

ГОДИШНИК НА ВИСШИЯ ПЕДАГОГИЧЕСКИ ИНСТИТУТ
В ШУМЕН

Т. IV, Природо-математически факултет, 1978 год.

ANNUAIRE DE L'INSTITUT SUPERIEUR PEDAGOGIQUE
A SHOUMEN

Tome IV, Faculté des sciences, 1978

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО
НА ПОВЪРХНОСТНО АКТИВНИТЕ ВЕЩЕСТВА ВЪРХУ
ВРЕМЕТО НА ЖИВОТ НА ЕДИНИЧНА КАПКА,
ПРИБЛИЖАВАЩА СЕ КЪМ ПЛОСКА ПОВЪРХНОСТ

Светла Чакърова, Трайко Трайков
и Иван Иванов

Теорията на процеса на изтъняване на плоскопаралелните емулсионни филми, развита в [1.], бе обобщена в [2.] с отчитането на влиянието на повърхностно активните вещества /ПАВ/. Главният извод, направен в последната работа, беше този, че съществува драстична разлика във влиянието на ПАВ в двата гранични случая - 1/ ПАВ разтворимо само в дисперсната среда /т.е. в тънкия филм/ и 2/ ПАВ присъствува само в капките. В първия случай ПАВ оказва силно спиращо въздействие върху изтъняването; влиянието на вискозното течение в капките е несъществено и филмът се отнася като пенен /скоростта на изтъняване V е от порядъка на рейнолдсовата V_0 дори и при нищожни концентрации на ПАВ/. Във втория случай наличието на ПАВ изобщо няма ефект върху изтичането и V е същата, като тази в чисти от ПАВ системи. Следствие от това филмът изтънява с огромна скорост, присъща за тези системи [1].

Този ефект бе проверен експериментално в [3/], където

бе установено, че времето на живот на чистите от ПАВ филми е много малко – около 1 сек., и практически не се влияе /при еднакви други условия/ от прибавянето /дори в огромни количества/ на ПАВ в дисперсната фаза. От друга страна, беше показано, че присъствието на ПАВ в тънкия филм дори и при ниска концентрация понижава експериментално измерваната скорост на изтъняване до реинолдсовата V_0 . Като резултат от това времето на живот на такива филми се оказва с около два порядъка по-голямо от това, установено за чисти от ПАВ емулсионни ципи. Въз основа на така установения ефект /теоретично и експериментално/ в [2] беше дадено възможно обяснение на правилото на Банкрофт [4] и критика на широко разпространената теория на Дейвис [6]/вж. също [5]/.

За разлика от [3.] проведеното в настоящата работа експериментално изследване има за обект не моделни плоски филми, образувани в капиляра, а такива, получени при приближаване на единична капка към плоска течна повърхност. Изследвани са и двата типа емулсионни ципи – O/W и W/O. Работено е със значително по-голям брой повърхностно активни вещества, някои от които са емулгатори с практическо, а други – с биологическо значение. Влиянието на тези ПАВ върху изтъняването на филма е изследвано, както в случая, когато те се намират в непрекъснатата фаза, така и когато те присъствуват само в капките.

Експериментална постановка и използвани вещества

Емулсионните филми се образуват при приближаването на капка към плоска повърхност. Използуваната експериментална техника е същата, както тази в [7] /вж. също [8]/: в подходяща клетка с формирана в нея течна междуфазова повърхност W/O през специално отворстие се изкапва капка в съответната фаза, която след това под действие на подезната сила се издига /за маслени капки във вода/ или пада /за водни капки/, докато се приближи достатъчно до повърхността. За време на живот се взема времето от момента на видимо допиране до повърхността до момента на коалесценция. Обемът на капката, контролиран с микровинт, свързан с изтласкващо бутало, е еднакъв за всички капки – 0,02 микролитра /това съответствува на радиус на капката – 0,78 мм/.

