

КРИТИЧНИ ДЕБЕЛИНИ НА СКЪСВАНЕ НА ЕМУЛСИОННИ ФИЛМИ

Б. П. Радоев, Т. Т. Трайков и И. Б. Иванов

Катедра по физикохимия

1. УВОД

През последните години се появиха няколко теоретични [1 — 5] и експериментални [6, 7] работи, в които се изследва подробно механизмът на скъсване на пенните филми. Същевременно въпросът за скъсването на емулсионните филми е разглеждан значително по-слабо. Освен немногочислените експериментални изследвания по този въпрос [8] наскоро се появиха и теоретични работи, посветени на вълнообразното движение в тънките филми [9, 10]. В първата от тях се третират 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). Получените във втората работа резултати са значително по-обща — в тях е оградена дифузията на ПАВ от междуфазовата повърхност както в обема на тънката течна ципа, така и в обема на дисперсната фаза върху вълнообразното движение. За съжаление обаче тези работи не изчерпват въпроса за скъсването на емулсионните филми по следните причини.

1. Върху скъсването на филмите оказва влияние не само обемният дифузионен обмен на ПАВ, но и повърхностният дифузионен масообмен, а също така и свързаният с наличието на ПАВ повърхностен вискозитет. В работата на Иванов и Димитров [5] бе показано, че последните два ефекта могат да играят съществена роля при скъсването на пенните филми. За съжаление обаче в [10] не беше отчетено влиянието на повърхностната дифузия и на повърхостния вискозитет върху вълнообразното движение.

2. Както бе показано от VII] [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. Ето защо теоретичното третиране на скъсването на тънките ципи изисква познаването както на флукуационно-вълнообразното им движение, така и скоростта на тяхното изтъняване [4].

От друга страна, в [9] и [10] е разгледан само първият от тези два аспекта.

Наскоро бе създадена теория за изтъняването на емулсионните ципи [11]. Това направи възможно теоретичното третиране на процеса на скъсване на емулсионните филми. Настоящата работа представлява опит за създаване на такава теория. 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 филми.

2. ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА

Постановката и приближенията, които се използват, са в много отношения подобни на тези, използвани и подробно обсъдени в други публикации, посветени на хидродинамиката на тънките течни филми [4, 10, 11]. Затова сега ще се ограничим само с 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 капиллярно налягане, което се стреми да изгладни 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 изтънял. При движението на течността адсорбционният монослой се свива и разпуца. Така той противодейства 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.

По-нататък ще използваме следните най-важни приближения:

1. В [4] бе показано, че при дебелини, близки до критичната, честотата на вълната не зависи явно от времето, което позволява вълнообразното движение и изтъняването на филма да се разглеждат независимо. Ние ще използваме това приближение и при емулсионните ципи.

2. Ще смятаме, че дебелината на филма е много по-малка от дължината на вълната и много по-голяма от нейната амплитуда.

3. Ще приемем освен това, че повърхността и слой течност, непосредствено прилежащ към нея; са винаги в адсорбционно равновесие и че повърхностното напрежение се определя еднозначно от повърхностната концентрация.

Поради това, че микроскопичните течни филми, с които се провеждат обикновено опитите по критични дебелини, имат кръгла форма, ще използваме цилиндричната координатна система, показана на фиг. 1 (с R е означен радиусът на филма, а с h — средната му дебелина, равна на разстоянието между двете повърхности при отсъствие на вълни; с ζ се означава отклонението от гладката повърхност, предизвикано от вълната). Ще разгледаме само случая на симетрични вълни, които в същност са от най-голямо значение за скъсването. По този начин локалната дебелина на филма ще бъде $h+2\zeta$.

ВЪЛНООБРАЗНО ДВИЖЕНИЕ В НЕИЗГЪНЯВАЩ ЕМУЛСИОНЕН ФИЛМ

В този раздел ще разгледаме вълнообразното движение в тънък течен емулсионен филм, който не изгънява (т. е. средната дебелина остава постоянна с течение на времето). При малки амплитуди на вълната хидродинамичното поведение на системата се описва от уравненията на Стокс [12, 13] (вж. също и [10])

$$(1) \quad \text{а) } \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla p - \nu \nabla \times \nabla \times \vec{v} \quad \text{и} \quad \text{б) } \nabla \cdot \vec{v} = 0,$$

в които са изпуснати масовите сили. В (1) \vec{v} е скорост, p — налягане, t — време, ρ — плътност, а μ и $\nu = \mu/\rho$ са съответно динамичният и кинематичният вискозитет.

