

表面弹性和分离压耦合作用下的垂直液膜排液过程

叶学民 李明兰 张湘珊 李春曦

Coupling effects of surface elasticity and disjoining pressure on film drainage process

Ye Xue-Min Li Ming-Lan Zhang Xiang-Shan Li Chun-Xi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 164701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180349

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180349>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

液滴在不同润湿性表面上蒸发时的动力学特性

Dynamics of evaporating drop on heated surfaces with different wettabilities

物理学报.2018, 67(11): 114702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180159>

纳米通道内气体剪切流动的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of surface effects on Couette gas flows in nanochannels

物理学报.2018, 67(8): 084701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172706>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报.2018, 67(5): 054702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

非对称纳米通道内流体流动与传热的分子动力学

Molecular dynamics simulation of fluid flow and heat transfer in an asymmetric nanochannel

物理学报.2017, 66(20): 204704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.204704>

分离压和表面黏度的协同作用对液膜排液过程的影响

Synergistic effects of disjoining pressure and surface viscosity on film drainage process

物理学报.2017, 66(19): 194701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.194701>

表面弹性和分离压耦合作用下的垂直液膜 排液过程*

叶学民 李明兰 张湘珊 李春曦†

(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 071003)

(2018年2月23日收到; 2018年5月12日收到修改稿)

针对含不溶性活性剂的垂直液膜排液过程, 在考虑表面弹性和分离压耦合作用的基础上, 采用润滑理论建立了液膜厚度、表面速度和活性剂浓度的演化方程组, 通过数值计算分析了表面弹性和分离压单独作用和耦合作用下的液膜演化特征. 结果表明: 表面弹性与分离压均对垂直液膜排液过程有显著影响. 表面弹性单独作用时, 液膜初始厚度随弹性增大, 黑膜仅在液膜顶部形成, 长度较短且不能稳定存在; 分离压单独作用时, 活性剂随流体不断汇集在底端, 液膜表面无法形成表面张力梯度, 不发生逆流现象; 当二者耦合作用时, 可得到较稳定的液膜, 排液前期增加表面弹性可提高液膜的厚度、降低表面速度和促使液体逆流, 从而减缓排液过程; 后期出现黑膜后, 分离压中的静电斥力起主要作用, 延缓液膜“老化”.

关键词: 垂直液膜, 排液, 表面弹性, 分离压

PACS: 47.61.-k, 47.85.mf, 47.61.Fg, 47.55.dk

DOI: 10.7498/aps.67.20180349

1 引言

泡沫广泛用于食品、洗涤剂、化妆品、灭火、石油开采和矿物浮选等领域^[1-3]. 在热力学上泡沫处于不稳定状态, 即使没有外部干扰, 也会通过破裂来降低能量^[4]. 其稳定性由泡沫间的液膜局部破裂所控制, 因此液膜稳定性是泡沫应用中的根本问题. 目前普遍认为, 影响液膜排液稳定性的重要因素包括溶液的表面黏弹性和分离压^[5].

研究表明, 加入不同表面活性剂导致泡沫稳定性的差异是因溶液表面弹性改变所致^[6], 为此一些学者开展了表面弹性对液膜稳定性影响的研究. 吉布斯弹性定义为 $E = A \frac{\partial \sigma}{\partial A}$, 表征变形后恢复初始状态的倾向度量. 因此, 泡沫膜的弹性有时被认为是对外部干扰的“自愈”能力^[7]. Mysels等^[8]测量结果表明, 许多流动性薄膜的吉布斯弹性在 10 mN/m 的范围内, 且表面弹性与活性剂溶液的

起泡性密切相关. Sett等^[6]采用不同浓度(低于、等于和高于临界胶束浓度(CMC))和不同种类(非离子、阳离子和阴离子)的表面活性剂开展了垂直液膜排液实验, 对比了活性剂种类和浓度的影响. 结果表明当活性剂浓度相同而种类不同时, 弹性较高的液膜存续时间更长, 液膜更厚更稳定; 而表面活性剂相同而浓度不同时, 表面弹性也不相同, 低于CMC时弹性随浓度的增加而提高, 并在CMC时达到最大值, 高于CMC时弹性随浓度的增加而降低, 得到与Champougny等^[9]基本一致的结论.

Saulnier等^[10]则在浓度超过CMC时分析了活性剂种类对垂直液膜排液过程的影响, 结果表明不同弹性的表面活性剂溶液产生的黑膜长度不同, 弹性可抑制液膜拉伸, 这与Wang和Yoon^[7]的观点一致. Liggieri等^[11]提出一种利用毛细管压力计测量扩张表面弹性的振荡气泡滴落技术, 通过不同频率下的表面张力响应幅度和相移来确定表面弹性, 有助于解释可溶性表面活性剂的吸附动力学机

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

† 通信作者. E-mail: leechunxi@163.com

理. Persson 等^[12]研究了少量杂质对表面活性剂溶液界面性质的影响, 并将溶液进行纯化, 结果表明纯化后在一定浓度时表面张力可更快地达到平衡, 且纯化溶液的表面弹性较高. Karakashev 等^[13]对比了四种含有非离子表面活性剂的薄膜排液模型, 指出泡沫薄膜排液取决于薄膜半径和吉布斯弹性, 薄膜半径决定薄膜厚度的不均匀性; 而吉布斯弹性则控制薄膜表面的流动性, 使其几乎变得刚性化.

Seiwert 等^[14]在忽略重力情形下, 结合润滑理论建立了关于液膜厚度和表面速度的定常偏微分方程组, 分析了表面弹性和表面黏性对提拉液膜厚度的影响及与 Frankel 定律的差别. 发现弹性界面提拉的液膜厚度取决于毛细数 Ca 和表面弹性与表面张力的比值 E/γ , 当 Ca 较小时, 液膜厚度与 Frankel 定律基本保持一致, 当 Ca 较大时, 提拉膜更薄; 对于较小的 E/γ , 提拉液膜的驱动力较低, 所得液膜厚度较薄, 随比值增加, 驱动力逐渐增大, 并最终达到恒定值, 此时液膜厚度与 Frankel 定律一致; 而纯黏性界面并不能提拉出稳定的液膜.

液膜排液过程中, 当液膜演化到很薄, 约 10—100 nm 时, 将在界面上产生分离压 (disjoining pressure) 效应^[15,16]. 分离压用于描述两个界面间的分子间作用力, 主要由范德瓦耳斯引力和双层静电斥力组成; 一般认为, 纯水加入表面活性剂将影响表面电荷密度, 进而改变分离压效应^[17,18]. Stubenrauch 等^[19–21]研究了活性剂种类和浓度对液膜稳定性的影响, 表明分离压中的静电斥力随阳离子表面活性剂浓度的增加而提高, 而非离子表面活性剂因吸附水中的 OH^- 导致结果相反. Karakashev 和 Ivanova^[22]在实验中得到了类似结论.

关于分离压模型目前已提出多种形式. 常见的有 Telezke 等^[23]提出的适用于一般情形下的分离压模型: $\Pi(h) = \sum_{n=1}^4 \frac{A_n}{h^n}$, 其中 Π 代表分离压, h 代表液膜厚度, A_n 用于衡量分子间作用力的大小. Mitlin 和 Petviashvili^[24]为描述固体表面上液膜去润湿过程中的固-液分子间的作用力, 提出

$$\Pi(h) = \frac{A}{h_c^3} \left[(h_c/h)^3 - \frac{1}{3} (h_c/h)^9 \right],$$

其中 A 为 Hamaker 数 (去润湿液膜 A 为负值), h_c 为分离压最小时对应的液膜厚度. 实验表明, 随液膜厚度增加, 分离压中的静电斥力呈指数型衰减.

