

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. РАВДЕЛЬ и Л. Я. КРЕМНЕВ

О ПРЕДЕЛЬНЫХ РАЗМЕРАХ КАПЕЛЕК В ЭМУЛЬСИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 II 1953)

В предыдущем сообщении (1) были рассмотрены условия самопроизвольного распада капель при эмульгировании посредством механического дробления.

В действительности следует считаться с протекающим, наряду с дроблением, противоположным процессом — коалесценцией капелек. Для монодисперсных зелей, по Смолуховскому, такой процесс описывается уравнением:

$$\varphi - \varphi_0 = K\tau_k, \quad (1)$$

где φ_0 и φ — соответственно, начальный и конечный частичные объемы; τ_k — время и K — константа скорости коагуляции. $K = \frac{4}{3} \frac{kT}{\eta}$, где k — константа Больцмана, T — температура и η — вязкость дисперсионной среды (воды).

При комнатной температуре ($T = 298^\circ$)

$$K = 5,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{сек}, \quad \tau_k = 1,8 \cdot 10^{11} (\varphi - \varphi_0) \text{ сек.} \quad (2)$$

В полидисперсных системах коагуляция идет с несколько большей скоростью, а при перемешивании протекает значительно быстрее, чем в покоящейся среде. В последнем случае скорость коагуляции зависит от скорости перемешивания, и при эмульгировании время коалесценции будет меньше вычисленного по уравнению (2).

В исследованных нами предельных эмульсиях бензол — вода содержание дисперсной фазы практически составляло 99% (2).

Допуская возможность дробления капелек бензола до $r = 10^{-6}$ см, можно характеризовать скорость коалесценции следующими данными (см. табл. 1).

Таблица 1

Скорость коалесценции τ_k

$r, \text{ см}$	$N, \text{ частиц/см}^3$	$\varphi_0, \text{ см}^3/\text{частица (частичный объем)}$	$\tau_k, \text{ сек.}$
10^{-6}	$3 \cdot 10^{17}$	$3,3 \cdot 10^{-18}$	
10^{-5}	$3 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-4}$
10^{-4}	$3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{-12}$	0,6
10^{-3}	$3 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^2$
10^{-2}	$3 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^5$

В последнем столбце табл. 1 приведено время τ_k увеличения частичного объема φ_0 в 1000 раз. Как видно, для увеличения размера капельки

путем коалесценции от 0,1 до 1 μ (даже в отсутствие перемешивания) требуется весьма малое время, составляющее около полусекунды. Но с увеличением размеров капель до десятков микрон время коалесценции резко возрастает.

В статье ⁽¹⁾ было показано, что для уменьшения капли в 10—100 раз требуется 20—500 последовательных дроблений ⁽¹⁾. Как бы ни было непродолжительно необходимое для этого время, оно безусловно превышает время коалесценции капелек размером $< 1 \mu$. Из этого вытекает важное положение, согласно которому обычными приемами механического диспергирования, повидимому, невозможно добиться сколько-нибудь длительного существования в эмульсиях подобных капелек.

Так как все капельки с радиусом меньше 1 μ при эмульгировании будут энергично коалесцировать, то нарастание удельной поверхности капелек резко понизится. Такой вывод полностью согласуется с нашими экспериментальными данными ⁽³⁾, согласно которым при дополнительном встряхивании полидисперсной высококонцентрированной эмульсии в течение 183 сек. с постоянной скоростью ($m = 440$) удельная поверхность капелек возросла лишь в 3 раза.

Между тем, в отсутствие коалесценции в этих условиях удельная поверхность должна была бы возрасти больше чем в 100 раз.

Характерно, что в указанном опыте дисперсность примерно через 1 час после начала дополнительного диспергирования достигала постоянного значения, и максимум на кривых распределения капелек по размерам лежал при $2r = 1 \mu$, причем около 94% капелек имели эти размеры.

До сих пор мы рассматривали дробление капель чистой жидкости. Однако при радиусе, значительно меньшем 1 μ , присутствие в дисперсионной среде поверхностно-активного стабилизатора не может заметно мешать коалесценции капелек. Как известно из измерений динамического и статического поверхностного натяжения, следует считаться со значительным временем адсорбции молекул стабилизатора в межфазной поверхности, обусловленным скоростью диффузии молекул стабилизатора из объема дисперсионной среды в поверхность. В случае мыл, а также высокомолекулярных стабилизаторов время формирования адсорбционного слоя составляет минуты и десятки минут ⁽⁴⁾. При перемешивании скорость диффузии возрастает, но не настолько, чтобы адсорбционно-сольватные слои могли до коалесценции сформироваться на свежесозданных капельках размером меньше 1 μ .

В итоге процессы коалесценции и дробления, действующие в противоположных направлениях, должны привести к появлению относительно монодисперсной эмульсии с размерами капелек порядка 1 μ . Именно у капелек этих критических размеров впервые появляется возможность закрепления адсорбционно-сольватных слоев и затухания коалесценции. Накопленный нами экспериментальный материал по стабилизации предельно концентрированных эмульсий м/в и в/м ⁽²⁾ целиком подтверждает сделанный только что вывод. В таких эмульсиях содержание капелек размером около 1 μ обычно составляет свыше 90%.

