

В.Е. ДАНИЛОВ¹, А.М. АЙЗЕНШТАДТ¹¹Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, Россия**КРАЕВЫЕ УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ НАБУХАЮЩИХ ПОРОШКОВ**

Аннотация. Порошки, обладающие способностью набухать, нашли широкое применение в индустрии строительных материалов при производстве древесно-полимерных композитов и эластомеров. В связи с этим важной задачей становится выбор совместимых полимерных вяжущих и набухающих порошковых наполнителей. Такой подбор возможно осуществить с использованием в качестве информационного параметра поверхностного натяжения, определяемого методом ОВРК, взяв сырьевые компоненты имеющие близкие значения полярной и дисперсионной составляющих, устранив возможный дисбаланс межмолекулярных сил на границе раздела фаз «наполнитель-полимерное связующее». Однако при использовании подобного подхода возникает проблема получения воспроизводимых углов смачивания набухающих порошков – решение данной проблемы, в случае использования в качестве измерительной аппаратуры современных гониометров, стало целью данной работы. Установлено, что для набухающих порошковых материалов (сапонит-содержащий материал, древесная мука) в сравнении с порошком из кварцевого песка для определения псевдоравновесного краевого угла необходимо проводить коррекционное изменение положения базовой линии по уровню границы набухшего материала.

Ключевые слова: порошки, сапонит, древесная мука, краевой угол смачивания, поверхностное натяжение.

V.E. DANILOV¹, A.M. AYZENSHTADT¹¹Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia**WETTING ANGLES OF SWELLABLE POWDERS**

Abstract. Powders with the ability to swell are widely used in the building materials industry in the production of wood-polymer composites and elastomers. In this regard, the choice of compatible polymer binders and swellable powder fillers becomes an important task. Such a selection can be carried out using surface tension determined by the OWRK method as an information parameter, taking raw components having close values of the polar and dispersion components, eliminating a possible imbalance of intermolecular forces at the filler-polymer binder interface. However, when using this approach, the problem of obtaining reproducible wetting angles of swellable powders arises - the solution to this problem, in the case of using modern goniometers as measuring equipment, was the goal of this work. It was found that for swellable powder materials (saponite-containing material, wood flour), in comparison with quartz powder, to determine the pseudo-equilibrium contact angle, it is necessary to carry out a corrective change in the position of the baseline by the level of the boundary of the swollen material.

Keywords: powder material, saponite, wood flour, wetting angle, surface tension.

1 Введение

Порошки представляют собой дисперсные системы с размером частиц в пределах от 0,1 до 1000 мкм, получаемые в процессе дробления и измельчения металлов, минералов, горных пород, полимеров, древесины, отходов различных промышленных производств. Применение данных материалов (в качестве сухих строительных смесей, компонентов вяжущего, наполнителей, активных добавок и т.д.) является основой практически всех отраслей строительства. Среди всего многообразия порошков особое место занимают набухающие, например, бентонитовый порошок, который используется в качестве

наполнителя эластомерных профилей, обладающих способностью набухать в воде и заполнять неплотности швов [1].

Другим примером может служить древесная мука, являющаяся наиболее распространенным наполнителем в древесно-полимерных композитах. Проектирование подобных наполненных полимерных композитов в настоящее время сводится к подбору полимерного связующего и наполнителя обладающих лучшей совместимостью и адгезией друг к другу [2, 3].

Одним из наиболее эффективных способов подбора компонентов в композиционной смеси, по нашему мнению, является устранение дисбаланса межмолекулярных сил (Ван-дер-ваальсовых и электростатических) на границе раздела фаз «наполнитель-полимерное связующее», количественное определение которого осуществляется с использованием метода ОВРК [4, 5].

Определение дисперсионной и поляризационной составляющей поверхностного натяжения по данному методу для различных типов полимеров не представляет собой сложности, что выражается в многочисленных литературных и справочных данных накопленных по данной тематике. Напротив, для таких наполнителей, как бентонит и древесная мука в настоящее время получено не так много подобных экспериментальных результатов, что связано с проблемой получения воспроизводимых углов смачивания набухающих порошков, по которым впоследствии считаются составляющие поверхностного натяжения [6, 7].

