

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ
„КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

Том 65

ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

1970/1971

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITÉ DE SOFIA

„KLIMENT OCHRIDSKI“

Vol. 65

FACULTÉ DE CHIMIE

1970/1971

ОТДЕЛЕН ОТПЕЧАТЪК

Б. П. Радоев, И. Б. Иванов

КРИТИЧНИ ДЕБЕЛИНИ НА ЕМУЛСИОННИ ФИЛМИ.
I. ДИСПЕРСИОННО УСЛОВИЕ

B. P. Radoev, I. B. Ivanov

EPAISSEURS CRITIQUES DES FILMS D'EMULSION.
- I. LA CONDITION DE DISPERSION

КРИТИЧНИ ДЕБЕЛИНИ НА ЕМУЛСИОННИ ФИЛМИ.

1. ДИСПЕРСИОННО УСЛОВИЕ

Б. П. Радоев и И. Б. Иванов

1. УВОД

През последните години се появиха няколко теоретични [1—4] и експериментални [5] работи, в които се изследва подробно механизма на скъсване на пенните филми*. Същевременно въпросът за скъсването на емулсионните филми е разгледан значително по-слабо. Доколкото ни е известно, единствените експериментални изследвания в тази област са [6]. Съвсем наскоро се появи и една теоретична работа [7], третираща само някои аспекти на въпроса — там е изследван характерът на вълновото движение в неизтъняващ тънък филм от емулсионен тип, стабилизирани с неразтворимо повърхностно активно вещество (ПАВ). Не може да се счита обаче, че с това се изчерпва въпросът за теорията на скъсване на емулсионните филми по следните причини:

1. Както беше показано в [3], стойността на критичните дебелини на скъсване се определя не само от еволюцията на флукуационните вълни на повърхността на течността, но и от скоростта на изтъняване на филма.

2. Всеки от тези два ефекта в определен концентрационен интервал зависи както от свойствата на адсорбционния монослой, така и от начина и скоростта, с която ПАВ се изнася на повърхността на филма [8]. Експериментът показва, че концентрацията на ПАВ действително влияе върху стойностите на критичните дебелини на скъсване. Както беше изтъкнато в [4], този ефект може да се дължи на зависимостта на изотермата на разклинящото налягане от концентрацията на ПАВ.

По тези именно причини ни се струва, че е необходимо да бъде построена теория и за скъсването на емулсионните филми.

* Ние наричаме „пенни“ тези филми, при които разделящата повърхност е течност/газ, докато при емулсионните тя е течност/течност.

При това ние не си поставяме за задача да опишем пълно това явление, понеже при емулсионните филми се появяват нови ефекти отсъстващи или слабо застъпени при пенните, които могат да се окажат понякога решаващи за поведението им. Ние няма да отчитаме такива ефекти и ще се ограничим с разглеждането на модела, използван в [4], като смятаме обаче, че отгоре и отдолу филмът е ограден с две полубезкрайни идентични течни фази.

Същевременно излаганата тук теория не бива да се схваща като просто обобщение на теорията на критичните дебелини на пенните филми, тъй като поради сложността на явленияето се налага да се правят много приближения, които често пъти са различни за двата случая.

II. ПОСТАНОВКА НА ПРОБЛЕМА

Постановката и приближенията, които се използват в много отношения са подобни на тези, използвани и подробно обсъдени в други публикации, посветени на хидродинамиката на тънките течни филми [4, 8]. Затова сега ще се ограничим само в кратко изложение на физическата основа на изследваното явление и ще приведем направо уравненията и граничните условия, като ще се спираме по-подробно на тях само в случаите, когато се налагат някакви промени спрямо дадената по-рано формулировка.

Ако на повърхността на тънък течен филм се образува вълна, нейното движение се определя до голяма степен от съотношението между два фактора — локалното капилярно налягане, което се стреми да изглади повърхността, и отрицателното разклинящо налягане, което се стреми да увеличи амплитудата на вълната. При големи дебелини преобладава първият ефект, а при малки — вторият. При някаква дебелина h_0 двата ефекта взаимно се компенсират.

