Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XC, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Я. КРЕМНЕВ и А. А. РАВДЕЛЬ

УСЛОВИЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО РАСПАДА КАПЕЛЬ ПРИ ЭМУЛЬГИРОВАНИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1953)

В общем виде механизм образования высокодисперсных структурированных эмульсий с большой концентрацией дисперсной фазы (выше 74 объемн. %) заключается в деформации больших капель в цилиндры неустойчивых размеров, при достижении которых они самопроизвольно распадаются на мелкие капельки.

Принято считать ([1]), что диспергирование внутренней жидкости эмульсии осуществляется путем самопроизвольного распада капель, растянутых выше некоторого критического соотношения между высотой жидкого цилиндра h и радиусом его основания a:

$$\frac{h}{a} > 2\pi.$$

Условием самопроизвольного распада капли чистой жидкости объема V, деформированной в равнообъемный цилиндр, на две капельки радиусов r и r_1 является уменьшение поверхности последних $\Sigma S_к$ по сравнению с поверхностью цилиндра $S_ц$ и соответственное понижение свободной поверхностной энергии (при постоянном поверхностном натяжении σ) в результате распада, чем и определяется самопроизвольность процесса.

Определим, при каких соотношениях между h и a, а также между r и r_1 создаются наиболее благоприятные условия распада. Примем

$$h = Ka, \quad r_1 = nr, \tag{1}$$

причем n может принимать любые положительные значения, начиная от 0.

При распаде объем цилиндра должен быть равен сумме объемов капель:

$$V = \pi a^2 h = {}^4/_3\,\pi\,(r_1^3 + r^3). \tag{2}$$

Отношение $\beta = \Sigma S_к \,/\, S_ц$, значением которого определяется возможность самопроизвольного распада, равно:

$$\beta = \frac{4\pi r^2 (n^2+1)}{2\pi a^2 (1+K)}.$$

Из (1) и (2) находим

$$\beta = \frac{2\,(n^2+1)\left[\dfrac{3K}{4\,(n^3+1)}\right]^{2/3}}{1+K}. \tag{3}$$

Максимум β определится из условия $d\beta / dK = 0$, приводящего к

$$^{2}/_{3} K^{-1/3}(1+K) - K^{2/3} = 0, \tag{4}$$

откуда $K = 2$.

Следовательно, при высоте цилиндра h, равной диаметру основания, β имеет максимум при всех значениях n. Изменения β как функции K, рассчитанные по уравнению (4), представлены кривыми на рис. 1 соответственно, для $n = 10$; 2,08; 1, т. е. при отношении объемов капелек $v_1 / v = 100$, 9 и 1.

Анализ кривых приводит к следующим результатам. Максимум β растет с уменьшением n, принимая наибольшее значение при $n = 1$ (кривая *3*) и, следовательно, равнообъемность капелек представляет энергетически самый невыгодный случай распада. В целом кривая *3* дает верхний предел изменений β при разных K. Любопытно, что при $n = 2{,}08$ и $K = 2$ (кривая *2*), а также при $n = 1$ и $K = 0{,}9$ и 5,3 (кривая *3*) энергетически равноценно существование цилиндра и двух капель.

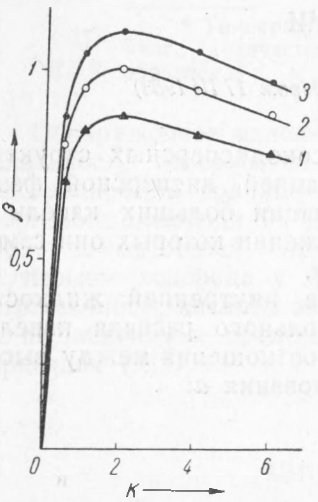

Рис. 1. *1* — $n = 10$; *2* — $n = 2{,}08$; *3* — $n = 1$

Наиболее благоприятные условия для самопроизвольного распада создаются при $n = 10$ $(v_1 / v = 1000)$; соответствующая кривая *1* лежит ниже других кривых. Эта кривая дает нижний предел изменений β, так как при $n = 0$, т. е. в условиях деформации капли в цилиндр без распада, и при $n \gg 1$, когда одна из возникающих двух капелек имеет очень маленький объем, значения β, рассчитанные по уравнению (3), практически укладываются на кривую *1*.

В итоге во всех случаях отклонение от $K = 2$ благоприятствует распаду и, что особенно важно, последний должен сопровождаться появлением очень маленьких капелек, отщепляющихся от деформированных больших капель (этим, вероятно, объясняется образование шарика Плато при отрыве капель).

