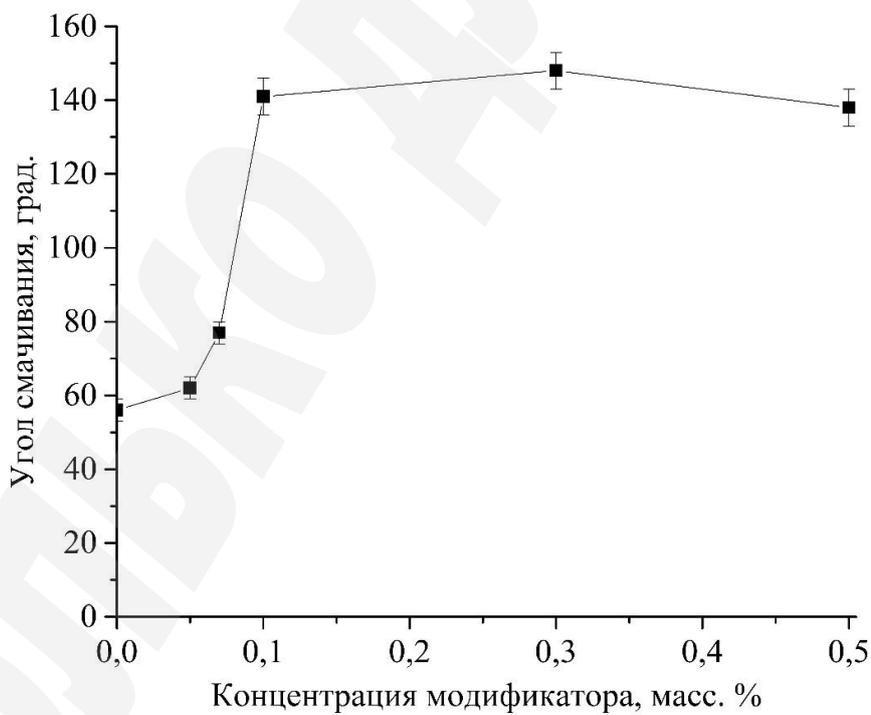


Рис. 1. Оптическая микроскопия частиц оксида алюминия



**Рис. 2.** Распределения частиц по размерам:  
*a* – дифференциальная кривая; *б* – интегральная кривая



**Рис. 3.** Изменение угла смачивания поверхности оксида алюминия

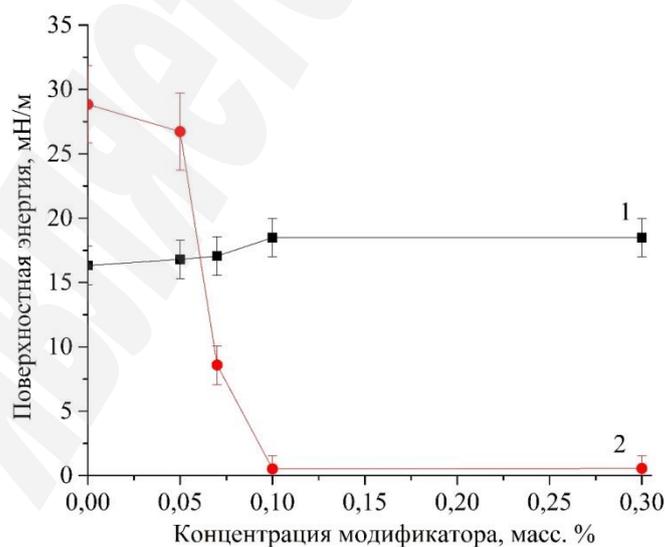
Из всех протестированных модификаторов поверхности при условии сушки в атмосферных условиях только Xiameter MNH 1107 позволил получить стабильное супергидрофобное состояние, которое характеризовалось скатыванием капель дистиллированной воды с поверхности образца порошка по завершению обработки. Это состояние наблюдалось для концентраций модификатора равной и выше 0,1 масс. % от массы оксида алюминия и, вероятно, являлось следствием снижения полярной компоненты поверхностной энергии. Это предположение было проверено путём определения углов смачивания тестовыми жидкостями порошкового материала по методике, предложенной Уошбурном, в роли тестовых жидкостей использовались гексан, этанол и дистиллированная вода, а также смесь последних двух растворителей.

Представленный на рис. 3 график является комбинацией результатов измерения методом Уошбурна (до концентрации модификатора 0,1 масс. %) с результатами измерения угла смачивания методом сидящей капли (0,1 масс. % и выше).

Обращает на себя внимание резкий скачок угла смачивания в диапазоне концентраций полиметилгидридсилоскана от 0,07 до 0,1 масс. %. Тем не менее, вероятно, что при использовании воды в качестве тестовой жидкости в методе сидящей капли было достигнуто состояние Касси. Это вносит определённую погрешность в измерения и не позволяет точно определить поверхностную энергию материала.

Для решения этой проблемы в методе Уошбурна вода в качестве тестовой жидкости была заменена её смесью с этанолом. Компоненты поверхностного натяжения смеси были рассчитаны в соответствии с методикой [11].

На рис. 4 показано, что изменение дисперсионного и полярного компонентов энергии поверхности оксида алюминия при увеличении концентрации модификатора наиболее выражено происходит в интервале от 0,05 до 0,1 масс. %. Значительное уменьшение полярной составляющей связано с экранированием активных функциональных групп поверхности оксида неполярным модификатором [12].