Ако двете повърхности на филма са нагънати симетрично, той ще се скъса тогава, когато амплитудата на вълната стане равна на половината от дебелината му. Съответната дебелина h_{cr} , наречена критична дебелина на скъсване [2], ще бъде по-малка от h_0 , тъй като междуременно филмът е изтънява.

При движението на течността адсорбционният монослой се свива и разпуца. Така той противодействува на течението и намалява както скоростта на вълновото движение, така и скоростта на изтъняване спрямо стойностите, които биха имали те в отсъствие на ПАВ. Същевременно отклонението на повърхностната концентрация на ПАВ от равновесната ѝ стойност води до обмен на ПАВ между повърхността и прилежащите към нея фази, което намалява този ефект, т. е. облекчава течението. Съвкупността на всички тези ефекти определя критичната дебелина.

Нагъването на повърхността обикновено има много сложна форма (то не може да се дължи на термични флукутации) повърхността [9],

на някакво механично въздействие и пр.), но ние винаги можем да разглеждаме отделната вълна като Фурие-компонент в уравнението на повърхността. При изчисляването на критичната дебелина обаче трябва да отчетем интерференцията на различните вълни.

По-нататък ще използваме следните най-важни приближения:

1. В [4] беше показано, че при дебелини, близки до h_{cr} , честотата на вълната не зависи явно от времето, което позволява вълнообразното движение и изтъняването на филма да се разглеждат независимо. Ето защо в първата част на това съобщение ще считаме, че филмът не изтънява.

2. Ще приемем освен това, че амплитудата на вълната е много по-малка от дебелината на филма.

3. Ще считаме, че повърхността и слойт течност, непосредствено прилежащ към нея, са винаги в адсорбционно равновесие и че повърхностното напрежение се определя еднозначно от повърхностната концентрация.

III. ОСНОВНИ УРАВНЕНИЯ И ГРАНИЧНИ УСЛОВИЯ

Поради това, че микроскопичните течни филми, с които се провеждат обикновено опитите по критичните дебелини, имат кръгла форма, ние ще използваме цилиндрична координатна система, показана на фиг. 1. С R сме означили радиуса на филма, а с h — средната дебелина на филма, равна на разстоянието между двете му повърхности при отсъствие на вълни. ζ е отклонението от гладката повърхност, предизвикано от вълната. При малки числа на Рейнолдс хидродинамичното поведение на системата се описва от уравненията

$$(1) \quad \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla (p - \rho g z) - \nu \nabla \times \nabla \times \vec{v},$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0,$$

където са използвани следните означения: p е налягане, \vec{v} скорост, g земно ускорение, $\nu = \mu/\rho$ — кинематичен вискозитет (μ — динамичен вискозитет, а ρ — плътност).

Записването на уравненията в разглеждания случай се опростява значително, ако всяка векторна величина се представи като векторна сума от две компоненти: вектора на слагаемите по посока на координатните линии r и θ и компонентата по посока на оста Oz . Първата компонента ще означаваме с долен индекс „ r “, а втората със „ z “. В частност за скоростта имаме $\vec{v} = \vec{v}_r + \vec{v}_z$.

Означавайки всички величини, отнасящи се до тънкия слой, с индекс „*“, пренебрегвайки слагаемите, пропорционални $h/R \ll 1$, от (1) получ. аме (10):

$$(2) \quad \frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t} = -\frac{1}{\rho^*} \nabla_i p^* + \nu^* \frac{\partial^2 \vec{v}^*}{\partial z^2};$$

$$\frac{\partial p^*}{\partial z} = -\rho^* g; \quad \nabla \vec{v}^* = 0.$$

Уравненията (1) и (2) трябва да бъдат решавани при следните условия [4]*:

$$(3) \quad p, p^*, \vec{v}, \vec{v}^* \text{ — ограничени при } r=0,$$

$$(4) \quad \vec{v}_r = \vec{v}_r^* \text{ при } z = -h/2,$$

$$(5) \quad v_z = v_z^* = v_z = \partial \zeta / \partial t \text{ при } z = -h/2,$$

