

УДК 544.72

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМОЧУВАННЯ ПОВЕРХНІ ГРАФІТУ МПГ-7 ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ АНІЛІНУ

Я. Ковалишин\*, В. Ловчицька

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
\*e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Сталагмометричним методом досліджено поверхневий натяг водних розчинів аніліну у сульфатній кислоті та розчинів аніліну у соляній кислоті різної концентрації. Зменшення поверхневого натягу спостерігається при збільшенні концентрації як кислот, так і аніліну. Методом лежачої краплі визначено крайові кути змочування поверхні графіту МПГ-7 цими розчинами. З'ясовано, що солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості. Найнижчі значення поверхневого натягу та найкраще змочування графітової поверхні спостерігають за високих концентрацій аніліну та достатньому надлишку кислоти. Поверхневий натяги розчинів, що містять соляну кислоту, є нижчими порівняно з розчинами, які містять сульфатну кислоту.

*Ключові слова:* графіт, поверхневий натяг, крайовий кут змочування, анілін.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.335>

### 1. Вступ

Графіт – це матеріал, який має чимало специфічних властивостей (зокрема, високу електричну провідність, здатність інтеркалювати різні сполуки), його можна отримувати в різних формах (монолітний, терморозширений, графен) та широко використовувати у багатьох галузях, включаючи електроніку, енергетику та каталіз [1]. Інтерес до гібридних електропровідних композитів на основі графіту, зокрема з поліаніліном, зберігається вже тривалий час [2, 3]. Композити такого типу широко використовують для створення високоемних конденсаторів [4], електрохімічних та оптичних сенсорів для визначення, наприклад, рН середовища [5], карбаміду [6], глюкози [7], як електродні матеріали джерел струму [8], як антикорозійні покриття [9], володіють багатьма специфічними властивостями, зокрема, електричними, термічними [10], оптичними, електрохімічними [11] та ін.

Під час полімеризації аніліну в присутності графіту є можливим процес приєднання поліаніліну до активного центру в структурі графіту, що підтверджується за допомогою SEM [12]. Це сприяє покращенню структури, термічної стабільності та електропровідності композитів. Модифікація поверхні вуглецевих матеріалів, зокрема шляхом відновлення солей арендіазонію, покращує властивості їх композитів з електропровідними полімерами [13]. Найчастіше під час полімеризації аніліну для створення кислого середовища та допування поліаніліну використовують соляну або сульфатну кислоту [14–16].

Важливою умовою під час виробництва композитних матеріалів на основі графіту та електропровідних полімерів є забезпечення надійного контакту та доброї взаємодії між окремими компонентами. Дослідження шляхів фізичної та хімічної.

модифікації графітової поверхні з метою покращення змочуваності її розчинами солей аніліну є важливим кроком у вирішенні цього завдання.

Графіт МПГ-7 належить до класу конструкційних високощільних дрібнозернистих графітів, призначених для високих механічних навантажень в умовах високих температур і агресивних середовищ. Виготовляється за допомогою холодного пресування. Має високу щільність ( $>1,8 \text{ г/см}^3$ ) та низьку відкриту пористість ( $<10\text{--}12\%$ ). Малий розмір зерна (не більш ніж 25 мкм) дає змогу виготовляти з цього матеріалу вироби з тонкими ребрами, виступами і складними тонкостінними деталями [17].

## 2. Матеріали та методика експерименту

Для приготування розчинів використовували анілін (х.ч.), соляну (х.ч.) та сульфатну (х.ч.) кислоти, дистильовану воду. Густина досліджуваних розчинів визначали пікнометричним методом, а їх поверхневий натяг – сталагмометричним методом.

Визначали крайовий кут змочування твердої поверхні графіту розчинами аніліну в соляній кислоті та розчинами аніліну в сульфатній кислоті. В дослідженнях використовували метод лежачої краплі. На попередньо відшліфовану та очищену поверхню графіту наносили краплину розчину об'ємом 10 мкл. Проводили п'ять паралельних вимірювань, поміщаючи краплини розчину на різні ділянки поверхні. Результати паралельних вимірів усереднювали. Проекцію краплі на підкладці фотографують. Висоту та діаметр краплі визначають безпосередньо за фотознімком (рис. 1). Значення косинуса крайового кута змочування обчислюють за формулою:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

де  $d$  – ширина основи краплі;  $h$  – висота краплі.

Для розрахунку роботи когезії використали рівняння Дюпре, а для визначення рівноважної роботи адгезії рідини застосували рівняння Дюпре–Юнга. Усі дослідження проводили за температури 20 °С.