Frastia 等^[25]在研究具有移动接触线的动力学模型中引入了指数型分离压:

$$\Pi(h) = \frac{2S^{\text{LW}}d_0^2}{h^3} + \frac{S^{\text{P}}}{l_0} \exp \frac{d_0 - h}{l_0},$$

其中 l_0 为德拜长度, d_0 为分子间作用力长度, $S^{\text{LW}} = -A/12\pi d_0^2$, $S^{\text{P}} < 0$ 为极性铺展系数. Wang 和 Yoon^[4]认为活性剂浓度较低时, 疏水力对液膜稳定性具有重要影响, 并提出含有疏水力项的分离压模型:

$$\Pi = -\frac{1}{6\pi h^3} [A(h) + K],$$

其中 K 为疏水力常数. 前期本课题组对垂直液膜排液过程的研究采用幂函数分离压模型^[26,27]:

$$\Pi = A \left[\left(\frac{h^*}{h} \right)^4 - \left(\frac{h^*}{h} \right)^3 \right],$$

但模拟结果并不能与实验结果很好地符合. 因此, 该分离压模型仍需进一步改进.

综上所述, 表面弹性和分离压均对液膜排液过程有重要作用. 但表面弹性方面的研究多集中在实验方面, 尚缺乏理论上的深刻认识; 对分离压的研究虽较成熟, 但多数研究仅考虑分离压单一因素. 而表面弹性和分离压是影响排液过程的两个不可分割的重要因素, 单独考虑其中一种因素势必不能完全揭示其内在的动力学过程和演化机理. 为此, 本文通过考虑表面弹性和分离压的耦合作用, 建立垂直液膜排液模型, 分析两者的单独影响及耦合作用, 揭示垂直液膜排液过程的内在机理, 进而为泡沫稳定性研究提供理论依据.

2 理论模型

如图 1 所示, 垂直流动的二维液膜其顶端固定在固体线框上, 底端与液池相连形成弯月面, 不溶

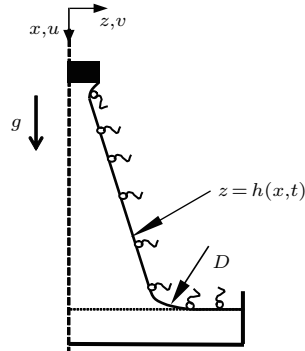


图 1 垂直液膜排液过程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of vertical film drainage.

性表面活性剂分布在液体表面, 液体在重力作用下向下排液. 假设液体为不可压缩流体, 且忽略表面蒸发对排液过程的影响. 液膜初始厚度为 $z = \pm h(x, t)$, 且关于 $z = 0$ 对称, 因此只需考虑 $z \geq 0$ 一侧的液膜演化过程即可.

2.1 控制方程

控制方程组包括连续性方程和运动方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} &\rho(\mathbf{v}_t + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) \\ &= -\nabla(p + \Pi) + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho g \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $\mathbf{v} = (u, v)$, $\mathbf{k} = (1, 0)$; 其中 ρ , p , μ , g 分别为液体的密度、压力、动力黏度和重力加速度, 下角标代表对该变量求偏导(下同), ∇ 和 ∇^2 分别代表哈密顿算子和拉普拉斯算子.

实验结果表明, 分离压中的静电斥力部分与液膜厚度近似呈指数关系^[19], 而非幂函数关系^[26,27]. 为此本文采用如下的分离压表达式:

$$\Pi = Ah^{-3} - Be^{-\kappa h}, \quad (3)$$

其中第一项为范德瓦耳斯引力项 $\Pi_{vw} = Ah^{-3}$, 第二项为静电斥力项 $\Pi_{sr} = -Be^{-\kappa h}$; A 为 Hamaker 数, B 为静电斥力强度, κ 值由双电层厚度决定, h 为液膜厚度, 参照文献^[25] κ 取 1.085.

由(3)式可绘制分离压及其中的范德瓦耳斯引力项、静电斥力项与液膜厚度间的关系, 如图2所示. 由图2可知, 当液膜较厚时, 范德瓦耳斯力 Π_{vw} 与静电斥力 Π_{sr} 均较小, 二者相互作用呈现引力势能, 加速液膜排液. 随液膜变薄, 静电斥力逐渐占据主导地位, 由于范德瓦耳斯力作用随液膜厚度 h^{-3} 衰减, 当 $h \rightarrow 0$ 时, 范德瓦耳斯力急剧增加, 液膜失稳破断. Frastia 等^[25] 在计算含纳米粒子的液滴蒸发过程中也采用了类似的指数型分离压模型. Tabakova 和 Danov^[28] 在计算水平液膜的排液过程中也采用了类似的指数型静电斥力模型.

边界条件为

$$z = 0, \quad u_z = v = 0. \quad (4)$$

在自由界面处 $z = h(x, t)$, 满足运动学和应力平衡条件:

$$v = h_t + h_x u, \quad (5)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} = 2H\sigma + 2H(\kappa^s + \mu^s)\nabla \cdot \mathbf{v}^s, \quad (6)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\tau} = \sigma_x^s \boldsymbol{\tau} + (\kappa^s + \mu^s)\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla^2 \cdot \mathbf{v}^s, \quad (7)$$

式中, $\mathbf{T}$ 为应力张量, $\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)$, 其中 $\mathbf{I}$ 为单位张量; $\mathbf{n}$ 和 $\boldsymbol{\tau}$ 分别为液膜表面处的单位法向和切向矢量; 上标 s 代表液膜表面; H 和 σ 分别为表面平均曲率和表面张力; κ^s 和 μ^s 分别为液膜表面膨胀黏度和剪切黏度.

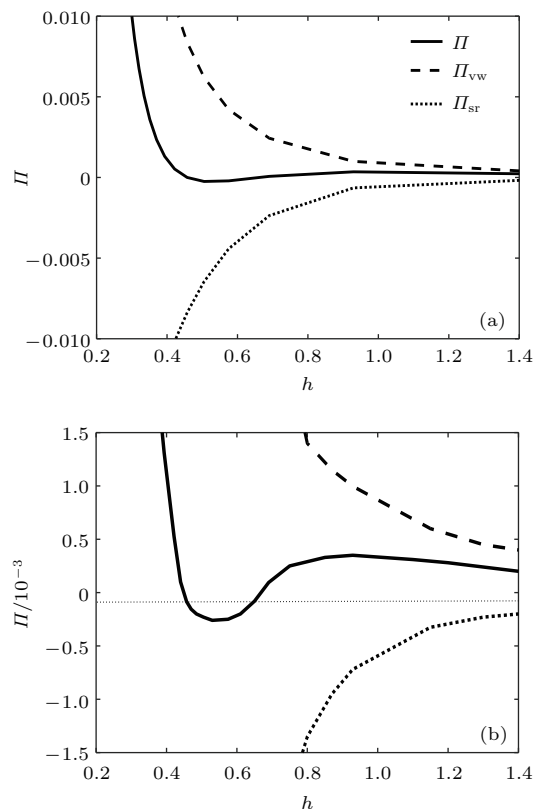


图2 分离压与液膜厚度关系(图(b)为图(a)的局部放大图)

Fig. 2. Relationship between disjoining pressure and film thickness (Fig. (b) is a partial enlarged view of Fig. (a)).

为简化模型, 假定表面张力与活性剂浓度为线性关系^[29-32], 即

$$\sigma = \sigma_0 + \partial_r \sigma (\Gamma - \Gamma_0), \quad (8)$$

式中 $\partial_r \sigma$ 为表面张力随活性剂浓度变化曲线的斜率, 本文中为定值; σ_0 为初始表面张力; Γ_0 为初始活性剂浓度. 定义表面弹性 $E = -\Gamma_0 \partial_r \sigma$ ^[9,14], 则(8)式可变为

$$\sigma = \sigma_0 - E \left(\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_0} \right). \quad (9)$$

活性剂浓度的对流扩散方程为

$$\Gamma_t + (\Gamma u^s)_x = D^s \Gamma_{xx}, \quad (10)$$

式中, D^s 为表面扩散系数.

