

## 含活性剂液膜去润湿演化的稳定性特征\*

李春曦 姜凯 叶学民†

(华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 保定市 071003)

(2013年7月11日收到; 2013年8月2日收到修改稿)

针对含非溶性活性剂的液膜在固体基底上的去润湿过程, 基于润滑理论建立了基态和扰动态下液膜厚度和表面活性剂浓度的演化模型, 应用非模态理论分析了演化过程的稳定性特征, 探讨了分子间力对液膜去润湿过程的影响. 研究表明, 微扰动波的引入 ( $k = 1$ ) 有利于液膜去润湿过程的稳定进行, 扰动能量逐渐衰减, 然而, 该效果随着扰动波数的增加而显著改变,  $k \geq 2$  时, 液膜演化的稳定性反而恶化, 扰动能量被逐步放大, 演化呈现出非稳定特征. 增大初始液膜厚度可以有效改善液膜流动的稳定性. 范德华力放大了液膜表面的微扰动, 使得液膜演化的稳定性下降; 相反, Born 斥力和静电斥力具有增强去润湿稳定性的作用.

**关键词:** 活性剂, 去润湿, 分离压, 稳定性

**PACS:** 47.61.-k, 47.55.dk, 34.20.Gj, 47.15.Fe

**DOI:** 10.7498/aps.62.234702

## 1 引言

水、油或者高分子聚合物溶液等流体流经固体基底时会形成薄液膜, 其在生物、航空航天及化工领域中发挥着至关重要的作用<sup>[1-5]</sup>. 薄液膜流动时, 或受蒸发、表面扰动、杂质等因素影响, 或源于分子间力的作用, 在一定范围内将形成尺寸孔洞<sup>[6]</sup>, 各向同性孔洞逐渐融合, 最终在液膜表面形成由极薄液层相连的离散液滴, 此即为液膜在固体基底上的去润湿现象 (dewetting)<sup>[7,8]</sup>. 去润湿过程暴露了液膜的潜在基底, 使液膜表面变得凹凸不平, 极大地限制了其在工程实际中的应用. 因此, 研究薄液膜去润湿过程的稳定性具有重要的现实意义<sup>[9]</sup>.

当流动液膜的厚度小于其毛细波长 (100 nm 左右) 时, 分离压将放大液膜表面的微扰动或变形, 使液膜发生凹陷, 从而形成 spinodal 去润湿<sup>[10]</sup>. 分离压通常由范德华力和 Born 力构成, 范德华力是普遍存在于气、液、固态的分子间或高分子内官能团之间的长程物理力<sup>[11,12]</sup>; 而 Born 力则是典型的短程结构斥力, 它由分子间的电子云相互交叠所引

起, 在空间上产生阻力作用, 其大小与膜厚呈一定的指数关系<sup>[13,14]</sup>. Warner 等<sup>[15]</sup> 建立了基于上述两种分子间力的分离压模型, 并总结了二者与膜厚间的指数关系. 其模拟结果表明, 分离压主导超薄液膜的去润湿稳定性. 然而, 固液两相接触后, 相间电荷的分离将在界面形成双电层, 进而产生静电斥力, 其对液膜流动稳定性的影响不容忽视<sup>[16]</sup>. 因此, 叶学民等<sup>[17]</sup> 在 Warner 模型的基础上, 选取典型的分子间力与膜厚的指数关系, 提出了计及静电斥力作用的分离压模型  $\Pi = -A/h^3 + Bl_c/h^4 + Se^{-\kappa h}$ . 式中,  $A, B, S$  分别为范德华力、Born 斥力和静电斥力的强度系数. 该模型作用下的液膜去润湿结构与 Becker 等<sup>[18]</sup> 通过实验捕捉到的去润湿图像相符合. 鉴于该模型对分子间力刻画的充分性, 本文沿用该模型以研究不同分子间力对液膜去润湿过程稳定性的影响.

有关液膜去润湿稳定性的研究已有不少报道. King 等<sup>[19]</sup> 模拟了疏水基底上的液膜去润湿过程, 并采用模态理论分析了其稳定性, 发现此时液膜的扰动增长率随扰动波数增大而呈线性变化. Shklyaev 等<sup>[20]</sup> 对液膜的去润湿过程施加了纵向振荡, 其研究结果表明, 振荡具有增强演化稳定性的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10972077, 11202079) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 13MS97) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yexuemin@163.com

作用. 胡国辉<sup>[21]</sup>将滑移边界条件引入液膜的演化模型中, 探讨了不同滑移尺度对薄液膜去润湿稳定性的影响. 在此基础上, 魏琪等<sup>[22]</sup>采用热力学方法研究了薄液膜的去润湿不稳定性, 并得到了其特征长度的统一表达式.

目前, 有关液膜去润湿稳定性的研究多建立在模态理论上. 然而, 对于超薄液膜的去润湿过程, 其基态演化具有对时间和空间的依赖性, 且其扰动控制方程的线性算子具有高度的非正则性, 因此采用传统的模态方法分析其稳定性并不准确, 非模态理论成为解决此类问题的有效途径<sup>[10,23,24]</sup>. 此外, 超薄液膜的去润湿过程往往伴随表面活性剂的影响, 由其浓度梯度驱动的 Marangoni 效应将极大地改善液膜的流动特性<sup>[25-27]</sup>. 因此, 本文基于非模态理论, 采用叶学民等<sup>[17]</sup>提出的分离压模型对分离压与非溶性活性剂耦合作用下的液膜去润湿过程进行模拟, 进而分析其稳定性特征及不同分子间力的影响.

## 2 理论模型

### 2.1 控制方程及边界条件

含非溶性活性剂液膜的去润湿模型如图 1 所示. 在无滑移、无渗透的固体壁面上铺有动力黏度为  $\mu^*$ 、密度为  $\rho^*$  的含非溶性活性剂液膜 (固体表面完全润湿), 其本体为黏性不可压缩牛顿等温流体, 忽略自由界面外气体黏性的影响. 气液边界为  $z = h(x, t)$  的可变界面, 其中  $z$  和  $x$  为液膜纵向及横向演化方向,  $h$  和  $t$  为液膜厚度和演化时间. 忽略惯性力和重力作用. 液膜初始厚度  $H^*$  与流动尺度  $L^*$  之比  $\epsilon = H^*/L^* \ll 1$ , 适用润滑理论. 上角标 “\*” 代表有量纲量.

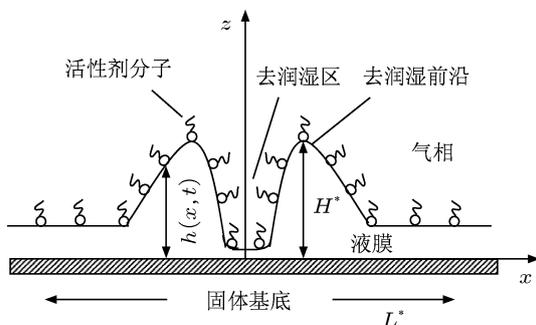


图 1 含表面活性剂液膜的去润湿示意图

文献 [10] 建立了含非溶性活性剂液膜演化的理论模型, 其模拟结果与真实的液膜流动非常接

近<sup>[18]</sup>. 因此, 本文仍沿用该模型中描述液膜铺展的流动控制方程, 并采用润滑理论将其无量纲化<sup>[28]</sup>, 如 (1) 式—(3) 式所示.