Рис. 1. До визначення крайового кута змочування розчинами графіту марки МПГ-7  
Fig. 1. To determine the marginal angle of MPG-7 graphite wetting by solutions

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Досліджено залежність значень поверхневих натягів розчинів від концентрації аніліну (змінювалась у межах від 0,00 до 0,50 н) та сульфатної кислоти (від 0,00 до 3,00 н). Результати подано на рис. 2. Також досліджено залежність значень поверхневих натягів розчинів від концентрації аніліну (змінювалась у межах від 0,00 до 2,00 н) та соляної кислоти (від 0,00 до 3,00 н). Відповідні результати зображено на рис. 3.

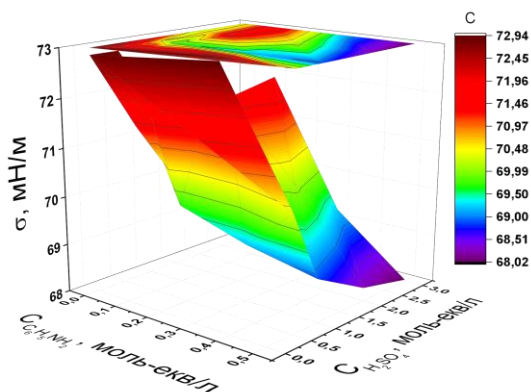


Рис. 2. Залежність поверхневих натягів розчинів від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти у воді  
Fig. 2. Dependence of solutions surface tensions on the concentrations of aniline and sulfuric acid in water

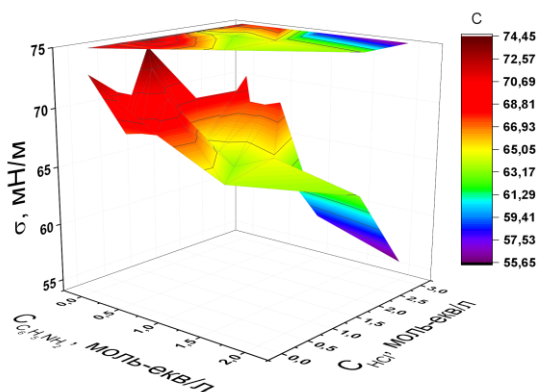


Рис. 3. Залежність поверхневих натягів розчинів від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді  
Fig. 3. Dependence of solutions surface tensions on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in water

Поверхневий натяг розчинів є меншим за поверхневий натяг води, це є ознакою того, що солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості. Такий висновок узгоджується із загальною тенденцією до зменшення поверхневого натягу зі збільшенням концентрації аніліну.

Зменшення поверхневого натягу простежується зі збільшенням концентрацій як кислот, так і аніліну. Цікавим є те, що найнижчі значення поверхневого натягу простежуються за надлишку кислоти. За низьких концентрацій аніліну збільшення мольного надлишку сульфатної кислоти до понад 10-кратного, або соляної кислоти до понад 5-кратного приводить до зростання поверхневого натягу. Надлишок кислоти запобігає гідролізу солі аніліну і забезпечує наявність у розчині максимальної кількості іонів  $C_6H_5NH_3^+$ , які, очевидно, і виявляють поверхнево-активні властивості. У випадку великого надлишку кислот їх поверхнево-інактивна дія переважає вплив іонів  $C_6H_5NH_3^+$ .

У розчинах сульфатної кислоти найнижче значення поверхневого натягу, яке вдалось досягнути, дорівнює 68,02 мН/м для 0,5 н розчину аніліну в 3,0 н  $H_2SO_4$ . У випадку соляної кислоти найнижче значення, яке вдалось досягнути, дорівнює 55,67 мН/м для 2,0 н розчину аніліну в 3,0 н  $HCl$ . Тобто, порівняно з чистою водою, в першому випадку поверхневий натяг зменшився приблизно на 4 мН/м, а в другому – більш ніж на 16 мН/м. Це зумовлено більшою концентрацією аніліну у випадку солянокислих розчинів. У розчинах сульфатної кислоти концентрація аніліну не перевищувала 0,5 н унаслідок низької розчинності сульфату аніліну.

Графіт МПГ-7 водою змочується погано, про що свідчить низьке значення  $\cos \theta = 0,321$ . Використання розчинів аніліну в сульфатній або соляній кислоті приводить до покращення змочуваності поверхні. Результати досліджень змочування поверхні графіту МПГ-7 розчинами аніліну та сульфатної кислоти зображено на рис. 4. Найвищі значення  $\cos \theta$ , відповідно, найкраще змочування поверхні спостерігається за концентрації сульфатної кислоти 3,00 н та концентрації аніліну 0,20–0,50 н. Доволі високими є значення  $\cos \theta$  для розчинів з концентрацією кислоти 0,50 н та концентрацією аніліну 0,50 н.