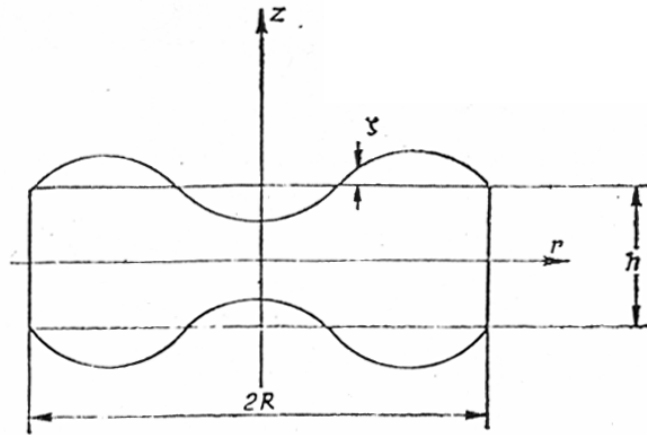
За да облекчим записването на уравненията в разглеждания случай, по-нататък ще представя всяка векторна величина като сума от две компоненти: вектора на слагаемите по посока на координатните оси r и θ и компонентата по посока на оста z . Първата компонента ще означаваме с долен индекс r , а втората — с z (напр. за скоростта имаме $\vec{v} = \vec{v}_r + v_z \vec{i}_z$, където $\vec{v}_r = v_r \vec{i}_r + v_\theta \vec{i}_\theta$, v_r , v_θ и v_z са съответните компоненти на \vec{v} , а \vec{i}_r , \vec{i}_θ и \vec{i}_z — единичните вектори в използваната координатна система).

Означавайки всички величини, отнасящи се до тънкия слой, с индекс (*) и пренебрегвайки слагаемите, пропорционални на $h/R \ll 1$ и $h/\lambda \ll 1$ (λ — дължината на вълната), от (1) получаваме [10, 12]

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

$$\text{б) } \partial p^* / \partial z = 0, \quad \text{в) } \nabla \cdot \vec{v} = 0.$$

Уравненията (1) и (2) трябва да бъдат решавани при следните гранични условия [10]:



Фиг. 1

$$\begin{aligned}
 & \text{а) } \vec{v}_r = \vec{v}_r^*; & \text{б) } v_z = v_z^* = v_\zeta = \partial\zeta/\partial t; \\
 & \text{в) } \vec{p}_{zr} = \vec{p}_{zr}^* - \nabla_r \sigma - \mu_\zeta \nabla_r^2 \vec{v}_\sigma, & \text{при } z = h/2; \\
 & \text{г) } p_{zz} = p_{zz}^* - \sigma \Delta_r \zeta - \Pi(h + 2\zeta) \approx p_{zz}^* - \sigma \Delta_r \zeta - \Pi - 2\Pi' \zeta; \\
 & \text{д) } p^* = p_0^*; & \text{е) } \zeta = 0, \quad \text{при } r = R; \\
 & & \text{ж) } \partial v_r^* / \partial z = 0; \quad \text{при } z = 0; \\
 & & \text{з) } \vec{v} = 0, \quad p = p_0, \quad \text{при } z = \infty; \\
 & \text{и) } p, p^*, \vec{v}, \vec{v}^*, \quad \text{ограничени при } r = 0,
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

където σ е повърхностно напрежение, μ_ζ — повърхностен вискозитет, \vec{p}_{zr} и p_{zz} — тангенциална и нормална компонента на тензора на напреженията, Π — разкливящо налягане. С p_0^* сме означили статичното налягане в течния филм, което при отсъствие на течение е равно на налягането, упражнявано върху филма от полубезкрайните фази, а p_0 е налягането в последните на голямо разстояние от междуфазовите повърхности.

Влиянието на ПАВ върху вълновото движение е отразено в (3в) посредством величината $\nabla_r \sigma$, която се определя от равновесната повърхностна концентрация Γ (респ. от локалната обемна концентрация c). Тъй като отклоненията от равновесните стойности на σ и Γ вследствие вълнообразното движение са малки, за простота ще използваме следните приближения [12]:

$$\begin{aligned}
 & \text{а) } \sigma(c) = \sigma(c_0 + c_1) = \sigma_0 + \sigma_1 \approx \sigma_0 + (\partial\sigma/\partial c_0)c_1; \\
 & \text{б) } \Gamma(c) = \Gamma(c_0 + c_1) = \Gamma_0 + \Gamma_1 \approx \Gamma_0 + (\partial\Gamma/\partial c_0)c_1,
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

където c_0 , $\sigma_0 \equiv \sigma(c_0)$, $\Gamma_0 \equiv \Gamma(c_0)$, $\partial\sigma/\partial c_0 \equiv (\partial\sigma/\partial c)_{c=c_0}$ и $\partial\Gamma/\partial c_0 \equiv (\partial\Gamma/\partial c)_{c=c_0}$ са равновесните стойности на съответните величини, а c_1 , σ_1 , Γ_1 са смущенията, предизвикани от вълнообразното движение.

