

**CONTACT ANGLE OF SURFACTANT SOLUTIONS ON PRECIPITATED
SURFACTANT SURFACES. IV. CALCIUM DODECYL SULFATE SYSTEM**

Roberto R. Santisteban Jr.

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

2007

501983

Thesis Title: Contact Angle of Surfactant Solutions on Precipitated Surfactant Surfaces. IV. Calcium Dodecyl Sulfate System
By: Roberto R. Santisteban Jr.
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Professor 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:

Chintana Saiwan
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

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

Pomthong Malakul
.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Pun W.
.....
(Dr. Punjaporn Weschayanwivat)

ABSTRACT

4871023063: Petrochemical Technology Program

Roberto R. Santisteban Jr.: Contact Angle of Surfactant Solutions on Precipitated Surfactant Surfaces. IV. Calcium dodecyl sulfate System
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Prof. John F. Scamehorn 57 pp.

Keywords: Contact angles/ Calcium dodecyl sulfate/ wetting agent/ alkyl chain length/ anionic

Contact angles of calcium dodecyl sulfate (CDS) precipitate in equilibrium with its saturation solution and subsaturated surfactants solutions were studied. The second surfactants were anionic sodium decyl sulfate (SDeS), anionic sodium n-octanoate (NaC₈), and nonionic nonylphenol polyethoxylate (NPE, EO9). The results show the wettability of the second surfactants as NaC₈ > NPE > SDeS corresponding to contact angles at CMC of 41°, 52°, and 56°, respectively. Surface tension at the CMC increased in order NaC₈ < NPE < SDeS corresponding to 28 mN/m, 30 mN/m, 39 mN/m respectively and subsaturated surfactant adsorption increased in the order of NPE << SDeS, whereas the adsorption of the NaC₈ was immeasurable. Interfacial tension reduction at the solid/liquid interface due to subsaturated surfactant adsorption contributed to contact angle reduction in addition to surface tension reduction at the air/water interface. Greasiness, or slipperiness, or scummy feel of precipitated CDS does not significantly imply a hydrophobic surface. It was found out that C₁₀H₂₁O₃SNa has low carbon chain length of an alkyl group, which considerably dissolved the CDS solid with remarkable reduction of surface tension at very low concentration then suddenly increased until it reaches plateau at 50 mM subsaturated SDeS concentration.

บทคัดย่อ

มูมสัมพัทธ์ของสารละลายเซอร์แฟคแทนท์บนผิวหน้าตะกอนเซอร์แฟคแทนท์ ตอนที่ 4 ระบบแคลเซียมโคเดซิลซัลเฟต โรเบอร์โต อาร์ ซานติสเตบาน จูเนียร์, รองศาสตราจารย์ จินตนา สายวรรณ และศาสตราจารย์ จอห์น เอฟ สคามีฮอร์น 57 หน้า