$$(6) \quad \vec{v} = 0 \text{ при } z \rightarrow -\infty,$$

$$(7) \quad v_r^*(z) = v_r^*(-z),$$

$$(8) \quad p^* = p_0^* \text{ при } r=R,$$

$$(9) \quad \zeta = 0 \text{ при } r=0,$$

$$(10) \quad p_{zz} = p_{zz}^* - \Pi(h-2\zeta) + p\gamma \text{ при } z = -h/2,$$

$$(11) \quad p_{zr} = p_{zr}^* + \nabla_r \gamma \text{ при } z = -h/2.$$

Тук са използвани следните означения: v_z е скоростта на движение на междуфазовата повърхност; γ — междуфазовото повърхностно напрежение; p_{zr} и p_{zz} са съответно компонентите на тензора на вискозното напрежение, а p_0^* е статичното налягане в течния филм, което при отсъствие на течение е равно на налягането, упражнявано върху филма от полубезкрайните фази. При $k\zeta < 1$ налягането може да се представи като [3, 4]

$$(12) \quad p^* = p_0^* - 2\Pi\zeta - \gamma \Delta_r \zeta$$

където $\Delta_r = \nabla_r^2$, $\Pi = \Pi(h)$ е изотермата на разклинящото налягане в плоския филм.

Влиянието на ПАВ върху вълновото движение е отразено в (11) посредством величината $\nabla_r \gamma$, която се определя непосредствено от $\gamma = \gamma(\Gamma)$. Поради изчислителни трудности ще приемем, че адсорбционният монослой е идеален, т. е. неговото състояние се определя от уравненията*:

* За да опростим изчисленията, граничните условия ще задаваме и решаваме само за долната полубезкрайна фаза.

* За да не усложняваме излишно означенията, ние предполагаме, че филмът е стабилизирал само с едно ПАВ. Повърхностното напрежение в течност зависи от повърхностно излишък, но за силно адсорбиращи се ПАВ, както обикновено се използват, той съпада с повърхностната концентрация.

$$(13) \quad \gamma_0 - \gamma = \Gamma k T$$

$$(14) \quad \Gamma = ac = a^*c^*, \text{ при } z = -h/2; \quad a = -1/kT (\partial \gamma / \partial c)$$

където $c(r, \theta, z)$ и $c^*(r, \theta, z)$ са обемните концентрации на ПАВ, a и a^* са адсорбционните константи, k — болцманова константа, T — абсолютна температура. От (11), (13) и (14) получаваме

$$(15) \quad \nabla_r \gamma = -a k T \nabla_r c = (\partial \gamma / \partial c) \nabla_r c \text{ при } z = -h/2$$

или

$$(15a) \quad \nabla_r \gamma = -a^* k T \nabla_r c^* = (\partial \gamma / \partial c^*) \nabla_r c^* \text{ при } z = -h/2.$$

При малки стойности на критерия на Пекле и бавно течение концентрациите c и c^* се изчисляват от закона на Фик:

$$(16) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c; \quad \frac{\partial c^*}{\partial t} = D^* \Delta c^*,$$

съответно за разпределението на ПАВ във филма и във полубезкрайните фази при следните гранични условия [10]:

$$(17) \quad c, c^* \text{ — ограничени при } r=0,$$

$$(18) \quad a c_0 \nabla_r \vec{v}_r = D^* (\partial c^* / \partial z) - D (\partial c / \partial z) \text{ при } z = -h/2,$$

$$(19) \quad c^* = c_0^* \text{ при } r=R,$$

$$(20) \quad c^*(z) = c^*(-z),$$

$$(21) \quad c = c_0 \text{ при } z \rightarrow -\infty$$

и условието $(ac = a^*c^*)_{-h/2}$. Тук c_0 и c_0^* означават равновесните концентрации на ПАВ, които са свързани със закона на Нернст $c_0/c_0^* = \text{const}$. D и D^* са дифузионните коефициенти.