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

$$(5) \quad \text{а) } \partial c / \partial t = D \Delta c; \quad \text{б) } \partial c^* / \partial t = D^* \Delta c^*$$

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

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

$$\text{б) } c = c_0, \quad \text{при } z = \infty;$$

$$(6) \quad \text{в) } (\partial \Gamma / \partial t) + \Gamma_0 \nabla_c \vec{v}_\tau = -D^* (\partial c^* / \partial z) + D (\partial c / \partial z) - D_s \Delta_\tau \Gamma, \quad \text{при } z = h/2;$$

$$\text{г) } \partial c^* / \partial z = 0, \quad \text{при } z = 0;$$

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

където D и D^* са коефициенти на обемна дифузия съответно в дисперсната фаза и във филма D_s — коефициент на повърхностна дифузия, а c_0 и c_0^* означават равновесните концентрации на ПАВ.

Уравненията на Стокс (1) ще решим, като представим скоростта \vec{v} като сума от две слагаеми — „безвихров“ член \vec{v}^0 и вектор, отчитащ влиянието на вискозното триене \vec{v}^1 [12, 13]:

$$(7) \quad \vec{v} = \vec{v}^0 + \vec{v}^1.$$

При това (1) се разпада на две системи от уравнения:

$$(8) \quad \text{а) } \partial \vec{v}^0 / \partial t = -\nabla p / \rho; \quad \text{б) } \Delta \Delta \cdot \vec{v}^0 = 0,$$

$$(9) \quad \text{а) } \partial \vec{v}^1 / \partial t = -\nu \nabla \times \nabla \times \vec{v}^1; \quad \text{б) } \nabla \cdot \vec{v}^1 = 0.$$

Безвискозната част \vec{v}^0 може да се представи чрез потенциална функция φ [12, 13]

$$(10) \quad \vec{v}^0 = \nabla \varphi,$$

която трябва да удовлетворява уравнението (вж. (8б) и (10))

$$(11) \quad \Delta \varphi = 0.$$

Решението на това уравнение може да се представи във вида [14]

$$(12) \quad \varphi = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} A_{mn} e^{\omega_{mn} t - k_{mn}^0 (z-h/2)} E_{mn}; \quad E_{mn} = e^{i n \theta} J_n(k_{mn}^0 r),$$

където A_{mn} са неизвестни засега константи, ω_{mn} — ъглова честота, а k_{mn}^0 — вълнови числа, които се определят от граничните условия. Уравненията (9) допускат решение от вида

$$(13) \quad \text{a) } \vec{v}_r^1 = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} B_{mn} e^{\omega_{mn}t - k_{mn}(z-h/2)} \nabla_r E_{mn},$$

$$\text{б) } v_z^1 = - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} B_{mn} \frac{k_{mn}^{02}}{k_{mn}} e^{\omega_{mn}t - k_{mn}(z-h/2)} E_{mn},$$

където неизвестните коефициенти B_{mn} ще бъдат определени по-нататък, а вълновото число k_{mn} се определя посредством съотношението

$$(14) \quad k_{mn}^2 - k_{mn}^{02} = \omega_{mn}/\gamma.$$

По този начин от (12) и (13) с помощта на (10) можем да изчислим съответните компоненти на скоростта \vec{v}_r и v_z :

$$(15) \quad \text{a) } \vec{v}_r = \nabla_r \varphi + \vec{v}_r^1 = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left[A_{mn} e^{-k_{mn}^0(z-h/2)} + B_{mn} e^{-k_{mn}(z-h/2)} \right] e^{\omega_{mn}t} \nabla_r E_{mn};$$

$$\text{б) } v_z = \frac{\partial \varphi}{\partial z} + v_z^1 = - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} k_{mn}^0 \left[A_{mn} e^{-k_{mn}^0(z-h/2)} + B_{mn} \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} e^{-k_{mn}(z-h/2)} \right] e^{\omega_{mn}t} E_{mn},$$

а също така и

$$(16) \quad \zeta = - \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_{mn} + B_{mn} \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} \right) \frac{k_{mn}^0}{\omega_{mn}} e^{\omega_{mn}t} E_{mn},$$