连续性方程和动量方程为

$$u_x + w_z = 0, \quad (1)$$

$$u_{zz} - (p - \Pi)_x = 0, \quad (2)$$

$$(p - \Pi)_z = 0, \quad (3)$$

式中,  $u$  和  $w$  分别为  $x$  和  $z$  方向上的速度,  $p$  为液膜表面压强,  $\Pi$  为分离压. 下角标表示偏微分.

针对液膜的非均匀演化过程, 考虑到范德华力、Born 斥力及静电斥力对液膜去润湿过程的贡献, 选取文献 [17] 提出的分离压模型

$$\Pi = -A/h^3 + Bl_c/h^4 + Se^{-\kappa h}, \quad (4)$$

式中,  $A = 1 + \alpha_1\Gamma$ ,  $B = 1$ ,  $S = S_0 + \alpha_2\Gamma$ .  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为范德华力和静电斥力与浓度的相关系数,  $l_c$  为平衡液膜厚度,  $\kappa$  为双电层厚度系数.

液膜表面活性剂浓度  $\Gamma$  的对流扩散方程为

$$\Gamma_t + \nabla \cdot (v_s \Gamma) = \nabla^2 \Gamma / Pe, \quad (5)$$

式中,  $v$  为速度矢量,  $v = (u, w)$ ;  $Pe$  为液膜表面的 Peclet 数, 表征活性剂分子对流运输与扩散运输的相对比例.

固体壁面满足无渗透、无滑移条件

$$z = 0, \quad u = w = 0. \quad (6)$$

气液界面满足切向力和法向力平衡条件

$$z = h, \quad u_z = M\sigma_x, \quad (7)$$

$$z = h, \quad p = -Ch_{xx}. \quad (8)$$

气液界面上的运动边界条件为

$$z = h, \quad h_t + u_s h_x - w_s = 0, \quad (9)$$

式中, Marangoni 数  $M$  为表面张力与黏性力之比, 表征由活性剂浓度梯度驱动的 Marangoni 效应的强弱程度; 毛细力数  $C$  为表面张力与铺展压之比, 表示活性剂浓度对表面张力的影响, 从而反映了对液体流动的影响.  $\sigma$  为表面张力, 其与活性剂浓度的关系为  $\sigma = 1 - \Gamma$ .

铺展过程中的活性剂总量  $M_s$  为

$$M_s = \int_0^\infty \Gamma dx. \quad (10)$$

综合 (7)、(8) 式对 (2) 式进行积分, 可得

$$v(x, z) = Mz \nabla \sigma - \frac{z(z-2h)}{2} \nabla (Ch_{xx} + \Pi). \quad (11)$$

将分离压表达 (4) 式代入 (11) 式, 结合 (5) 式及边界条件 (6) 式—(9) 式, 可得液膜厚度  $h$  和液膜表面浓度  $\Gamma$  的演化方程组

$$h_t = \left[ \frac{h^3}{3} \left( -Ch_{xx} + \frac{1 + \alpha_1 \Gamma}{h^3} - \frac{l_c}{h^4} - (S_0 + \alpha_2 \Gamma) e^{-\kappa h} \right) + M \frac{h^2}{2} \Gamma_x \right]_x, \quad (12)$$

$$\Gamma_t = \left[ \frac{h^2}{2} \left( -Ch_{xx} + \frac{1 + \alpha_1 \Gamma}{h^3} - \frac{l_c}{h^4} - (S_0 + \alpha_2 \Gamma) e^{-\kappa h} \right) \Gamma + M h \Gamma_x \Gamma \right]_x + \frac{\Gamma_{xx}}{Pe}. \quad (13)$$

(12) 式、(13) 式即为描述液膜去润湿过程的演化方程组, 通过求解该方程组可获得液膜演化的动力学特征. 其中, 包含  $M, C$  的项分别代表 Marangoni 效应、毛细力的贡献, (12) 式中的其余项代表分离压的影响.

## 2.2 基态与扰动态方程建立

为深入分析液膜沿流向的稳定性机理, 对液膜厚度  $h$  和表面活性剂浓度  $\Gamma$  施加横向微扰动, 即

$$(h, \Gamma)(x, y, t) = (h_0, \Gamma_0)(x, t) + (h_1, \Gamma_1)(x, t) e^{iky}, \quad (14)$$

式中, 下角标 “0” 和 “1” 分别代表基态量和扰动态量,  $k$  为扰动波数.

将 (14) 式代入 (12) 式、(13) 式, 可得相应的基态和扰动态演化方程, 其中基态方程的形式与 (12) 式、(13) 式相同, 在此仅给出扰动态方程组

$$\begin{aligned} h_{1t} = & -\frac{C}{3} [(3h_0^2 h_1 h_{0xxx} + h_0^3 h_{1xxx})_x - h_0^3 k^2 h_{1xx}] \\ & + \frac{M}{2} [(2h_0 h_1 \Gamma_{0x} + h_0^2 \Gamma_{1x})_x - h_0^2 k^2 \Gamma_1] \\ & + \left[ \left( \frac{4l_c}{3h_0^2} - \frac{1}{h_0} + \frac{1}{3} \kappa S_0 h_0^3 e^{-\kappa h_0} \right) h_{1x} \right]_x \\ & + \left[ \frac{\alpha_1 \Gamma_{1x}}{3} - \alpha_1 \left( \frac{\Gamma_1 h_{0x}}{h_0} - \frac{h_1}{h_0^2} \Gamma_0 h_{0x} + \frac{h_{1x} \Gamma_0}{h_0} \right) \right]_x \\ & + \left[ \left( -\frac{8l_c h_1}{3h_0^3} + \frac{h_1}{h_0^2} + \frac{1}{3} \kappa S_0 e^{-\kappa h_0} (3h_0^2 h_1 - \kappa h_0^3 h_1) \right) h_{0x} \right]_x \\ & + \left[ \frac{\alpha_2}{3} h_0^3 e^{-\kappa h_0} \kappa (\Gamma_0 h_{1x} + \Gamma_1 h_{0x}) - \frac{\alpha_2}{3} h_0^3 e^{-\kappa h_0} \Gamma_{1x} \right. \\ & \left. + \frac{\alpha_2}{3} e^{-\kappa h_0} (3h_0^2 h_1 - \kappa h_0^3 h_1) (\kappa \Gamma_0 h_{0x} - \Gamma_{0x}) \right]_x \\ & - \left( \frac{4l_c}{3h_0^2} - \frac{1}{h_0} + \frac{1}{3} \kappa S_0 h_0^3 e^{-\kappa h_0} \right) k^2 h_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\alpha_1}{3} k^2 \Gamma_1 + \frac{\alpha_1 \Gamma_0}{h_0} k^2 h_1 \\ & - \frac{\alpha_2 h_0^3 e^{-\kappa h_0} k^2}{3} (\kappa \Gamma_0 h_1 - \Gamma_1), \quad (15) \\ \Gamma_{1t} = & \frac{C}{2} [- (2h_0 h_1 \Gamma_0 h_{0xxx} + h_0^2 \Gamma_1 h_{0xxx} + \Gamma_0 h_0^2 h_{1xxx})_x \\ & - \Gamma_0 h_0^2 k^2 h_{1xx}] + M [(h_0 \Gamma_1 \Gamma_{0x} + h_1 \Gamma_0 \Gamma_{0x} + h_0 \Gamma_0 \Gamma_{1x})_x - h_0 \Gamma_0 k^2 \Gamma_1] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \Gamma_0 h_{0x} \left( -\frac{12l_c h_1}{h_0^4} + \frac{6h_1}{h_0^3} + 2\kappa S_0 h_0 h_1 e^{-\kappa h_0} - \kappa^2 S_0 h_0^2 h_1 e^{-\kappa h_0} \right) \right]_x \\ & + \frac{1}{2} \left[ (\Gamma_1 h_{0x} + \Gamma_0 h_{1x}) \times \left( \frac{4l_c}{h_0^3} - \frac{3}{h_0^2} + \kappa S_0 h_0^2 e^{-\kappa h_0} \right) \right]_x \\ & + \frac{1}{Pe} (\Gamma_{1xx} - k^2 \Gamma_1) \\ & + \frac{\alpha_1}{2} \left( \frac{\Gamma_1 \Gamma_{0x}}{h_0} - \frac{h_1 \Gamma_0 \Gamma_{0x}}{h_0^2} + \frac{\Gamma_{1x} \Gamma_0}{h_0} \right)_x \\ & - \frac{3\alpha_1}{2} \left( \frac{2\Gamma_0 \Gamma_1 h_{0x}}{h_0^2} - \frac{2h_1 \Gamma_0^2 h_{0x}}{h_0^3} + \frac{h_{1x} \Gamma_0^2}{h_0^2} \right)_x \\ & - \frac{\Gamma_0}{2} \left( \frac{4l_c}{h_0^3} - \frac{3}{h_0^2} + \kappa S_0 h_0^2 e^{-\kappa h_0} \right) k^2 h_1 \\ & - \frac{\alpha_2 h_0^2 \Gamma_0 e^{-\kappa h_0} k^2}{2} (\kappa \Gamma_0 h_1 - \Gamma_1) \\ & + \frac{\alpha_2}{2} \left[ h_0^2 \Gamma_0 (\kappa \Gamma_1 h_{0x} + \kappa \Gamma_0 h_{1x} - \Gamma_{1x}) e^{-\kappa h_0} \right. \\ & \left. + \frac{(\kappa \Gamma_0 h_{0x} - \Gamma_{0x})}{2} (2h_0 h_1 \Gamma_0 + \Gamma_1 h_0^2 - \kappa h_1 h_0^2 \Gamma_0) e^{-\kappa h_0} \right]_x \\ & - \frac{\alpha_1 \Gamma_0 \Gamma_1 k^2}{2h_0} + \frac{3\alpha_1 \Gamma_0^2 h_1 k^2}{2h_0^2}. \quad (16) \end{aligned}$$

