

表面弹性对含可溶性活性剂垂直液膜排液的影响

叶学民 李明兰 张湘珊 李春曦

Effect of surface elasticity on drainage process of vertical liquid film with soluble surfactant

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 214703 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181020

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181020>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[自润湿流体液滴的热毛细迁移特性](#)

Thermocapillary migration characteristics of self-rewetting drop

物理学报.2018, 67(18): 184704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180660>

[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>

表面弹性对含可溶性活性剂垂直液膜排液的影响*

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5月25日收到; 2018年7月3日收到修改稿)

针对含可溶性活性剂的垂直液膜排液过程, 在考虑表面弹性作用的基础上, 采用润滑理论建立了液膜厚度、表面速度、表面和内部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活性剂溶解度耦合作用下的液膜演化特征. 结果表明: 表面弹性是影响可溶性活性剂垂直液膜排液过程中必不可少的因素. 排液初期, 随表面弹性增加, 液膜初始厚度增大, 表面更趋于刚性化. 随排液进行, 弹性不同的液膜呈现不同的典型排液特征: 当弹性较小时, 液膜上部表面张力高, 下部表面张力低, 产生正向的马兰戈尼效应, 与重力作用相抗衡. 当弹性较大时, 膜上部表面张力低, 下部表面张力高, 产生逆向的马兰戈尼效应, 促使液膜排液加速, 更易发生失稳. 活性剂溶解度通过控制液膜表面的活性剂分子吸附量, 进而影响表面弹性: 当活性剂溶解度较大时, 液膜厚度较小, 很快发生破断; 随溶解度降低, 液膜稳定性增加, 初始表面弹性也随之增大, 并随液膜变薄逐渐接近极限膨胀弹性值.

关键词: 垂直液膜, 可溶性活性剂, 表面弹性, 溶解度, 排液过程

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181020

1 引言

表面活性剂广泛应用于包括镀膜、磁流体、新生儿呼吸窘迫综合症表面活性剂替代疗法、泡沫浮选等工业和生物医学领域^[1-4]. 其分子由亲水的头部与疏水的尾部组成, 该结构决定了活性剂更倾向于吸附在液体表面形成活性剂分子单层^[5]. 研究表明, 由于活性剂分子的结构和特性, 液滴或液膜中加入活性剂将改变表面张力, 从而改变其表面弹性^[6].

Gibbs弹性定义为 $E = d\gamma/d(\ln A)$, 表征对外部干扰的“抵抗”能力. 对于不溶性表面活性剂, 可忽略液膜表面和内部的活性剂吸附和解吸附现象^[7]. 当表面发生扰动时, 一定量的活性剂分子分布在更大的面积, 此时由表面活性剂质量守恒 $AT = c$ 可得 $d(\ln A) = -d(\ln \Gamma)$, 则表面弹性随表面张力与活性剂浓度而变化, 其定义式

为 $E = -d\gamma/d(\ln \Gamma)$, 为马兰戈尼(Marangoni)弹性^[5]. 自Mysels^[8]的开创性工作以来, 多名学者对含不溶性活性剂的垂直液膜排液进行了研究^[9,10]. Schwartz和Roy^[11]在考虑不溶性表面活性剂的情形下, 结合润滑理论建立了两端固定的垂直液膜排液模型, 重现了实验中液膜排液过程的诸多特征, 如液膜形状和黑膜的出现等. Seiwert等^[12]通过建立垂直液膜排液的定常偏微分方程组分析了表面弹性对提拉液膜厚度的影响, 发现随表面弹性与表面张力的比值 E/γ 增大, 提拉膜厚度增加, 并最终达到恒定值, 此时液膜厚度与Frankel定律一致. 前期本课题组先后研究了分离压和表面黏度对垂直液膜排液过程的影响, 指出分离压与表面黏度均可增加液膜的稳定性^[13], 且表面弹性在排液过程中也有较大影响. 其后在考虑分离压作用的基础上, 应用润滑理论建立了含不溶性活性剂液膜的排液模型, 并分析表面弹性对液膜稳定性的影响^[14], 提出排液初期增加表面弹性可提高液膜厚度,

* 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

降低表面速度和促使液体逆流从而减缓排液过程.

对于垂直液膜排液过程, 可溶性活性剂较不溶性活性剂的应用更广泛^[15]. 当活性剂浓度低于临界胶束浓度 (critical micelle concentration, CMC) 时, 活性剂分子以单体形式存在于液膜表面和内部, 且二者间存在吸附和解吸附现象. 已有研究表明, 活性剂的溶解度和吸附系数均对系统稳定性有重要影响^[1]. 在数值模拟方面, Lin 等^[16] 应用广义的 Frumkin 模型结合非线性耦合演化方程组对可溶性表面活性剂液膜稳定性进行研究, 表明随吸附系数 K^s 及内部 Peclet 数的增加, 表面活性剂的溶解度提高, 致使膜系统变得不稳定. Yiantsios 和 Higgins^[15] 在分析可溶性活性剂薄膜的马兰戈尼不稳定机制时, 指出当活性剂溶解度较高时系统稳定性变差. 而实验方面由于活性剂溶解度数据不易测得, 因此验证不同溶解度的活性剂液膜稳定性较难. 史东等^[17] 研究阴/阳离子表面活性剂复配体系的物化性能时, 发现当活性剂溶液出现网络结构的棒状胶束、絮团或沉淀时即达到溶解的饱和值. 罗娟等^[18] 对聚电解质复合物溶解性的研究表明, 随碳链长度增加, 表面活性剂在水中的溶解度呈下降趋势. 而 Bergeron^[19] 认为活性剂碳链增加, CMC 值会降低, 即活性剂 CMC 值在一般情形下与溶解度具有一致性.