откъдето с помощта на граничното условие (3е) се вижда, че $k_{mn}^0 = \lambda_{mn}/R$, където λ_{mn} е m -тият корен на уравнението $J_n(x) = 0$. По аналогичен начин от (8а) и (10) с помощта на (3з) определяме p :

$$(17) \quad p = p_0 - \rho \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} A_{mn} e^{-k_{mn}^0(z-h/2) + \omega_{mn}t} E_{mn}.$$

От получените изрази лесно можем да изчислим съответните компоненти $p_{zz} = -p + 2\mu(\partial v_z/\partial z)$ и $\vec{p}_{zr} = \mu(\partial \vec{v}_r/\partial z + \nabla_r v_r)$ на вискозния тензор.

Решението на уравненията (2) на тънкия филм при съответните гранични условия е извършено в [10] и затова няма да се спираме на него. Изразите за v_r^* , v_z^* , p^* , p_{zr} и p_{zz} са дадени в [10], уравнения (30) — (34).

Разпределението на ПАВ в обемите на филма и дисперсната фаза се намира от уравненията (5), които се интегрират подобно на (9) и (11) (вж. напр [14]). В цилиндрични координати решенията, удовлетворяващи (5) и граничните условия (6а), (6б), (6г) и (6д), са

$$(18) \quad c = c_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{mn} e^{-l_{mn}(z-h/2) + \omega_{mn}t} E_{mn}; \quad l_{mn}^2 - k_{mn}^0 = \frac{\omega_{mn}}{D},$$

$$(19) \quad c^* = c_0^* + \sum \sum \alpha_{mn}^* \operatorname{ch}(l_{mn}^* z) e^{i\omega_{mn} t} E_{mn}; \quad l_{mn}^{*2} - k_{mn}^{02} = \frac{\omega_{mn}^2}{D^*},$$

където α_{mn} и α_{mn}^* са съответните коефициенти на Фурие—Бесел в развитията. Тези коефициенти могат да бъдат свързани посредством термодинамичното съотношение $\Gamma(c_0) = \Gamma(c_0^*)$, откъдето с помощта на (4б) (18) и (19) се получава

$$(20) \quad \alpha_{mn} = \alpha_{mn}^* \operatorname{ch}(l_{mn}^* h/2) \frac{\partial \Gamma / \partial c_0^*}{\partial \Gamma / \partial c_0}.$$

Замествайки получените изрази за $\vec{v}_z, v_z, p, p_{zz}, \vec{p}_{zt}, c$ и т. н., а също така и формулите (30) — (34) от [10] за $\vec{v}_z^*, v_z^*, p^*, \vec{p}_{zt}^*$ и p_{zz} , в граничните условия (3а) — (3г) и (6в), получаваме за всяка стойност на $m=1, 2, 3, \dots$ и $n=0, 1, 2, \dots$ по една система от алгебрични уравнения, даващи възможност за определяне на величините $A_{mn}, B_{mn}, \alpha_{mn}, b$ и ω_{mn} . Тъй като в същност само последната величина представлява интерес за нас, решаваме системите спрямо ω_{mn} , елиминирайки останалите неизвестни константи. По този начин в резултат на досадно дълги, макар и тривиални, пресмятания подобни на тези, изложени в [10]), получаваме за ω_{mn}

$$(21) \quad \left[1 - \frac{h^2 k_{mn}^{02} \rho \omega_{mn}}{12 \mu^* k_{mn} (1 + k_{mn}^0/k_{mn})} \right] \left[\frac{\rho \omega k_{mn}^0}{2 \mu^* k_{mn} (1 + k_{mn}^0/k_{mn})} + \frac{\mu h k_{mn}^0 k_{mn}^2 \left(1 + \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} \right) - 6 \omega_{mn}^f}{4 \mu^* h^3 \omega_{mn}} \right] = \left[1 - \frac{\omega_{mn}^f}{\omega_{mn}} + \frac{h^3 k_{mn}^0 k_{mn}^2 \mu (1 + k_{mn}^0/k_{mn})}{24 \mu^*} \right] \left\{ \frac{\gamma_{mn}}{\mu^* h} - \frac{\mu k_{mn}}{\mu^* h} \left[1 + \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} + \frac{h k_{mn}^0 \left(1 - \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} \right)}{2} \right] - \frac{\mu_s k_{mn}^{02}}{h \mu^*} \right\},$$

където с

$$(22) \quad \omega_{mn}^f = (2\Pi' - \sigma_0 k_{mn}^{02}) k_{mn}^{02} h^3 / 24 \mu^*$$