## 2.3 瞬态增长法

非模态理论的核心是在线性条件下考察某时刻的扰动能量放大比  $G_i$  的演变趋势, 进而预测液膜去润湿过程的稳定性<sup>[29,30]</sup>, 因此也称为瞬态增长法 (TGA).  $G_i$  为  $\tau$  时刻的扰动能量/基态能量与初始时刻的扰动能量/基态能量之比, 即

$$G_i(\tau) = \frac{(E_{i1}/E_{i0})(t = \tau)}{(E_{i1}/E_{i0})(t = 0)}, \quad (i = h, \Gamma), \quad (17)$$

其中  $E_{i1}$  和  $E_{i0}$  分别为某时刻  $h$  和  $\Gamma$  的扰动能量和基态能量, 其表达式为

$$E_i(\tau) = \int_0^{+\infty} (q - q_\infty)^2(x, \tau) dx,$$

$$(i = h, \Gamma), \quad (18)$$

式中,  $q = (h_0, \Gamma_0, h_1, \Gamma_1)$ ,  $q_\infty = (0, 0, 0, 0)$ .

为更直观地分析系统的瞬态稳定性, 定义  $\tau$  时刻的扰动能量增长率  $\lambda_i$  如下:

$$\lambda_i(\tau) = \frac{1}{E_{i1}} \frac{dE_{i1}}{dt} - \frac{1}{E_{i0}} \frac{dE_{i0}}{dt}, \quad (19)$$

$(i = h, \Gamma).$

瞬态增长法定义, 当  $\lambda_i < 0$  时, 系统处于瞬态稳定, 反之, 则处于瞬态不稳定.

## 2.4 数值计算

应用 PDECOL 程序<sup>[31]</sup> 对液膜基态和扰动态演化方程 (12)、(13) 及 (15)、(16) 式进行求解, 该程序分别采用 Gear 时间法和有限元法对时间和空间进行离散, 可有效求解非线性抛物型偏微分方程, 近年来成为求解液膜演化问题的常用方法<sup>[7-10,32]</sup>. 模拟中, 网格数设置为 2000, 此时计算误差为 0.06%, 满足精度要求; 同时, 经 (10) 式验证, 计算过程中活性剂总量完全守恒, 进一步保证了计算的准确性. 综合考虑液膜演化程度及计算所需时间, 选取液膜演化时间为  $t = 1$ . 下述分析中, 如无特殊说明, 各无量纲参数取值如下:  $M = 50$ ,  $C = 0.01$ ,  $Pe = 100$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ .

计算的初始条件为

$$h_0(x, 0) = 1, \quad (20)$$

$$\Gamma_0(x, 0) = h_1(x, 0) = \Gamma_1(x, 0) = e^{-x^2}. \quad (21)$$

边界条件为

$$h_{0x}(\infty, t) = h_{0xxx}(\infty, t) = 0, \quad (22)$$

$$h_{1x}(\infty, t) = h_{1xx}(\infty, t) = h_{1xxx}(\infty, t) = 0, \quad (23)$$

$$\Gamma_{0x}(0, t) = \Gamma_{0x}(\infty, t) = 0, \quad (24)$$

$$\Gamma_{1x}(0, t) = \Gamma_{1x}(\infty, t) = 0. \quad (25)$$

(20)–(25) 式表明, 初始液膜厚度为 1, 且液膜铺展具有对称性.

## 3 稳定性分析

### 3.1 扰动波作用下的稳定性分析

对液膜的去润湿过程施加长波扰动, 不同扰动波数对能量放大比  $G_i$  和瞬态增长率  $\lambda_i$  的影响如图 2 所示.  $k = 0$  时,  $G_h$  和  $G_\Gamma$  呈下降趋势, 且在演化初

期的下降速率较快, 此时  $\lambda_h$  和  $\lambda_\Gamma$  快速上升; 随演化持续,  $G_i$  与  $\lambda_i$  的变化趋势减缓; 至末期时, 二者趋于恒定, 且  $\lambda_i$  恒为负值, 表明  $k = 0$  时的液膜处于稳定演化状态.  $k = 1$  时,  $G_i$  和  $\lambda_i$  的趋势与  $k = 0$  时一致, 但变化更为显著, 由此说明扰动波的引入可增强液膜去润湿过程的稳定性. 然而,  $k = 2$  时, 尽管演化初期的  $G_h$  和  $G_\Gamma$  仍逐渐减小, 但其速率相对于  $k \leq 1$  时已有所下降. 当演化时间  $t > 0.2$  时,  $G_h$  和  $G_\Gamma$  转变为正增长, 此时  $\lambda_h$  和  $\lambda_\Gamma$  已跃至零值上方, 液膜演化的稳定性减弱. 当  $k = 3$  时,  $G_h$  和  $G_\Gamma$  急速增大, 演化至末期时其数量级分别达到  $10^{14}$  和  $10^{11}$ , 相应的扰动增长率  $\lambda_i$  已升至 50, 此时液膜的去润湿过程呈现出不稳定特征. 由此可见, 扰动波数对液膜演化稳定性的影响十分显著, 相对无扰动波时,  $k = 1$  时的扰动波增强了液膜演化的稳定性. 然而, 该特性随波数增加而显著改变, 当波数  $k \geq 2$  时, 液膜去润湿过程的稳定性随波数增加反而恶化.