由于不同溶解度影响活性剂在液膜表面的吸附量, 因此对于弹性的定义更为复杂, 目前已提出多种见解. Monroy 等^[20] 认为受液体内部膨胀和扩散效应的强耦合作用, 表面膨胀模量在可溶性活性剂溶液中起重要作用, 并用激励毛细波技术 (excited capillary waves technique) 测得阳离子表面活性剂溶液的膨胀黏弹性, 发现膨胀黏弹性随表面活性剂链长和内部浓度的增加而提高. 当压缩频率较低时, 表面与内部活性剂总能达到平衡; 频率较高时, 接近不溶性活性剂情形. Lucassen 和 Tempel^[21] 首次提出膨胀弹性与振荡频率和活性剂浓度的表达式: $\varepsilon(\omega, c) = \varepsilon_0 \frac{1 + \Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2}$, $\Omega = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{\partial c}{\partial \Gamma}$, 式中 ε_0 为振荡频率较高时的膨胀弹性, 此时表面活性剂表现为不溶性质. Santini 等^[22] 采用两种不同振荡液滴张力计测量了较大范围的频率值对非离子表面活性剂溶液的膨胀黏弹性的影响, 表明低频时内部活性剂浓度越高, 活性剂吸附量越大, 将显著降低表面张力梯度, 则表面

弹性越小. 高频时弹性随表面吸附量增加而提高, 与 Beneventi 等^[23] 观点一致.

Georgieva 等^[24] 通过测量表面张力变化研究表面膨胀弹性, 提出活性剂为不溶性分子时, Gibbs 弹性为 $E_G = -d\gamma/d(\ln \Gamma)$; 当活性剂可溶时, 用 Gibbs 吸附方程可计算表面活性剂浓度与内部浓度的关系: $\Gamma = -\frac{d\gamma}{RT d(\ln c)}$. Wang 和 Yong^[25,26] 利用薄膜压力平衡 (thin film pressure balance) 技术研究液膜排液稳定性时定义了可溶性活性剂溶液的表面弹性为 $E = \frac{4RT\Gamma^2}{c(H + 2d\Gamma/dc)}$, 式中 R 为气体常数, T 为绝对温度, H 为液膜厚度. Lucassen-Reynders 等^[7] 在测量与 Gibbs 弹性接近的表面膨胀模量时, 提出 E_G 与极限膨胀弹性 ε_0 (不溶性活性剂弹性) 关系式为 $E_G = \frac{2\varepsilon_0}{1 + (h/2)(dc/d\Gamma)}$, 且认为活性剂浓度较低时, E_G 接近 ε_0 , $dc/d\Gamma$ 可变为 c/Γ , ε_0 随表面活性剂的种类和浓度不同发生改变.

此外, Karakashev 和 Ivanova^[27] 对比了含离子与非离子型活性剂的薄液膜排液速率, 指出表面弹性对表面速度的影响较大, 控制液膜表面的流动性可促使液膜刚性化. Champougny 等^[28] 用 Langmuir 槽法测量了不同浓度 (均高于 CMC) 的 $C_{12}E_6$ 活性剂溶液的表面弹性, 表明随活性剂浓度增加, 弹性值降低, 对应的提拉液膜初始厚度也随之减小. Seiwert 和 Cantat^[29] 假定膜厚方向活性剂浓度均匀且表面和内部活性剂浓度相互平衡, 在忽略重力情形下, 建立了关于液膜厚度、表面速度和表面及内部活性剂浓度的定常偏微分方程组, 分析了活性剂特性对提拉液膜厚度的影响及与 Frankel 定律的差别. 发现 α ($\alpha = r_m c_{CMC}/\Gamma_{CMC}$) 较大时, 活性剂溶解度提高, 内部活性剂浓度变得不可忽略, 表面张力变化较小, 此时可认为表面弹性 E 较小, 液膜厚度偏离 Frankel 定律较多.

综上所述, 表面弹性和溶解度是影响可溶性活性剂液膜排液过程极其重要的因素, 但由于活性剂分子在液膜表面与内部的扩散能力以及不同溶解度活性剂在液膜表面的吸附量对表面张力梯度影响较大, 使得表面弹性对排液的影响在理论上研究较为复杂. 前人研究多集中在实验方面, 尚缺乏理论上的深刻认识. 且对含可溶性活性剂液膜的研究多为固体基底的液膜, 而非悬垂液膜的排液过程. 为此, 本文在考虑液膜含可溶性活性剂的基础上, 建立垂直液膜排液模型, 分析表面弹性和溶解度对

排液过程的作用, 揭示垂直液膜排液过程的内在机理, 进而丰富泡沫稳定性的理论研究.

2 理论模型

图 1 为顶端固定, 底端与活性剂溶液池相连的垂直液膜流动示意图. 可溶性表面活性剂分布在液膜, 假设液体为不可压缩流体, 忽略表面蒸发对排液过程的影响. 液膜初始厚度为 $y = \pm h(x, t)$, 且关于 $y = 0$ 对称, 因此只需考虑 $y \geq 0$ 一侧液膜演化过程即可.