2.2 无量纲化

采用如下无量纲变换式, 上标“-”表示无量纲量:

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{x}{l}, \quad \bar{z} = \frac{z}{h_0}, \quad \bar{u} = \frac{u}{U}, \quad \bar{v} = \frac{v}{\varepsilon U}, \\ \bar{t} &= \frac{U}{l}t, \quad \bar{p} = \frac{\varepsilon^2 l}{\mu U}p, \quad \bar{\Gamma} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}, \quad \bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \\ \bar{A} &= \frac{A}{\mu U h_0 l}, \quad \bar{B} = \frac{B}{\mu U h_0 l}, \quad \bar{E} = \frac{\varepsilon}{\mu U}E, \\ \bar{S} &= \frac{(\kappa^s + \mu^s)U/l^2}{\mu U/h_0},\end{aligned}\quad (11)$$

式中 $\varepsilon = h_0/l \ll 1$, 满足润滑理论, 其中 l 为动态弯月面长度, 且满足 $l = (h_0 D^2)^{1/3}$, D 为弯月面半径; 此外, 特征速度 $U = \rho g h_0^2/\mu$.

将(11)式代入(1)–(10)式中无量纲化, 结合润滑理论, 略去 ε^2 小量, 可得:

$$\bar{u}_{\bar{x}} + \bar{v}_{\bar{z}} = 0, \quad (12)$$

$$0 = -\bar{p}_{\bar{x}} - \bar{\Pi}_{\bar{x}} + \bar{u}_{\bar{z}\bar{z}} + 1, \quad (13)$$

$$0 = -\bar{p}_{\bar{z}} - \bar{\Pi}_{\bar{z}}, \quad (14)$$

$$\bar{v} = \bar{h}_{\bar{t}} + \bar{h}_{\bar{x}}\bar{u}, \quad (15)$$

$$-\bar{p} = \bar{h}_{\bar{x}\bar{x}}, \quad (16)$$

$$\bar{u}_{\bar{z}} = -\bar{E}\bar{\Gamma}_{\bar{x}} + \bar{S}\bar{u}_{\bar{x}\bar{x}}. \quad (17)$$

采用积分法可得液膜厚度 h , 液膜表面速度 u 和活性剂浓度 Γ 的演化偏微分方程组为(为描述方便, 省略上标“-”):

$$h_t + \left[\frac{hu^s}{2} + \frac{1}{12}h^3(h_{xxx} + 1) - \frac{1}{12}\Pi_x h^3 \right]_x = 0, \quad (18)$$

$$Su_{xx}^s - E\Gamma_x + \frac{1}{2}(h_{xxx} + 1)h - \frac{1}{2}\Pi_x h - \frac{u^s}{h} = 0, \quad (19)$$

$$\Gamma_t + (\Gamma u^s)_x = \frac{1}{Pe}\Gamma_{xx}, \quad (20)$$

式中 E , Π 分别代表表面弹性和分离压的影响, 即排液过程将受上述因素的影响或控制. 将(18)和(19)式中去掉非定常项 h_t 、重力项 $\left(\frac{1}{12}h^3\right)_x$, $\frac{1}{2}h$ 和分离压项 $\left(\frac{1}{12}\Pi_x h^3\right)_x$, $\frac{1}{2}\Pi_x h$ 后, 即可简化成 Seiwert 等^[14]所给模型.

2.3 边界条件

液膜顶端 ($x = 0$) 固定在框架上, 液膜厚度恒定, 且两端无液体流动,

$$h(0, t) = 1, \quad u^s(0, t) = u^s(L, t) = 0. \quad (21)$$

液膜底端 ($x = L$) 与液池相连接, 并形成弯月面, 由 Young-Laplace 方程^[33]可知, 该处液膜厚度的一阶及二阶导数满足:

$$\begin{aligned}h_x(L, t) &= 10, \\ h_{xx}(L, t) &= \sqrt{2\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{h_x}{\sqrt{1 + \varepsilon^2 h_x^2}}\right)}(1 + \varepsilon^2 h_x^2)^3.\end{aligned}\quad (22)$$

两端无表面活性剂流动:

$$\Gamma_x(0, t) = \Gamma_x(L, t) = 0. \quad (23)$$

2.4 初始条件

液膜厚度和活性剂浓度初始条件为:

$$h(x, 0) = 1 + 0.23x, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (24)$$

$$\Gamma(x, 0) = m_0 + (m_1 - m_0)\frac{x}{L}, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (25)$$

这里 $m_0 = 0.5$, $m_1 = 1.0$.

3 数值模拟

演化方程组(18)–(20)采用 FreeFem 程序求解, 根据液膜流动尺度选取 $0 < x < 37.5$ 的一维区域, 在满足精度和减少计算时间的条件下, 将计算域划分为 100 个均匀网格; 参照文献^[34, 35], 文中所取参数和范围如表 1 所列, 下文模拟中无量纲参数的选取均以此为基础.

4 模拟结果与分析

为阐明表面弹性和分离压在液膜排液过程的不同影响, 首先对表面弹性和分离压的单独作用进行分析, 然后再考虑二者对排液过程稳定性的耦合影响.

4.1 分离压和表面弹性单独作用下的排液过程

4.1.1 分离压作用下的排液过程

图 3 表明: 演化初期, 液体在重力作用下迅速向下排液, 液膜迅速变薄(图 3(a)), 其过程包含四

个典型特征区: 1) 在顶部, 由于液膜固定在线框且要满足杨氏关系^[33], 因而形成一弯月面, 液膜曲率为正(图4); 2) 在中间部分则形成液膜曲率几乎为零的区域; 3) 在液膜底端, 液体在重力、表面张力及毛细抽吸等相互作用下发生振荡而产生毛细波^[36], 液膜曲率经历了正-负-正的变化; 4) 与液池相连处仍满足杨氏关系, 同样产生一弯月面. 初始表面速

度较大(图3(c)), 表面活性剂在液体带动下不断汇集到底部(图3(b)), 液膜表面几乎不能形成自下而上的表面张力梯度; 在演化中期, 分离压作用逐渐增强, 阻止液膜变薄, 使液膜表面速度不断降低, 但始终未产生由表面张力梯度导致的流体逆流现象; 排液后期表面速度几乎为零, 液膜表面几乎呈刚性化.

表1 典型尺度及无量纲参数数值范围
Table 1. Typical scale and dimensionless parameters in experiments.