### 3.2 扰动演化历程

为进一步观察扰动波的影响, 图 3 和图 4 分别绘出了  $k = 1$  和  $k = 2$  时基态量与扰动态量的演化历程. 由图 3(a) 和 (c) 可知, 初始时, 活性剂浓度分布不均引发 Marangoni 效应, 推动流体由液膜中心向两侧扩散. 液膜厚度的改变使得分离压的作用愈加显著, Born 斥力和静电斥力进一步加剧了中心流体向两侧的流动, 由此在液膜中心形成凹陷, 两侧逐渐隆起, 进而形成了去润湿现象; 同时, 液膜的流动将活性剂分子运离, 使得中心处浓度下降. 随演化进行, 活性剂浓度梯度的减小削弱了 Marangoni 效应, 同时, 范德华引力的作用逐渐增强, 斥力作用减弱, 进而减缓了液膜的去润湿过程.

如图 3(b) 和 (d) 所示,  $k = 1$  时, 扰动态液膜厚度  $h_1$  在中心达到峰值, 并逐渐向两侧递减, 呈单驼峰形演化. 与  $h_1$  不同, 扰动态活性剂浓度  $\Gamma_1$  呈“M”形分布, 并在液膜两侧隆起的去润湿前沿处形成峰值. 随着液膜去润湿过程的持续,  $h_1$  与  $\Gamma_1$  沿液膜流向逐渐衰减, 扰动逐渐减弱. 由此看出,  $k = 1$  时的扰动波有利于液膜稳定演化.

$k = 2$  时, 基态液膜厚度  $h_0$  与浓度  $\Gamma_0$  的演化历程与  $k = 1$  时近乎一致 (图 4(a) 和 (c)), 可见, 扰动波的引入不影响液膜的基态演化趋势. 然而, 此时的扰动态量  $h_1$  与  $\Gamma_1$  却发生较大改变 (图 4(b), (d)).  $h_1$  仍在液膜中心达到最大值, 其分布变为振荡形式, 且振幅由中心向两侧衰减, 并在去润湿前沿处形成

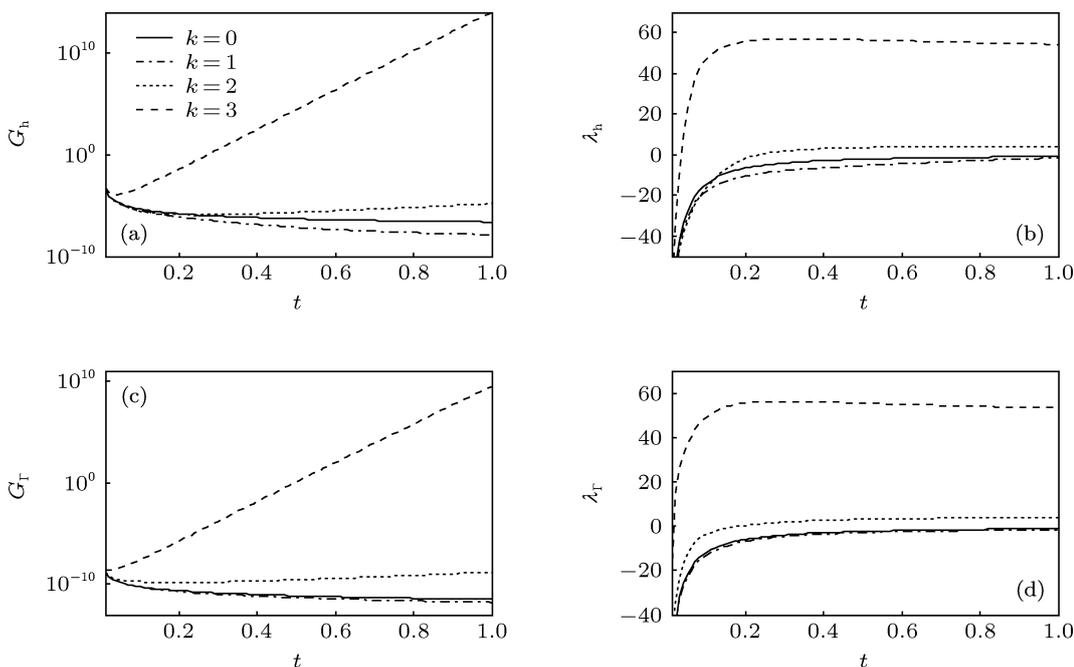


图2 扰动波作用下的扰动能量放大比和瞬态扰动增长率 (a) 液膜厚度的扰动能量放大比; (b) 液膜厚度的扰动增长率; (c) 活性剂浓度的扰动能量放大比; (d) 活性剂浓度的扰动增长率

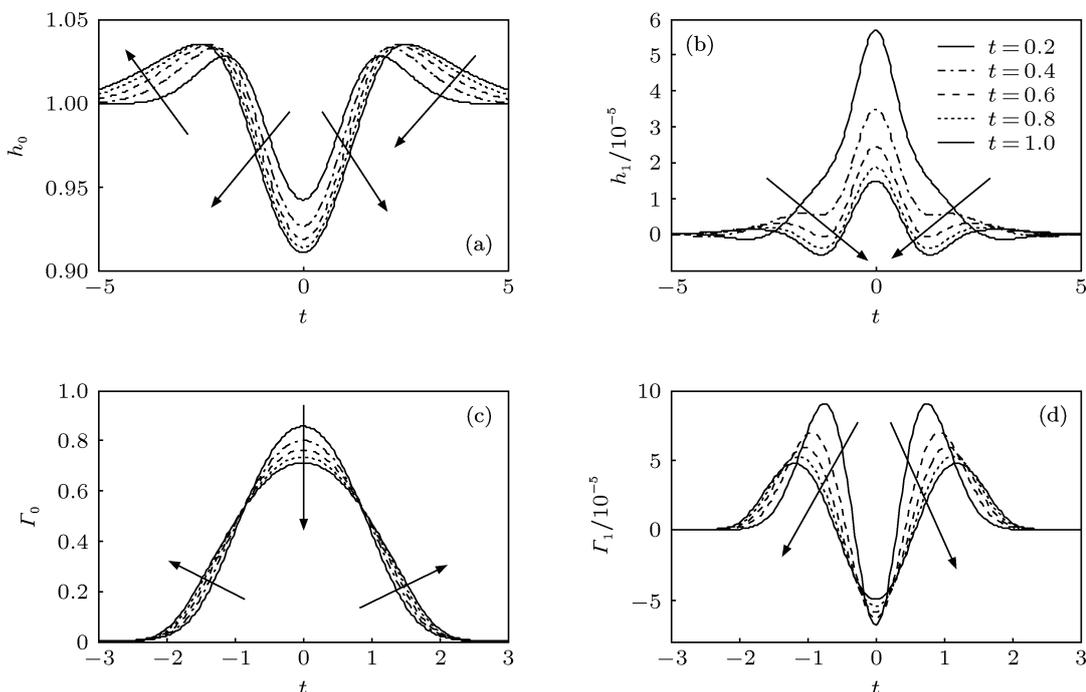


图3  $k=1$  时, 基态与扰动态下的演化历程 (a) 基态液膜厚度的演化历程; (b) 扰动态液膜厚度的演化历程; (c) 基态活性剂浓度的演化历程; (d) 扰动态活性剂浓度的演化历程

最小值.  $\Gamma_1$  亦呈现振荡变化, 但其峰谷位置恰与  $h_1$  相反. 随演化进行,  $h_1$  与  $\Gamma_1$  的波动特性被放大, 液膜的扰动程度加剧. 由此可知,  $k=2$  时, 液膜的去润湿过程表现出强烈的非稳定特征, 此时的扰动波不利于液膜稳定演化, 这与非模态理论分析所得结

论一致 (图 2).