III. РЕШЕНИЕ НА УРАВНЕНИЯТА

Уравненията на Стокс (1) за полубезкрайната фаза се решават по стандартните методи [10, 11]. Скоростта \vec{v} се представя като сума от скоростта в безвискозна течност и един вектор, отчитащ влиянието на вискозитета:

$$(22) \quad \vec{v} = \vec{v}_{1a} + \vec{v}_1 = \nabla \varphi + \nabla_z \psi.$$

Като заместим тези изрази в (1), получаваме:

$$(23) \quad \Delta \psi = 0; \quad \Delta^2 \varphi = 0; \quad \Delta \varphi + \Delta_z \psi = 0.$$

Решението на фу. дите φ и ψ в цилиндрични координати има вида

$$\varphi = \frac{A[k(z+h/2)+1]+kB}{k^2} \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n(kr),$$

$$\psi = -2 \frac{A}{k^2} \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n(kr).$$

С помощта на (24) могат да се изчислят компонентите на скоростта v_r и v_z , налягането p , съответно p_{zr} и p_{zz} :

$$\vec{v}_r = \frac{A[k(z+h/2)+1]+kB}{k^2} \vec{\nabla}_r \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n(kr),$$

$$v_z = [A(z+h/2)+B] \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n(kr),$$

$$p = 2\mu A \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n(kr) - \rho g(z+h/2) + p_0,$$

$$p_{zz} = -p + 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} = 2\mu k [A(z+h/2)+B] \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n + \rho g(z+h/2) p_0,$$

$$p_{zr} = \mu \left(\vec{\nabla}_z \vec{v}_r + \vec{\nabla}_r \vec{v}_z \right) =$$

$$2\mu \frac{A[k(z+h/2)+1]+kB}{k} \vec{\nabla}_r \exp[k(z+h/2)+in\theta] J_n.$$

Тук A и B са константи, които ще се определят по-късно, k — вълново число, n — число, което може да заема стойности $0, 1, 2, \dots$, J_n — бesselови функции I-ви род, n -ти порядък. Изразите в (24–29) трябва да се схващат като суми по всички възможни стойности на k и n . За да не утежняваме записа, никъде няма да пишем знака за сума в подобни изрази. При определянето на φ и ψ са използвани граничните условия (3) и (6).

Решението на хидродинамичните уравнения за тънкия филм (2) се намира чрез двукратно интегриране на (2а) по z и използване на условието (7). Така намираме за v_r^* :

$$v_r^* = \left[b - \left(\frac{h^2}{4} - z^2 \right) \right] \frac{\nabla_r p^*}{2\mu^*}.$$

Коефициентът b отчита възможността повърхността да тече в тангенциално направление:

$$v_r^*(z = -h/2) = b \nabla_r p^* / 2\mu^*.$$

Като заместим (30) в (2с) и интегрираме по z намираме израз за v_z^* :

$$v_z^* = - \left[bz - \left(\frac{h^2 z}{4} - \frac{z^3}{3} \right) \right] \frac{\nabla_r p^*}{2\mu^*}.$$

Уравнение (2в) показва, че налягането p^* можем да представим във вида

$$p^* = p_1^*(r, \theta) - \rho^* g(z+h/2).$$

От получените изрази се изчисляват компонентите на вискозния тензор за тънкия филм:

$$p_{zz}^* = -p^*$$

и

$$p_{zr}^* = z \nabla_r p^*.$$

Разпределението на ПАВ в обемите на филма и полубезкрайната фаза се намира от ур. (16). В цилиндрични координати решенията, които удовлетворяват (16), са съответно:

$$c - c_0 = a \exp[\omega t + l(z+h/2) + in\theta] J_n(kr); \quad l^2 - k^2 = \omega/D$$

$$c^* - c_0^* = a^* \operatorname{ch}(l^* z) \exp[\omega t + in\theta] J_n(kr); \quad l^{*2} - k^2 = \omega/D^*.$$

В (35) a е константа, зависеща от l и k , ω — вълнова честота. При определянето на (35) са използвани граничните условия (17), (21).

В (36) a^* има аналогичен смисъл, както a в (35). Тук са използвани условията (17), (19) и (20).

Коефициентите a и a^* са свързани посредством закона за разпределението на Нернст и условието $(ac = a^*c^*)_{z=-h/2}$:

$$\frac{a^*}{c_0^*} \operatorname{ch} \frac{l^* h}{2} = \frac{a}{c_0}.$$

В (10) заместваем p_{zz} от (28) и p_{zz}^* от (33) и (12) и полагайки навсякъде $z = -h/2$, получаваме

$$p_1^* = - \left(2\mu k + \frac{\alpha}{\omega} \right) B \exp[in\theta] J_n(kr),$$

където сме положили $\alpha = \gamma k^2 - 2\pi' + (\rho - \rho^*)g$.