сме означили честотата на вълни в тънък филм, чиито повърхности не текат в тангенциално направление [4], а членът

$$(23) \quad \gamma_{mn} = \frac{(\partial \varepsilon / \partial c_0^*) \Gamma_0 k_{mn}^{02}}{D l_{mn} (\partial \Gamma / \partial c_0^*) / (\partial \Gamma / \partial c_0) + D^* l_{mn}^* \operatorname{th}(l_{mn}^* h/2) + (\partial \Gamma / \partial c_0^*) (\omega_{mn} + D_s k_{mn}^{02})} \\ = \frac{(\partial \varepsilon / \partial c_0) \Gamma_0 k_{mn}^{02}}{D l_{mn} + [D^* l_{mn} (\partial \Gamma / \partial c_0) / (\partial \Gamma / \partial c_0^*)] \operatorname{th}(l_{mn}^* h/2) + (\partial \Gamma / \partial c_0) (\omega_{mn} + D_s k_{mn}^{02})}$$

отчита влиянието на масообмена на ПАВ.

Дисперсионното условие (21) определя в неявен вид ω_{mn} . Това уравнение се опростява значително за емулсионни системи, при които $\mu/\mu^* \leq 1$. Действително, ако използваме приближението $hk_{mn} \ll 1$ и пренебрегнем в (21) членовете от порядъка на $h^2 k_{mn}^3 \mu/\mu^* \ll 1$ и $h^2 k_{mn}^2 \mu/\mu^* \ll 1$ спрямо останалите, се получава

$$(24) \quad \omega_{mn} = \omega_{mn}^f \left(1 + \frac{6\mu^*}{h} \left[\gamma_{mn} + \mu k_{mn} \left(1 + \frac{k_{mn}^0}{k_{mn}} \right) + \mu_s k_{mn}^{02} \right]^{-1} \right).$$

4. СКЪСВАНЕ НА ЕМУЛСИОННИТЕ ФИЛМИ

Според Шелудко [2] скъсването на тънките течни филми се дължи на термични флукутации, които водят до нагъване на филмовите повърхности. Това нагъване има обикновено много сложна форма, която във всеки момент може да се представи чрез суперпозиция на безкраен брой флукутационни вълни с различни дължини и амплитуди. Нека да предположим отначало за простота, че в емулсионния филм е образувана една единствена вълна с честота ω_{mn} . Както споменахме вече, еволюцията на тази вълна зависи от съотношението между локалните капилярно и разклинящо налягане. Това се вижда впрочем и директно от израза за ω_{mn} (21); тъй като ω_{mn} е пропорционална на $2\Pi' - \sigma_0 k_{mn}^2$, ако Π е растяща функция на h (напр. $\Pi = -k/h^3$), Π' има положителна стойност и в зависимост от неговата големина може да бъде с различен знак. При големи дебелини $\Pi' \rightarrow 0$, $\omega_{mn} < 0$ и възникналата термична вълна затихва спонтанно с течение на времето по експоненциален закон: $\zeta_{mn} \sim e^{\omega_{mn} t}$; вж. (16). При някаква дебелина h_0 , определена чрез условието

$$(25) \quad 2\Pi'(h_0) = \sigma_0 k_{mn}^{02},$$

ефектите от локалните капилярно и разклинящо налягане взаимно се компенсират, $\omega_{mn} = 0$ и в тънкия филм се образува стационарна вълна. При $h < h_0$, $\omega_{mn} > 0$ и ζ_{mn} спонтанно нараства по експоненциален закон, докато филмът се скъса или се образува черно петно [2, 7]. Тъй като от положението $h = h_0$ до положението, когато горната и долната нагъната повърхност се допрат и филмът се скъса, минава известно време, средната дебелина на скъсване h_{cr} е по-малка от h_0 [3], тъй като междуременно филмът изтънява. По този начин, за да проследим еволюцията на вълната с течение на времето (а оттам и да изчислим h_{cr}), трябва да разполагаме не само с израз за ω_{mn} , но и със закона, по който се извършва изтъняването на филма. В [4] бе показано, че при пенните филми е възможно вълнообразното движение и изтъняването да се разглеждат независимо, поради което при изчислението на h_{cr} се използват резултати, получени за вълни в неизтъняваща ципа. При някои системи изтъняването на емулсионните филми може да бъде с доста различен характер от това на пенните. Ето защо е трудно да се прецени доколко получените в предишния раздел резултати остават валидни във всички случаи на изтъняващи емулсионни ципи. Точното определяне на границите на приложимост на тези резултати ще бъде обект на наша бъдеща работа. Съвсем сигурно е обаче, че при относително бавно изтичащи филми (със