### 3.3 初始液膜厚度对稳定性的影响

初始液膜厚度  $h_0$  对稳定性的影响如图 5 所示.  $h_0 = 1$  时, 扰动能量放大比  $G_h$  和  $G_T$  随液膜演化

近似呈线性下降;  $\lambda_h$  和  $\lambda_r$  在演化初期以较快速率上升, 随后趋于平缓, 并逐渐向零值靠近. 随初始液膜厚度减小 ( $h_0 = 1 \rightarrow 0.6$ ),  $G_h$  和  $G_r$  的下降趋势减缓, 至  $h_0 = 0.6$  时, 中后期的扰动能量被逐步放

大. 在演化末期,  $\lambda_h$  和  $\lambda_r$  变为正值, 液膜的去润湿过程发生失稳. 可见, 初始液膜厚度的减小降低了液膜演化的稳定性, 不利于去润湿过程的稳定进行, Warner 等<sup>[29]</sup> 在分析预置液膜厚度对液滴铺展的影

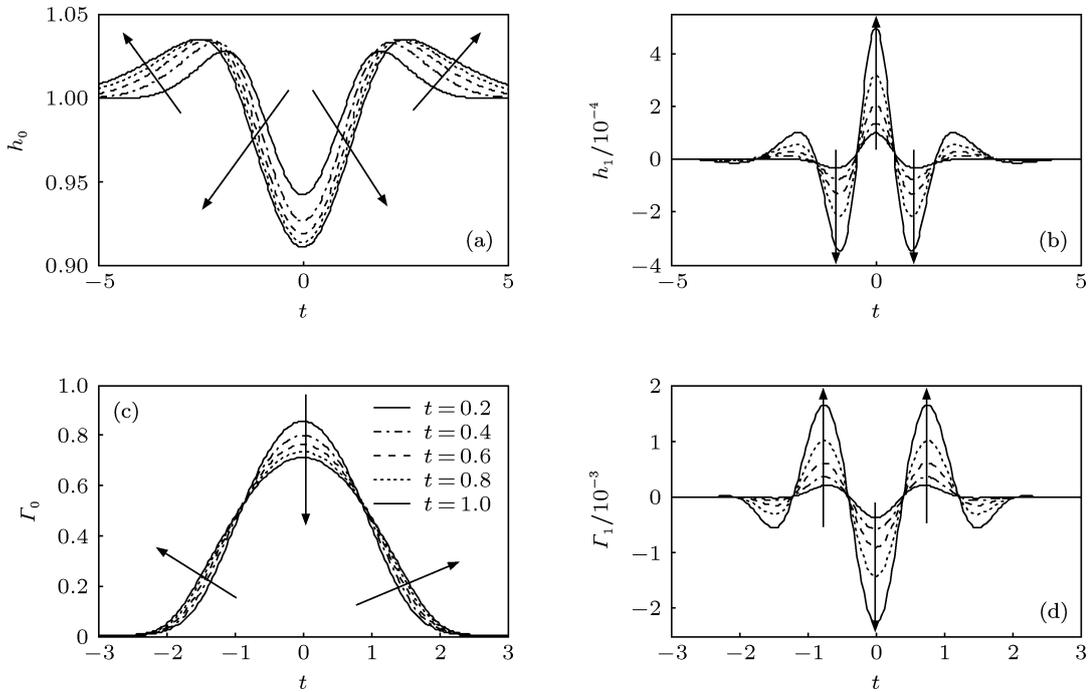


图4  $k=2$  时, 基态与扰动态下的演化历程 (a) 基态液膜厚度的演化历程; (b) 扰动态液膜厚度的演化历程; (c) 基态活性剂浓度的演化历程; (d) 扰动态活性剂浓度的演化历程

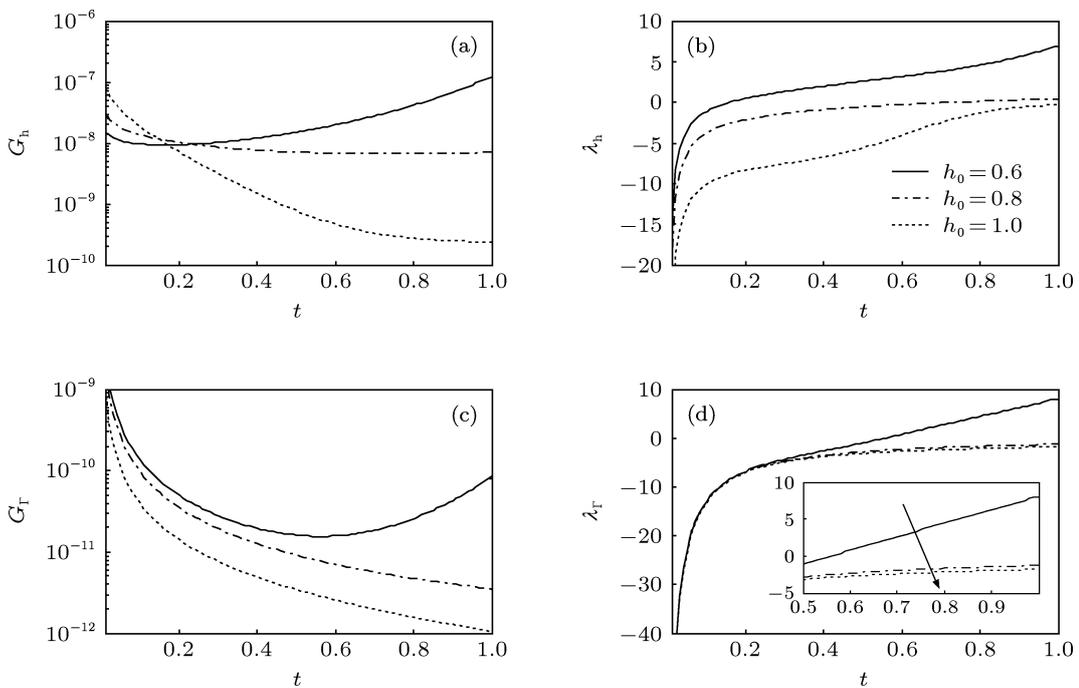


图5 初始液膜厚度  $h_0$  对稳定性的影响 (a)  $h_0$  对厚度能量放大的影响; (b)  $h_0$  对厚度扰动增长率的影响; (c)  $h_0$  对浓度能量放大的影响; (d)  $h_0$  对浓度扰动增长率的影响

响时亦得出相同结论.