有量纲参数	符号	典型值或范围	无量纲参数	定义	取值
动态弯月面长度	l	0.036 mm (0.01—0.5 mm)	小量	$\varepsilon = h_0/l$	0.028
液膜厚度	h_0	1 μm (0—100 μm)	Pelect 数	$Pe = \frac{Ul}{D^s}$	0.01—1000
表面弹性	E	0—1000 mN/m	Hamaker 数	$\bar{A} = \frac{A}{\mu U h_0 l}$	0.0036
动力黏度	μ	10 mPa·s	静电斥力强度	$\bar{B} = \frac{B}{\mu U h_0 l}$	0.0036
Hamaker 数	A	10^{-19} J	表面弹性	$\bar{E} = \frac{\varepsilon}{\mu U} E$	0—3000
流速	U	7.7×10^{-4} m/s	表面黏度	$\bar{S} = \frac{(\kappa^s + \mu^s)U/l^2}{\mu U/h_0}$	1—300

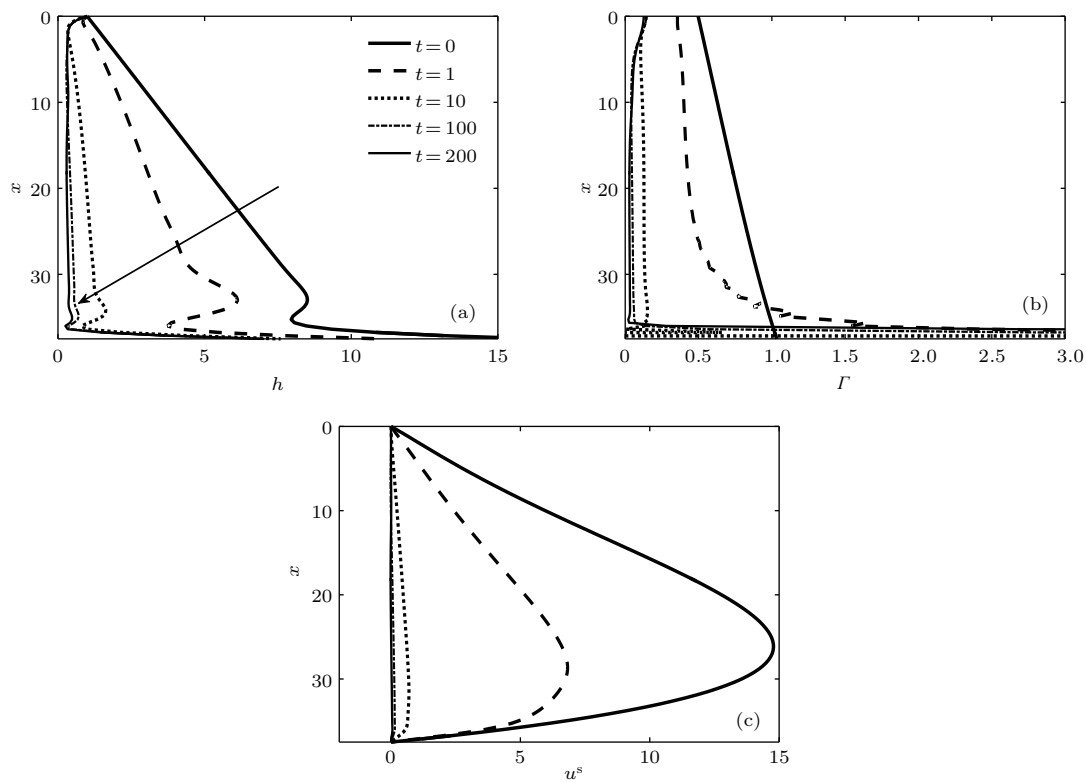


图3 分离压作用下液膜排液特征 (a) 液膜厚度; (b) 活性剂浓度; (c) 表面速度
Fig. 3. Characteristics of film drainage with disjoining pressure: (a) Film thickness; (b) surfactant concentration; (c) surface velocity.

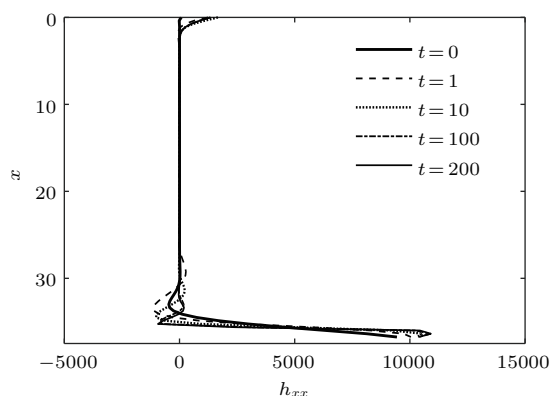


图4 液膜曲率特征

Fig. 4. Characteristics of film curvature.

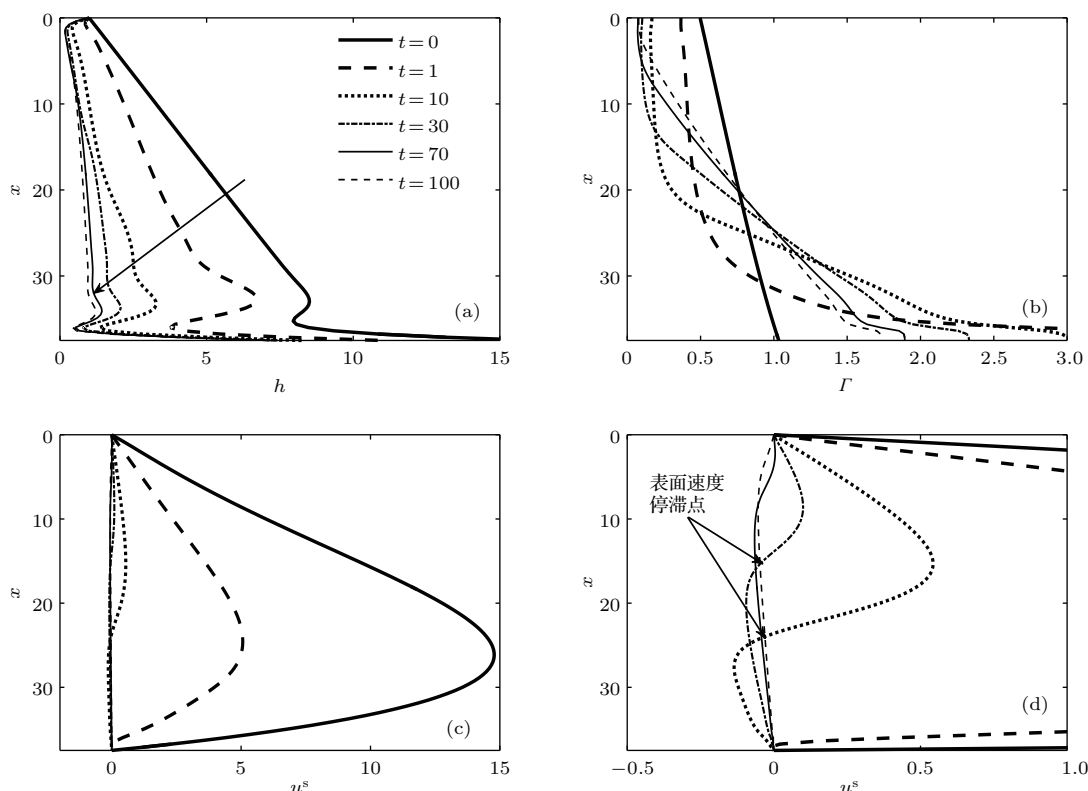

 图5 表面弹性作用 ($E = 10$) 下的液膜排液特征 (a) 液膜厚度; (b) 活性剂浓度; (c), (d) 表面速度

Fig. 5. Characteristics of film drainage with elasticity: (a) Film thickness; (b) surfactant concentration; (c), (d) surface velocity.

为进一步研究表面弹性对液膜排液过程的影响, 图6和图7对比了 $E = 1, 10, 100, 1000$ 时在典型时刻下的液膜厚度和表面速度. 图6表明, 随表面弹性增大, 液膜初始厚度逐渐增加, 并在演化后期 $x \approx 2$ 处出现黑膜. Sett等^[6]控制线框提拉速度在 $0.67\text{--}2.17\text{ cm/s}$ 范围内, 采用不同浓度的DTAB (dodecyltrimethylammonium bromide) 溶液进行提拉液膜非稳态实验, 结果表明,

4.1.2 表面弹性作用下的排液过程

图5表明, 演化初始, 流体带动活性剂向液膜底端流动, 此时表面速度很大. 受表面弹性作用, 在 $t \approx 10$ 时出现一速度停滞点, 如图5(d)所示, 停滞点下部速度为负值, 此时液膜中的流体出现逆流现象; 并随演化进行, 停滞点逐渐向液膜上部移动, 表面活性剂在逆流作用下也逐渐迁移至上部, 此时液膜中下部分厚度比同期不考虑弹性时要厚 (如图5(a)和图3(a)). 在 $t \approx 70$ 时, 液膜顶部出现黑膜, 但因未考虑分离压作用, 此黑膜不能稳定存在, 液膜很快发生破断.