скорост от порядъка на реинолдсовата)¹ влиянието на изтъняването върху вълнообразното движение в ципата може да се пренебрегне и двете движения да се разглеждат като независими. Това ни позволява да използваме при изчислението на h_{cr} метода, развит в [4] за пенни филми. Тъй като засега познаваме закона за изтъняване на емулсионни филми в системи, при които ПАВ присъства само в едната от двете фази (т. е. или само в ципата, или само в капките), по-долу ще разгледаме само тези два гранични случая.

А. ПАВ е разтворимо само в течността на филма

В този случай изтъняването на филма се подчинява на закона [11]

$$(26) \quad V/V_0 \approx 1 + 1/\epsilon^f; \\ \epsilon^f = \frac{(\partial\sigma/\partial c_0^*)\Gamma_0}{3\mu^*D^*[1 + 2D_s(\partial\Gamma/\partial c_0^*)/D^*h]},$$

където $V = -dh/dt$ е скоростта на изтъняване на ципата, $V_0 = 2h^3\Delta P/3\mu^*R^2$ е реинолдсовата скорост на изтичане на филм с тангенциално неподвижни повърхности, а $\Delta P = P_c - P$ е движещата сила на процеса.

Тъй като при дебелини, близки до критичната, ω_{mn} има относително малки стойности, в повечето случаи са валидни неравенствата $\omega_{mn}/\nu k_{mn}^{02} \ll 1$, $\omega_{mn}/\nu^* k_{mn}^{02} \ll 1$, $\omega_{mn}/D^* k_{mn}^{02} \ll 1$ и $\omega_{mn}/D_s k_{mn}^{02} \ll 1$ (при $k_{mn}^0 = k_{mn} = k_c$ — вж. по-нататък). За системите, при които са изпълнени тези неравенства, дисперсионното условие (24) придобива вида

$$(27) \quad \omega_{mn} = \omega_{mn}^f \left[1 + 1/\left(\epsilon^f + \frac{\mu k_{mn} h}{3\mu^*} + \mu_s \frac{k_{mn}^2 h}{6\mu^*} \right) \right].$$

Освен това при $\omega_{mn}/\nu k_{mn}^2 \ll 1$ и $\omega_{mn}/\nu^* k_{mn}^2 \ll 1$ можем да разглеждаме движението като квазистационарно и да запишем (36) като

$$(28) \quad (\partial m_n/\partial t) \approx (\partial \zeta_{mn}/\partial h)(dh/dt) = -V(\partial \zeta_{mn}/\partial h) = \omega_{mn} \zeta_{mn}.$$

Замествайки (26) и (27) в (28) и интегрирайки получения израз в граници от h_0 до h , получаваме формула, която ни позволява да проследим еволюцията на ζ_{mn} с изтъняването на филма:

$$(29) \quad \zeta_{mn} = \zeta_{mn}^0 \\ \exp \left\{ \frac{k_{mn}^2 R^2}{16} \int_h^{h_0} \frac{(\sigma k_{mn}^2 - 2\Pi)[1 + (\epsilon^f + \mu k_{mn} h/3\mu^* + \mu_s k_{mn}^2 h/6\mu^*)^{-1}]}{\Delta P[1 + 1/(\epsilon^f + \epsilon^f)]} dh \right\},$$

където сме положили $\zeta_{mn}^0 = \zeta_{mn}(h = h_0)$.

Оттук нататък пресмятанията могат да се проведат в обща форма, следвайки изложената по-долу схема. Тъй като при това се получават много сложни изрази, методът на изчисление на h_{cr} (напълно аналогичен

¹ Именно тези филми са в повечето случаи от практически интерес.

на този, изложен в [4]), ще илюстрираме за един интересен частен случай. При стойности на μ или μ_s , достатъчно големи, така че $\mu k_{mn} h / 3\mu^* \gg 1$, респ. $\mu_s k_{mn}^2 h / 6\mu \gg 1$, членът $(\epsilon f + \mu k_{mn} h / 3\mu^* + \mu_s k_{mn}^2 h / 6\mu^*)^{-1}$ в (29) може да се пренебрегне, в резултат на което получаваме

$$(30) \quad \zeta_{mn} = \zeta_{mn}^0 \exp \left[\frac{k_{mn}^2 R^2}{16} \int_h^{h_0} \frac{(\sigma k_{mn}^2 - 2\Pi')}{\Delta P(1 + 1/\epsilon f)} dh \right].$$