### 4 分子间作用力对稳定性的影响

上述分析表明, 当液膜的去润湿过程受到微扰动波作用时, 其稳定性随波数  $k$  增加而呈现先增强后减弱的演化趋势. 其中,  $k = 1$  时的液膜铺展最为稳定, 故下文选取该波数作为基准扰动波数, 进而分析范德华力、Born 斥力及静电斥力对液膜去润湿演化过程的影响.

#### 4.1 范德华力的影响

范德华力是分子间的长程引力, 控制着液膜的流动特性, 对液膜的去润湿过程具有重要影响 [14]. 研究表明 [15], 当液膜中含有活性剂时, 范德华力强度是与活性剂浓度  $\Gamma$  有关的函数, 二者间的相关系数由  $\alpha_1$  表示, 如 (4) 式所示.  $\alpha_1$  的变化将改变范德华力的强度, 进而影响液膜去润湿过程的稳定性, 其影响如图 6 所示. 随  $\alpha_1$  增大 ( $\alpha_1 = 0 \rightarrow 2$ ),  $G_h$  和  $G_r$  的下降趋势随演化持续而渐缓. 当  $\alpha_1 = 2$  时,  $G_h$  呈先降后升趋势, 并在  $t = 0.3$  时达到极小值. 末期时的  $\lambda_h$  和  $\lambda_r$  均大于零. 由此可见, 范德华力强度受活性剂浓度的影响越大, 横向扰动对液膜演化的作用越强, 去润湿过程的稳定性越差 [15,17].

#### 4.2 Born 斥力的影响

当演化液膜的厚度达到纳米级时, 分子间的电子云逐渐交叠, 从而形成 Born 斥力 [13,14,17]. Born 斥力对液膜去润湿过程稳定性的影响如图 7 所示. 随强度系数  $B$  的改变 ( $B = 0.1 \rightarrow 1.5$ ),  $G_h$  与  $G_r$  的变化规律与增强范德华力时恰好相反, 其下降趋势愈加显著, 同时  $\lambda_h$  和  $\lambda_r$  的上升速率减小, 能量放大比和扰动增长率均向着液膜稳定演化的方向发展. 由此可见, Born 斥力具有增强液膜去润湿稳定性的作用, 这与文献 [15] 所得结论吻合. 另外, 由 (4) 式可知, 增大  $l_c$  的效果与之相同, 因此增厚平衡液膜厚度亦是改善液膜流动稳定性的有效方法之一.

#### 4.3 静电斥力的影响

静电斥力对稳定性的影响如图 8 所示. 随静电斥力增强 ( $S_0 = 30 \rightarrow 100$ ),  $G_h$  在演化初期的下降速率加快, 并在  $t = 0.4$  附近形成转折点, 当演化时间大于该值时,  $G_h$  趋于平缓;  $G_r$  的下降趋势则愈加显著.  $S_0 = 100$  时, 二者在演化末期分别达到  $10^{-9}$  和  $10^{-12}$ ; 扰动增长率  $\lambda_h$  和  $\lambda_r$  的上升趋势减缓, 液膜的去润湿过程趋于稳定. 可见, 静电斥力与 Born 斥力的作用相同, 都将促进液膜的稳定演化, 这与叶学民等 [17] 在研究分子间力对液膜去润湿过程的影响时所得结论一致.

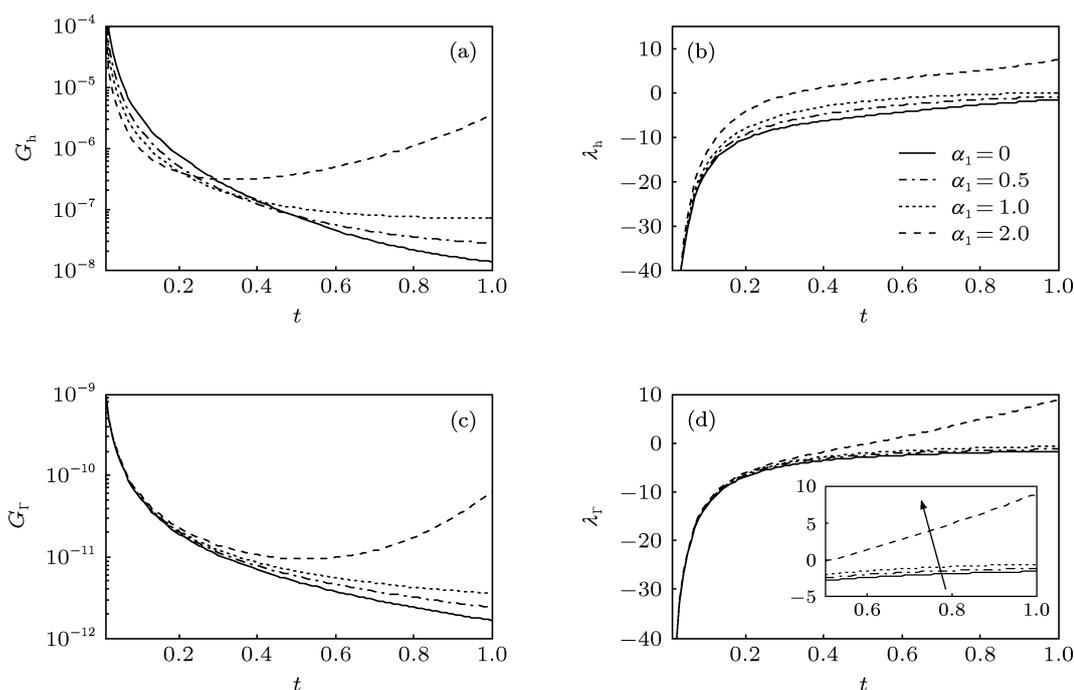


图 6 范德华力与活性剂浓度关联系数  $\alpha_1$  对稳定性的影响 (a)  $\alpha_1$  对厚度能量放大比的影响; (b)  $\alpha_1$  对厚度扰动增长率的影响; (c)  $\alpha_1$  对浓度能量放大比的影响; (d)  $\alpha_1$  对浓度扰动增长率的影响

图 9 所示为静电斥力与活性剂浓度线性相关系数  $\alpha_2$  的影响. 显然, 相关系数  $\alpha_2$  对稳定性的影响与  $\alpha_1$  的效果相反.  $\alpha_2 = 0$  时, 即静电斥力与活性剂浓度无关时, 扰动增长最为显著; 随  $\alpha_2$  增大, 扰动能量放大比和扰动增长率的变化趋势与增大  $S_0$

时相同. 由此可见, 增大静电斥力与活性剂浓度的正相关度有利于增强液膜的稳定性. 如图 9 所示, 相对于浓度演化, 液膜厚度演化的稳定性对  $\alpha_2$  的改变更为敏感, 可见, 静电斥力对液膜厚度稳定性的影响更为显著.