**Рис. 4.** Зависимость компонент поверхностной энергии  $Al_2O_3$  в зависимости от концентрации полтимергидридсилоскана: 1 — дисперсионная; 2 — полярная

Стоит отметить, что для случаев гидрофобного материала возможно подобрать такую смесь этанола и воды, угол смачивания поверхности которой будет равен 90 градусов. В этом случае, ордината точки растворителя в графическом методе Оуэнса-Вендта принимает минимальное значение:

$$y = \frac{\sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_L$  – поверхностное натяжение тестовой жидкости, а  $\sigma_L^D$  – дисперсионная компонента её поверхностного натяжения.

#### 4. Выводы

Установлено, что используемый в работе электрокорунд имеет мономодальное распределение частиц, средний размер которых составляет 3,3 мкм. Наиболее эффективным модификатором для поверхности этого материала является полиметилгидридсилоксан Xiameter MNX 1107.

Показано, что значения угла смачивания поверхности дисперсного материала, полученные методом Уошберна с использованием в качестве тестовой жидкости смесового растворителя (вода-этанол) могут быть использованы для расчёта значений компонентов поверхностной энергии оксида алюминия. При этом отсутствует погрешность в виде состояния Касси, которое наблюдается для гидрофобных дисперсных материалов при использовании воды в качестве тестовой жидкости.

Определено значение эффективной концентрации модификатора, которое составляет 0,1 масс. % от массы дисперсного материала. При этом, резкое падение доли полярной компоненты его поверхностной энергии происходит, начиная с 0,05 масс. % модификатора.

#### References

1. Chibowski, E., Holysz, L., Szczes, A. (2017). Wettability of Powders. *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*, 23–49. doi: <http://doi.org/10.1002/9781119323716.ch2>
2. Zisman, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 1–51. doi: <http://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>
3. Good, R. J., van Oss, C. J. (1992). The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies. *Modern Approaches to Wettability*, 1–27. doi: [http://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6\\_1](http://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6_1)
4. Chibowski, E., Holysz, L. (1992). Use of the Washburn equation for surface free energy determination. *Langmuir*, 8 (2), 710–716. doi: <http://doi.org/10.1021/la00038a066>
5. Trong, D. V., Hupka, J. (2005). Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 47–65.

6. Zhang, D., Luo, R. (2017). Development of a method to determine surface energy components of mineral fillers. *Construction and Building Materials*, 146, 370–380. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.071>
7. Zhang, D., Luo, R. (2019). A novel method for measuring surface free energy of highly wettable mineral powders. *Construction and Building Materials*, 229, 116915. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116915>
8. Zhang, D., Luo, R. (2020). An alternative method to evaluate the surface free energy of mineral fillers based on the generalized Washburn equation. *Construction and Building Materials*, 231, 117164. doi: <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117164>
9. Annamalai, M., Gopinadhan, K., Han, S. A., Saha, S., Park, H. J., Cho, E. B. et. al. (2016). Surface energy and wettability of van der Waals structures. *Nanoscale*, 8 (10), 5764–5770. doi: <http://doi.org/10.1039/c5nr06705g>
10. Myronyuk, O., Prydatko, A., Sivolapov, P., Svidersky, V. (2017). Aspects of polymer surfaces wetting. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (67), 23–26. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.20797>
11. Zhang, Z., Wang, W., Korpacz, A. N., Dufour, C. R., Weiland, Z. J., Lambert, C. R., Timko, M. T. (2019). Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy. *Langmuir*, 35 (38), 12317–12325. doi: <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01252>
12. Prado, L. A. S. A., Sriyai, M., Ghislandi, M., Barros-Timmons, A., Schulte, K. (2010). Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (12), 2238–2245. doi: <http://doi.org/10.1590/s0103-50532010001200010>

*Knowing the value of the surface energy of powder materials allows to predict the interaction of the solid phase with liquids, the formation of stable dispersions, durable and resistant to aggressive factors of composites. The application of the Owens-Wendt model for determining the change in the surface energy of aluminium oxide modified by various water repellents is considered. Also, to determine the contact angle of the surface of the modified material, the Washburn method is used, which consists in determining the rate of capillary rise of the test fluid. This method is chosen due to low requirements in the accuracy of measuring equipment and at the same time shows a high degree of accuracy of the results.*

*The object of research is a method for determining the surface energy of powder materials, using aluminium oxide modified with polymethylhydrosiloxane as an example. Surface modifications of the aluminium oxide powder are carried out in a xylene suspension.*

*In the work, the determination of surface energy is carried out in accordance with the Owens-Wendt theory by the graphical method in accordance with the obtained values of the contact angle of the material according to the Washburn method. It is established the shape of the particles of aluminium oxide and their average size, and also calculated the specific surface of the material. A modifier, polymethylhydrosiloxane, is found, with the help of which it is possible to obtain a stable superhydrophobic state, and the optimal concentration by determining the contact angles of the powder material with test liquids according to the method proposed by Washburn.*

*To increase the accuracy of determining the surface energy of the material according to the Washburn method, a mixture of water with ethanol is used, and the components of surface tension are calculated. It is shown that the values of the contact angle of the surface of the dispersed material obtained using a mixture as a test liquid can be used to calculate the values of the components of the surface energy of aluminium oxide. In this case, there is a lack of error in the form of the Cassie state, which is observed for hydrophobic dispersed materials when using water as a test fluid.*

**Keywords:** *aluminium oxide, Owens-Wendt model, Washburn method, surface energy, surface tension.*