

Поверхностная модификация дисперсных систем

Теоретические задачи курса

1. Рассмотрение различных способов модификации поверхностей
 - адсорбционное модифицирование (физическая адсорбция и хемосорбция)
2. Исследование основных закономерностей и механизмов адгезии
3. Рассмотрение способов регулирования свойств гетерогенных систем (материалов) путем поверхностной модификации контактирующих фаз

Практические задачи курса

1. Подбор модификаторов и проведение процесса модификации поверхности для улучшения технологических свойств коллоидных дисперсий (диспергирование, смачивание, структурообразование (загущение, гидрофобизация, лубрикация и пр.)
2. Ознакомление с процессами использования поверхностной модификации при переработке и изготовлении конкретных композиционных материалов с заданными свойствами

Популярные задачи промышленности:

1. Подобрать стабилизатор(ы) и получить кинетически- и термодинамически- устойчивые дисперсии.

Примеры (кафедральных проектов/грантов/договоров):

получение дисперсий удобрений (брусит), дисперсии гидрофобизаторов ДСП (эмульсии воска), органоминеральные дисперсии кремнезема и глинистых частиц. стабилизация частиц для дисперсионного анализа (сажи, каолинит, гидроксиапатит, шунгит и пр.)

2. Подобрать модификаторы реологии (загустители, пластификаторы) для концентрированных дисперсных систем,

Примеры: в т.ч. продуктов косметического назначения, пищевых концентратов, концентратов и конечной продукции бытовой химии, буровые (полимер-глинистые) растворы, смазки

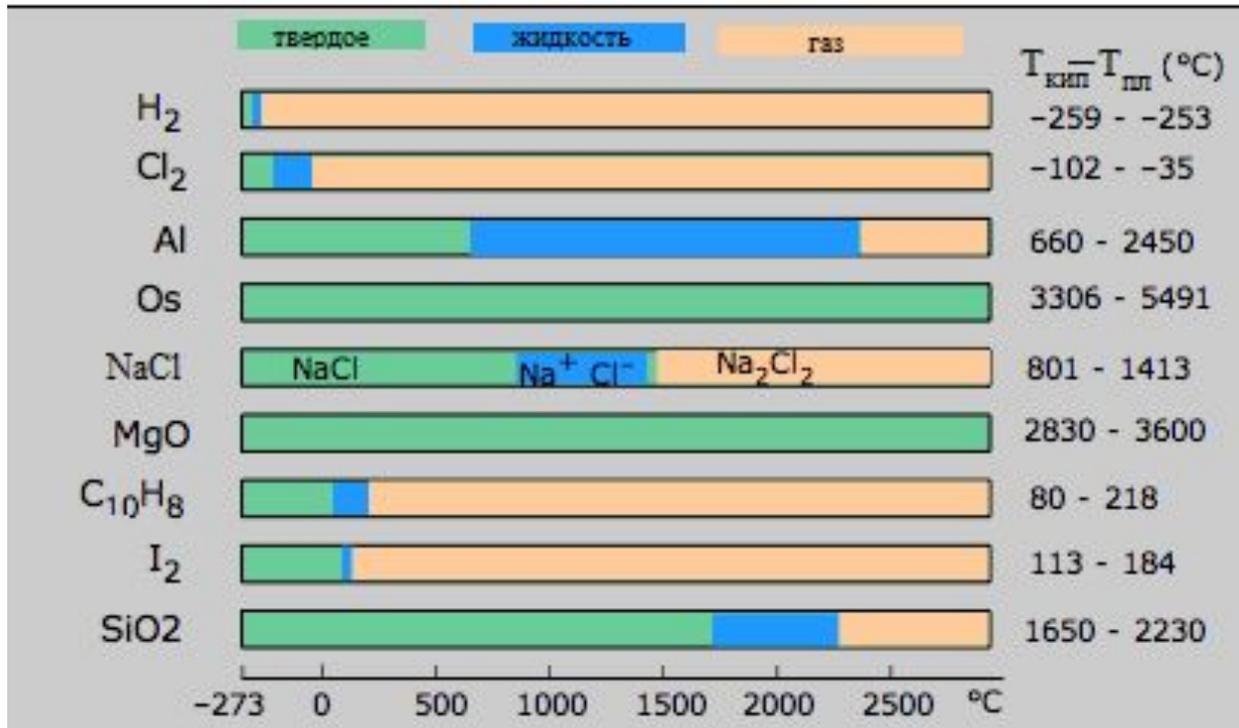
3. Модификация различных поверхностей и материалов и/или их гидрофобизация.

Примеры: [пено]бетон, гипс, теплоизоляционные материалы на основе жидких стекол модификация поверхности кожи (Уресо), модификация поверхности резины

4. Модификация поверхности (нано) частиц для увеличения адгезии полимер/наполнитель, для получения твердых стабилизаторов эмульсий

Примеры: адсорбционное и хемосорбционное модифицирование поверхности кремнезема (белая сажа, аэросил), глинистых частиц (бентонит) и пр. (работы с НИИШП, ВНИИСК (Воронежский СК), Волжский шинный завод (Волтайр), Нижнекамскшина и пр.

Температуры фазовых переходов веществ и поверхностное натяжение

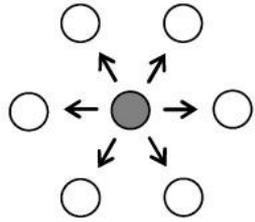


Избыточная энергия модифицируемой поверхности определяется природой вещества, типом связи между молекулами (атомами) – эти же факторы определяют температуры фазовых переходов.