Използуваните повърхностно активни вещества: натриев лаурилсулфат, натриев фениллаурилсулфат, натриев додецилбензолсулфонат, холева киселина /натриева сол/, сапонин БДХ и натурална говежда жлъчка бяха подбрани с оглед на преимуществената им разтворимост във водната фаза¹. Една от причините за този избор е фактът, че теорията [2] е развита само за случая, когато ПАВ присъствува в едната от фазите. От друга страна, използваните в практиката емулгатори имат в по-голямата си част голям /по отношение на едната от фазите/ коефициент на разпределение [5].

Първите четири вещества са с квалификация п.а. и не са подлагани на по-нататъшно пречистване. Преди употреба жлъчката бе подлагана на неколкократно екстракция с бидестилиран бензол за отстраняването на евентуално съдържащи се в нея биологични мастноразтворими ПАВ.

За подтискане на електростатичното разклинящо налягане във всички случаи водната фаза съдържа електролит NaCl , в концентрация 0,1 мол/л. Използуваният натриев хлорид беше получаван от реактив с квалификация п.а. чрез трикратното му прекристализиране в бидестилирана вода и последващо налягане при 700°C.

Всички експерименти са извършени при една и съща температура - 20±0,1°C.

Резултати и обсъждане

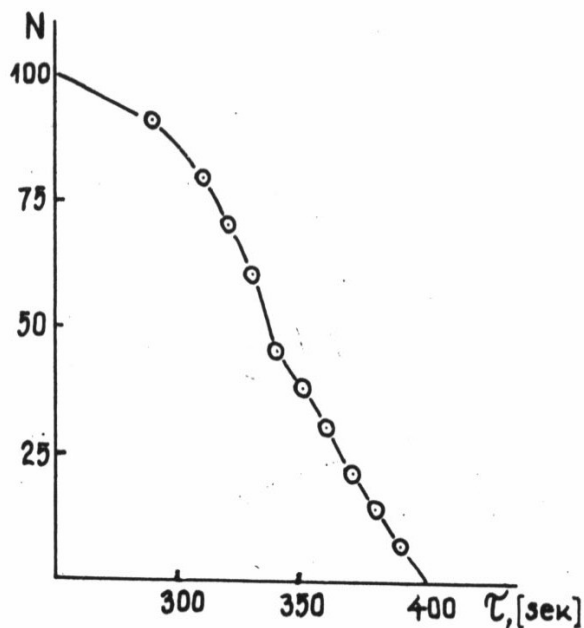
Основните резултати от проведените експерименти са представени на табл. 1, като концентрацията на различните използвани ПАВ /колона 2/ е дадена в колона 3. В колоните 4 и 5 са дадени презполовителните времена на живот $\tau_{1/2}^{O/W}$ и $\tau_{1/2}^{W/O}$ /приблизително равни на най-вероятните/ съответно за правата /воден филм/ и обратната /бензбен филм/ емулсии. Данните за презполовителните времена са получени за всеки експеримент от 100 измервания чрез построяване на съответните интегрални разпределителни криви. Като типичен пример

¹ Ние смятаме да представим скоро подобни данни и за мастноразтворими ПАВ, а също така за ПАВ с коефициент на разпределение от порядъка на единица,