Из опыта известно, что и во вполне стабилизированных эмульсиях идет процесс старения, заключающийся в укрупнении капель. Согласно предположению, коалесценция в стареющих эмульсиях практически невозможна вследствие обволакивания капелек сплошными защитными оболочками. Однако при этом не исключается процесс, подобный изотермической перегонке капелек тумана.

Примем, что капельки дисперсной фазы и дисперсионная среда представляют взаимно-насыщенные растворы. При этом концентрация дисперсной фазы у поверхности капли должна быть пересыщенной в тем большей степени, чем меньше радиус капелек. В силу этого возникает диффузионный поток от поверхности мелких капелек к поверхности больших капель и конденсация на них вещества дисперсной фазы.

В согласии с уравнением Гиббса — Томсона можно написать:

$$\ln \frac{C_r}{C_0} = \frac{2\sigma M}{RT r \delta}, \quad (3)$$

где C_r — пересыщенная концентрация дисперсной фазы у поверхности капли радиуса r ; C_0 — насыщенная концентрация в объеме дисперсионной среды; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз; M и δ — соответственно, молекулярный вес и плотность дисперсной фазы.

Скорость растворения капли можно уподобить скорости испарения в покоящейся среде

$$V = 4\pi r D (C_r - C_0) \text{ г/сек}, \quad (4)$$

где V — скорость растворения со всей поверхности капли, а D — коэффициент диффузии вещества капли в дисперсионной среде.

Подставляя C_r из (3) в (4), получаем:

$$V = 4\pi r D C_0 (e^{2\sigma M / RT r \delta} - 1). \quad (5)$$

Вводя массу капли $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \delta$, находим:

$$V = -4\pi r^2 \delta \frac{dr}{d\tau_n}$$

(τ_n — время изотермической перегонки),

$$-4\pi r^2 \delta \frac{dr}{d\tau_n} = 4\pi r D C_0 (e^{2\sigma M / RT r \delta} - 1).$$

Так как $2\sigma M / RT r \delta < 1$ вплоть до $r = 10^{-6}$ см, можно разложить экспоненту в ряд. Ограничимся первыми двумя членами ряда. Тогда

$$-r^2 dr = \frac{2\sigma M D C_0}{RT \delta^2} d\tau_n. \quad (6)$$

Интегрируя (6) в пределах от r_0 ($\tau_n = 0$) до r при τ_n , получаем:

$$\tau_n = \frac{RT \delta^2}{6\sigma M D C_0} (r_0^3 - r^3). \quad (7)$$

Применим уравнение (7) к эмульсиям бензола в воде. В этом случае $\sigma = 35$ дин/см; $C_0 \cong 7 \cdot 10^{-4}$ г/см³ при $T = 298^\circ$. Коэффициент диффузии бензола в воде примем равным $D = 1$ см²/сутки (по аналогии со щавелевой кислотой или фенолом при концентрациях $2,5 - 10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-3}$ г/см³). Тогда

$$\tau_n = 1,38 \cdot 10^9 (r_0^3 - r^3) \text{ суток}. \quad (7a)$$

Если $r = 0,1 r_0$ (размер капли уменьшается при растворении в 10 раз), то по (7a) получаем

$$\tau_n = 1,38 \cdot 10^9 r_0^3 (1 - 0,001) \cong 1,38 \cdot 10^9 r_0^3 \text{ суток}.$$

Значения τ_n для капель различных начальных размеров r_0 приведены в табл. 2.

Таблица 2

r_0 , см	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
τ_n	0,12 сек.	2 мин.	4 час. 10 мин.	1,38 суток

Табл. 2 показывает, что капельки первоначального радиуса $r_0 = 10^{-5}$ см перегоняются в более крупные капли за доли секунды, а капли радиуса порядка 1μ требуют для этого часов. Время это меньше истинного, так как наличие адсорбционного слоя уменьшает не только σ (что учтено в расчетном уравнении (7a)), но и весь показатель экспоненты на величину, зависящую от поверхностного заряда. Однако эта величина не может значительно уменьшить показатель экспоненты и существенно повлиять на найденные значения τ_{II} .

Из всего изложенного вытекает, что скорость перегонки капелек при радиусе порядка 1μ соизмерима со скоростью коалесценции. Следовательно, укрупнение капелек может протекать двумя этими путями в различных соотношениях вплоть до достижения капельками критических размеров. При размерах же порядка 1μ коалесценция прекращается вследствие обволакивания капелек защитными адсорбционно-сольватными слоями. В то же время укрупнение капель за счет перегонки, хотя и замедленное, несомненно, должно происходить при старении эмульсий, что обычно и наблюдается.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
5 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Я. Кремнев, А. А. Равдель, ДАН, **90**, № 3 (1953). ² Л. Я. Кремнев с сотр., ЖОХ, **16**, 2004 (1946); Колл. журн., **9**, 269 (1947); **10**, 436 (1948); **13**, 38 (1951). ³ Л. Я. Кремнев, С. А. Соскин, Колл. журн., **9**, 269 (1947). ⁴ W. D. Harkins, H. Zollman, J. Am. Chem. Soc., **48**, 69 (1926); П. А. Ребиндер, Н. Н. Петрова, Изв. АН СССР, сер. хим., **4—5**, 1085 (1937); К. Ф. Жигач, П. А. Ребиндер, ЖФХ, **13**, 94 (1939); Л. С. Лейбензон, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., **3**, 285 (1940).