การศึกษามูมสัมพัทธ์ของตะกอนแคลเซียมโคเดซิลซัลเฟตที่อยู่ในสมดุลกับสารละลายอิมิตัวและสารละลายภายใต้การอิมิตัวของสารเซอร์แฟคแทนท์ตัวที่สอง ได้แก่ แอนอออนิกเซอร์แฟคแทนท์ของโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต และโซเดียม เอ็น-อ็อกตาโนเอท และเซอร์แฟคแทนท์ไม่มีประจุ โนนิวฟีนอลพอลิเอท็อกซิลเลท (เอ็นพีอี, ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 9) ผลการทดลองที่ได้พบว่า ความสามารถทำให้เปียกของสารเซอร์แฟคแทนท์ตัวที่สองมีลำดับ โซเดียม เอ็น-อ็อกตาโนเอท > เอ็นพีอี > โซเดียมโคเดซิลซัลเฟต โดยมีค่ามูมสัมพัทธ์ที่ค่าซีเอ็มซีเป็น 41° , 52° , และ 56° ตามลำดับ มีค่าแรงตึงผิวที่ซีเอ็มซี เพิ่มขึ้น โซเดียม เอ็น-อ็อกตาโนเอท < เอ็นพีอี < โซเดียมโคเดซิลซัลเฟต สอดคล้องกับค่าแรงตึงผิว 28, 30 และ 39 มิลลินิวตัน/เมตร ตามลำดับ และลำดับการดูดซับของสารเซอร์แฟคแทนท์ตัวที่สองเพิ่มขึ้นเป็น เอ็นพีอี << โซเดียมโคเดซิลซัลเฟต ส่วนการดูดซับของโซเดียม เอ็น-อ็อกตาโนเอทไม่สามารถวัดได้ การลดลงของค่าแรงตึงผิวที่อินเตอร์เฟซของแข็งกับของเหลวเนื่องจากการดูดซับภายใต้การอิมิตัวของสารเซอร์แฟคแทนท์ตัวที่สองทำให้ค่ามูมสัมพัทธ์ลดลงเพิ่มเติมจากการลดลงของค่าแรงตึงผิวที่อินเตอร์เฟซของอากาศและน้ำ ความรู้สึกเป็นน้ำมันหนาๆ หรือความรู้สึกลื่นหรือความรู้สึกเป็นคาบสปรกที่มีต่อตะกอนแคลเซียมโคเดซิลซัลเฟต ไม่ได้เป็นนัยสำคัญที่บอกถึงผิวหน้าของตะกอนมีความไม่ชอบน้ำ ความยาวของสายโซ่ที่สั้นลง เช่นของโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand.

I would like to express my sincere appreciation to my thesis advisors, Dr. Chintana Saiwan, and Dr. John F. Scamehorn for their guidance along my research work and recommendations for the improvement of my project, and to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Punjaporn Weschayanwiwat who were my thesis committees.

I would like to give my deepest appreciation to all the faculty members and staff of this College for their dedication and support.

Special thanks to my classmates and friends; Ting, Nudee, New, Ake, Woy for sharing time and helpful discussion and suggestions on this project, to J'nan, Kod, Athen, Kathi, Nay, Ken and Michelle for sharing wonderful time and skills during laboratory works.

Lastly, my dedication to my family for love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
List of Tables	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	
2.1 Contact Angle	4
2.1.1 Measurement	4
2.1.2 Contact Angle Hysteresis	5
2.2 Wettability	5
2.3 Factors Affecting Contact Angle	6
2.4 Surfactants	
2.4.1 Structure of Surfactants and Application	7
2.4.2 Critical Micelle Concentration	8
2.4.3 Precipitation of Surfactants	10
2.5 Zisman's Plot	11
2.6 Application of Related Work	11
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	13
3.2 Sample Preparation	
3.2.1 Solid Substrate Preparation	13
3.2.2 CDS Saturated Solution Preparation	13

3.2.3 Surfactant Mixture Preparation	14
3.3 Methods	
3.3.1 Surface Tension Measurement	14
3.3.2 Contact Angle Measurement	14
3.3.3 Adsorption Measurement	15
3.3.4 Analysis	15
IV RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Results	
4.1.1 CDS properties	16
4.1.2 Effect of Substituted Surfactants	
4.1.2.1 The liquid/vapor Surface Tension	17
4.1.2.2 Contact Angle	18
4.1.2.3 Adsorption Isotherm	19
4.1.2.4 Zisman Plot	21
4.1.3 Calculation of Solid/Liquid Surface Tension	22
4.2 Discussion	
4.2.1 Surface Tension, Contact angle, and Adsorption	24
4.2.1.1 Effect of NaC ₈	25
4.2.1.2 Effect of NPE	26
4.2.1.2 Effect of SDeS	26
4.2.1 The Critical Solid Surface Tension	29
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION	31
REFERENCES	32