Особый интерес представляют левые падающие части кривых. Они свидетельствуют о возможности перехода цилиндра в неустойчивое состояние не только при растяжении $(K > 2)$, но и при сжатии капельки $(K < 2)$, и это новое обстоятельство следует учитывать при рассмотрении механизма эмульгирования. Резкое же падение кривых слева от максимума указывает на возможность достижения цилиндром неустойчивого состояния при небольших степенях сжатия и что при этом имеют место сравнительно меньшие отклонения от $K = 2$, чем при растяжении капли.

В полном согласии с вышеизложенным сжатие также будет вызывать распад уплощенной капли и появление очень маленькой капельки, что легко экспериментально установить сдавливанием, например, капельки ртути между двумя стеклами. Надавливая на капельку ртути с большей силой, чем это требуется для отделения одной маленькой капельки, можно в один прием получить множество мелких капелек. Этим результат сжатия существенно отличается от единичного акта растяжения, всегда сопровождающегося отщеплением одной маленькой капельки, вслед за которым должно следовать новое растяжение. Следовательно, сжатие капель будет наиболее эффективно отражаться на ходе диспергирования.

Таким образом, $K = 2\pi$ не является исключительным соотношением между h и a, единственно определяющим возможность самопроизвольного распада цилиндра чистой жидкости. Последний наступает и при меньших значениях K, в том числе при $K < 2$, в зависимости от условий деформации (растяжение или сжатие капель) и величины n.

Рассмотрим последовательное многократное дробление капли первоначального объема v. При разделении ее на две капли не равных радиусов r_1 и r $(r_1 = nr)$ образуется бо̀льшая капля объема v_1':, $v_1' = v\left(1 - \frac{1}{n^3}\right)$ и меньшая капелька объема v_1'': $v_1'' = \frac{1}{n^3} v$.

Легко видеть, что после m-го дробления получится бо̀льшая капля объема v_m': $v_m' = v\left(1 - \frac{1}{n^3}\right)^m$ и ряд меньших капель с объемами от $v_1'' = \frac{1}{n^3} v$ до $v_m'' = \frac{1}{n^3} v\left(1 - \frac{1}{n^3}\right)^{m-1}$.

В известный момент v_m' совпадет с v_1'', иначе говоря, оставшаяся в результате очередного дробления бо̀льшая капля станет равной первой из отделившихся маленьких капелек. Число дроблений m, приводящее к такому результату, составит:

$$m = \frac{\lg \frac{1}{n^3}}{\lg\left(1 - \frac{1}{n^3}\right)}. \tag{5}$$

При дальнейших дроблениях бо̀льшая капля будет поочередно становиться равной всем последующим меньшим капелькам. Тогда возникают равные условия для дробления двух наибольших одинаковых капель, и число их будет возрастать в геометрической прогрессии (2, 4, 8, 16 и т. д.). Одновременно при дроблении одинаковых бо̀льших капель будут появляться одинаковые ряды меньших капель, так что последовательное многократное дробление приведет к выравниванию размеров капелек, т. е. повлечет за собой увеличение степени монодисперсности эмульсии.

Число дроблений m (встряхиваний, движений спирали) определяется значением $n = r_1 / r$, но по энергетическим соображениям (см. рис. 1) $1/n^3$ не должно превышать приблизительно 0,1. Некоторые значения m по уравнению (5) приведены ниже:

$\frac{1}{n^3}$	0,1	0,01	0,001
m	22	455	7500

При эмульгировании встряхиванием [3] или за счет движения в эмульсии спирали [4] диспергирование осложняется рядом факторов: наличием на поверхности капель ненасыщенных адсорбционных слоев стабилизаторов и появлением местных разностей межфазного натяжения при деформации капель, соседством жидкой дисперсионной среды, гидродинамическими особенностями движения эмульсии и др. Эти факторы будут в разных направлениях влиять на достижение благоприятного для распада значения K, но появление очень маленьких капелек и приближение к монодисперсности при эмульгировании не подлежит сомнению.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 5 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер, Колл. журн., 8, 157 (1946). [2] В. Клейтон, Эмульсии, их теория и технические применения (пер. с англ.), 1950. [3] Л. Я. Кремнев, С. А. Соскин, Колл. журн., 10, 209 (1948). [4] Л. Я. Кремнев, В. С. Куприк, ДАН, 80, № 4, 623 (1951). [5] Л. Я. Кремнев, Тр. ЛКХТИ, в. 3, 63 (1935). [6] Л. Я. Кремнев, ДАН, 79, № 4, 655 (1951).