Таким образом, целью данной работы стало установление методических приемов, позволяющих воспроизводимо измерять краевые углы смачивания набухающих порошкообразных образцов.

2 Модели и методы

В качестве объектов исследования были выбраны: кварцевый порошок (как контрольный, не набухающий), сапонит-содержащий материал, выделенный из суспензии оборотной воды процесса обогащения кимберлитовых пород месторождения им. М.В. Ломоносова (представляет собой комплекс глинных минералов, в том числе смектитов, находящийся в виде геля в дисперсионной среде) и древесная мука сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Высокодисперсные порошки кварца (КП), сапонит-содержащего материала (ССМ) и древесной муки (ДМ) получали высушиванием сырья до постоянной массы с последующим помолом на планетарно-шаровой мельнице при скорости вращения ротора 420 об/мин в гарнитуре из карбида вольфрама. Полученные минеральные порошки помещали в ячейки для сыпучих проб (4 мкм майларовая пленка) и анализировали на ПРФА МетЭксперт. Элементный состав исходных порошкообразных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав исходных порошкообразных материалов

Образец	Содержание, %									
	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Ni	Cr	Sn
КП	-	-	88,190	-	-	-	9,830	-	1,551	0,428
ССМ	14,112	8,185	46,457	4,276	6,076	1,748	18,882	0,264	-	-

Удельную поверхность, $S_{уд}$, и среднемассовый диаметр, d_m , порошков определяли методом газопроницаемости Козени-Кармана, истинную плотность, $\rho_{ист}$, определяли пикнометрическим методом, дополнительно рассчитывали среднюю плотность, $\rho_{ср}$, и пористость, P , образцов-запрессовок полученных из порошков путем их уплотнения на гидравлическом прессе ПЛГ-20 в металлических пресс-формах внутренним диаметром 30 мм при нагрузке 8 т в течении 2 минут (образцы-запрессовки были изготовлены для определения их угла смачивания). Время помола $\tau_{пом}$, характеристики порошкообразных материалов и изготовленных образцов запрессовок сведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика исходных порошкообразных материалов

Образец	$\tau_{\text{пом, мин}}$	$d_m, \text{мкм}$	$S_{\text{уд, см}^2/\text{г}}$	$\rho_{\text{ист, г/см}^3}$	$\rho_{\text{ср, г/см}^3}$	P, %	Набухание
КП	15	8,9	3793	2,60	1,60	38,46	отсутствует
ССМ	80	1,7	13513	2,63	1,63	38,02	умеренно
ДМ	20	6,7	5778	1,54	1,10	28,57	сильно

Краевой угол смачивания образцов-запрессовок определяли на гониометре DSA-20E (EasyDrop) методом «sessile drop» рабочими жидкостями с известными полярными и дисперсионными составляющими поверхностного натяжения: вода (В), этиленгликоль (Э), глицерин (Г), декан (Д). Данные о плотности, динамической вязкости, температурах плавления и кипения, а также поверхностном натяжении использованных в исследовании рабочих жидкостей приведены в работах [8-15]. Измерения краевого угла и диаметра основания капли проводили во времени через каждые 16 мс (62 fps) с момента первого контакта рабочей жидкости с поверхностью образца. Контур капель рабочей жидкости с краевым углом менее 30° обрабатывали сегментным методом, более 30° – тангентальным (методом эллипса). По среднему равновесному углу смачивания (не менее 3-х параллельных измерений) рассчитывали дисперсионную (σ_{sd}) и поляризационную (σ_{sp}) составляющие и суммарное значение (σ_s) поверхностного натяжения исследуемого порошкообразного материала.