В (11) заместваем p_{zr} от (29), p_{zr}^* от (34) и $\nabla_r \gamma$ от (15):

$$2\mu \frac{A+kB}{k} \nabla_r \exp[in\theta] J_n(kr) = - \frac{h}{2} \nabla_r p^* + \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} a \nabla_r \exp[\omega t + in\theta] J_n.$$

Връзката между a (a^*) и b се намира посредством граничното условие (18). След извършване на съответните операции, като ламе пред вид изразите a и c^* от (35) и (36), получаваме от (18)

$$(40) \quad \Gamma_0 \frac{b}{2\mu^*} \nabla_{\tau} p^* = -D a l \left(1 + \frac{D^* c_0^* l^*}{D c_0 l} \operatorname{th} \frac{l^* h}{2} \right) \exp[\omega t + i n \theta] I_n \approx \\ \approx -D a l \exp[\omega t + i n \theta] I_n.$$

Направеното приближение тук ще бъде обсъдено по-късно.

Дисперсионното условие намираме като заместим (5) в (34):

$$(41) \quad \omega = \omega_f (1 - 6 b / h^2)$$

Тук $\omega_f = -\alpha k^2 h^3 / 24 \mu^*$ е честотата на вълни в тънък филм, чиито повърхности не текат в тангенциално направление [3, 4].

От (39), (4) и (40) за b получаваме

$$(42) \quad b = - \frac{h \mu^*}{2 k \mu \left(1 - \frac{\Gamma_0 \partial \gamma / \partial c}{2 D \mu} \frac{k}{l} \right)}$$

От (41) и (42) изключваме b и окончателно намираме

$$(43) \quad \omega = \omega_f \left[1 + \frac{3}{k h} \frac{\mu^* / \mu}{1 - \frac{\Gamma_0 \partial \gamma / \partial c}{2 D \mu} \frac{k}{l}} \right].$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин, Б., В. Гутоп, Колл. журн., 24, 431, 1962.
2. Scheludko, A., Proc. K. Akad. Wetensch. B, 65, 87, 1962.
3. Vrij, A., Disc. Faraday Soc., 42, 23, 1966.
4. Иванов, I., and all, Trans. Faraday Soc., 60, 1262, 1970.
5. Ексерова, Д., Т. Коларов, Год. Соф. унив., Хим. фак., 59, 207, 1964/65; Scheludko, A., Е. Манев, Trans. Faraday Soc., 64, 1123, 1968; Platikanov, D., Е. Манев, Proc. 4 th Int. Congr. Surface Activity, Brussel, p. 1189, 1964, Gordon & Breach, London.
6. Платиканов, Д., Е. Манев, Изв. Инст. физикохим., БАН, 4, 185, 1964.
7. Lucassen, J., M. van den Tempel, A. Vrij, F. Hesselink, Koninkl. Ned. Akad. Wetensch. Proc., Ser. B, 73, 109, 1970.
8. Радоев, В., Е. Манев, I. Иванов, Koll-Z, 234, 1037, 1969; Бешков В., Б. Радоев, И. Иванов, Год. Соф. унив., Хим., фак., 63, 197, 1968/69.
9. Mandelstamm, L., Ann. Physik, 41, 609, 1913; v. Smoluchowsky, M., Ann. Physik, 25, 255, 1908; Einstein, A., Ann. Physik, 33, 1275, 1910.
10. Левиц, В., Физикохим. гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
11. Lamb, H., Hydrodynamics, Cambridge, Univ. Press, 1963.

EPAISSEURS CRITIQUES DES FILMS D'EMULSION I. LA CONDITION DE DISPERSION

B. P. Radořv et I. B. Ivanov

Résumé

La théorie des ondes capillaires a été appliquée à un modèle d'émulsion-lame liquide, entourée par deux phases semi-infinies. On a étudié l'influence du surfactant solubles dans toutes les phases. On a obtenu la condition de dispersion et on l'a comparée à la condition correspondante pour un film dont les surfaces sont immobilisées par rapport au déplacement tangentiel.