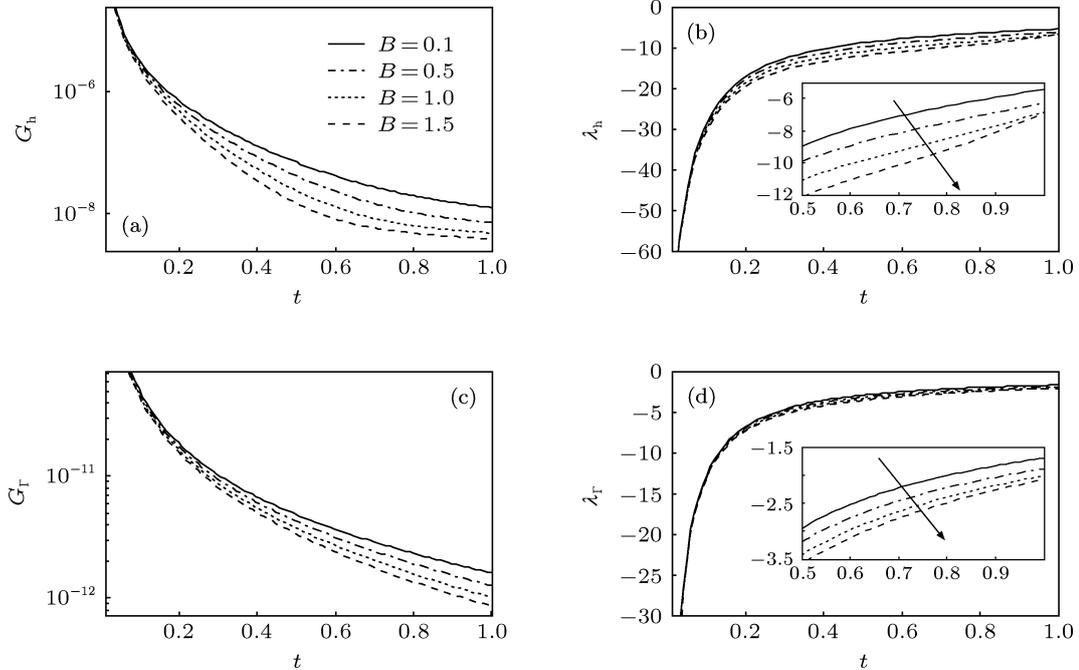


图 7 Born 斥力强度系数  $B$  对稳定性的影响 (a)  $B$  对厚度能量放大比的影响; (b)  $B$  对厚度扰动增长率的影响; (c)  $B$  对浓度能量放大比的影响; (d)  $B$  对浓度扰动增长率的影响

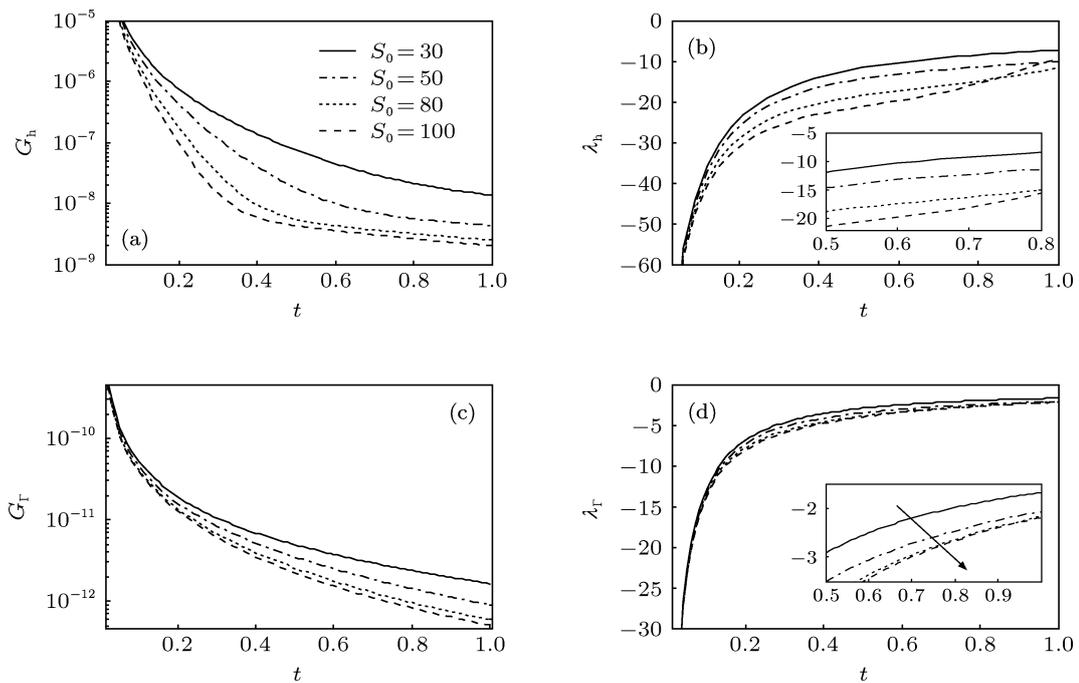


图 8 静电斥力对稳定性的影响 (a)  $S_0$  对厚度能量放大比的影响; (b)  $S_0$  对厚度扰动增长率的影响; (c)  $S_0$  对浓度能量放大比的影响; (d)  $S_0$  对浓度扰动增长率的影响

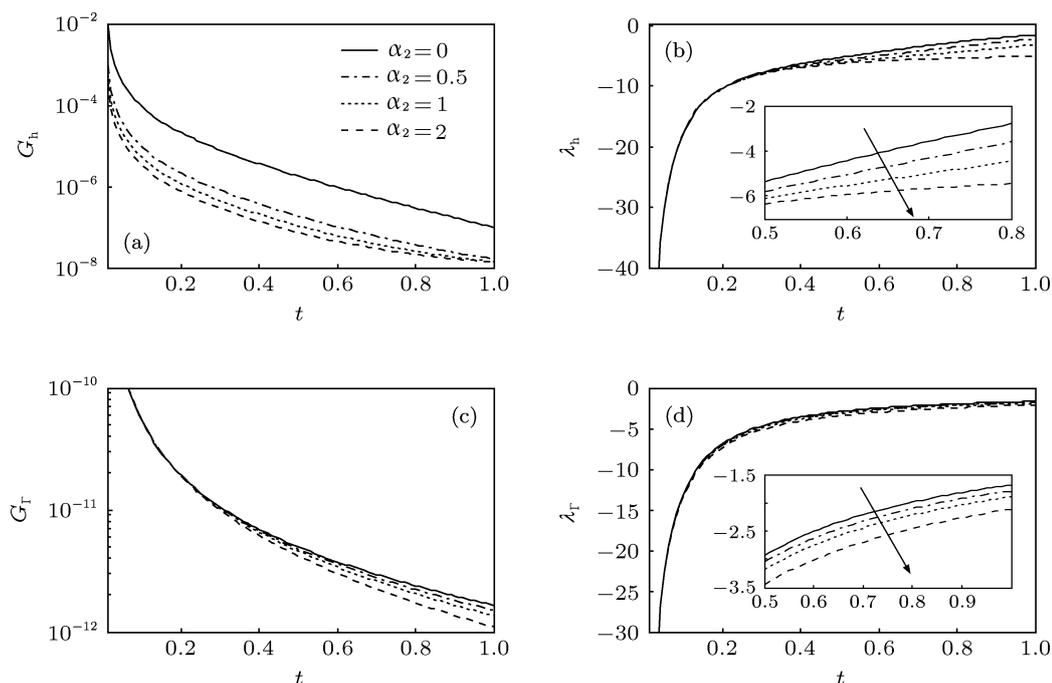


图9 静电斥力与活性剂浓度线性相关系数  $\alpha_2$  对稳定性的影响 (a)  $\alpha_2$  对厚度能量放大比的影响; (b)  $\alpha_2$  对厚度扰动增长率的影响; (c)  $\alpha_2$  对浓度能量放大比的影响; (d)  $\alpha_2$  对浓度扰动增长率的影响

## 5 结论

基于润滑理论建立了含非溶性活性剂液膜在基态与扰动态下的演化理论模型, 采用非模态方法分析了去润湿过程的稳定性, 探讨了分子间力对稳定性影响的内在机理. 主要结论如下:

1. 非模态理论分析表明, 当不受扰动波作用时, 液膜的去润湿过程呈现稳定演化. 微扰动波的引入 ( $k = 1$ ) 增强了液膜演化的稳定性, 扰动能量逐渐减弱. 然而, 该效果随着扰动波数的增加而明显改变.  $k \geq 2$  时, 扰动能量近似呈线性增长, 去润湿过程逐渐呈现出不稳定特征, 液膜的演化趋于失稳.