3 Результаты исследования и их анализ

Результаты измерений поверхностных свойств сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерений поверхностных свойств

Образец	Время и средние скорости просачивания/впитывания и растекания рабочих жидкостей															
	$\tau_{\text{прос/впит, с}}$				$\bar{v}_{\text{прос/впит, мкл/с}}$				$\tau_{\text{раст, с}}$				$\bar{v}_{\text{раст, мм/с}}$			
	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г	Д	В	Э	Г
КП	0,3	0,54	3,3	126	18	12	1,5	0,040	0,016	0,032	0,6	16	104	5,2	2	0,1
ССМ	0,5	7	5,7	291	7	2,5	1,1	0,018	0,032	2,11	0,2	10	6,4	0,9	2	0,05
ДМ	0,3	12	12	1500	8	0,7	0,5	0,004	0,016	1,35	1,0	170	38,6	1,1	0,6	0,004

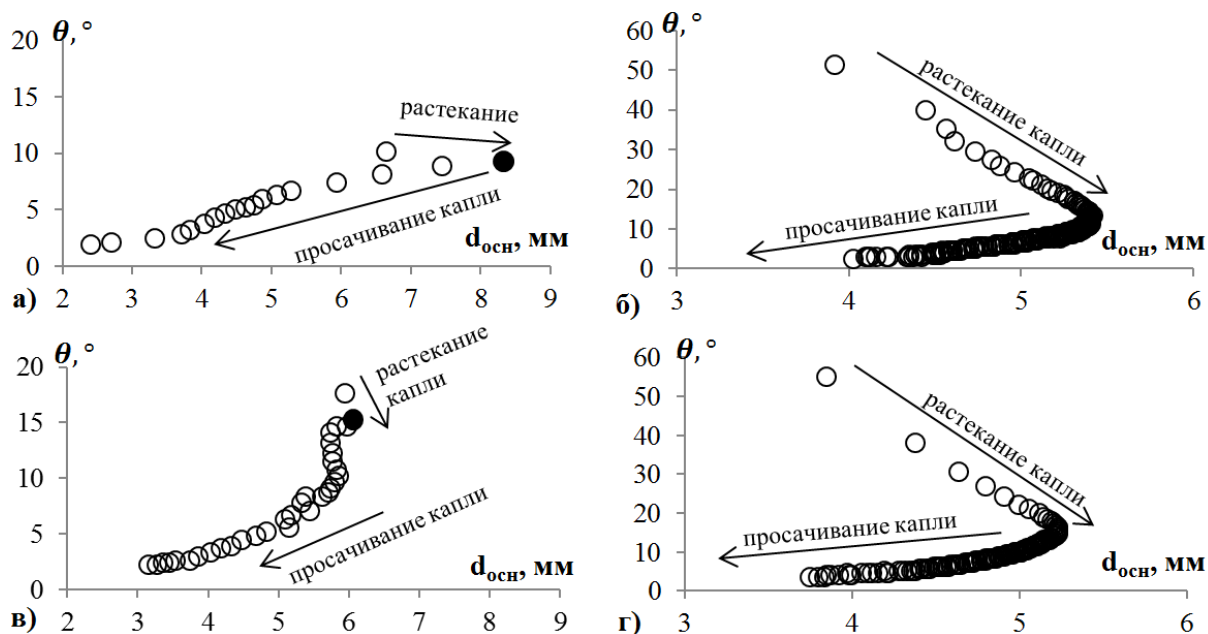


Рисунок 1 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из кварцевого порошка: а) декан; б) этиленгликоль; в) вода; г) глицерин

Обсуждая полученные данные на кварцевом порошке (рисунок 1) следует отметить, что экспериментальные точки «ложатся» на параболу, причем ее вершина всегда находится в точке с максимальным диаметром основания капли (капля полностью растеклась по материалу, после чего за счет испарения/просачивания жидкости ее диаметр основания начинает уменьшаться).