В случаите на отрицателно разклонящо налягане филмът ще се скъса, когато повърхностите му се допрат. Това ще се реализира при някаква вълна (т. е. при някакво $k_{mn} = k_c$), при която ζ_{mn} има максимална стойност. Тази вълна играе определяща роля за скъсването на филма и затова ще я наречем критична вълна. Стойността на k_c ще се определи очевидно от условието

$$(31) \quad (\partial \zeta_{mn} / \partial k_{mn})_{k_{mn} = k_c} = 0,$$

което заедно с (30) дава (при извода е пренебрегната слабата зависимост на ζ_{mn}^0 от k_{mn})

$$(32) \quad k_c^2 = \int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{\Pi' dh}{\Delta P(1 + 1/\epsilon f)} \left[\int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{dh}{\Delta P(1 + 1/\epsilon f)} \right]^{-1}.$$

Дотук ние предполагаме, че на повърхността на филма има само една вълна с вълново число k_{mn} (респ. k_c), докато фактически формата на повърхността се определя от суперпозицията на безкраен брой вълни

$$(33) \quad \zeta = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \zeta_{mn} \approx R \int_0^{\infty} \zeta_{mn} dk_{mn}.$$

Тъй като функцията $\zeta_{mn}(k_{mn})$ има много остър максимум при $k_{mn} = k_c$ [3,4], пресмятането на интеграла в (33) може да се проведе по метода на най-бързото спускане (вж. напр. [15]). Очевидно е, че условието за скъсването на филма ще бъде

$$(34) \quad h_{cr} = 2\zeta,$$

където h_{cr} е търсената критична дебелина (т. е. средната дебелина на филма в момента на скъсване).

За да намалим някои грешки, произтичащи от несъответствието на използвания от нас модел с реалната система [4], вместо ζ в (34) ще използваме величината $\sqrt{\bar{\zeta}^2}$, определена като

$$(35) \quad \bar{\zeta}^2 = \frac{1}{\pi R^2} \int \int_{(S)} \zeta^2 dS,$$

където интегрирането се извършва по цялата филмова повърхност. По този начин с помощта на описаната процедура получаваме

$$(36) \quad h_{cr}^2 = 2k_c^2 \frac{e^x}{x} \int_{(S)} \zeta_c^{02} ds,$$

където $\zeta_c^0 = \zeta_{mn}^0$ ($k_{mn} = k_c$). Тъй като при $h = h_0$ вълната е стационарна, можем да приложим теоремата на Айнщайн [16]

$$(37) \quad \iint \zeta_c^{02} ds = \frac{2kT}{\sigma_0 k_c^2},$$

след което (36) придобива окончателно вида

$$(38) \quad h_{cr}^2 = \frac{4kT}{\sigma_0} \frac{e^x}{x}; \quad x = \frac{k_c^2 R^2}{8} \int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{\Pi'}{\Delta P (1 + 1/\epsilon')} dh.$$

За да се определи от това уравнение h_{cr} , то трябва да се реши съвместно с (32) и (25) (вж. също и [5]).

Б. ПАВ е разтворимо само в течността на дисперсната фаза

В този случай ПАВ не оказва спиращо влияние върху изтъняването на филма и за скоростта на изтичане ще използваме израза [11]

$$(39) \quad V = B(h^5 \Delta P^2 / R^4 \rho \mu)^{1/3},$$

където величината B , отчитаща нестационарния характер на изтъняването, е табулирана в [11]. За ω_{mn} ще употребим опростената формула

$$(40) \quad \omega_{mn} = \omega_{mn}^f \left[1 + \frac{6\mu^*}{h} \left(2\mu k_{mn} + \mu_s k_{mn}^2 - \frac{k_{mn} \Gamma_0 (\partial\sigma/\partial c_0)}{D + k_{mn} D_s (\partial\Gamma/\partial c_0)} \right)^{-1} \right],$$

която се получава от (24) при $k_{mn}^0 = l_{mn} = k_{mn}$ (т. е. $\omega_{mn}/k_{mn}^{02} \ll 1$ и $\omega_{mn}/D k_{mn}^{02} \ll 1$) и пренебрегване на члена $\omega_{mn} (\partial\Gamma/\partial c_0)$ (вж. по-горе). По този начин от (28), (39) и (40) получаваме аналог на (29):

$$(41) \quad \zeta_{mn} = \zeta_{mn}^0 \exp \left\{ \frac{k_{mn} R^{4/3} \mu^{1/3} \rho^{1/3}}{24\mu^*} \int_h^{h_0} \frac{(2\Pi' - \sigma_0 k_{mn}^2) h^{4/3}}{B \Delta P^{2/3}} \left[1 + \frac{6\mu^*}{h} \left(2\mu k_{mn} + \mu_s k_{mn}^2 - \frac{k_{mn} \Gamma_0 \partial\sigma/\partial c_0}{D + k_{mn} D_s \partial\Gamma/\partial c_0} \right)^{-1} \right] \right\}.$$