弹性分别为 $2.49, 5.78, 12.87, 20.74\text{ mN/m}$ 的溶液所提拉出的液膜初始厚度分别为 $1650.75, 2601.92, 4013.32, 5267.63\text{ nm}$. Champougny等^[9]在线框提拉速度为 $1\text{--}120\text{ mm/min}$ 范围内, 开展了不同浓度的 C_{12}E_6 溶液的提拉液膜稳态实验. 表明当毛细数 Ca 为 10^{-3} 时 ($Ca = \eta V / \gamma_0$), 与表面弹性分别为 $1.725, 0.345, 0.069, 0.0345\text{ mN/m}$ 时对应的无量纲液膜厚度 $2h_0/l_c$ 分别为 $5 \times 10^{-2}, 8 \times 10^{-3}$,

1.4×10^{-3} , 0.4×10^{-3} (由文献 [9] 的图 5 得到, h_0 为初始液膜厚度, l_c 为毛细长度). 证实了液膜厚度随表面弹性的提高而增大, 与本文所得结论一致. 降低弹性值则使排液初期表面速度增大, 而提高弹性

值则促使液膜较早出现逆流, 液膜更易呈现刚性化 (图 7), 刚性化界面排液要比流动性界面慢得多, 这与 Vitasari 等 [37] 指出增加弹性将显著降低排液速率的观点一致.

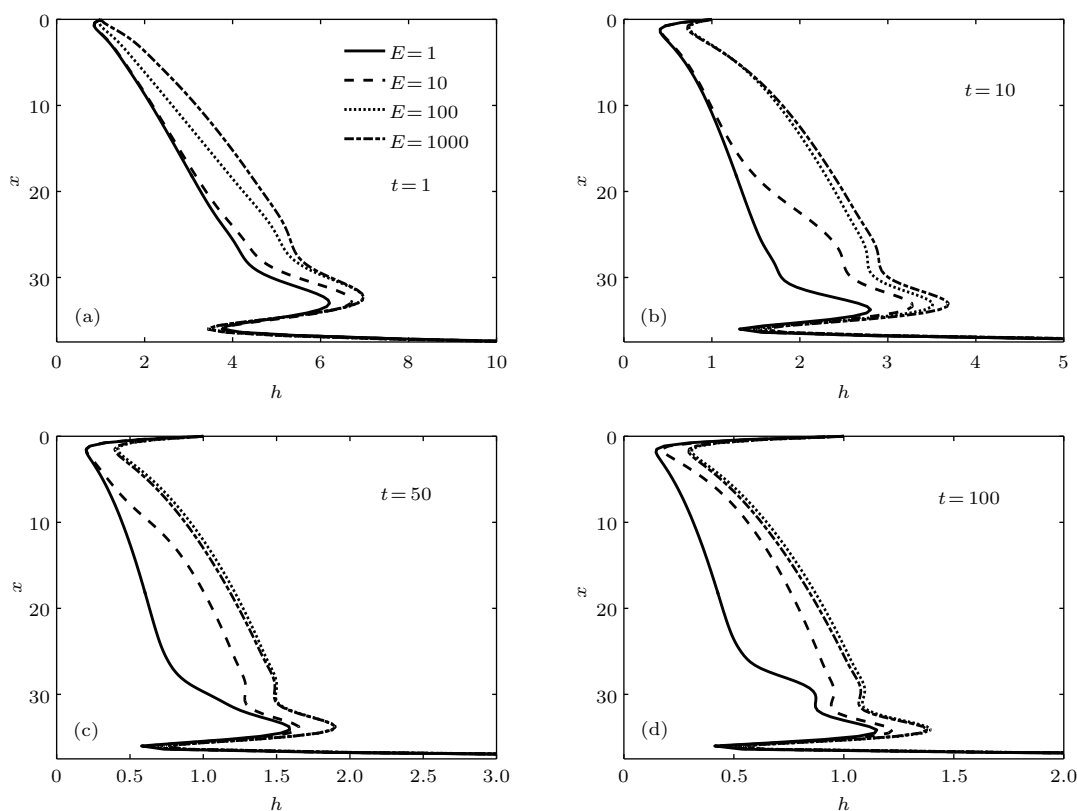


图 6 表面弹性 $E = 1, 10, 100, 1000$ 时的液膜厚度演化过程

Fig. 6. The film thickness of evolution at $E = 1, 10, 100, 1000$.

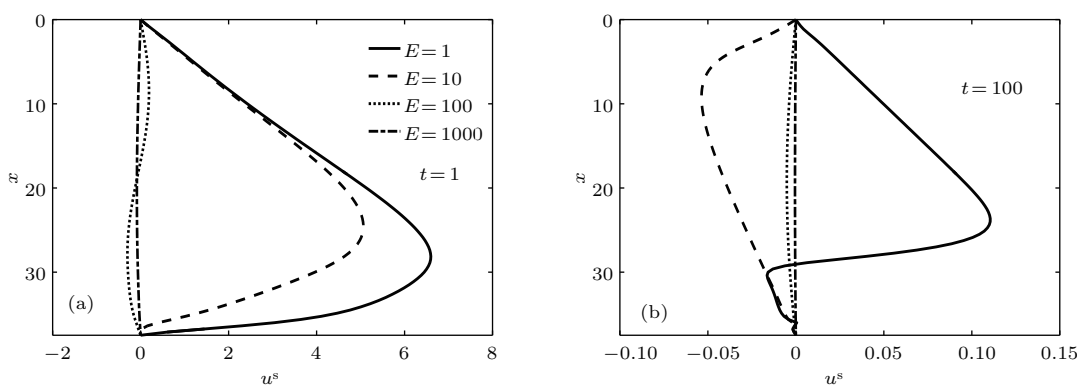


图 7 表面弹性 $E = 1, 10, 100, 1000$ 时前期和后期的表面速度

Fig. 7. The film velocity at the early and late stages of evolution at $E = 1, 10, 100, 1000$.

上述分析表明, 增加表面弹性可提高液膜厚度及延长排液时间, 但若忽略分离压作用, 不同弹性下液膜先后发生破断. 实验表明黑膜可稳定存在 [8], 由此说明弹性并不是影响液膜稳定性的惟一因素. Wang 和 Yoon [4] 将加入 NaCl 的不同活性剂

溶液的容量瓶摇动后产生大量泡沫, 发现当溶液弹性从 1 mN/m 增加到 6 mN/m 时, 液膜存续时间由 0.5 s 增加到 5 s, 而活性剂浓度从 10^{-5} M 提高到 10^{-2} M 时, 分离压从 700 Pa 减小到 200 Pa. 由此说明弹性与泡沫稳定性呈线性关系, 但在活性剂浓

度较低时, 分离压占主要作用, 表面弹性与分离压均对液膜稳定性有重要影响.