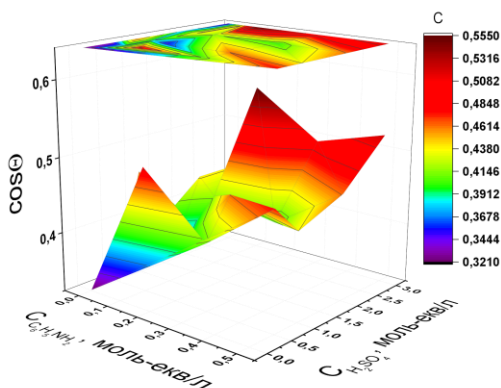


Рис. 4. Залежність косинусів крайових кутів змочування поверхні графіту МПГ-7 від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти у воді

Fig. 4. Dependence of cosines of the marginal wetting angle of the MPG-7 graphite surface on the concentrations of aniline and sulfuric acid in water

Результати досліджень змочування поверхні графіту МПГ-7 розчинами аніліну та соляної кислоти у воді зображено на рис. 5. Значення косинуса крайових кутів змочування поверхні графіту розчинами соляної кислоти та аніліну в середньому є вищими порівняно з розчинами, що містили сульфатну кислоту, і різко зростають зі збільшенням вмісту аніліну та  $HCl$ .

Високі значення  $\cos \theta$  спостерігаються для області високих концентрацій кислоти та аніліну. Найвищі значення і, відповідно, найкраще змочування поверхні простежуються в області концентрацій соляної кислоти 2,00–3,00 н та аніліну 1,00–0,50 н. Невеликий максимум  $\cos \theta$  спостерігається для розчинів з концентрацією кислоти 0,50 н та концентрацією аніліну 0,10–0,30 н.

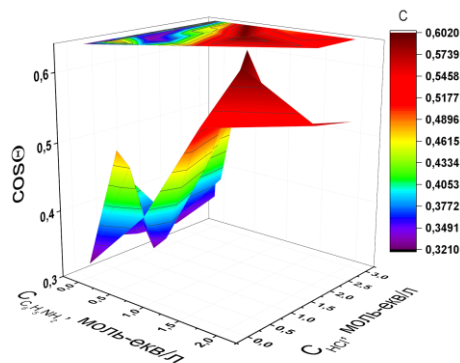


Рис. 5. Залежність косинусів крайових кутів змочування поверхні графіту МПГ-7 від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді

Fig. 5. Dependence of cosines of the marginal wetting angle of the MPG-7 graphite surface on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in water

Отримані результати корелюють з розрахованими значеннями робіт адгезії та когезії (табл. 1 та 2). Найбільші значення робіт адгезії спостерігаються для 0,1 н розчину аніліну в 3,0 н сульфатній кислоті та 0,5 н розчину аніліну в 3,0 н хлоридній кислоті.

Таблиця 1

Залежність значень роботи адгезії та когезії від концентрацій аніліну та сульфатної кислоти у водних розчинах при змочуванні поверхні графіту МПГ-7

Table 1

Dependence of adhesion and cohesion values on concentrations of aniline and sulfuric acid in aqueous solutions for wetting of MPG-7 graphite surface

Концентрація $H_2SO_4$ , н	Концентрація аніліну, н	$W_{адгезії}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$W_{когезії}$ , Дж/м <sup>2</sup>
3,0	0,5	0,103	0,136
3,0	0,3	0,103	0,138
3,0	0,1	0,112	0,144
3,0	0,05	0,102	0,142
3,0	0,00	0,095	0,141
2,0	0,5	0,100	0,137
2,0	0,3	0,098	0,140
2,0	0,1	0,101	0,143
2,0	0,05	0,102	0,141
2,0	0,00	0,096	0,140
1,0	0,5	0,099	0,137
1,0	0,3	0,101	0,138
1,0	0,1	0,094	0,139
1,0	0,05	0,098	0,141
1,0	0,00	0,105	0,144
0,5	0,5	0,104	0,141
0,5	0,3	0,103	0,146
0,5	0,1	0,106	0,143
0,5	0,05	0,099	0,143
0,5	0,00	0,104	0,146

Таблиця 2

Залежність значень роботи адгезії та когезії від концентрацій аніліну та соляної кислоти у водних розчинах при змочуванні поверхні графіту МПГ-7

Table 2

Dependence of adhesion and cohesion values on concentrations of aniline and hydrochloric acid in aqueous solutions for wetting of MPG-7 graphite surface

