

УДК 538.91

ГЕНЕРАЦИЯ СИММЕТРИЧНЫХ БИНАРНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАПЕЛЬ

В. М. Дороготовцев

В статье проанализированы условия получения прекурсора полимерных микрокапсул бинарных эмульсионных капель с заданными геометрическими параметрами с допустимой симметрией диспергированием капель в коаксиальных капиллярных системах. Проанализированы условия получения капель заданного размера и факторы, влияющие на симметрию капли при диспергировании. Оценены потоки каплеобразующих фаз и дисперсной среды, необходимые для получения эмульсионных капель с заданными параметрами. Показаны пути совершенствования модели, определяющие расход дисперсионных и дисперсной фаз в процессе коаксиального диспергирования. Проанализированы альтернативные процессы отщепления капель с точки зрения получения капель с приемлемой симметрией. Показано, что для оптимизации составов каплеобразующих фаз необходимо использовать капиллярное число режима прядомости.

Ключевые слова: микрокапсулы, микрокапсулирование, эмульсионные капли, коаксиальная капиллярная система, диспергирование, дисперсная фаза, капиллярное число, прядомость.

Введение. В последнее время наблюдается большой интерес к технологиям получения сферически-симметричных капсулированных полимерных материалов, в том числе многослойных. Полые микросферы (микрокапсулы) с идеальными геометрическими параметрами востребованы в лазерном термоядерном синтезе (ЛТС), фармацевтике, микробиологии и других областях. Современные ЛТС эксперименты требуют микрокапсулы диаметром до 4 мм, со сферичностью $>99.0\%$, с разнотолщинностью $< 1.0\%$

при одинаковых размерах и толщине стенок [1]. В медицине используют капсулы для пролонгированной и таргетной терапии диаметром до 10 мм.

Проблемы получения полимерных микрокапсул с идеальными геометрическими параметрами для лазерного синтеза и других альтернативных применений микросфер требуют глубоких знаний процессов их производства. Перспективным методом получения полимерных микрокапсул является метод микрокапсулирования, заключающийся в получении бинарных эмульсионных капель в эмульсионной среде, отверждении оболочки и удалении внутренней фазы [2, 3]. Эмульсионные капли представляют собой дисперсию капель одной жидкости (фазы) Q_1 в несмешивающейся другой жидкости Q_2 , которые образуют дисперсию частиц в непрерывной несмешивающейся дисперсной фазе Q_3 . Бинарные эмульсионные капли получают тройной системой коаксиальных капилляров с радиусами капилляров r_i , ($i = 1, 2, 3$). Диаметр и радиус эмульсионной капли D_d , R_d , радиусы слоев $R_1, R_2 = R_d$.

Расширение областей применения и рост востребованности микрокапсул с идеальной симметрией стимулируют теоретические и экспериментальные исследования процессов формирования эмульсионных капель [4–6]. Большинство исследований сосредоточены на анализе общих процессов получения эмульсионных капель, видов диспергирования и проведения процессов, ориентированных на предполагаемую область использования.

Экспериментально установлено, что процесс получения эмульсионных капель с высокими геометрическими характеристиками необходимо вести в условиях нейтральной плавучести $\rho_3 = \rho_d$, при высокой стабильности характеристик фаз: плотность – ρ_i , поверхностное натяжение – σ_i , вязкость – η_i , межфазное напряжение $\sigma_{1,2}, \sigma_{2,3}$ при стабильной температуре T и при равномерном введении потоков фаз Q_i , [$\text{м}^3/\text{с}$], ($i = 1, 2, 3$). Генерация эмульсионных капель включает процедуры роста капель, отрыва капли и процесс ее отщепления. Задача состоит в оптимизации каждой процедуры путем оценки модели и эксперимента.

В статье анализируются требования и условия получения эмульсионных капель в качестве прекурсоров для изготовления сферических капсул с заданными геометрическими характеристиками. Например, капсулы радиусом R_s , с ядром радиусом R_c со сферичностью $>99.0\%$, с разнотолщинностью $<1.0\%$. Допустим, что этим требованиям соответствуют монодисперсные бинарные эмульсионные капли радиусом $R_d = R_2$ с ядром радиусом R_1 с минимально возможной асимметрией. Методы расчета параметров капель в работе не обсуждаются. Задача решается достижением диспергирования

капель с однородными геометрическими параметрами и быстрым оптимальным процессом отщепления капель.