На подложке из умеренно и сильно набухающих порошковых материалах в процессе измерения происходит смещение границы раздела фаз под каплей рабочей жидкости и возле ее краев (рисунок 2, 4). Данный эффект приводит к некорректной обработке ПО контура капли (рисунок 3, 5) и ошибочным значениям краевого угла и диаметра основания капли (отмечены серым на рисунках 3, 5). Получение вышеуказанной параболической функции «краевой угол смачивания – диаметр основания капли» (черные точки на рисунках 3, 5) на образцах-запрессовках из умеренно (или скрытно) набухающих порошковых материалах возможно при изначальной установке базовой линии на уровень набухшего материала (скорректированная базовая линия), после того как капля рабочей жидкости полностью впиталась/испарилась (рисунок 2).

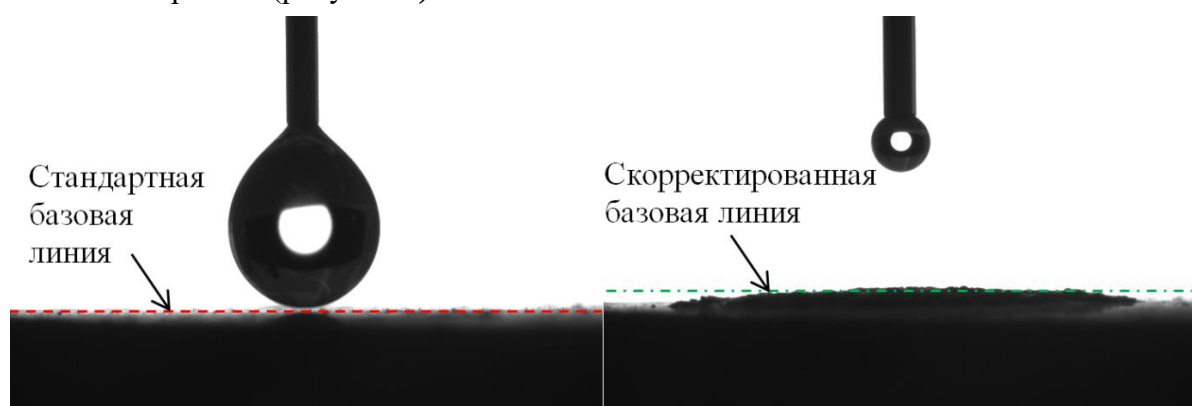


Рисунок 2 – Фотографии подложки образца-запрессовки из сапонида в момент, предшествующий ее касанию каплей воды и после полного впитывания капли

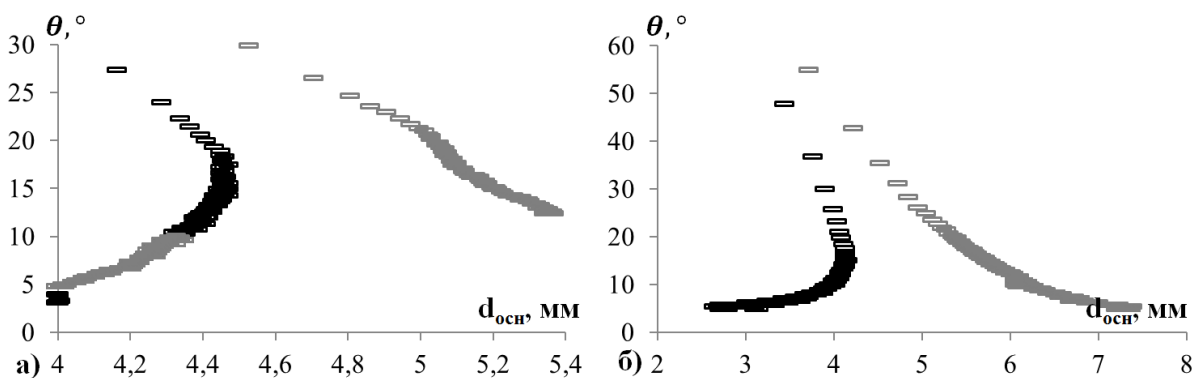


Рисунок 3 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель вязких рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из ССМ: а) глицерин; б) этиленгликоль

Следует отметить, что процессы растекания и просачивания/впитывания вязких рабочих жидкостей (в частности глицерина) на набухающих материалах могут занимать более продолжительное время, чем на не набухающих (таблица 3).