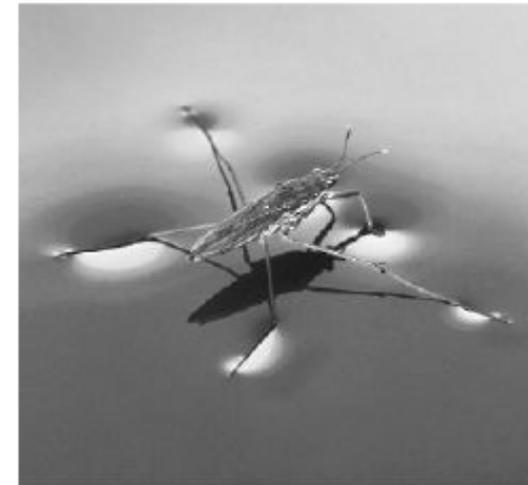
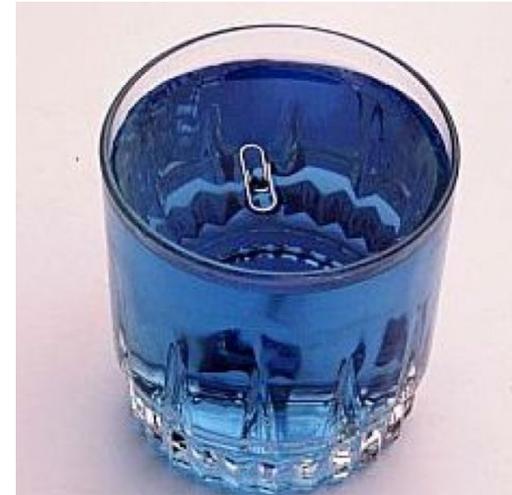
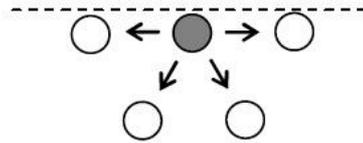
Поверхность жидкости является равновесной и эквипотенциальной, поверхность твердых тел (также как и их объем) часто метастабильны и содержат активные группы, различающиеся по энергиям

Термодинамика поверхности

молекулы в
объеме жидкости



молекулы на
поверхности
жидкости



Вещество	Поверхностное натяжение, мН/м	Энтальпия испарения, кДж/моль	Дипольный момент, р, (дебай)
Глицерин	64,7	91,7	2,56
Формаид	55,5	60,0	3,7
Тетрахлористый углерод	25,7	32,54	0
Хлороформ	26,2	31,4	1,04
Дихлорметан	31	28,6	1,60
Толуол	28,5	38,06	0,36
Этанол	22	38,56	1,7
Ацетон	24	31,3	2,9

1 Дебай =
 $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл*м

Составляющие пов. энергии поверхностей

$$\sigma_{ЖГ} = {}^d \sigma_{ЖГ} + {}^p \sigma_{ЖГ}$$

Таблица 1а. Составляющие поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с воздухом

Жидкость	Поверхностное натяжение, мН/м		
	γ^{LV} (при 20°C)	${}^d\gamma^L$	остальные составляющие
Гексан	18,4	18,4	—
1-Метилнафталин	36,4	36,4	—
Трикрезилфосфат	40,9	$39,2 \pm 4$	—
Метилениодид	50,8	$48,5 \pm 9$	—
Вода	72,8	$21,8 \pm 0,7$	$51,0 \pm 0,7$
Глицерин	63,4	$37,0 \pm 4$	$26,4 \pm 4$
Формаид	58,2	$39,5 \pm 7$	$18,7 \pm 7$
Диметилсилоксан	19,0	$16,9 \pm 0,5$	—

Составляющие поверхностного натяжения некоторых жидкостей на границе с воздухом

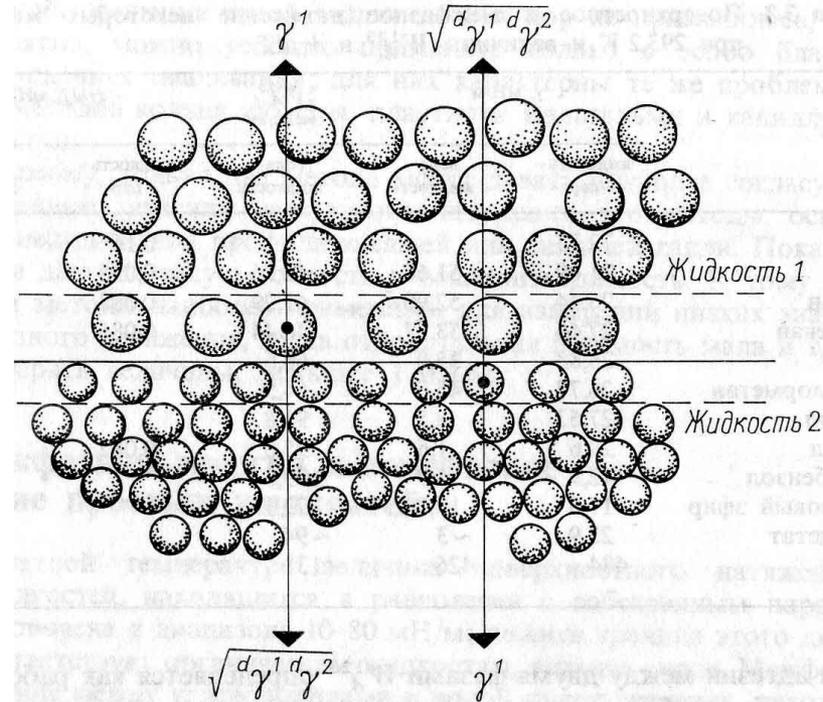
Жидкость	Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²		
	γ_{lv}^D	γ_{lv}^P	γ_{lv}
Вода	22,0	50,2	72,2
Глицерин	34,0	30,0	64,0
Формамид	32,3	26,0	58,3
Диодметан	48,5	2,3	50,8
Этиленгликоль	29,3	19,0	48,3
1-Бромнафталин	44,6	0,0	44,6
Диметилсульфоксид	34,9	8,7	43,6
Трикрезилфосфат	36,2	4,5	40,7
Пиридин	37,2	0,8	38,0
Диметилформамид	32,4	4,9	37,3
Полигликоль Е-200	28,2	15,3	43,5
Полигликоль 15-200	26,0	10,6	36,6
2-Этоксиэтанол	23,6	5,0	28,6
Гексадекан	27,6	0,0	27,6
Тетрадекан	26,7	0,0	26,7
Додекан	25,4	0,0	25,4
Декан	23,9	0,0	23,9
Октан	21,8	0,0	21,8
Гексан	18,4	0,0	18,4