Концентрація HCl, н	Концентрація аніліну, н	$W_{\text{адгезії, Дж/м}^2}$	$W_{\text{когезії, Дж/м}^2}$
3,0	2,0	0,084	0,111
3,0	1,0	0,087	0,116
3,0	0,5	0,109	0,136
3,0	0,3	0,101	0,135
3,0	0,1	0,094	0,136
3,0	0,05	0,102	0,140
3,0	0,0	0,093	0,138
2,0	2,0	0,097	0,126
2,0	1,0	0,104	0,130
2,0	0,5	0,092	0,127
2,0	0,3	0,093	0,190
2,0	0,1	0,087	0,129
2,0	0,05	0,091	0,129
2,0	0,00	0,092	0,138
1,0	1,0	0,098	0,128
1,0	0,5	0,092	0,136
1,0	0,3	0,093	0,140
1,0	0,1	0,099	0,145
1,0	0,05	0,100	0,149
1,0	0,00	0,099	0,140
0,5	0,5	0,095	0,136
0,5	0,3	0,099	0,136
0,5	0,1	0,100	0,135
0,5	0,05	0,092	0,136
0,5	0,00	0,095	0,142

Отже, у випадку розчинів аніліну за достатнього надлишку сульфатної чи соляної кислот простежується зменшення поверхневого натягу порівняно з чистою водою та покращення змочування поверхні графіту. Використання соляної кислоти дає можливість досягти кращих результатів порівняно з розчинами аніліну в сульфатній кислоті.

#### 4. Висновки

Досліджено поверхневий натяг водних розчинів аніліну у сульфатній та соляній кислотах різної концентрації та змочування ними поверхні графіту. Поверхневий натяг розчинів є меншим за поверхневий натяг води, це є ознакою того, що солі аніліну виявляють слабкі поверхнево-активні властивості. Найнижчі значення поверхневого натягу простежуються за високих концентрацій кислот і аніліну. Поверхневі натяги розчинів, що містять соляну кислоту, є нижчими порівняно з розчинами, які містять сульфатну кислоту.

Графіт МПГ-7 водою змочується погано, про що свідчить низьке значення  $\cos \theta$ . Найвищі значення  $\cos \theta$  спостерігаються за концентрації сульфатної кислоти 3,00 н та концентрації аніліну 0,20–0,50 н. При використанні HCl найкраще змочування поверхні спостерігається в області концентрацій соляної кислоти 2,00–3,00 н та аніліну 1,00–0,50 н.

### 5. Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1290588).

1. *Chung D. D. L.* Review Graphite // *J. Mater. Sci.* 2002. Vol. 37. P. 1475–1489.  
DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
2. *Ahlatcioğlu Özerol E., Şenkal B. F., Okutan M.* Preparation and characterization of graphite composites of polyaniline // *MCEE.* 2015. Vol. 146. P. 76–80.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.03.062>
3. *Bourdo S. E., Viswanathan T.* Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization // *Carbon.* 2005. Vol. 43, Iss. 14. P. 2983–2988.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.016>
4. *Mahato N., Singh S., Faisal M., Sreekanth T. V. M., Sutripto M.* et al. Polycrystalline phases grown in-situ engendering unique mechanism of charge storage in polyaniline-graphite composite // *Synth. Met.* 2023. Vol. 299. 117463.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117463>
5. *Mahinnezhad S., Izquierdo R., Shih A.* Fully Printed pH Sensor based on Polyaniline/Graphite Nanocomposites // *J. Electrochem. Soc.* 2023. Vol. 170, No. 2. P. 027501. 1–7. DOI: <https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb5c3>
6. *Das D., Das J., Deb K., Chakraborty S., Saha B.* A low-cost flexible material system made of PANI/graphite for resistive detection and quantitative determination of urea // *Mater. Chem. Phys.* 2023. Vol. 301. 127573.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127573>
7. *Das D., Das J., Debnath A.* Polyaniline-graphite on cellulose substrate: a flexible, low-cost, use-and-throw sensor for glucose concentration detection // *Cellulose.* 2023. Vol. 30. P. 6423–6433. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05286-6>
8. *Ghanbari K., Mousavi M. F., Shamsipur M., Karami H.* Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 170, Iss. 2. P. 513–519.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.090>
9. *Guo F., Li L., Shi Y., Shi W., Yang X., Li H.* Achieving superior anticorrosion and antibiofouling performance of polyaniline/graphitic carbon nitride composite coating // *Prog. Org. Coat.* 2023. Vol. 179. P. 1075123.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107512>
10. *Wang L., Wang D., Zhu G., Li J., Pan F.* Thermoelectric properties of conducting polyaniline/graphite composites // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65, Iss. 7. P. 1086–1088.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.014>
11. *Meriga V., Valligatla S., Sundaresan S., Cahill C.* et al. Optical, electrical, and electrochemical properties of graphene based water soluble polyaniline composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, Iss. 45. 42766. P. 1–9.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42766>