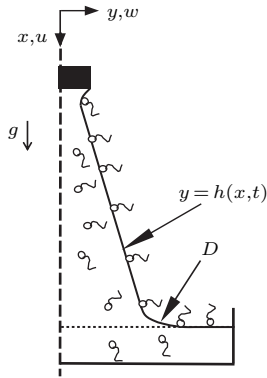


图 1 垂直液膜排液过程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of a vertical film drainage.

2.1 控制方程

控制方程包括连续性方程和运动方程:

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

$$\rho(u_t + uu_x + ww_y) = -p_x + \mu(u_{xx} + u_{yy}) + \rho g, \quad (2)$$

$$\rho(w_t + uw_x + ww_y) = -p_y + \mu(w_{xx} + w_{yy}), \quad (3)$$

式中 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).

边界条件为

$$y = 0, \quad u_y = w = 0. \quad (4)$$

在自由界面 $y = h(x, t)$ 处, 满足动力学边界条件和应力平衡边界条件:

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

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

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

式中, \mathbf{n} 和 $\boldsymbol{\tau}$ 分别为液膜表面处的单位法向矢量和切向矢量; \mathbf{T} 为应力张量, 其一般形式为 $\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T)$, 其中 \mathbf{I} 为单位张量; 上标 s 代表液膜表面; H 和 γ 分别是液膜表面曲率和张力; $\mathbf{v} = (u, w)$; κ^s 和 μ^s 分别代表液膜表面膨胀黏度和剪切黏度; ∇ 和 ∇^2 分别代表哈密尔顿算子和拉普拉斯算子.

为简化模型, 假定表面张力与表面活性剂浓度为线性关系 [28], 即

$$\gamma = \gamma_0 + \partial_{\Gamma}\gamma(\Gamma - \Gamma_0), \quad (8)$$

式中 $\partial_{\Gamma}\gamma$ 为表面张力随表面活性剂浓度变化曲线的斜率, γ_0 为初始表面张力, Γ_0 为初始表面活性剂浓度. 定义表面弹性 $E = -\Gamma_0\partial_{\Gamma}\gamma$, 则 (8) 式可变为

$$\gamma = \gamma_0 - E\left(\frac{\Gamma - \Gamma_0}{\Gamma_0}\right). \quad (9)$$

因考虑可溶性表面活性剂且浓度远低于 CMC, 则表面弹性与极限膨胀弹性 ε 关系为 [5-7]

$$E = \frac{\varepsilon}{1 + (h/2)(c/\Gamma)}, \quad (10)$$

表面和内部表面活性剂浓度的控制方程为

$$\Gamma_t + (\Gamma u_x^s) = D^s \Gamma_{xx} + J_{\Gamma c}, \quad (11)$$

$$c_t + uc_x + wc_y = D^b(c_{xx} + c_{yy}), \quad (12)$$

$$J_{\Gamma c} = k_1 c^s - k_2 \Gamma, \quad (13)$$

式中 Γ 和 c 分别为液膜表面和内部表面活性剂浓度, $J_{\Gamma c}$ 为吸附通量, k_1 和 k_2 分别为吸附率和解吸附率, D^s 和 D^b 为表面和内部扩散系数, c^s 为运动到表面处的内部表面活性剂分子浓度.

2.2 无量纲化

采用如下无量纲变换式, 上标 “^” 表示无量纲变量:

$$\begin{aligned} (x, y, h) &= l(\hat{x}, \delta\hat{y}, \delta\hat{h}), \quad (u, w) = U(\hat{u}, \delta\hat{w}), \\ t &= \frac{l}{U}\hat{t}, \quad p = \frac{\mu U}{\delta^2 l}\hat{p}, \quad \Gamma = \Gamma_0\hat{\Gamma}, \quad \gamma = \gamma_0\hat{\gamma}, \\ (E, \varepsilon) &= \frac{\mu U}{\delta}(\hat{E}, \hat{\varepsilon}), \quad (\kappa^s + \mu^s) = \frac{\mu U}{U/l^2}\hat{S}, \\ c &= \frac{\Gamma_0}{\beta h_0}\hat{c} = \frac{k_2 \Gamma_0}{k_1}\hat{c}, \quad K^s = \frac{k_2 l}{U}, \end{aligned} \quad (14)$$

式中, $\delta = h_0/l \ll 1$, 满足润滑理论; h_0 为初始液膜厚度; l 为动态弯月面长度; D 为弯月面半径, 且满足 $l = (h_0 D^2)^{1/3}$; β 为难溶性系数, $\beta \rightarrow 0$, 活

性剂高度可溶, $\beta \rightarrow \infty$, 接近不溶状态; 特征速度 $U = \rho gh_0^2/\mu$.

将 (14) 式代入 (1)–(13) 式中进行无量纲化, 结合润滑理论略去二阶小量. 由连续性方程和运动方程可得

$$\hat{u}_x + \hat{w}_y = 0, \quad (15)$$

$$0 = -\hat{p}_x + \hat{u}_{yy} + 1, \quad (16)$$

$$0 = -\hat{p}_y. \quad (17)$$

由运动学边界条件和应力平衡边界条件可得

$$\hat{w} = \hat{h}_t + \hat{h}_x \hat{u}, \quad (18)$$

$$-\hat{p} = \hat{h}_{xx}, \quad (19)$$

$$\hat{u}_y = -\hat{E}\hat{\Gamma}_x + \hat{S}\hat{u}_{xx}. \quad (20)$$

由可溶性活性剂表面弹性和极限膨胀弹性关系式可得

$$\hat{E} = \frac{\hat{\varepsilon}}{1 + (\hat{h}/2)(\hat{c}/\beta\hat{\Gamma})}. \quad (21)$$