APPENDICES	36
Appendix A Table of surface tension (γ_{LV})	36
Appendix B Table of contact angle (θ)	42
Appendix C Table of $\cos \theta$ and $1/\gamma_{LV}$	45
Appendix D The ($\gamma_{SL}^0 - \gamma_{SL}$) as a function of adsorption	48
Appendix E Table for peak area of SDeS and CDS system	51
Appendix F Table for Abbreviations	53
Appendix G Micelle-monomer-precipitate Equilibrium	54
Appendix H Chromatogram for CDS and SDeS mixture	55
CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
4.1 CDS system parameters	16
A1 Surface tension of pure NaC ₈ solution	36
A2 Surface tension of pure NPE (EO9) solution	37
A3 Surface tension of pure SDeS solution	38
A4 Surface tension of saturated CDS and NaC ₈ solution	39
A5 Surface tension of saturated CDS and NPE (EO9) solution	40
A6 Surface tension of saturated CDS and SDeS solution	41
B1 Contact angle of saturated CDS and NaC ₈ solution	42
B2 Contact angle of saturated CDS and NPE (EO9) solution	43
B3 Contact angle of saturated CDS and SDeS solution	44
C1 The contact angle as a function reciprocal of liquid/vapor interfacial tension of mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated NaC ₈ solution.	45
C2 The contact angle as a function reciprocal of liquid/vapor interfacial tension of mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated NPE (EO9) solution.	46
C3 The contact angle as a function reciprocal of liquid/vapor interfacial tension of mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated SDeS solution.	47
D1 The ($\gamma^{\circ}_{SL}-\gamma_{SL}$) as a function of adsorption in mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated NPE (EO9) solution.	48
D2 The ($\gamma^{\circ}_{SL}-\gamma_{SL}$) as a function of adsorption in mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated SDeS solution.	49
D3 The ($\gamma^{\circ}_{SL}-\gamma_{SL}$) as a function of adsorption in mixed surfactant solution between saturated CDS and subsaturated NaC ₈ solution.	50
E1 Peak area of SDeS before adsorption measurement	51
E2 Peak area of SDeS after adsorption measurement	52
F1 Abbreviation of chemicals used	53

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Schematic diagrams for Young's equation	2
2.1 Degree of Wetting	6
2.2 Structure of surfactant	8
2.3 Example of normal micelle	9
2.4 Surface tension vs. log of concentration	10
2.5 Determining γ^c according to ZISMAN	11
4.1 Liquid-vapor surface tension (γ_{LV}) as a function of NaC ₈ concentration.	17
4.2 Liquid-vapor surface tension (γ_{LV}) as a function of NPE concentration.	17
4.3 Liquid-vapor surface tension (γ_{LV}) as a function of SDeS concentration.	18
4.4 Effect of subsaturated surfactant concentration on contact angles of saturated CDS solution.	18
4.5 Effect of subsaturated NPE concentration on contact angles of saturated CDS solution.	19
4.6 Adsorption of NPE onto CDS precipitate at various concentrations.	20
4.7 Adsorption of SDeS onto CDS precipitate at various concentrations.	20
4.8 The relationship of peak area against subsaturated SDeS concentration before and after adsorption isotherm measurement.	21
4.9 $\cos \theta$ as a function of γ_{LV} concentrations	21
4.10 $\cos \theta$ as a function of $1/\gamma_{LV}$.	22
4.11 The Solid/liquid spreading pressure ($\gamma_{SL}^\circ - \gamma_{SL}$) of solution of saturated CDS and subsaturated NPE and SDeS as a function of	23

	subsaturated surfactant concentrations.	
4.12	The Solid/liquid spreading pressure ($\gamma_{SL}^{\circ} - \gamma_{SL}$) of solution of saturated CDS and subsaturated NaC_8 as a function of subsaturated surfactant concentration.	23
A1	Micelle-monomer-precipitate equilibrium diagram for sodium dodecyl sulfate in the presence of calcium ions	54
A2	Micelle-monomer-precipitate equilibrium diagram for sodium octanoate in the presence of calcium ions	54
A3	Chromatogram of saturated CDS and subsaturated SDeS before adsorption isotherm measurement at 100 mM.	55
A4	Chromatogram of saturated CDS and subsaturated SDeS after adsorption isotherm measurement at 100 mM.	55
A5	Chromatogram of 100 mM of SDeS.	56
A6	Chromatogram of CDeS and SDeS mixture at 20mL solution.	56