Термодинамика адгезии

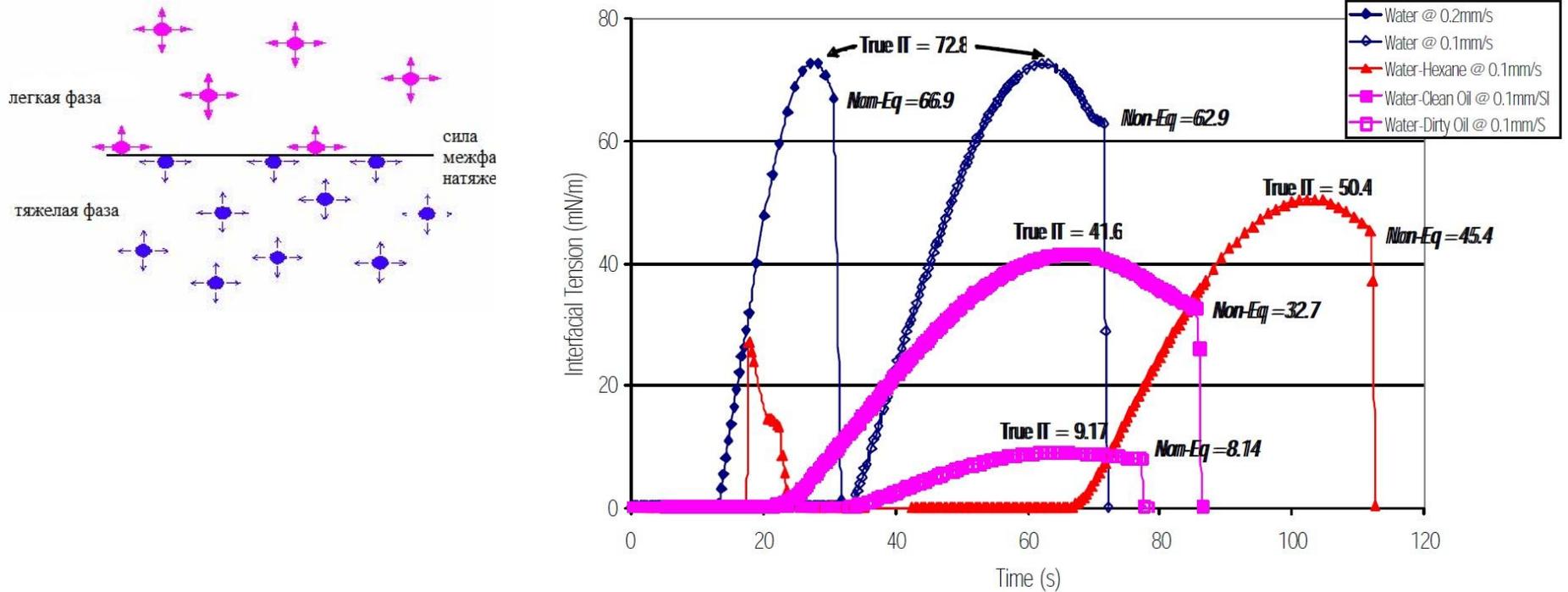
адгезия между двумя несмешивающимися жидкостями
(приближение Фоукса).

$$\sigma_{Ж_1Ж_2} = \sigma_{Ж_1\Gamma} + \sigma_{Ж_2\Gamma} - 2\sqrt{{}^d\sigma_{Ж_1} \cdot {}^d\sigma_{Ж_2}}$$

$${}^d\sigma_{Ж_1Ж_2} = \sqrt{{}^d\sigma_{Ж_1} \cdot {}^d\sigma_{Ж_2}} = -\frac{\pi N_1 N_2 \alpha_1 \alpha_2}{8r_{11} r_{22}} \cdot \frac{I_1 I_2}{\sqrt{I_1 I_2}}$$



Comparison of Actual Interfacial Tension to Break Point Tension
& cf. of Water at 2 different speeds



В общем виде, межфазное натяжение (interface tension) для любых двух несмешивающихся жидкостей

$$\sigma_{Ж_1Ж_2} = \sigma_{Ж_1Г} + \sigma_{Ж_2Г} - 2\left(\sqrt{{}^d\sigma_{Ж_1} \cdot {}^d\sigma_{Ж_2}} + \sqrt{{}^p\sigma_{Ж_1} \cdot {}^p\sigma_{Ж_2}}\right)$$

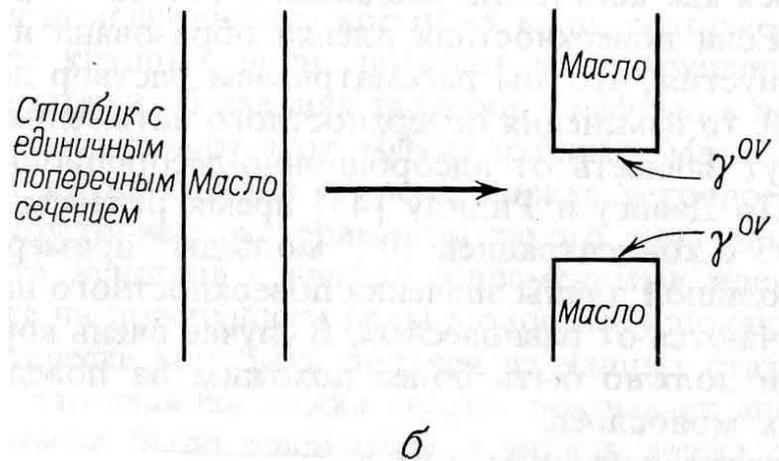
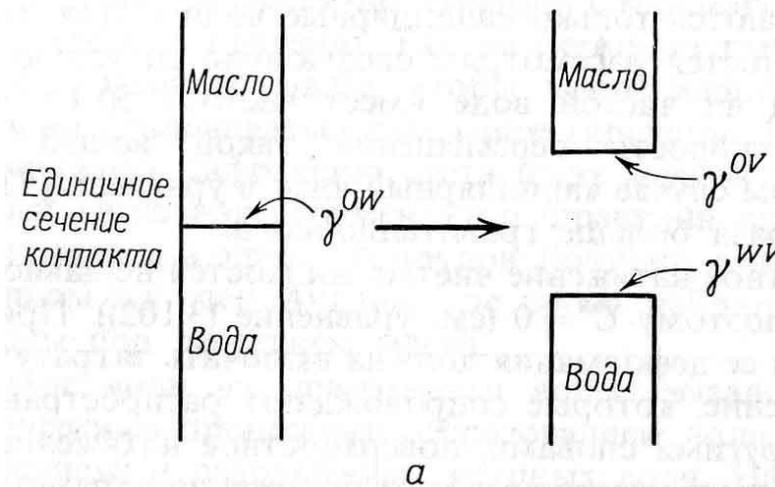
Пример: н-гексан: имеется только $\sigma_{Ж_1} = {}^d\sigma_{Ж_1} = 18,4$ мН/м. ${}^p\sigma_{Ж_1} = 0$