4.2 表面弹性与分离压耦合作用

图8为分离压和表面弹性($E = 10$)耦合作用下的液膜排水特征. 演化初期, 表面速度很大, 液膜迅速变薄(图8(a)); 表面活性剂随流体排向底端, 顶部活性剂浓度迅速降低, 活性剂分布不均导致了自下而上的表面张力梯度, 由此产生了与重力相反

的马兰戈尼效应(Marangoni); 当马兰戈尼效应强度与重力相当时, 表面速度为零, 如图8(c), 大约在 $t = 10$, $x = 25$ 附近出现表面速度停滞点, 停滞点下方马兰戈尼效应较大, 出现逆流现象, 停滞点上方重力作用较大, 速度仍为正, 因而此时图8(a)中相同位置的液膜厚度出现一个凸起. 随演化继续, 停滞点逐渐向上移动, 并在 $t \approx 100$ 时, 几乎整个表面的速度均为负值, 表面接近刚性化, 演化后期, 液膜顶部出现黑膜, 在分离压作用下, 黑膜稳定存在, 并随时间逐渐向下延伸.

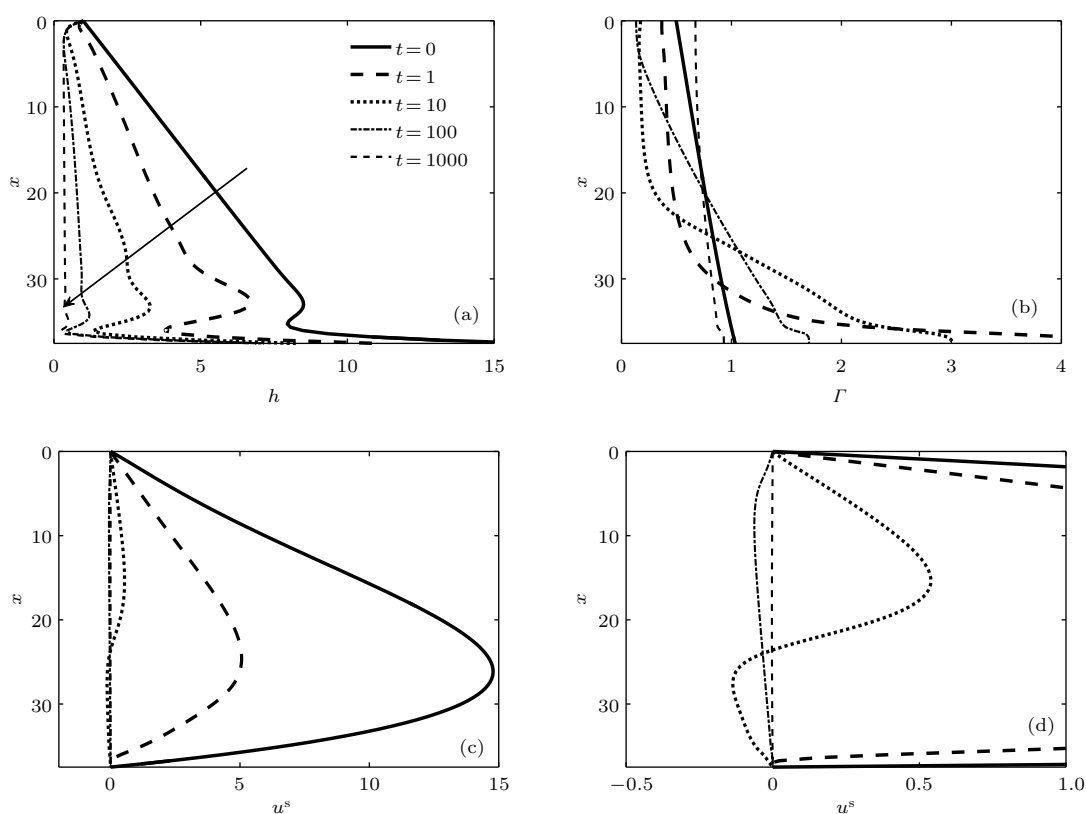


图8 分离压与表面弹性耦合作用下的液膜排水特征 (a) 液膜厚度; (b) 活性剂浓度; (c), (d) 表面速度

Fig. 8. Characteristics of film drainage with disjoining pressure and elasticity: (a) Film thickness; (b) surfactant concentration; (c), (d) surface velocity.

Berg等^[38]以0.003—20 mm/s的速度提拉线框(对应毛细数 Ca 的范围 10^{-6} — 10^{-3} , $Ca = \mu u_e / \gamma$), 对不同浓度的SDS (sodium dodecyl sulfate) 溶液的排水过程开展实验, 将其实验所得液膜厚度随时间变化数据按(11)式进行无量纲化, 并与本文模拟结果进行对比, 如图9(b)所示. 图9表明, 在表面达到刚性化后, 液膜厚度几乎不再发生变化, 黑膜逐渐延伸到整个表面. 模拟值与实验结

果趋势相同, 但实验所得黑膜厚度较小, 其原因是实际液膜排水时黑膜厚度 h^* 与初始厚度 h_0 比值过小, 如按真实比例选取 ε , 则计算过程耗时过长, 因此模拟中应用润滑理论简化模型时所取 ε 较大^[39], 对无量纲液膜厚度进行了适度放大. 同样地, 在Sett等^[6], Saulnier等^[10,40]的实验中, 液膜从产生到破断基本在 10^2 s量级, 用(11)式进行无量纲化为 2×10^3 , 与本文排水时间基本保持在同一个量级.

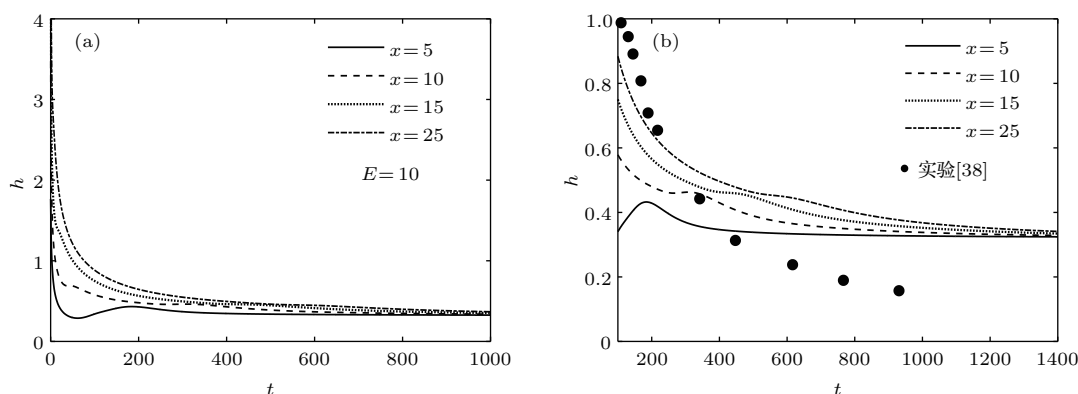


图9 典型位置处的液膜厚度演化历程(图(b)为图(a)的局部放大图)

Fig. 9. Evolution of film thickness at typical position (Fig. (b) is a partial enlarged view of Fig. (a)).

Sett等^[6]在实验中拍摄了DTAB溶液(10 mM)提拉出液膜排液的过程(文献^[6]的图3): $t = 50$ s时液膜顶端出现黑膜, $t = 60$ s时黑膜约占整个液膜的一半, $t = 70$ s时黑膜约占整个液膜的2/3, $t = 80$ s时黑膜延伸到液膜的大约3/4, $t = 90$ s时几乎整个液膜均为黑膜, 并在98 s时发生破断. 将本文所得的黑膜从产生到延伸至几乎整个液膜的过程与上述实验所得结果进行比较, 如图10所示. 该图表明, 两者变化趋势基本相同, 但实验过程中黑膜的出现时刻以及延伸过程均晚于计算结果, 其原因可能在于本文模拟是对实际排液过程的简化, 诸多因素并未考虑, 如活性剂种类及浓度不同液膜排液速率也不相同等.