Получение бинарных эмульсионных капель, характеристика. Введем безразмерный радиус ядра бинарной капли ζ_r , как отношение радиуса центральной фазы капли к радиусу капли $\zeta_r = R_1/R_d$. Тогда радиус ядра бинарной дисперсной капли определяется уравнением $R_1 = \zeta_r R_d$, а толщина внешнего слоя капли уравнением $t_2 = (1 - \zeta_r)R_d$. Аналогично введем безразмерный объем ядра дисперсной капли ζ_v , как отношение объема центральной фазы капли V_1 к полному объему капли $\zeta_v = V_1/V_d$. Объем ядра V_1 и объем капсулирующего слоя капли V_2 определяются уравнениями $V_1 = \zeta_v V_d$ и $V_2 = (1 - \zeta_v)V_d$. Заметим, что $\zeta_v = \zeta_r^3$.

Объем ядра и объем оболочки, выраженные через безразмерный объем ζ_v ядра, равны соответствующим объемным расходам Q_1 и Q_2 , умноженным на время образования капли τ . Время образования капли τ определяется следующими выражениями $\tau = \zeta_v V_d / Q_1$ или $\tau = (1 - \zeta_v) V_d / Q_2$. Из равенства правых частей этих выражений следует, что отношения безразмерных объемных долей дисперсной капли равно отношению потоков образующих ее фаз $\zeta_v / (1 - \zeta_v) = Q_1 / Q_2$. Отметим, что данному соотношению безразмерных величин соответствует множество значений Q_1 и Q_2 , но только одна пара значений Q_1 и Q_2 соответствует заданному размеру эмульсионной капли R_d .

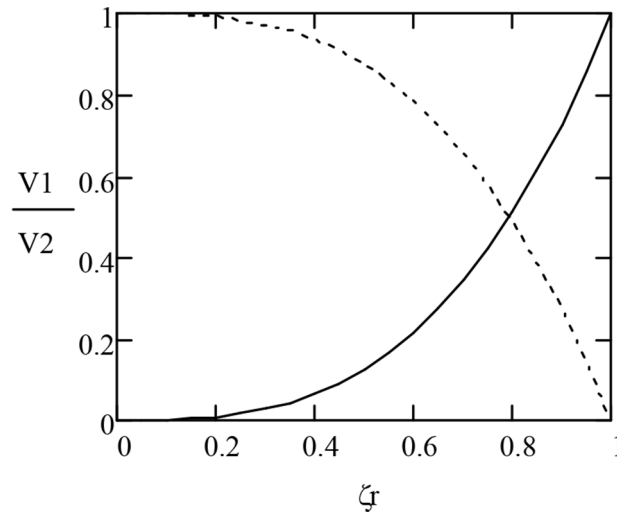


Рис. 1: Относительные объемы ядра и оболочки капли в зависимости от безразмерного радиуса ядра ζ_r . Сплошная кривая представляет объем ядра бинарной эмульсионной капли V_1 , а пунктирная кривая — объем капсулирующей оболочки V_2 .

На рис. 1 представлены графики зависимости объема ядра эмульсионной капли V_1 и объема инкапсулирующего слоя капли V_2 , соответствующих объемным потокам Q_1 и Q_2 , от безразмерного радиуса ядра бинарной дисперсной капли ζ_r . Из графика следует, что равенство объемных расходов Q_1 и Q_2 достигается при $\zeta_r = 0.8$, что соответствует области получения микрокапсул для ЛТС. Для бинарных капель с $\zeta_r = 0.9$ соотношение расходов Q_1/Q_2 численно равно отношению 7.3/2.8, что соответствует, например, потокам 14.6 и 5.4 мкл/мин или 4.9 и 1.8 мкл/мин. Время формирования капли при расходе 4.9 мкл/мин $\tau = 0.103$ с.

Генерация бинарных эмульсионных капель. В капельном режиме на образующуюся каплю действуют подъемная сила Архимеда F_a , сила гравитации F_g , кинетическая сила F_Q , сила поверхностного натяжения F_σ и гидродинамическая сила вязкого сопротивления F_h . Условие нейтральной плавучести исключает силы $F_a = F_g$. Кинетическая сила F_Q на 2 порядка меньше остальных сил, поэтому ею также пренебрегаем.