2. 数值模拟结果表明, 扰动波的引入不影响液

膜的基态演化趋势, 仅对扰动态量影响显著.  $k = 1$  时扰动态液膜厚度  $h_1$  和浓度  $\Gamma_1$  随演化持续而逐渐衰减, 液膜的演化过程趋于稳定;  $k = 2$  时, 扰动量  $h_1$  和  $\Gamma_1$  被放大, 去润湿过程的稳定性下降, 这与非模态理论分析结果符合. 增大初始液膜厚度  $h_0$  成为改善去润湿稳定性的有效途径之一.

3. 范德华力与活性剂浓度间的相关系数  $\alpha_1$  的增大使得范德华力进一步放大了液膜表面的微扰动, 液膜的去润湿过程趋于失稳. 与之相反, 增强 Born 斥力和静电斥力有利于液膜的稳定演化, 可抑制液膜破断的发生. 增大静电斥力与活性剂浓度的正相关度有利于液膜的稳定演化, 且这种效果在液膜厚度稳定性的提升上体现更为显著.

- [1] Brown M S, Brasz C F, Ventikos Y, Arnold C B 2012 *J. Fluid Mech.* **709** 341
- [2] Yuan Q Z, Zhao Y P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 1
- [3] Eom C B, Trolrier-McKinstry S 2012 *MRS Bulletin* **37** 1007
- [4] Zhou Y J, Guo J G, Zhao Y P 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 222
- [5] Lin J, Zheng Z J, Yu J L, Bai Y L 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 086802
- [6] Yan C J 2010 *MS Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [阎长江 2010 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [7] Ye X M, Shen L, Li C X 2012 *CIESC J.* **63** 2507 (in Chinese) [叶学民, 沈雷, 李春曦 2012 化工学报 **63** 2507]
- [8] Ye X M, Shen L, Li C X 2013 *J. Comput Phys* **30** 361 (in Chinese) [叶学民, 沈雷, 李春曦 2013 计算物理 **30** 361]
- [9] Craster R V, Matar O K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1131
- [10] Warner M R E, Craster R V, Matar O K 2002 *Phys. Fluids* **14** 1642
- [11] Wu K, Huang Q H, Zhang H J, Liao Q, He P M 2012 *Chin. Phys. B* **21** 037202
- [12] Xie M H, Guo X, Xu Z J, He Y J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 068101
- [13] Mahmood T, Amirtharajah A, Sturm T W, Dennett K E 2001 *Colloid Surface A.* **177** 99
- [14] Ghatak A, Khanna R, Sharma A 1999 *J. Colloid Interf. Sci.* **212** 483
- [15] Warner M R E, Craster R V, Matar O K 2002 *Phys. Fluids* **14** 4040
- [16] Bhakta A, Ruchkenstein E 1997 *Adv. Colloid Interface Sci.* **70** 1
- [17] Ye X M, Shen L, Li C X 2013 *Journal of Xi'an Jiao Tong University* **47** 96 (in Chinese) [叶学民, 沈雷, 李春曦 2013 西安交通大学学报

- 47 96]
- [18] Becker J, Grün G, Seemann R, Mantz H, Jacobs K, Mecke KR, Blossey R 2003 *Nat. Mater.* **2** 59
- [19] King J R, Münch A, Wagner B A 2009 *J. Eng. Math.* **63** 177
- [20] Shklyae S, Alabuzhev A A, Khenner M 2009 *Phys. Rev. E* **79** 1
- [21] Hu G H 2005 *Phys. Fluids* **17** 1
- [22] Wei Q, E W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 103 (in Chinese) [魏琪, 鄂文汲 2012 物理学报 **61** 103]
- [23] Fischer B J, Troian S M 2003 *Phys. Rev. E* **67** 1
- [24] Nouar C, Kabouya N, Duesk J, Mamou M 2007 *J. Fluid Mech.* **577** 211
- [25] Wang S L, Li C X, Ye X M 2011 *CIESC J.* **62** 2512 (in Chinese) [王松岭, 李春曦, 叶学民 2011 化工学报 **62** 2512]
- [26] Shi Z Y, Hu G H, Zhou Z W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2595 (in Chinese) [石自媛, 胡国辉, 周哲玮 2010 物理学报 **59** 2595]
- [27] Peng J, Zhu K Q 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 044703
- [28] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces* (Beijing: Science Press pp185–186m) (in Chinese) [赵亚溥 2012 表面与界面物理力学 (北京: 科学出版社) 第 185—186 页]
- [29] Warner M R E, Craster R V, Matar O K 2004 *J. Fluid Mech.* **510** 169
- [30] Warner M R E, Craster R V 2004 *Phys. Fluids* **16** 2933
- [31] Akyurtlu A, Akyurtlu J F, Denison K S Jr Hamrin C E 1986 *Comput. Chem. Eng.* **10** 213
- [32] Li C X, Pei J J, Ye X M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 214704 (in Chinese) [李春曦, 裴建军, 叶学民 2013 物理学报 **62** 214704]

## Stability characteristics of thin film dewetting with insoluble surfactant\*

Li Chun-Xi Jiang Kai Ye Xue-Min<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei, China)

(Received 11 July 2013; revised manuscript received 2 August 2013)

### Abstract

Considering the process of insoluble-surfactant-laden film dewetting on a solid substrate, we have established the base state and disturbance evolution equations for the film thickness and interfacial surfactant concentrations based on the lubrication approximation. Transient growth analysis (TGA) was carried out to investigate the stability characteristics of evolution process, and the effects of intermolecular forces were discussed. Results indicate that the introduction of disturbance wave for  $k = 1$  is conducive to enhance the stability of film evolution, and the disturbance energy gradually decays; however, the effect changes unexpectedly with the increment of wave number: when  $k \geq 2$ , the stability of dewetting process is deteriorated while disturbance energy grows by degrees and the film flow shows unstable characteristics. Thickening the initial film thickness can effectively improve the stability of film dewetting. Van der Waals force enlarges the disturbance on the film surface and leads to the decline of stability. Conversely, Born force and electrostatic force are propitious for the film evolving stably.

**Keywords:** surfactant, dewetting, disjoining pressure, stability

**PACS:** 47.61.-k, 47.55.dk, 34.20.Gj, 47.15.Fe

**DOI:** 10.7498/aps.62.234702

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10972077, 11202079), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 13MS97).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yexuemin@163.com