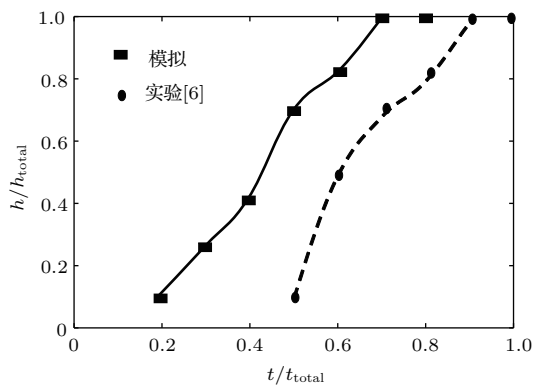


图10 黑膜的产生及延伸过程比较

Fig. 10. The comparison of black film production and extension process.

为进一步验证分离压与表面弹性对液膜排液的影响, 图11给出了表面弹性与分离压单独和耦合作用时液膜厚度的对比. 由图可以看到, 演化初始, 由于液膜较厚分离压起引力作用, 促使液膜排液加速, 其单独作用时液膜最薄(图11(a), 图11(b)). 排液后期, 由于分离压引力作用随液

膜变薄而增加, 分离压与弹性耦合作用下的液膜整体厚度略小于弹性单独作用时的液膜(图11(c), 图11(d)). 而弹性单独作用的液膜顶端出现黑膜, 此黑膜不能稳定存在, 很快发生破断, 有分离压作用的液膜更稳定. 与单独考虑分离压和表面弹性时相比, 两者耦合作用下的黑膜更厚, 范围更广, 演化时间更长.

为深入研究排液过程特征的内在机制, 图12(a)给出了 $t = 500$ 时分离压项 $\Pi_x h^3$, 表面速度项 hu^s , 毛细力项 $h_{xxx}h^3$ 和重力项 h^3 在液膜表面的分布. 对应于图8, 此刻各项特征对比较为明显, 液膜上部出现黑膜, 而中下部仍继续排液. 此时液膜整体几乎呈刚性化, 表面速度项无影响; 在液膜顶部和底端, 毛细力克服重力使弯月面存在, 黑膜出现在 $x \approx 2$ 处, 此处分离压克服重力而使黑膜稳定存在; 在液膜中部, 重力作用强于分离压, 液膜继续演化, 厚度持续减小. 图12(b)为 $x = 10$ 处上述各项随时间的变化. 排液初始, 液膜顶部迅速变薄, 分离压逐渐增大, 重力项、表面速度项和毛细力项迅速减小, 在 $t \approx 70$ 时流体开始出现逆流, 此时液膜厚度稍有恢复, 速度项变为负值, 重力项增大, 分离压作用稍微降低, 且随排液进行, 表面速度项和毛细力项几乎为零, 分离压项与重力项平衡. 进一步验证了图8给出的液膜排液各项特征.

上述分析表明, 与表面弹性和分离压单独作用相比, 两者的耦合作用提高了液膜稳定性, 排液初始表面弹性起主导作用, 可提高液膜厚度并延缓排液时间; 当演化后期液膜较薄时, 分离压起主要作用, 延缓液膜“老化”(ostwald ripening). 由此可知表面弹性和分离压的耦合作用是影响液膜排液过程内在机理的两个重要因素.

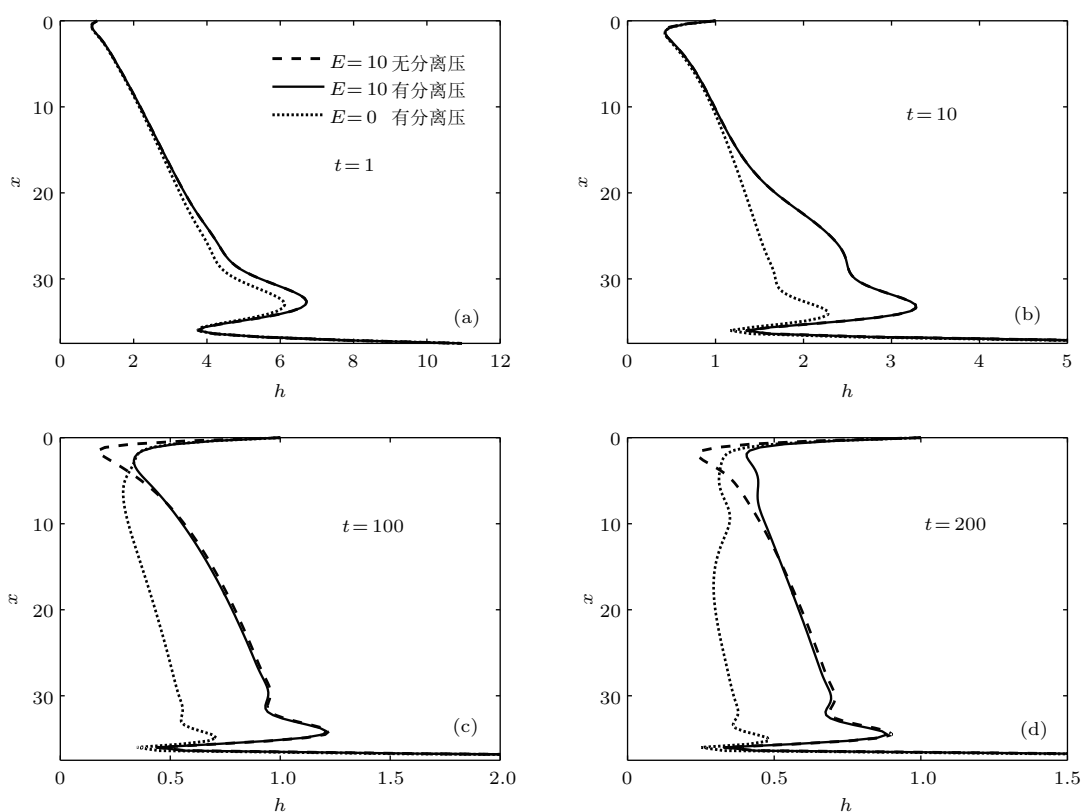


图 11 表面弹性和分离压单独作用与耦合作用液膜厚度演化过程

Fig. 11. The film thickness of evolution under the respective and coupled effects of surface elasticity and disjoining pressure.

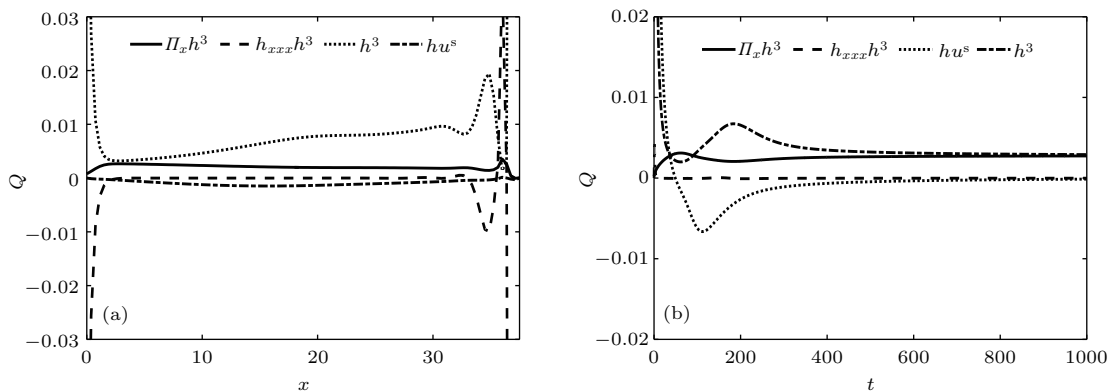


图 12 分离压项、毛细力项、重力项和表面速度项的分布特征 (a) $t = 500$ 时沿垂直方向的分布; (b) $x = 10$ 时随时间的演化

Fig. 12. Distribution of disjoining pressure, capillary force, gravitational force and surface velocity: (a) Vertical distribution at $t = 500$; (b) the evolution of time at $x = 10$.