вода: $\sigma_{Ж_2} = {}^d\sigma_{Ж_2} + {}^p\sigma_{Ж_2} = 72,8$ мН/м

Межфазное натяжение вода/гексан = 51,0

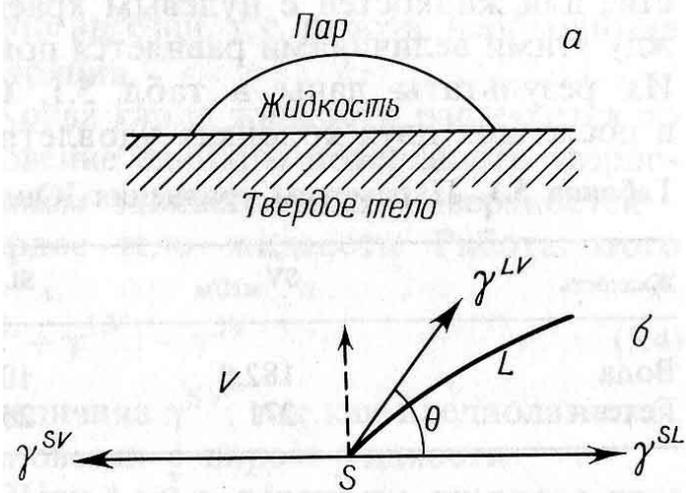
Следовательно для воды ${}^d\sigma_{Ж_2} = 21,85$

Термодинамическое уравнение адгезии. Уравнение Дюпре

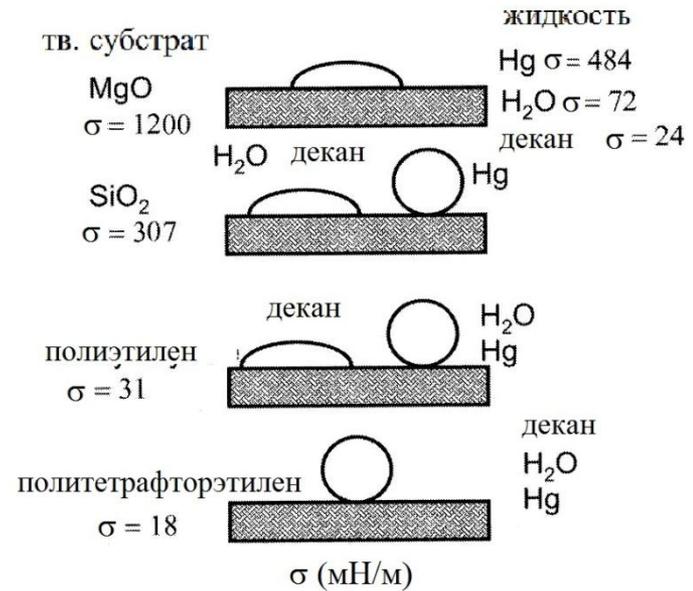


$$W_{123} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}$$

Уравнение Юнга



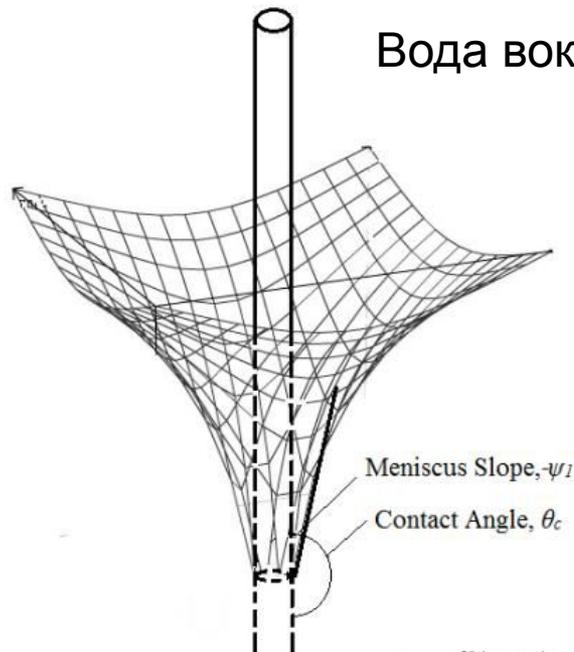
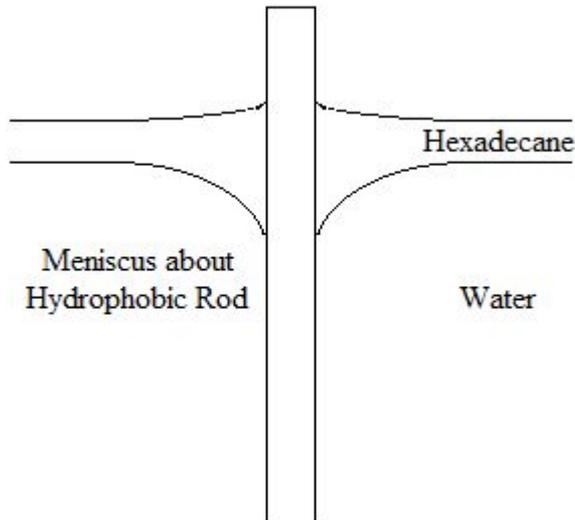
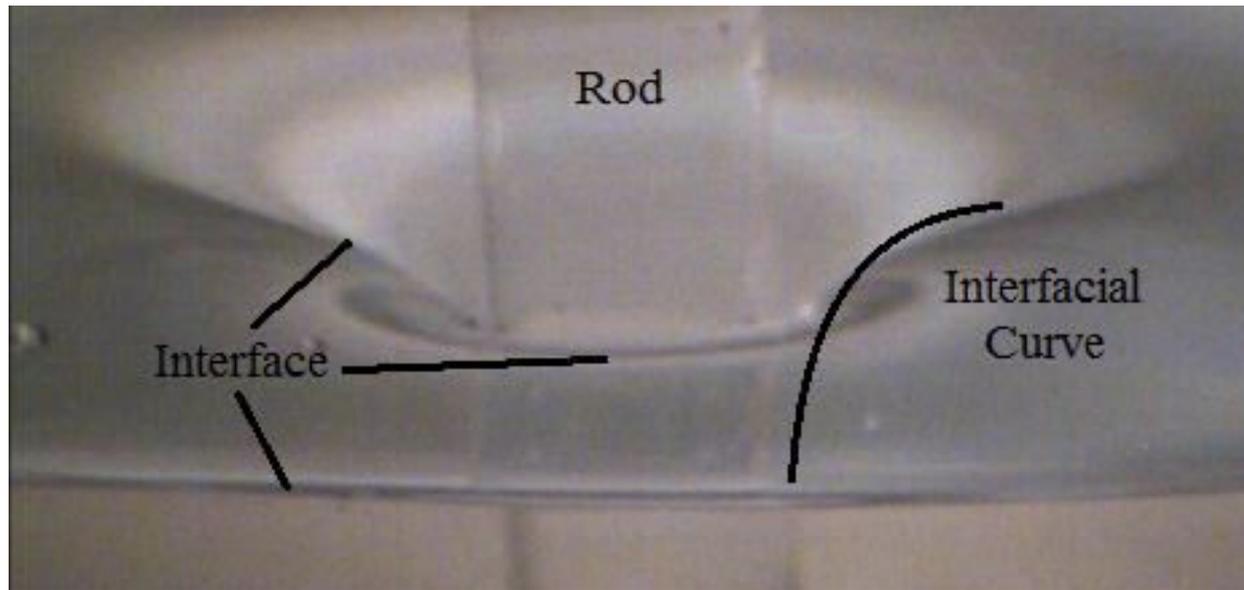
$$\sigma_{TG} = \sigma_{TЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos\theta$$