由表面和内部活性剂浓度可得

$$\hat{\Gamma}_t + (\hat{\Gamma}\hat{u})_x = \frac{1}{Pe} \hat{\Gamma}_{xx} + K^s(\hat{c} - \hat{\Gamma}), \quad (22)$$

$$\hat{c}_t + \hat{u}\hat{c}_x + \hat{w}\hat{c}_y = \frac{1}{Pe^b} \left(\hat{c}_{xx} + \frac{1}{\delta^2} \hat{c}_{yy} \right). \quad (23)$$

对内部活性剂浓度, 假设活性剂在垂直流动方向上扩散速度很快^[30], 即该方向浓度几乎无变化, 可将 c 分解为平均量 c_1 和很小扰动量 c_2 , 采用截面平均法, 可得

$$\begin{aligned} & \hat{c}_{1t} + \hat{u}\hat{c}_{1x} \\ &= \frac{1}{\hat{h}Pe^b} (\hat{h}_x \hat{c}_{1x} + \hat{h} \hat{c}_{0xx}) - \frac{\beta}{\hat{h}} (\hat{c}_1 - \hat{\Gamma}). \end{aligned} \quad (24)$$

经推导可得液膜厚度 \hat{h} , 液膜表面速度 \hat{u} , 表面活性剂浓度 $\hat{\Gamma}$ 和内部活性剂浓度 \hat{c}_1 的偏微分演化方程组为 (为描述方便, 省略上标 “^” 和下角标 “1”):

$$h_t + \left[\frac{hu^s}{2} + \frac{1}{12} h^3 (h_{xxx} + 1) \right]_x = 0, \quad (25)$$

$$\begin{aligned} & Su_{xx}^s - \frac{\varepsilon}{1 + (h/2)(c/\beta\Gamma)} \Gamma_x + \frac{1}{2} (h_{xxx} + 1)h \\ & - \frac{u^s}{h} = 0, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\Gamma_t + (\Gamma u^s)_x = \frac{1}{Pe} \Gamma_{xx} + K^s(c - \Gamma), \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & c_t + \left[\frac{1}{12} (h_{xxx} + 1)h^2 + \frac{u^s}{2} \right] c_x \\ &= \frac{1}{hPe^b} (h_x c_x + h c_{xx}) - \frac{\beta}{h} (c - \Gamma), \end{aligned} \quad (28)$$

式中 ε 和 β 分别代表表面弹性和溶解度的影响, 即排液过程将受上述因素的影响或控制. 将 (25) 式去掉非定常项 h_t 和重力项 $(1/12h^3)_x$, (26) 式中去掉重力项 $1/2h$ 后, 并将 β 设置为无穷大, 吸附系数 K^s 设置为 0, 即可简化成 Seiwert 等^[12] 所给不溶性活性剂垂直液膜排液模型. 若只将 β 设置为无穷大, 吸附系数 K^s 设置为 0, 也可简化为本课题组前期提出的不溶性活性剂垂直液膜排液模型^[14]. (27) 式中 $K^s(c - \Gamma)$ 为无量纲活性剂吸附通量, 下文中用 $J_{\Gamma c}$ 表示.

2.3 边界条件

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

$$h(0, t) = 1, \quad u^s(0, t) = 0. \quad (29)$$

液膜底端 ($x = L$) 与液池相连接, 并形成弯月面, 由 Young-Laplace 方程^[31] 可知, 该处液膜厚度的一阶及二阶导数满足

$$\begin{aligned} & h_x(L, t) = 10, \\ & h_{xx}(L, t) = \{2[\delta^{-1} - h_x(1 + \delta^2 h_x^2)^{-1/2}] \\ & \quad \times (1 + \delta^2 h_x^2)^3\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (30)$$

顶端无表面活性剂流动,

$$\Gamma_x(0, t) = c_x(0, t) = 0. \quad (31)$$

2.4 初始条件

液膜厚度和活性剂浓度初始条件为

$$\begin{aligned} & h(x, 0) = g_0 + (g_1 - g_0)x/L, \\ & 0 \leq x \leq L, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} & \Gamma(x, 0) = c(x, 0) = m_0 + (m_1 - m_0)x/L, \\ & 0 \leq x \leq L, \end{aligned} \quad (33)$$

式中 $m_0 = 0.5$, $m_1 = 1.0$.

3 数值模拟

采用 FreeFem 程序求解演化方程组 (25)–(28) 式, 根据液膜流动尺度选取 $0 < x < 37.5$ 的一维区域, 在满足精度和效率的前提下, 将计算域划分为 100 个均匀网格参照文献 [9, 28, 32], 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.

表1 典型尺度及无量纲参数范围
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	$\delta = h_0/l$	0.028
初始液膜厚度	h_0	1 μm (0—100 μm)	内部 Pelect 数	$Pe^b = Ul/D^b$	0.03—300
极限膨胀弹性	ε	0—1000 mN/m	极限膨胀弹性	$\varepsilon = \varepsilon\delta/(\mu U)$	0—3000
动力黏度	μ	10 mPa·s	难溶性系数	$\beta = k_1/(k_2 h_0)$	0.1—100
流速	U	0.77 mm/s (0.24—1.8 mm/s)	吸附系数	$K^s = k_2 l/U$	0.01—100

4 模拟结果与分析

本文考虑表面弹性对可溶性活性剂垂直液膜排液过程的影响,且(21)式表明表面弹性由液膜厚度、极限膨胀弹性、溶解度和浓度控制.由此,溶解度和极限膨胀弹性在垂直液膜排液过程中的耦合作用不可或缺,下文首先对不同溶解度的液膜进行分析,然后再考虑一般溶解度时极限膨胀弹性对排液的影响.