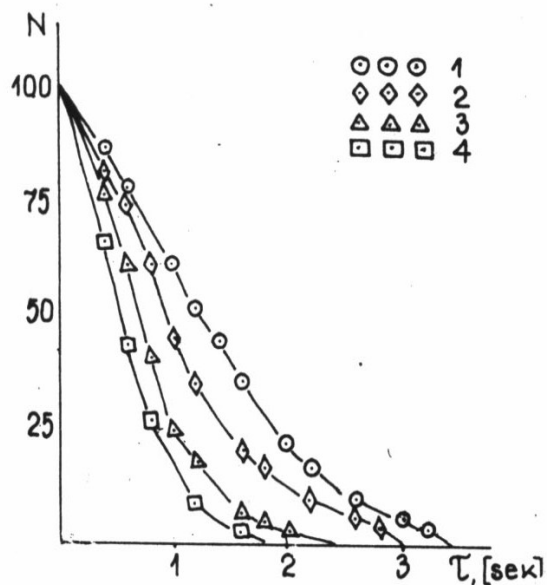
Т а б л и ц а 1

№	П А В	C_0^W [mol/L]	$\tau_{1/2}^{O/W}$ [sec]	$\tau_{1/2}^{W/O}$ [sec]
1	-	0	1,2	0,6
2	Натриев лаурилсулфат	10^{-5}	9,2	0,5
		10^{-4}	28,0	0,7
		10^{-3}	262,0	0,9
		10^{-2}	336,0	1,2
3	Натриев фениллаурилсулфт	10^{-5}	2,2	0,7
		10^{-4}	124,0	1,0
		10^{-3}	354,0	1,8
		10^{-2}	360,0	2,1
4	Натриев додецилбензолсулфонат	10^{-5}	6,0	0,8
		10^{-4}	18,0	1,3
		10^{-3}	360,0	1,6
		10^{-2}	380,0	2,0
5	Холева к-на	10^{-3}	12,0	1,0
		10^{-2}	100,0	1,9
6	Сапонин	0,04 г/л	50,0	2,8
		0,4 г/л	175,0	2,6
7	Жлъчка	10%	240,0	2,0

на фиг. 1 е показана разпределителната крива за системата: филм - 10^{-2} мол/л натриев лаурилсулфат + 0,1 мол/л натриев хлорид във вода, дисперсна фаза - бензол, а на фиг. 2 - за системата: бензолен филм, дисперсна фаза - вода + 0,1 мол/л



Фиг. 1



Фиг. 2

натриев хлорид + 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} мол/л натриев лаурилсулфат съответно за криви 1, 2 и 3. Аналогични криви са получени и за останалите системи. Построяването на разпределителните криви и определянето на $\tau_{1/2}$ от тях е проведено, както в [7].

Времето на живот на течните филми е тяхна важна характеристика, пряко свързана със стабилността на пените и емулсиите [8]. Освен това от него може да се съди за кинетиката на изтъняване, тъй като е показано, че както за системи, подобни на нашата [3], така и за други системи [9] критичните дебелини на скъсване и за двата типа филми /O/W и W/O/ имат близки стойности - около $3 \cdot 10^{-6}$ см. Поради това в първо приближение може да се пренебрегне зависимостта на критичните дебелини от концентрацията и $\tau_{1/2}$ да се използва като критерий за скоростта на изтъняване.

В случая, когато ПАВ е разтворимо в непрекъснатата фаза, хидродинамичната теория дава следния израз за скоростта на изтъняване:

$$V/V_0 = 1 + 1/(\epsilon^e + \epsilon^f) ; \quad V_0 = 2h^3 \Delta P / 3\mu^* R^2,$$

където V_0 е рейнолдсовата скорост на изтъняване, съответстваща на филм, заключен между твърди повърхности, h , R - съответно дебелина и радиус на филма, μ^* - вискозитет, а ΔP - движеща сила /отнесена за единица филмова площ/.

Величината $\epsilon^e = \left(\frac{2}{3B^{3/2} \mu^*} \right) [\rho \mu h (V - V_0)]^{1/2}$ отчита спиращото въз-

действие на вискозните сили в капките върху изтичането; ϵ^e расте с намаляването на концентрацията на ПАВ, но дори при $c_0^* = 0$ / $\epsilon^f = 0$ /, $\epsilon^e \leq 10^{-3} \ll 1$, така че $V/V_0 \approx 1 + 1/\epsilon^e \gg 1$.

Величината $\epsilon^f = - \frac{(\partial \sigma / \partial c_0^*) \Gamma}{3\mu^* D^* [1 + (2D_s / D^* h) (\partial \Gamma / \partial c_0^*)]}$ отчита спиращо-

то действие на ПАВ върху изтичането; дори при нищожни концентрации на ПАВ /около 10^{-5} мол/л/ ϵ^f става от порядъка на единица, което отговаря на едно доста силно буферно действие [2] / D^* и D_s са коефициентите на обемна и повърхностна дифузия на ПАВ, Γ - повърхностната концентрация, μ и ρ - вискозитетът и плътността на течността в капките, а B - слабо зависещ от h - коефициент ≈ 3 /.