Жидкость	$\gamma,^{SV}$ мН/м	$\gamma,^{SL}$ мН/м	$\gamma^{SV} - \gamma^{SL}$, мН/м	$\gamma,^{LV}$ мН/м
Вода	182,8	107,3	75,5	72,8
Гексан	271	255	16,0	18,4

$$f = W_A - W_K = \sigma_{TG} - (\sigma_{ЖГ} + \sigma_{TЖ})$$

S - слюда



Вода вокруг гидрофобной трубки

Адгезия жидкостей к твердым поверхностям

$$W_{123} = {}^d W_{123} + {}^h W_{123} + {}^\pi W_{123} + {}^p W_{123} + {}^e W_{123}$$

Объект	Теория				Эксперимент		
	γ_s^Σ	γ_s^D	γ_s^P	γ_s	метод ви- сящего пу- зырька	метод не- подвижной капли	γ_c , мН/м
Свинец	—	99	—	442	—	—	—
Медь	—	60	—	1360	—	—	—
Никель	—	—	—	1770	—	—	—
Платина	—	—	—	1915	—	2672	3120
Ртуть	—	200	—	319	—	—	—
Графит	—	128	—	1250	—	—	924
Серебро	—	74	—	890	—	—	—
Золото	—	120—464	—	—	—	—	—
Железа (III) оксид	—	107	—	1357	—	—	—
Титана оксид (ана- таз)	—	100	—	—	—	—	—
Кремния диоксид	287	78	209	—	—	—	—
Алюминия оксид (сапфир)	—	100	—	577—690	574	638	905
То же анодиро- ванный	169	125	44	—	—	—	—
Бериллия оксид	—	—	—	1107	—	—	640
Слюда	120	30	90	—	—	—	—

Энергия взаимодействия жидкостей с твердыми поверхностями

Твердое тело	Жидкость	W_A^{SLV} , мДж/м ²	
		общая энергия взаимодействия	дисперсионный вклад
Графит	Гептан	48	48
	Бензол	67	57
Анатаз	Гептан	49,4	49,4
	Бензол	71	58
	1-Пропанол	81	53
	Вода	223	51
Оксид кремния	Гептан	49,9	49,9
	Бензол	69	59
	Ацетон	78	49
	1-Пропанол	91	49
	Вода	231	47
Сульфат бария	Гептан	49,4	49,4
	1-Пропанол	101	53
	Вода	232	51

Дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии некоторых полимеров (тв.) при комнатной температуре

Полимер	Свободная поверхностная энергия при 20 °С (мН/м)	Дисперсионная составляющая	Полярная составляющая
Полиэтилен (ПЭ)	35.7	35.7	0
Полипропилен изотактический (ПП)	30.1	30.1	
Полистирол	40,6	34,5	7,1
Политетрафторэтилен (Тефлон, ПЭТФ)	20	18,4	1,6
Поливинилхлорид (ПВХ)	41,5	39,5	2,0
Поливинилацетат (ПВА)	36,5	25,1	11,4
Полиметилметакрилат (ПММА)	41,1	29,6	11,5
Полиэтиленоксид (ПЭО, высокомолекулярный ПЭГ))	42,9	30,9	12,0
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	19,8	19,0	0,8

Адгезия частиц в дисперсиях

суммарное изменение энергии Гиббса (численно равно работе адгезии, W) при взаимодействии двух ц (фаза 1 или S), разделенных прослойкой жидкости (среда 3 или L) Его знак определяет степень устойчивости дисперсий, целесообразность модификации поверхности частиц и пр.

Изменение энергии также описывается термодинамическим уравнением (уравнение Дюпре):

$$W_{123} = \sigma_{TG} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ} \quad \text{или} \quad W_{131} = 2\sigma_{13} = -\Delta U_{131} \quad (\text{а})$$

В том случае, если взаимодействия включают только неполярную составляющую, можно записать:

$$-W_{131} = \Delta U_{131} = 2\sigma_{13} = -\frac{A_{12}}{12\pi H_0^2} \quad (\text{б})$$

H_0 – минимально равновесное расстояние на котором могут быть зафиксированы частицы (в приближении полубесконечных пластин)

Расчет константы Гамакера (б) может быть проведен теоретически, путем компьютерного моделирования либо с использованием экспериментальных данных, например - по оценке краевых углов смачивания с использованием уравнения Дюпре-Юнга (в) и термодинамического уравнения Фоукса (г)

$$W_{131} = \sigma_{\text{жс}}^d (1 + \cos \theta) \quad (\text{в})$$

$$\sigma_{13} = \sigma_1^d + \sigma_3^d - 2\sqrt{\sigma_1^d \cdot \sigma_3^d} \quad (\text{г})$$

Межфазная энергия, работа адгезии

Оценка константы Гамакера и расчет полной энергии взаимодействия между частицами требуют учета всех составляющих энергии межфазного взаимодействия (в общем виде):

$$W_{123} = {}^d W_{123} + {}^h W_{123} + {}^\pi W_{123} + {}^p W_{123} + {}^e W_{123} \quad (\text{а})$$

С учетом полярных (кислотно-основных, донорно-акцепторных) взаимодействий, которые формально можно разделить на электронно-донорные (γ^-) и электронно-акцепторные (γ^+)

$$\sigma_{12} = \left(\sqrt{{}^d \sigma_1} - \sqrt{{}^d \sigma_2} \right) + 2 \left(\sqrt{\sigma_1^+ \sigma_1^-} + \sqrt{\sigma_2^+ \sigma_2^-} - \sqrt{\sigma_1^- \sigma_2^+} - \sqrt{\sigma_1^+ \sigma_2^-} \right) \quad (\text{б})$$

В этом случае полярные составляющие поверхностных натяжений компонентов также могут быть найдены при помощи уравнения Дюпре-Юнга – путем решения системы таких уравнений (для двух полярных жидкостей)

$$\sigma_{ж} (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\sigma_1^d \sigma_1^d} + \sqrt{\sigma_1^+ \sigma_2^-} + \sqrt{\sigma_1^- \sigma_2^+} \right) \quad (\text{в})$$