4.1 溶解度对垂直液膜排液的影响

本节首先给出难溶性系数 $\beta = 20$, 吸附系数 $K^s = 1$, 极限膨胀弹性 $\varepsilon = 10$, 表面和内部 Pelect 数分别取 $Pe = 100$, $Pe^b = 100$ 的液膜排液演化特征. 然后分析 β 取不同值时溶解度对液膜排液影响,如无特殊说明其余参数保持不变.

图2为难溶性系数 $\beta = 20$, 吸附系数 $K^s = 1$ 时(活性剂溶解度较低,表面与内部活性剂浓度较快达到平衡)的垂直液膜排液特征.排液初期,由于重力作用较大,液膜迅速变薄(图2(a)),并产生4个排液特征区:1)液膜顶端固定在固体线框,且满足 Young-Laplace 方程^[31],由此产生一弯月面;2)中间区域液膜较平滑,曲率几乎为零;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^[33];4)与液池相连处同样形成一弯月面.此时表面速度较大(图2(b)),流体带动表面活性剂流向底端(图2(c)和图2(d)). $t = 1$ 时,活性剂在液膜表面的底部囤积,并在 $x = 30$ 以下发生活性剂解吸附现象,而上部由于活性剂浓度降低,液膜内部活性剂吸附到表面,促使液膜表面和内部活性剂浓度再次达到平衡

(图2(e)).活性剂重新分布致使液膜上部表面张力大,下部表面张力小,由此产生与重力相反的马兰戈尼效应.随演化进行,马兰戈尼效应逐渐增强,表面速度不断降低,并在 $t = 10$ 时出现表面速度停滞点(图2(b)).停滞点下部,马兰戈尼效应强于重力作用,表面速度为负值,出现逆流现象,停滞点上部重力仍占主要作用.而在 $t = 100$ 时,几乎整个液膜表面速度均为负值. Langevin^[6]指出对于含可溶性表面活性剂的液膜排液过程,较薄液膜比较厚液膜的弹性更大,这与图2(f)中的特征一致.

为进一步研究具有不同溶解度的表面活性剂的液膜演化特征,图3和图4显示了 $\beta = 1, 10, 20$ 时在典型时刻下的液膜厚度和表面速度. $\beta = 1$ 时,活性剂溶解度较高,液膜排液最快; $\beta = 10$ 和 20 时,液膜更易发生逆流,液膜存续时间较长.图5为 $\beta = 1, 10, 20$ 时表面弹性随时间的变化,液膜排液初期 ($t \leq 1$),表面弹性几乎保持不变,活性剂溶解度越低,初始表面弹性值越大.随排液进行,弹性均逐渐增大并最终无限接近极限膨胀弹性值 ε .由上述可知, β 值增加,活性剂溶解度降低,初始表面弹性和液膜厚度随之增大,表面速度降低,液膜稳定性提高.

Saulnier等^[34]选用两种非离子表面活性剂 $C_{12}E_6$ 和 $\beta-C_{12}G_2$ 进行垂直液膜排液实验,并验证两种活性剂溶液产生的薄膜稳定性.结果表明,在毛细数为 10^{-6} — 10^{-4} 范围内,两种活性剂薄膜排液时间相差无几,但破裂前 $C_{12}E_6$ 薄膜厚度为 80 nm, $\beta-C_{12}G_2$ 薄膜厚度为 20 nm. Angarska等^[35]同样研究了 $C_{12}E_6$ 和 $\beta-C_{12}G_2$ 不同比例时混合溶液产生泡沫膜的稳定性,表明在 1 CMC 浓度,薄膜半径为 0.05 mm 限定范围内, $\beta-C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 50 : 1$ 配比时的泡沫