Приведените в таблицата данни потвърждават основните изводи, направени в [2]. В случая, когато ПАВ е разтворимо във филма, то оказва силно спиращо въздействие и с увеличаването на концентрацията на ПАВ c_0^* скоростта на изтъняване не намалява. Това, разбира се, води до увеличаване на времето на живот, което се потвърждава от табличните резултати.

От друга страна, при големи концентрации $\epsilon^t \gg 1$ и скоростта на изтъняване трябва да клони към граничната си стойност V_0 . Ето защо при относително големи концентрации, но при запазване на останалите параметри постоянни, скоростта на изтъняване не би трябвало да се увеличава от известна концентрация нагоре. За съжаление обаче този ефект може трудно да се установи, понеже при високи концентрации по-

върхностното напрежение σ силно спада, което води до промяна на някои параметри на системата. Това се отнася най-вече до радиуса на филма, който се увеличава с намаляването на σ . Като следствие от това, разбира се, се получава намаляване на скоростта на изтъняване. Поради това е трудно да се прецени доколко слабо нарастване на времето на живот при големите концентрации се дължи на увеличаването на ϵ^f и доколко - на увеличаването на R^1 . Важният и съществен резултат, който се получава тук и който е следствие от развитите в [2] представи, е този, че дори и нищожни концентрации на ПАВ оказват силно спиращо върху изтичането въздействие и увеличават с порядъци времето на живот на емулсионните филми.

Съвсем различно е положението, когато ПАВ се намира в капките. Вижда се, че в този случай времето на живот се променя незначително с повишаване на концентрацията на ПАВ и е приблизително от порядъка на това за чисти от ПАВ системи. Това потвърждава изводите в [2]; в този случай $V/V_0 = 1 + 1/\epsilon_e \gg 1/$ тъй като $\epsilon_e \ll 1/$ и скоростта на изтъняване не зависи от концентрацията на ПАВ C_0 . Слабото увеличаване на времето на живот при нарастване на C_0 може да се обясни, както по-горе, с влиянието на σ върху радиуса на филма. Възможно е и малки, недефинирани количества мастноразтворими повърхностно активни вещества /замърсявания/ в използваните водноразтворими ПАВ да доведат по подобен ефект, тъй като увеличаването на количеството на последните ще доведе до нарастване на концентрацията на онечистванията в ципата. Както се вижда от таблицата обаче, този ефект е несъществен. Важният резултат, който се получава тук, е, че наличието на ПАВ в капките практически няма ефект върху времето на живот на емулсионните филми, образувани при притискане на капка към плоска течна повърхност. В резултат на това въпреки наличието на ПАВ стабилността на такива филми е много ниска /както за чисти от ПАВ филми/; тяхното време на живот е от по-

1* Все пак по-вероятно е второто обяснение, тъй като при тези концентрации $/10^{-2} + 10^{-3}$ мол/л/ положително $\epsilon^f \gg 1$ /вж. [2, 3] /.

рядъка на 1 сек. Този резултат също така поддържа изводите в [2], направени за такива системи и е в съгласие с експерименталните данни в [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivanov, I.B., T.T. Traykov. *Int.J. Multiphase Flow*, 2, 397 (1976)
2. Traykov, T.T., I.B.Ivanov, *Int.J. Multiphase Flow*, in press.
3. Traykov, T.T., E.D.Manev, I.B.Ivanov. *Int.J. Multiphase Flow*, in press.
4. Bancroft, W.D. *J.Phys.Chem.*, 17, 514 (1913).
5. Shermann, P. *Emulsion Science*, Academic Press, London, 1968.
6. Davies, J.T. *Proc. 2-nd Int.Congr. Surface Activity*, 1, 426 (1957).
7. Davis, S.S., *D.A. Smith. Coll. & Polymer Sci.*, 254, 84 (1976)
8. Biswas, B., D.A.Haydon, *Kolloid-Z.*, 185, 31 (1962).
9. Sonntag, H., K.Strengel. *Koagulation und Stabilitat disper-ser Systeme*, VEB Deut. Verlag Wiss., Berlin, 1970.