Когда гидродинамическая сила F_h превышает поверхностное натяжение F_σ , капля начинает движение [4, 5]. Сила поверхностного натяжения определяется уравнением $F_\sigma = 2\pi r_2 \sigma_{2,3}$. Сила вязкого сопротивления F_h зависит от скорости потока u_3 дисперсной фазы, площади поперечного сечения S_d капли и коэффициента Стокса $C_g = 24/\text{Re}$, здесь Re – число Рейнольдса. При каплеобразовании сила вязкости принимает вид $F_h = 6\pi\mu_3 u_3 R_d$. При равенстве $F_h = F_\sigma$ радиус образующейся эмульсионной капли равен $R_d = r_2 \sigma_{2,3} / 3\mu_3 u_3$. Следовательно, размер капли R_d в реальном процессе зависит от скорости потока u_3 .

Скорости потоков u_i в коаксиальных капиллярах генератора капель трудно измерить. Фазовые потоки Q_i можно задавать и регулировать. Поток фазы Q_i задает скорость потока u_i в зависимости от сечения соответствующего капилляра S_i по уравнению $Q_i = S_i u_i$. Поэтому скорость фазы Q_3 определяется выражением $u_3 = Q_3 / \pi(r_3^2 - r_2^2)$. Подставляя это выражение в уравнение для радиуса капли, получаем зависимость радиуса капли от расхода потока $R_d = \pi r_2 \sigma_{2,3} (r_3^2 - r_2^2) / 3\mu_3 Q_3$. Из этого уравнения следует, что для отрыва эмульсионной капли радиусом R_d объемный расход дисперсного потока должен быть $Q_3 = \pi r_2 \sigma_{2,3} (r_3^2 - r_2^2) / 3\mu_3 R_d$.

Подставляя значения параметров устройства и фаз, получаем, что отрыв эмульсионной капли радиусом $R_d = 0.14$ см идет при $Q_3 = 26.75$ мкл/мин. Здесь – $r_2 = 0.09$ см, $r_3 = 0.19$ см, $\sigma_{2,3} = 19.6$ мН/м, $\mu_3 = 1.07$ мПа·с. Следовательно, для получения эмульсионных капель с параметрами $D_d = 0.28$ см и $\zeta_r = 0.9$, объемные расходы фаз должны соответствовать значениям $Q_1 = 4.9$, $Q_2 = 1.8$ и $Q_3 = 26.75$ мкл/мин.

Размеры капель. Размер капель является критическим параметром в процессе их формирования. Если время формирования капель τ отличается от расчетного значения, то необходимо измерить диаметры образующихся капель. Отклонения диаметра в пределах допуска можно корректировать изменением значения расхода потока Q_3 . Большие расхождения могут быть связаны с используемой моделью, которая не учитывает вязкие взаимодействия между фазами Q_2, Q_3 , обтекание капли неограниченным потоком, вариации скорости u_3 в канале генерации. Модель также не учитывает влияние стенок или взаимодействия фаз Q_1, Q_2 .

Так, в генераторе капель сечение $S_d = \pi(R_d^2 - r_2^2)$, меньше чем предполагает коэффициент сопротивления Стокса $C_g = 24/\text{Re}$. Также поток ограничен цилиндрической поверхностью радиуса r_3 . В результате обтекаемый поток Q_3 имеет разные скорости до и после капли, а также в кольцевом пространстве между поверхностью r_3 и за каплей R_d .

Модель также не учитывает толщину капилляров, межфазное напряжение фаз $\sigma_{1,2}$, вязкое взаимодействие фаз Q_2, Q_3 , и взаимодействия между поверхностью капилляра и фазами эмульсии. Вязкое взаимодействие фаз Q_2, Q_3 увеличивает силы вязкого сопротивления величиной $\phi_{2,3} = (1 + 2\vartheta/3)/(1 + \vartheta)$, где $\vartheta = \mu_2/\mu_3$ [6]. Это способствует возникновению циркуляционных потоков и их интенсивности, поскольку они влияют на силы вязкого сопротивления, действующие на систему. На динамику отрыва бинарной капли могут влиять величины межфазного напряжения $\sigma_{1,2}$ или отношения вязкостей фаз μ_1/μ_2 [7]. В ходе оптимизации технологии проблемы с размером капель можно исправить, отрегулировав расход Q_3 , изменив параметры фаз или изменив модель расчета.