12. *Atiqah T. N., Tan S. J., Foo K. L., Supri A. G.* et al. Effect of graphite loading on properties of polyaniline/graphite composites // *Polym. Bull.* 2018. Vol. 75. P. 209–220. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2031-1>
13. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Milanese C., Saldan I., Serkiz R.* et al. Electrochemical Properties of Composites Synthesized from Polyaniline and Modified MWCNT // *Chem. Chem. Technol.* 2017. Vol. 11, No. 3. P. 261–269 (in Ukrainian).
14. *Konwer S., Pokhrel B., Dolui S. K.* Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 116. P. 1138–1145. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.31633>
15. *Wu X., Qi S., He J., Duan G.* Polyaniline/Graphite Nanosheets Composites and its Conducting Properties // *Polym. Polym. Composite.* 2010. Vol. 18(1). P. 23–29. DOI: <https://doi.org/10.1177/096739111001800103>
16. *Konwer S., Gogoi J. P., Kalita A.* et al. Synthesis of expanded graphite filled polyaniline composites and evaluation of their electrical and electrochemical properties // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2011. Vol 22 (8). P. 1154–1161. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0276-7>
17. *Internet resource:* <https://graphite.in.ua/ua/p115810-grafit-mpg.html>

## STUDY OF WETTING OF MPG-7 GRAPHITE SURFACE BY AQUEOUS SOLUTIONS OF ANILINE SALTS

Ya. Kovalyshyn\*, V. Lovchytska

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
\*e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

The dependence of the surface tension of solutions on the concentration of aniline (varied from 0.00 to 0.50 N) and sulfuric acid (from 0.00 to 3.00 N) was investigated using the stalagmometric method. The dependence of the surface tension of the solutions on the concentration of aniline (varied from 0.00 to 2.00 N) and hydrochloric acid (from 0.00 to 3.00 N) was also investigated. The surface tension of solutions is lower than the surface tension of water, this is a sign that aniline salts show weak surface-active properties. This conclusion is consistent with the general tendency to decrease the surface tension with an increase in the concentration of aniline. A decrease in surface tension is observed with increasing concentrations of both acids and aniline. It is interesting that the lowest values of surface tension are observed with an excess of acid. At low concentrations of aniline, increasing the molar excess of sulfuric acid to more than 10 times, or hydrochloric acid to more than 5 times, leads to an increase in surface tension. An excess of acid prevents the hydrolysis of aniline salt and ensures the presence of the maximum amount of  $C_6H_5NH_3^+$  ions in the solution, which obviously exhibit surface-active properties. In the case of a large excess of acids, their surface-inactive action prevails over the influence of  $C_6H_5NH_3^+$  ions. In sulfuric acid solutions, the lowest value of surface tension that was achieved is  $68.02 \text{ mJ/m}^2$  for a 0.5 N solution of aniline in 3.0 N  $H_2SO_4$ . In the case of hydrochloric acid, the lowest value achieved is  $55.67 \text{ mJ/m}^2$  for a 2.0 N solution of aniline in 3.0 N HCl. That is, compared to pure water, in the first case the surface tension decreased by approximately  $4 \text{ mJ/m}^2$ , and in the second case by more than  $16 \text{ mJ/m}^2$ . This is due to the higher concentration of aniline when using hydrochloric acid solutions.



The marginal wetting angles of the MPG-7 graphite surface with the studied solutions were determined by the lying drop method. Graphite is poorly wetted by water, which is evidenced by a very low value of  $\cos \theta = 0.321$ . The use of solutions of aniline in sulfuric or hydrochloric acid leads to an improvement in surface wettability. The highest values of  $\cos \theta$  and, accordingly, the best wetting of the surface are observed at a sulfuric acid concentration of 3.00 N and aniline concentrations of 0.20–0.50 N. The  $\cos \theta$  values of the edge angle of the wetting of the graphite surface with hydrochloric acid and aniline solutions is on average higher compared to solutions containing sulfuric acid and increases sharply with an increase in the content of aniline and HCl. The highest values and, accordingly, the best wetting of the surface are observed in the area of concentrations of hydrochloric acid 2.00–3.00 N and aniline 1.00–0.50 N.

*Keywords:* graphite, surface tension, wetting angle, aniline.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024