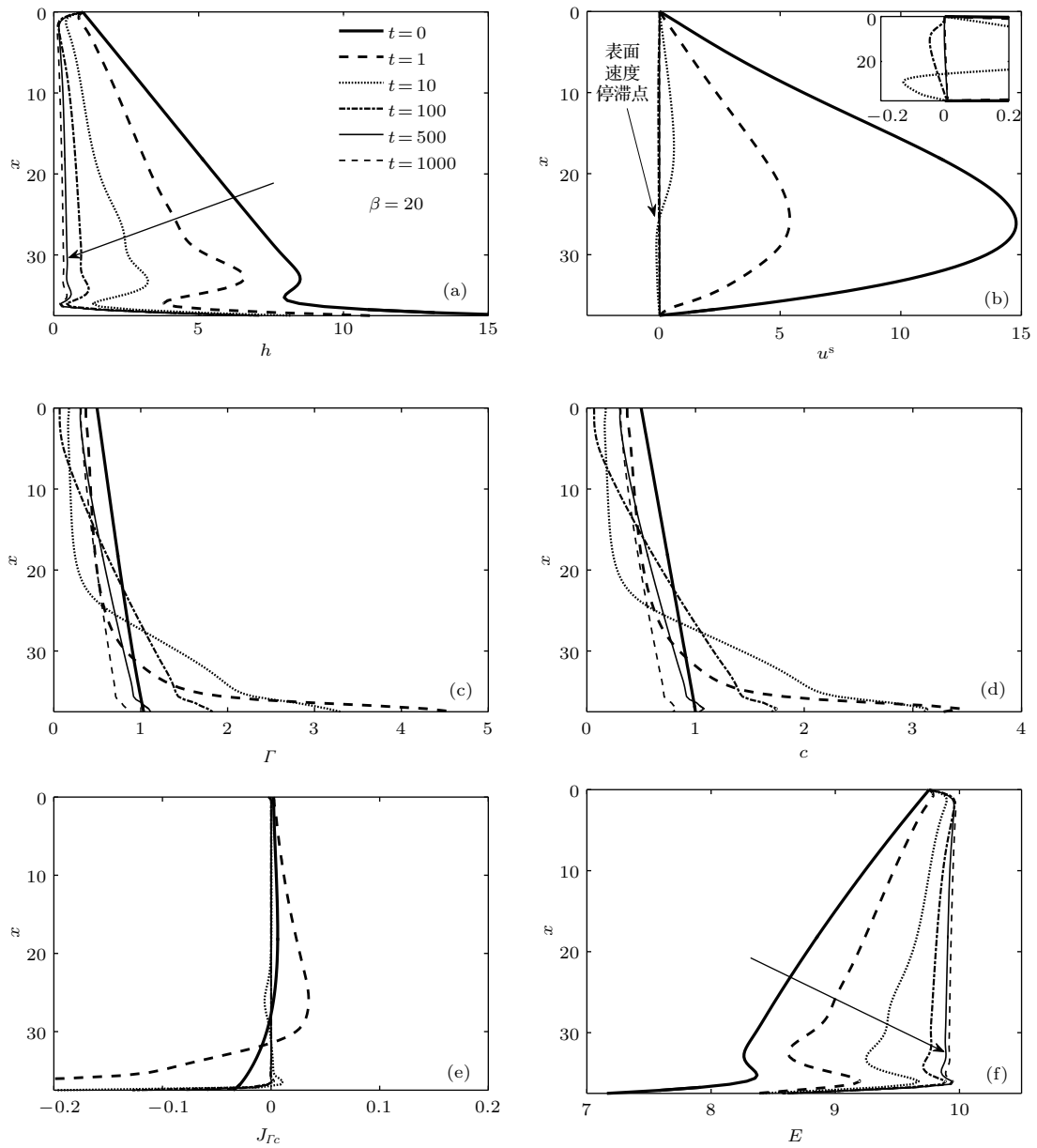


图2 液膜排液特征 (a) 液膜厚度; (b) 表面速度; (c) 表面活性剂浓度; (d) 内部活性剂浓度; (e) 吸附通量; (f) 表面弹性
 Fig. 2. Characteristics of film drainage: (a) Film thickness; (b) surface velocity; (c) surfactant concentration at the surface; (d) surfactant concentration in the film; (e) the adsorption-desorption flux; (f) surface elasticity.

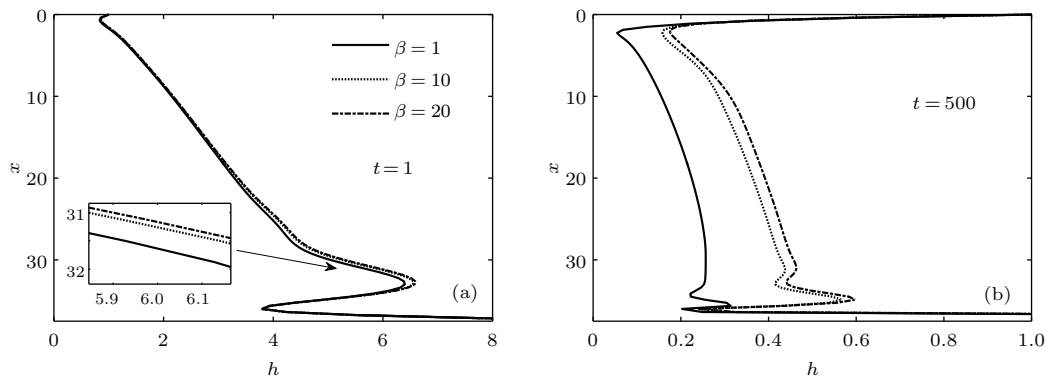


图3 不同 β 值时初期和后期液膜厚度对比

Fig. 3. Film thickness at the early and late stages of evolution at different β values.

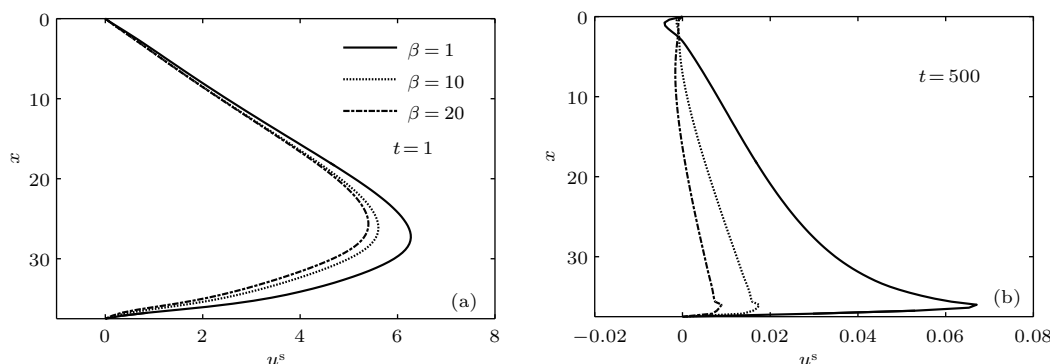


图4 不同β值时初期和后期表面速度对比

Fig. 4. Film velocity at the early and late stages of evolution at different β values.