Обсуждение результатов. Отщепление капли. При отрыве капля теряет состояние равновесия и, увлекаемая потоком u_3 , начинает двигаться. При этом еще не происходит разрыв с каплеобразующими потоками фаз u_1, u_2 . Как следует из рис. 2, в момент отрыва эмульсионная капля еще не завершена на величину объема шарового сегмента $v_{se} = \pi h^2(R_d - h/3)$. Здесь h – высота шарового сегмента, зависящая от радиуса капилляра r_2 и радиуса капли R_d . Для отщепления необходимо, чтобы капля была построена до полного объема и образовался мениск на срезе капилляров, например, объемом, равным объему шарового сегмента. Два объема v_{se} выделяются из капилляров за период $\tau_{se} = 2v_{se}/(Q_1 + Q_2)$.

Потоки фаз u_1, u_2 формируют цилиндрический поток, на котором возникает кольцевой перешеек. Криволинейные поверхности перешейка создают капиллярное давление Лапласа $P_\sigma = \sigma_{2,3}(1/r_c - 1/r_s)$. Здесь $r_c < r_2$ – главный радиус кривизны цилиндрической поверхности, r_s – главный радиус кривизны вогнутой поверхности. Давление

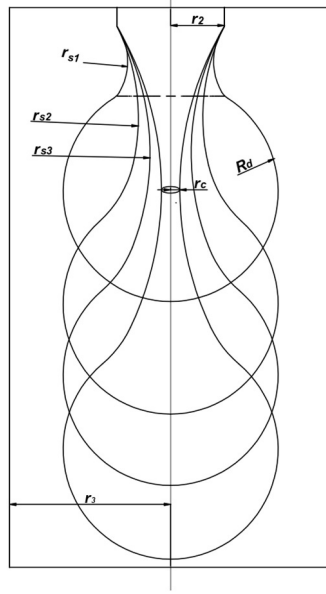


Рис. 2: Схема последовательности стадий отщепления эмульсионной капли. Здесь r_{si} – главные радиусы кривизны вогнутой поверхности в последовательности времени 1–4, r_c – критическое значение главного радиуса кривизны цилиндрической поверхности, h – высота шарового сегмента эмульсионной капли R_d .

$\sigma_{2,3}/r_c$ создает давление сжатия, а давление $\sigma_{2,3}/r_s$ противодействует сжатию перешейка. Поскольку $r_c \ll r_s$, то давление сжатия превалирует, и перешеек ускоренно сжимается. При этом движение капли растягивает перешеек, уменьшая кривизну $1/r_s$, а кривизна $1/r_c$ растёт. Отщепление происходит при достижении значения главного радиуса r_c кривизны критического значения, при котором сила поверхностного натяжения становится меньше гидродинамической силы. Если процесс отщепления капли завершается за время τ_s , то это будет время идеального симметричного отщепления. В этом случае текущая капля и мениск получают равные массы. Механизм отщепления капли поясняет схемограмма рис. 2.

Прядомость. При отщеплении эмульсионной капли может реализоваться способность растворов к высокоэластическим деформациям в процессе вязкого течения – процесс прядомость. Прядомость наступает, когда перешеек сжатия достигает критического радиуса r_{rp} , при котором капиллярное давление $\sigma_{2,3}/r_{sp}$ равно давлению жидкости. Прядомость определяется соотношением поверхностного натяжения и вязкости раствора, является мерой критической скорости u_p , при которой вытягивается (прядется) нить длиной l_{sp} , радиусом r_{rp} [8]. Известное эмпирическое уравнение прядомости