Для оценки вклада электростатического взаимодействия используется одно из уравнений теории ДЛФО

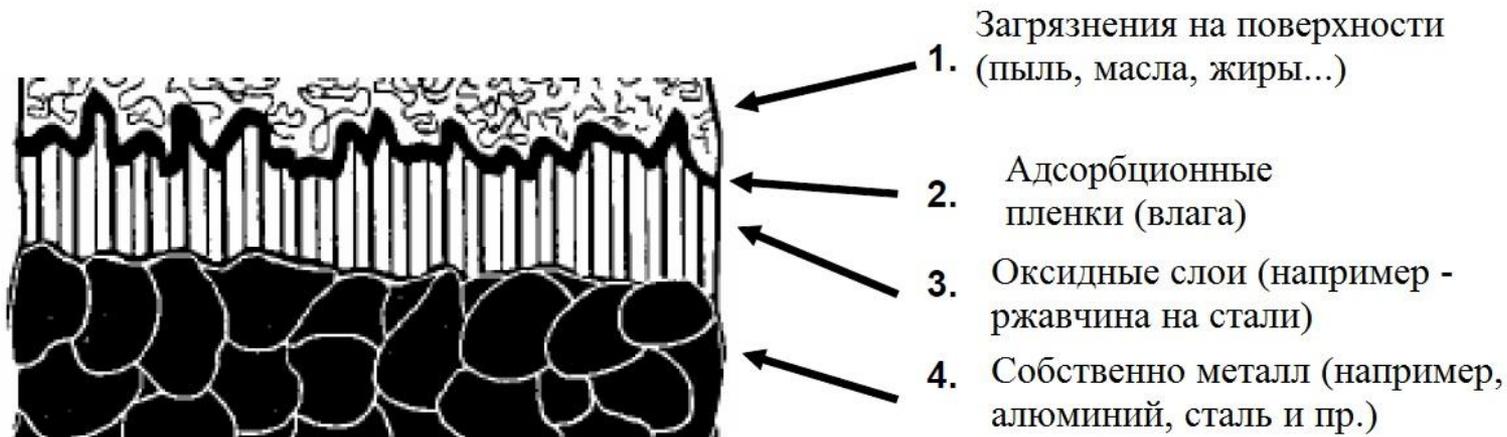
Примерная оценка энергии взаимодействия (адгезии) глинистых частиц в воде на основе данных по смачиванию

Образец	$\Delta U_{1в1}^d$	$\Delta U_{1в1}^p$	$\Delta U_{1в1}^{el}$	$\Delta U_{1в1}^\Sigma$
(као.линит) KGa-1b	-730	5600	2640	7510
(као.линит) KGa-2	-640	11500	2100	13000
(пальгорскит) PFl-1	-230	-3100	640	-2690
Na ⁺ -ММТ SWy-2	-730	22400	1100	22800
Na ⁺ -ММТ STx-1	-860	24500	710	24400
Ca ²⁺ -ММТ SHCa-1	-730	-5070	960	-4800
Na ⁺ -ММТ SAZ-1	-820	21000	480	20700

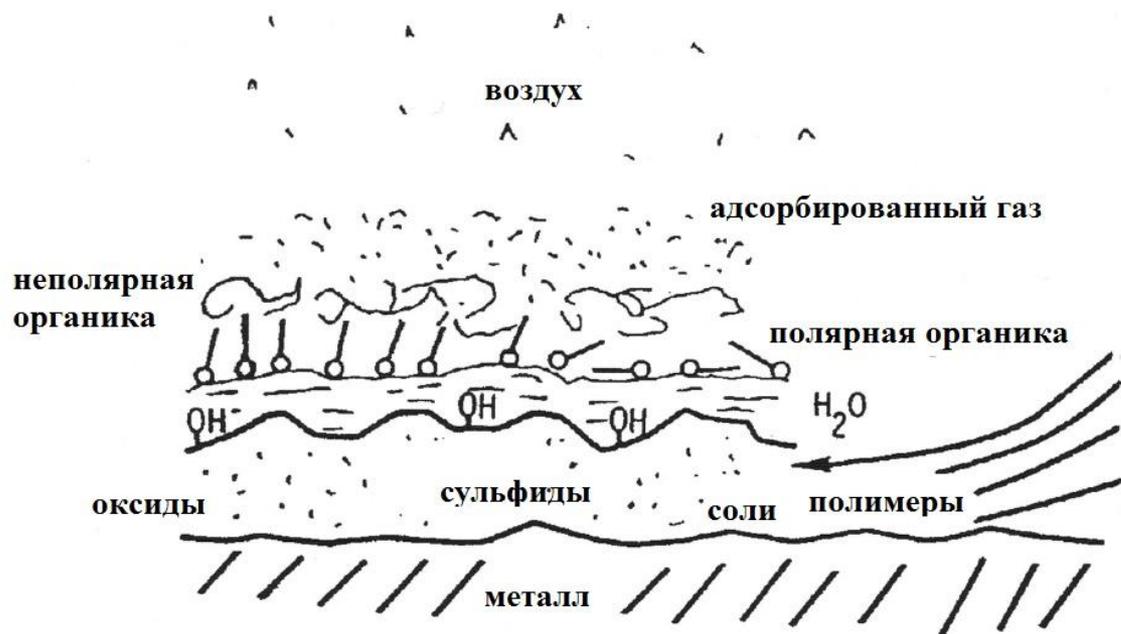
W.Wu. Baseline studies of the clay minerals society source clays: colloid and surface phenomena. Clays and clay minerals. V.49, N.5, pp.446-452. 2001.