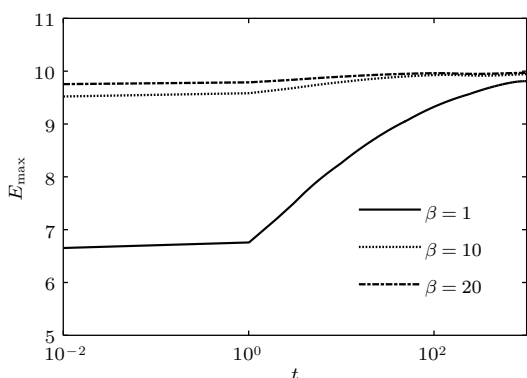


图5 不同β值时最大表面弹性的变化

Fig. 5. Variation of maximum elasticity at different β values.

变薄速率 α ($\ln h = \ln h_0 - \alpha t$) 为 0.036 m/s, 而 β - $C_{12}G_2 : C_{12}E_6 = 1 : 1$ 时变薄速率为 0.028 m/s. 由表 2 可知 $C_{12}E_6$ 和 β - $C_{12}G_2$ 的难溶度数据分别

为 0.1 和 0.0018 m, 即 $C_{12}E_6$ 较 β - $C_{12}G_2$ 更难溶于水, 两实验均证实含 $C_{12}E_6$ 的薄膜比含 β - $C_{12}G_2$ 的更稳定. 另外, Santini 等 [22] 通过实验证实了含 β - $C_{12}G_2$ 比含 $C_{10}E_4$ 的泡沫膜更稳定, 即活性剂溶解度降低, 系统稳定性提高. Bergeron [19] 用开放型探针和 HBM 型传感器测得阳离子表面活性剂 C_n TAB, $n = 10, 12, 14$ 时 CMC 值分别为 70, 20, 4 mmol/L, 通过测得的表面张力和活性剂浓度关系计算表面弹性分别为 45, 47, 61 mN/m, 并测量其对应的分离压. 结果表明碳链长度增加有利于提高系统稳定性, 活性剂 CMC 与溶解度具有良好的一致性 [17,18,36,37], 进一步证实了随活性剂溶解度降低, 初始表面弹性增大、系统稳定性提高, 并与本文所得结论一致.

表 2 某些非离子活性剂的吸附速率参数

Table 2. Adsorption rate parameters of some nonionic surfactants.

活性剂	Γ_∞ /mol·m ⁻²	Adsorption coefficient ζ /m ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	Adsorption rate constant $k_1 = \zeta\Gamma_\infty$ /m·s ⁻¹	Desorption coefficient $k_2 = \alpha/s^{-1}$	表面活性 α/ζ /mol·m ⁻³	计算所得 难溶度 数据/m	文献
$C_{12}E_4$	4.66×10^{-6}	30	14×10^{-5}	1056×10^{-5}		0.013*	Kumar 等 [38]
$C_{12}E_6$	3.48×10^{-6}	4.0	1.4×10^{-5}	14.0×10^{-5}		0.1*	
$C_{12}E_8$	2.67×10^{-6}	12	3.2×10^{-5}	29×10^{-5}		0.11*	
$C_{10}E_8$	1.804×10^{-10} mol/cm ²	4.2×10^6 cm ³ /(mol·s)		5.5×10^{-4}		0.0138*	Hsu 等 [39]
$C_{10}E_4$	3.85×10^{-6}				3.57×10^{-3}	0.00107#	Santini 等 [22]
β - $C_{12}G_2$	5×10^{-6}				2.78×10^{-3}	0.0018#	

注: * 表示数据由 k_1/k_2 计算得到; # 表示数据由 $\Gamma_\infty/(\alpha/\zeta)$ 计算得到.

4.2 极限膨胀弹性对垂直液膜排液影响

本节首先给出难溶性系数 $\beta = 1$, 吸附系数 $K^s = 1$, 极限膨胀弹性 $\varepsilon = 10$, 表面和内部 Pelect 数分别取 $Pe = 100$, $Pe^b = 100$ 的液膜排液演

化特征. 然后分析 ε 取不同值时, 极限膨胀弹性对液膜排液影响, 如无特殊说明其余参数保持不变.

图 6 给出了极限膨胀弹性 $\varepsilon = 10$ 时的排液演化过程. 演化初期, 表面速度较大, 流体在重力作

用下迅速向下排液, 并带动活性剂流向底端, 形成的表面张力梯度产生马兰戈尼效应将弱化重力作用, 使表面速度不断减小, 液膜逐渐达到刚性化(图6(b)). $t = 1$ 时, 液膜中上部分表面活性剂浓度低于内部浓度, 内部活性剂分子吸附到表面, 吸附通量为正值. 而底部浓度分别为 $\Gamma = 5.6, c = 1.4$, 活性剂分子在表面的囤积促使活性剂解吸附现象

发生, 此时吸附通量为负值(图6(e)). 活性剂分子在内部与表面的交换和内部流体携活性剂汇入液池的协同作用使活性剂浓度及其梯度不断降低, 因而马兰戈尼效应弱于重力作用, 活性剂几乎无法发生逆流现象. 表面弹性 E 随排液进行不断增大, 但因溶解度略高, 其值始终低于 $\beta = 20$ 时的弹性值(图6(f)和图2(f)).