В случае сильно (или интенсивно) набухающих порошковых материалов, а также при использовании воды в качестве рабочей жидкости базовую линию следует перемещать вверх по мере поднятия материала и при определении углов смачивания выбирать кадры с разными положениями набухающей подложки (рисунок 4, 5).

Измеренные вышеописанными способами псевдоравновесные краевые углы смачивания и рассчитанные по ним значения поверхностного натяжения сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Результаты измерений псевдоравновесного краевого угла смачивания и расчета составляющих поверхностного натяжения

Образец	Краевой угол смачивания θ , °				σ_{sp} , мДж/м ²	σ_{sd} , мДж/м ²	σ_s , мДж/м ²	R ²
	Д	Э	Г	В				
КП	10,1	13,4	17,9	13,7	46,98	18,98	65,92	0,98
ССМ	10,1	14,6	18,3	23,5	43,72	19,68	63,40	0,99
ДМ	9,2	33,6	46,9	64,9	17,55	24,38	41,92	0,97

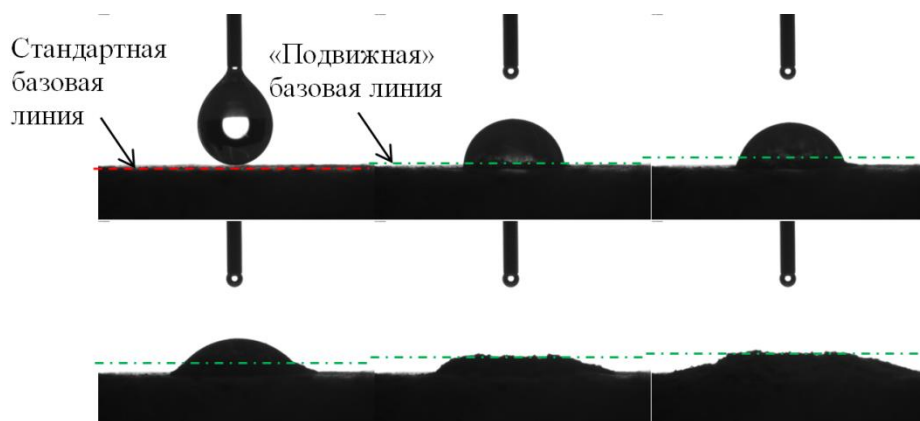


Рисунок 4 – Фотографии подложки образца-запрессовки из древесной муки в процессе впитывания капли воды («подвижная» базовая линия)

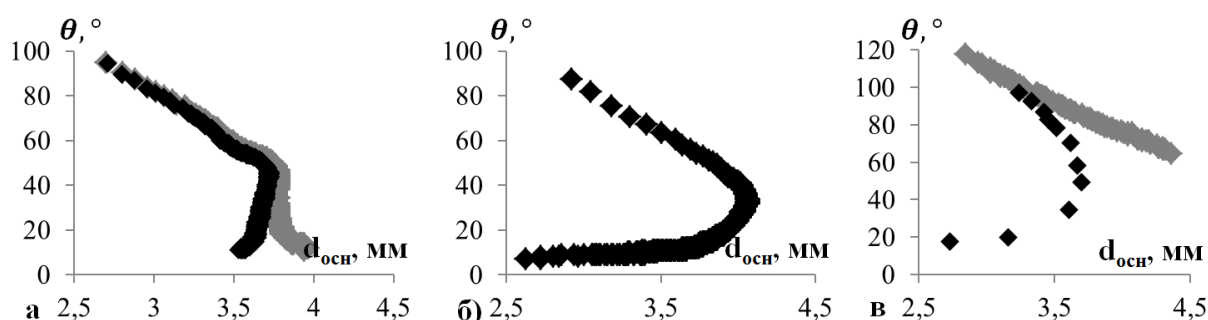


Рисунок 5 – Краевые углы смачивания и диаметры основания капель рабочих жидкостей на поверхности образца-запрессовки из древесной муки: а) глицерин; б) этиленгликоль; в) вода

Полученные значения (0,97 и 0,99) коэффициента достоверности аппроксимации (R^2) линейных уравнений на графиках Оуэнса-Вендта для набухающих порошков свидетельствуют о применимости предложенного в статье подхода для определения краевых углов смачивания.