в нашем случае имеет следующий вид $u_{sp} = \sigma_{2,3}l_p/3\mu_2r_{sp}$. Мы можем записать его как равенство $u_{sp}\mu_2/\sigma_{2,3} = l_{sp}/3r_{sp}$. Комбинация $\mu_2u_{sp}/\sigma_{2,3}$ есть отношение инертных вязких сил к капиллярным силам. Это фактически капиллярное число фаз $Ca_{2,3} = \mu_2u_{sp}/\sigma_{2,3}$ [7, 9]. С другой стороны, комбинация $l_{sp}/3r_{sp}$ есть значение капиллярного числа прядомости, следовательно, капиллярное число можно записать и в виде $Ca_{2,3} = l_p/3r_{sp}$. Параметры u_{sp} , l_p и r_{sp} можно измерить в эксперименте, а расчетные капиллярные числа использовать их для оптимизации процесса или характеристик фаз. Допустим, что $l_p = 0.6$ см, а $r_{sp} = 0.0002$ см, тогда $l_p/3r_{sp}$ будет равно $666.7 > 1$, что указывает на не оптимальность физических параметров исследуемых фаз. А, например, вычисляя $Ca_{2,3}$ для $\mu_3 = 1.07$ мПа·с и $\sigma_{2,3} = 19.6$ мН/м и, полагая, что $u_{sp} = u_s = 3.24$ см/с, получим $Ca_{2,3} = 0.177$. Это указывает на то, что заимствованные из источников параметры растворов оптимальны и для нашего лабораторного устройства.

Таким образом, режим прядомость в эксперименте позволяет получить численное значение капиллярного числа прядомости, что дает оценку величины капиллярного числа для процесса диспергирования. Это позволяет оптимизировать параметры фаз ($\mu_3, \sigma_{2,3}$) для режима диспергирования без прядомости или в режиме ограниченной прядомости, если при этом достигается более высокая степень симметризации бинарной капли.

Заключение. В работе получены выражения для оценки величин расхода потоков Q_1 и Q_2 , необходимые для получения эмульсионных капель заданного диаметра $2R_d$, в зависимости от безразмерного радиуса ζ_r . Также получено выражение для оценки расхода фазы Q_3 , обеспечивающего диспергирование капель заданного размера. Процесс диспергирования описан с использованием модели жесткой капли, которая применима для капель с безразмерным радиусом ядра $\zeta_r > 0.8$, поскольку в тонких слоях вязких полимерных растворов ограничены условия для образования вихревых потоков. В статье показано, что отличие размера образующихся капель от расчетной величины может быть обусловлено несоответствием параметров фаз и характеристик их компонент в данных условиях технологического процесса, что не соответствует модели жесткой капли и что требует или модификации фаз, или вычислительной модели. Процесс отщепления капли продемонстрирован на модели монокапли, что подходит для бинарной системы вода-масло (микрокапсулы для ЛТС), так как время релаксации/деформации для воды составляет 10^{12} секунд, а для полимерных растворов около 10^{-6} секунд. При этом время отщепления “водного” потока бесконечно мало. “Прядильный” режим отщепления полезен тем, что дает численные значения капиллярного числа прядомости, что

обеспечивает понимание пути модификации параметров растворов, наделяя их способностью обеспечивать симметризацию эмульсионных капель в режиме диспергирования без прядомости или в режиме ограниченной прядомости.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики (проект “Физика высоких плотностей энергии. Этап 2023–2025”).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. Г. Борисенко, В. М. Дороготовцев, А. И. Исаков и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, № 10, 9 (1987).
- [2] M. Takagi, R. Cook, B. McQuillan, et al., Preparation of NIF scale poly(alpha-methylstyrene) mandrels, LLNL, 2002, Report UCRL-ID-14892.
- [3] A. V. Pastukhov, V. A. Davankov, A. A. Akunets, et al., Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **907**, 012020 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/907/1/012020.
- [4] S. A. Nabavi, G. T. Vladislavljević, M. V. Bandulasena, et al., J. Colloid Interface Sci. Nov.1: 505:315 (2017) PMID: 28601740 DOI:10.1016/j.jcis.2017.05.115.
- [5] Wei Yu, Bo Li, Xiangdong Liu, Yongping Chen, Chemical Engineering Science **243**(2), 116648 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116648>.
- [6] P. M. Gresho, Fusion Technology **35**(2), 157 (1999). DOI: 10.13182/FST99-A11963919.
- [7] Qiang Zhou Wang, Zhaomiao Liu, Yan Pang, Mengqi Li, Physics of Fluids **33**(1), 013304 (2021). DOI: 10.1063/5.0028062.
- [8] С. П. Попков, Хим. волокна № 3, 34 (1964).
- [9] А. И. Леонов, А. Н. Прокунин, Изв. АН СССР, МЖГ № 5, 24 (1973).

Поступила в редакцию 12 ноября 2024 г.

После доработки 17 июня 2025 г.

Принята к публикации 19 июня 2025 г.