(«+» знак энергии = устойчивость)

Типичное состояние металлической поверхности без предварительной обработки и очистки



Поверхности металлов



Иерархия веществ по величине поверхностной энергии

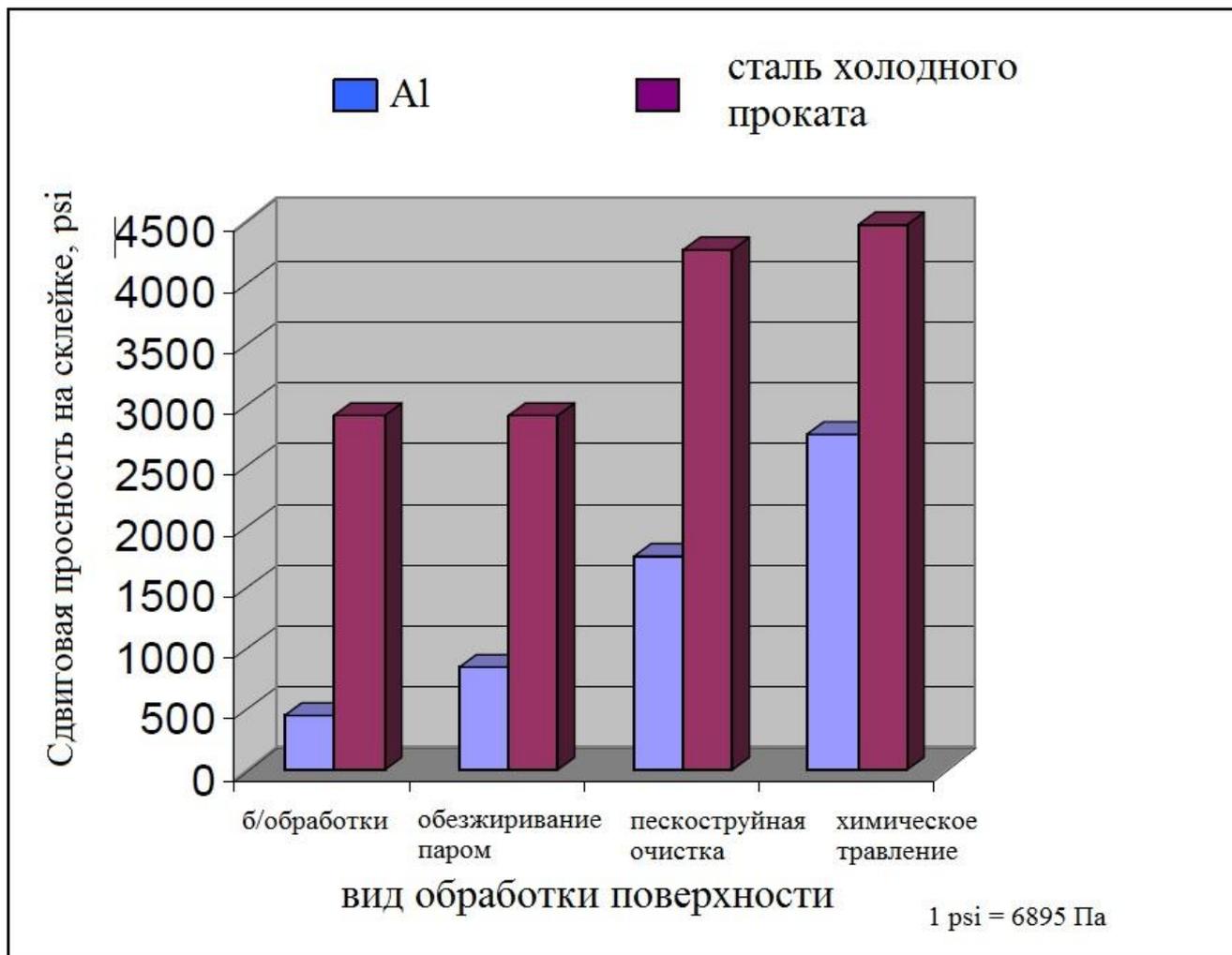
поверхность	свободная поверхностная энергия (мДж/м ²)
сжиженный воздух	20
углеводороды	~ 20
органические полимеры	~ 20–30
эпоксидные смолы	~ 50
вода	73
оксиды металлов	200–500
металлы	1000–5000

Окисление поверхностей на воздухе

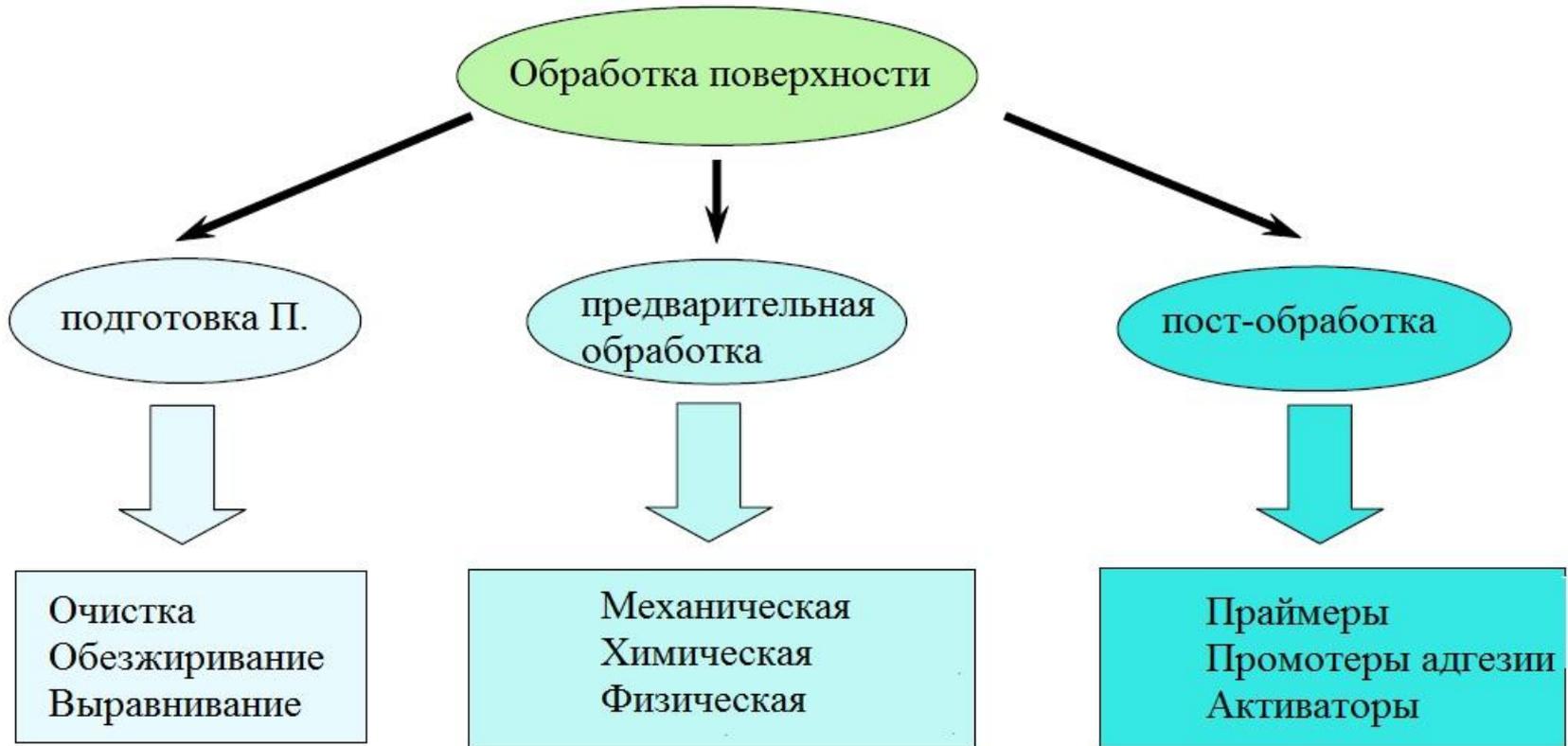
Оксиды и гидроксиды, образующиеся в объеме и на поверхности различных металлов