4 Выводы

Таким образом, общей рекомендацией для всех видов порошковых материалов является выбор псевдоравновесного краевого угла по графику параболической функции «краевой угол смачивания – диаметр основания капли» рабочей жидкости исходя из условия $d_{осн} \rightarrow \max$. Однако, для набухающих порошков для получения вышеуказанной функции следует проводить коррекционное изменение положения базовой линии по уровню границы набухшего материала. При выполнении данных рекомендаций становится возможным получать воспроизводимые значения краевых углов рабочих жидкостей и, следовательно, составляющих поверхностного натяжения набухающих порошков.

5 Благодарности

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-43-292002р_мк с использованием уникальной научной установки «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карманова О.В., Москалёв А.С., Шутин Ю.Ф., Власова Л.А. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения // Вестник ВГУИТ. 2016. №4. С. 228-232.
2. Вольфсон С.И., Мусин И.Н., Файзуллин И.З., Лыгина Т.З., Трофимова Ф.А. Модифицированные древесно-полимерные композиты // Пластические массы. 2014. №1-2. С. 41-44.
3. Аскадский А.А., Мацевич Т.А., Кондращенко В.И. Водопоглощение древесно - полимерных композитов на основе ПВХ с частичной заменой древесного наполнителя на минеральный // Строительные материалы. 2019. №5. С. 62-66.
4. Данилов В.Е., Строкова В.В., Айзенштадт А.М. Роль дисперсионных и поляризационных эффектов при формировании древесно-минерального композита на основе тонкодисперсных компонентов // Физика и химия обработки материалов. 2018. №4. С. 50-56.
5. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса–Вендта–Рабея–Кельбле // Строительные материалы. 2019. №11. С. 66-72.
6. Laura Susana, Filippo Campaci, Andrea C. Santomaso. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique // Powder Technology. 2012. Vol. 226. Pp. 68-77.
7. Abdullah Alghunaim, Suchata Kirdponpattara, Bi-min Zhang Newby. Techniques for determining contact angle and wettability of powders // Powder Technology. 2016. Vol. 287. Pp. 201-215.
8. Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer. Wettability assessment of finely divided solids // Powder technology. 2005. Vol. 157. Pp. 79-91.
9. Andrea Depalo, Andrea Claudio Santomaso. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. Vol. 436. Pp. 371-379.
10. Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements // Nature Protocols. 2018. Vol. 13. Pp. 1521-1538.
11. Jaroslaw Drelich. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique // Surface Innovations. 2013. Vol. 1. Issue 4. Pp. 248-254.
12. Jaroslaw W. Drelich. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 267. Pp. 1-14.
13. G. Ström, M. Frederikson, P. Stenius. Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface // Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 119. No. 2. 1987. Pp. 352-361.
14. Joseph J. Jasper The Surface Tension of Pure Liquid Compounds // Journal of Physical and Chemical Reference Data. Vol. 1. No. 841 – 1972.
15. Barsan ME (2007) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS (NIOSH). Publication No. 2005 -149. NIOSH Publications, US.