5 结 论

1) 表面弹性是影响液膜稳定性的重要因素, 增加表面弹性可提高液膜厚度, 延长排液时间, 降低表面速度, 使液膜呈刚性化. 而当只考虑表面弹性作用时, 黑膜长度较短, 且很快发生破断, 并不能继续向下延伸.

2) 分离压对黑膜的稳定存在至关重要, 当只考虑分离压时, 活性剂持续不断地汇集到液池, 整个液膜几乎无法形成自下而上的表面张力梯度, 因而无法产生逆流现象.

3) 相对于单独考虑分离压和表面弹性对液膜稳定性的作用, 二者耦合作用下可得到较稳定的液膜, 排液前期增加表面弹性可提高液膜厚度, 降低表面速度和使液体逆流来减缓排液过程, 当后期出

现黑膜时, 分离压中的静电斥力起主要作用, 使其稳定存在.

4) 文中所得结果与文献部分实验结果相符, 但所用弹性相关的表面张力与活性剂浓度模型为简化模型, 今后的计算模型中应进一步考虑表面张力与活性剂浓度的非线性关系.

参考文献

- [1] Wang J, Nguyen A V, Farrokhpay S 2015 *Adv. Colloid Interface* **228** 55
- [2] Bournival G, Du Z, Ata S, Jameson G J 2014 *Chem. Eng. Sci.* **116** 536
- [3] Firouzi M, Nguyen A V 2014 *Adv. Powder Technol.* **25** 1212
- [4] Wang L, Yoon R H 2008 *Int. J. Miner. Process.* **85** 101
- [5] Wang J, Nguyen A V, Farrokhpay S 2016 *Colloid Surface A* **488** 70
- [6] Sett S, Sinharay S, Yarin A L 2013 *Langmuir* **29** 4934
- [7] Wang L, Yoon R H 2006 *Colloid Surface A* **282** 84
- [8] Mysels K J, Cox M C, Skewis J D 1961 *J. Phys. Chem.* **65** 1107
- [9] Champougny L, Scheid B, Restagno F, Vermant J, Rio E 2015 *Soft Matter* **11** 2758
- [10] Saulnier L, Champougny L, Bastien G, Restagno F, Langevin D, Rio E 2014 *Soft Matter* **10** 2899
- [11] Liggieri L, Attolini V, Ferrari M, Ravera F 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **255** 225
- [12] Persson C M, Claesson P M, Lunkenheimer K 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **251** 182
- [13] Karakashev S I, Ivanova D S, Angarska Z K, Manev E D, Tsekov R, Radoev B, Slavchov R, Nguyen A V 2010 *Colloid Surface A* **365** 122
- [14] Seiwert J, Dollet B, Cantat I 2014 *J. Fluid Mech.* **739** 124
- [15] Exerowa D, Zacharieva M, Cohen R, Platikanov D 1979 *Colloid Polym. Sci.* **257** 1089
- [16] Churaev N V 2003 *Colloid J.* **103** 197
- [17] Manev E D, Pugh R J 1991 *Langmuir* **7** 2253
- [18] Bhakta A, Ruckenstein E 1997 *J. Colloid Interface Sci.* **191** 184
- [19] Carey E, Stubenrauch C 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **343** 314
- [20] Buchavzov N, Stubenrauch C 2007 *Langmuir* **23** 5315
- [21] Stubenrauch C, Schlarmann J, Strey R 2002 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4504
- [22] Karakashev S I, Ivanova D S 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **343** 584
- [23] Teletzke G F, Davis H T, Scriven L E 1988 *Rev. Phys. Appl.* **23** 989
- [24] Mitlin V S, Petviashvili N V 1994 *Phys. Lett. A* **192** 323
- [25] Frastia L, Archer A J, Thiele U 2012 *Soft Matter* **8** 11363
- [26] Ye X M, Yang S D, Li C X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 184702 (in Chinese) [叶学民, 杨少东, 李春曦 2017 物理学报 **66** 184702]
- [27] Ye X M, Yang S D, Li C X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 194701 (in Chinese) [叶学民, 杨少东, 李春曦 2017 物理学报 **66** 194701]
- [28] Tabakova S S, Danov K D 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **336** 273
- [29] Georgieva D, Cagna A, Langevin D 2009 *Soft Matter* **5** 2063
- [30] Bergeron V 1997 *Langmuir* **13** 3474
- [31] Panaiotov I, Dimitrov D S, Ter-Minassian-Saraga L 1979 *J. Colloid Interface Sci.* **72** 49
- [32] Park C W 1991 *J. Colloid Interface Sci.* **146** 382
- [33] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surface and Interface* (Beijing: Science Press) p185, 186 (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]
- [34] Naire S, Braun R J, Snow S A 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **230** 91
- [35] Heidari A H, Braun R J, Hirs A H, Snow S A, Naire S 2002 *J. Colloid Interface Sci.* **253** 295
- [36] Ruschak K J 2010 *Aiche J.* **24** 705
- [37] Vitasari D, Grassia P, Martin P 2016 *Appl. Math. Model.* **40** 1941
- [38] Berg S, Adelizzi E A, Troian S M 2005 *Langmuir* **21** 3867
- [39] Schwartz L W, Roy R V 1999 *J. Colloid. Interface Sci.* **218** 309
- [40] Saulnier L, Boos J, Stubenrauch C, Rio E 2014 *Soft Matter* **10** 7117

Coupling effects of surface elasticity and disjoining pressure on film drainage process^{*}

Ye Xue-Min Li Ming-Lan Zhang Xiang-Shan Li Chun-Xi[†]

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

(Received 23 February 2018; revised manuscript received 12 May 2018)

Abstract

The aim of the present paper is to investigate the gravity-driven draining process containing insoluble surfactants, with the coupling effects of surface elasticity and disjoining pressure taken into consideration. A set of evolution equations including liquid film thickness, surface velocity and surfactant concentration, is established based on the lubrication theory. Assuming that the top of the liquid film is attached to the wireframe and the bottom is connected to the reservoir, the drainage stability is simulated with the FreeFem software. The characteristics of film evolution under the coupled effects of surface elasticity and disjoining pressure are examined, respectively. The simulated results show that the surface elasticity and the disjoining pressure have significant influences on the vertical thin film draining process. Under the effect of the surface elasticity alone, the initial film thickness increases with the elasticity increasing and the black film only forms on the top of the liquid film, but cannot stably exist and breaks quickly. The addition of the surface elasticity can increase the liquid film thickness and the drainage time, reduce the surface velocity, and rigidify the interface. When the disjoining pressure is applied merely, the surfactant flows into the reservoir continuously; hardly can the liquid film form a surface tension gradient and thus cannot form a countercurrent phenomenon. Under the coupling effect of the surface elasticity and disjoining pressure, a more stable liquid film forms. In the early stage of drainage, surface elasticity increases the film thickness, reduces the surface speed and generates the liquid countercurrent to slow the drainage process. When the black film appears, the electrostatic repulsion of the disjoining pressure is notable and makes the black film stable. The results obtained in the paper are in agreement with some of the experimental results in the literature. However, the elasticity-related surface tension and surfactant concentration model used is a simplified model. The nonlinear relationship between surface tension and surfactant concentration should be further considered in future theoretical models.

Keywords: vertical film, film drainage, surface elasticity, disjoining pressure

PACS: 47.61.-k, 47.85.mf, 47.61.Fg, 47.55.dk

DOI: 10.7498/aps.67.20180349

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11202079) and the Fundamental Research for the Central Universities of China (Grant No. 13MS97).

[†] Corresponding author. E-mail: leechunxi@163.com