За да не усложняваме излишно изразите, ще разгледаме само частния случай на $D_s = 0$, $\mu_s = 0$, сравнително ниски концентрации на ПАВ и относително малки вискозитети, така че $6\mu^*/h(2\mu k_{mn} - \Gamma_0 (\partial\sigma/\partial c_0) k_{mn}/D) \gg 1$. Ако при така направените уговорки проведем пресмятанията според изложената по-горе схема за изчисляване на h_{cr} , получаваме

$$(42) \quad h_{cr}^2 = \frac{32kTe^x}{3x\sigma_0}; \quad x = R^{4/3} \rho^{1/3} \mu^{1/3} k_c \int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{\Pi' h^{1/3}}{B \Delta P^{2/3}} dh \left[2\mu - (\partial\sigma/\partial c_0) \Gamma_0 / D \right]^{-1},$$

където k_c се определя от равенството

$$(43) \quad k_c^2 = \frac{2}{3\sigma_0} \int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{11'h^{1/3}}{B\Delta P^{2/3}} dh \left(\int_{h_{cr}}^{h_0} \frac{h^{1/3}}{B\Delta P^{2/3}} dh \right)^{-1}.$$

За численото пресмятане на h_{cr} е необходимо тези уравнения да бъдат решени съвместно с (25).

Постъпила на 25. II. 1976 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин, Б. В., В. Г. Гутоп. — Колл. ж., 24 (1962) 431.
2. Sheludko, A. D. — Proc. K. Akad. Wetensch., 65 (1962) 87.
3. Vrij, A. — Disc. Faraday Soc., 42 (1966) 23.
4. Иванов, И. В., В. П. Радоев, Е. Д. Манев, А. Д. Шелудко. — Trans. Faraday Soc., 60 (1970) 1262.
5. Иванов, И. В., Д. С. Димитров. — Coll. and Pol. Sci., 252 (1974) 252.
6. Ексерова, Д. Р., Т. Д. Коларов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 59 (1964/1965) 207.
7. Sheludko, A. D., Е. Д. Манев, Д. Р. Ехегова. — Coll. and Pol. Sci., 252 (1974) 586.
8. Платиканов, Д. Н., Е. Д. Манев. — Изв. Инст. физикохимия — БАН, 4 (1964) 185.
9. Lucassen, J., M. van den Tempel, A. Vrij, F. Hesselink. — Koninkl. Ned. Akad. Wetensch. Proc., B 73 (1970) 109.
10. Иванов, И. В., Б. П. Радоев. — Год. Соф. унив., Хим. фак., 65 (1970/1971) 429.
11. Иванов, И. В., Т. Т. Трайков. — Int. J. Multiphase Flow (in press); Трайков, Т. Т., И. В. Иванов. — Int. J. Multiphase Flow (in press).
12. Левич, В. Г. Физикохимическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
13. Lamb, H. Hydrodynamics. Cambridge, Univ. Press, 1963.
14. Толстов, Г. П. Ряды Фурье. М., Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1951.
15. Свешников, А. Г., А. Н. Тихонов. Теория функций комплексной переменной. М., Наука, 1974.
16. Mandelstamm, L. — Ann. Phys., 41 (1913) 609.
17. Einstein, A. — Ann. Phys., 33 (1910) 1275.
18. Smoluchowsky, M. v. — Ann. Phys., 25, 255 (1908) 255.

RUPTURE CRITICAL THICKNESS OF EMULSION FILMS

B. P. Radoev, I. B. Ivanov and T. T. Traykov

Department of Physical Chemistry

(Summary)

An attempt of advancing a theory of the process of rupture of emulsion films has been made. The first part of the work deals with the wave motion in non-thinning films. The influence of surface diffusion and surface

viscosity has been taken into account. The second part is an application of the concept of Sheludko and Vrij concerning the mechanism of spontaneous destruction of thin liquid layers yielding emulsion systems. The effect of surface-active agents soluble in one of the two phases on the critical thickness has been discussed and systems of practical interest have been analysed.

Received February 25, 1967