группа	металл	оксид/гидроксид в объеме	оксид/гидроксид в оболочке	
А - модифи- каторы	Ce	Ce_2O_3 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$	CeO_2 , $\text{CeO}(\text{OH})_2$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$	
	Pt	PtO	PtO_2 , $\text{Pt}(\text{OH})_4$	
	Pd	PdO	PdO_2 , $\text{Pd}(\text{OH})_4$	
	Fe	FeO	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH	
	Co	CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$	Co_3O_4 , Co_2O_3 , CoOOH	
	Ni	NiO	Ni_2O_3 , NiOOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$	
	Cu	Cu_2O	$\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO	
	Si	SiO_2	SiO_2 , $\text{Si}(\text{OH})_4$	
	В - формирующие структуру	Al	Al_2O_3 , AlOOH	Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$
		Zr	ZrO_2	ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$
Sn		SnO_2	SnO_2 , $\text{Sn}(\text{OH})_4$	
Mo		MoO_3 , Mo_2O_5	MoO_3 , смешанный оксо-гидроксид	
W		WO_3	WO_3 , смешанный оксо-гидроксид	
Y		Y_2O_3	Y_2O_3 , YOOH	
La		La_2O_3 , LaO	La_2O_3 , LaOOH	
Rh		Rh_2O_3	Rh_2O_3 , RhOOH	

Увеличение адгезии при обработке поверхности. Сдвиговая прочность адгезионного соединения на эпоксидном связующем



Классификация типов обработки поверхности



Удаление загрязнений

Усиление адгезии/защита поверхности

Очистка растворителями

Contaminant	Hydrocarbons	Alcohols	Ketones, esters
Cutting oils	0	0	+
Protective oils	+	0	+
Waxes	+	0	0
Lubricants	+	0	+
Resins	+	+	+
Adhesives (not cured)	-	0	0
Fingerprints	-	+	+
Silicone oils	-	-	-

+ good removal

0 partial removal

- poor removal

Cutting oil = СОЖ и т.д.

Смотреть, чтоб не растворился субстрат (для пластиков и пр.)

Самое убойное – смесь растворителей

Силикон возможно убирается ксилолом

Кислотная обработка

Хромовая кислота - для очистки полиолефинов

Составы и способы химической обработки при подготовке поверхностей. Металлы

Substrate	Etching Solution (composition wt.%)	Pretreatment Conditions
Aluminum		
Stainless Steel	conc. Sulfuric acid 27.5 Sodium dichromate 7.5 dist. Water 65	Immerse in etch solution 12 - 15 mins. @ 150 - 160F Rinse in distilled water Air dry 150F 10 mins.
Carbon Steel	conc. Sulfuric acid 10 Oxalic acid 10 dist. Water 80	Immerse in etch solution 30 mins. @ 140F Rinse in distilled water Air dry 150F 10 mins.
Copper	Ferric chloride 2 conc. Nitric acid 10 dist. Water 88	Immerse in etch solution 2 mins. @ RT Rinse in distilled water Air dry at RT
Magnesium	Chromium trioxide 10 an. Sodium sulfate 0.03 dist. Water 89.97	Immerse in etch solution 5 mins. @ 160F Rinse in distilled water Air dry at 150F
Titanium	Chromium trioxide 1.6 Sodium fluoride 3.2 conc. Sulfuric acid 16 dist. Water 79.2	Detergent wash, rinse, dry Immerse in etch solution 5 - 10 mins. @ RT Rinse in distilled water Oven dry 10 - 15 mins. @ 170F

Пластики

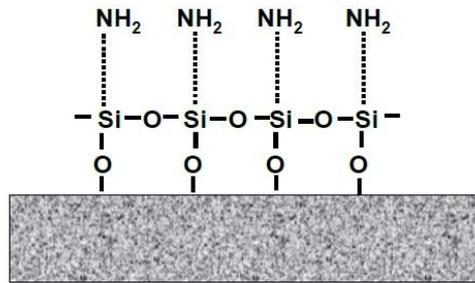
Substrate	Etching Solution (composition wt.%)	Pretreatment Conditions
ABS Acetal	conc. Sulfuric acid 84.2 Sodium dichromate 0.6 dist. Water 15.2	Immerse in etch solution 12 - 15 mins. @ RT Rinse in distilled water Warm air dry
Polystyrene Polyethylene	conc. Sulfuric acid 88.8 Sodium dichromate 1.5 dist. Water 9.7	Immerse in etch solution 12 - 15 mins. @ RT Rinse in distilled water Warm air dry
Polyester	Sodium hydroxide 20 dist. Water 80	Immerse in etch solution 6 mins. @ 170 - 190F Rinse in distilled water Air dry at 150F
Polyamide Nylon	Ethyl acetate 91 Resorcinol 9	Immerse in etch solution 8 secs. @ RT Air dry at RT (filtered compressed air)
PTFE	Tetrahydrofuran 85.5 Naphthalene 12.3 Sodium 2.2 (available as a commercial etch)	Immerse in etch solution 15 mins. @ RT Wash in acetone Rinse in distilled water Warm air dry

Использование праймеров и промотеров адгезии

Задачи:

- Изменить поверхностную энергию субстрата
- Промотировать химическую реакцию между адгезивом и субстратом
- Активировать адгезив
- Ингибировать коррозию субстрата
- Защитить поверхность после предварительной обработки

Типичный пример праймера – аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭОС) – см рис.



Патентованные способы увеличения адгезии (обработки поверхности)

Для увеличения адгезии зубных сплавов: в момент прокаливании керамической поверхности на нее впрыскивается раствор триэтоксисилана, после чего она обрабатывается кремнийорганическим праймером (типа АПТЭОС)

Для увеличения адгезии керамики, металлов, пластиков: обработка в контролируемом кислородном пламени в присутствии распыляемого раствора диамина