REFERENCES

1. Karmanova O.V., Moskalev A.S., Shutin Yu.F., Vlasova L.A. Elastomernye nevulkanizovannyye gidroizolyacionnyye materialy stroitel'nogo naznacheniya [Elastomeric unvulcanized waterproofing materials for construction purposes]. *Vestnik VGUIT*. 2016. No. 4. Pp. 228-232. (rus)
2. Wolfson S.I., Musin I.N., Fayzullin I.Z., Lygina T.Z., Trofimova F.A. Modificirovannyye drevesno-polimernyye kompozity [Modified wood-polymer composites]. *Plasticheskie massy*. 2014. No. 1-2. Pp. 41-44. (rus)
3. Askadsky A.A., Matseevich T.A., Kondrashchenko V.I. Vodopogloshchenie drevesno - polimernyyh kompozitov na osnove PVH s chastichnoy zamenoy drevesnogo napolnitelya na mineral'nyj [Water absorption of wood - polymer composites based on PVC with partial replacement of wood filler with mineral]. *Stroitel'nye Materialy*. 2019. No. 5. Pp. 62-66. (rus)
4. Danilov V.E., Strokova V.V., Ayzenshtadt A.M. Rol dispersionnyh i polarizacionnyh ehffektov pri formirovani drevesno mineralnogo kompozita na osnove tonkodispersnyh komponentov [The role of dispersion and polarization effects in the formation of wood-mineral composite on the basis of fine-dispersed components]. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2018. No. 4. Pp. 50-56. (rus)
5. Danilov V.E., Korolev E.V., Aizenshtadt A.M., Strokova V.V. Osobennosti rascheta svobodnoy energii poverhnosti na osnove modeli mezhfaznogo vzaimodejstviya Ounsa–Vendta–Rabelya–K'el'ble [Features of the

calculation of free energy of the surface based on the model for interfacial interaction of Owens–Wendt–Rabel–Kaelble]. *Stroitel'nye Materialy*. 2019. No. 11. Pp. 66-72. (rus)

6. Laura Susana, Filippo Campaci, Andrea C. Santomaso. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique // *Powder Technology*. 2012. Vol. 226. Pp. 68-77.

7. Abdullah Alghunaim, Suchata Kirdponpattara, Bi-min Zhang Newby. Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*. 2016. Vol. 287. Pp. 201-215.

8. Lazghab M., K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon, L. Komunjer. Wettability assessment of finely divided solids. *Powder technology*. 2005. Vol. 157. Pp. 79-91.

9. Andrea Depalo, Andrea Claudio Santomaso. Wetting dynamics and contact angles of powders studied through capillary rise experiments. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. Vol. 436. Pp. 371-379.

10. Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen and Robin H. A. Ras. Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*. 2018. Vol. 13. Pp. 1521-1538.

11. Jaroslaw Drelich. Guidelines to measurements of reproducible contact angles using a sessile-drop technique. *Surface Innovations*. 2013. Vol. 1. Issue 4. Pp. 248-254.

12. Jaroslaw W. Drelich. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019. Vol. 267. Pp. 1-14.

13. G. Ström, M. Frederikson, P. Stenius. Contact Angles, Work of Adhesion and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 119. No. 2. 1987. Pp. 352-361.

14. Joseph J. Jasper The Surface Tension of Pure Liquid Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 1. No. 841 – 1972.

15. Barsan ME (2007) NIOSH pocket guide to chemical hazards. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, DHHS (NIOSH). Publication No. 2005 -149. NIOSH Publications, US.

Информация об авторах

Данилов Виктор Евгеньевич

ФГАОУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск, Россия, кандидат технических наук, доцент кафедры «Композиционные материалы и строительная экология».

E-mail: v.danilov@narfu.ru

Айзенштадт Аркадий Михайлович

ФГАОУ ВО «Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова», г. Архангельск, Россия, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой «Композиционные материалы и строительная экология».

E-mail: a.isenshtadt@narfu.ru

Information about authors

Danilov Victor E.

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, candidate in tech. sc., assistant prof. of the dep. of composite materials and building ecology.

E-mail: v.danilov@narfu.ru

Ayzenshtadt Arcady M.

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia, doctor in chem. sc., prof., head of the dep. of composite materials and building ecology.

E-mail: a.isenshtadt@narfu.ru