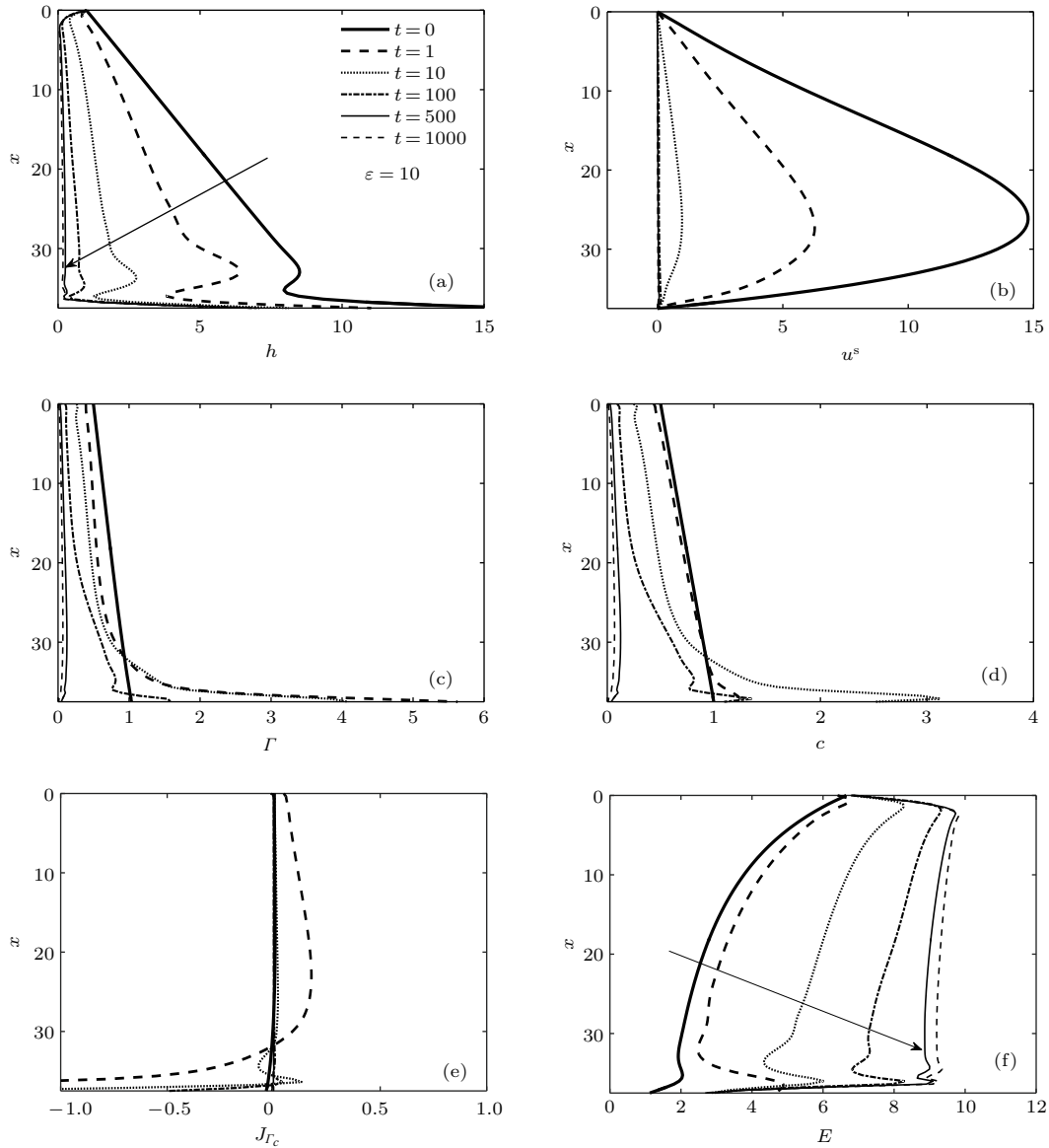


图6 液膜排液特征 (a) 液膜厚度; (b) 表面速度; (c) 表面活性剂浓度; (d) 内部活性剂浓度; (e) 吸附通量; (f) 表面弹性
 Fig. 6. Characteristics of film drainage: (a) Film thickness; (b) surface velocity; (c) surfactant concentration at the surface; (d) surfactant concentration in the film; (e) the adsorption-desorption flux; (f) surface elasticity.

图7为不同位置处的液膜厚度演化特征. 从图7可看出, 初期排液较快, 在表面达到刚性化后, 液膜上部出现黑膜, 厚度几乎不再发生变化, 并随时间不断向下延伸. Berg等^[40]将线粗4 mm的金属框以1.6 mm/s的速度从含有2% 十二烷基硫酸

钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)和4%甘油的混合溶液池提出, 并测量提拉膜中间部位的液膜厚度. 用本文(14)式对其实验所得随时间演化的液膜厚度进行无量纲化, 并与本文模拟结果进行对比(如图7(b)所示). 实验所得排液时间无量纲化为

1.2×10^3 , 与本文排液时间保持在同一个量级, 且实验值与模拟结果变化趋势相同, 但实验所得黑膜厚度较小. 其原因之一是实际液膜排液时黑膜厚度 h^* 与初始厚度 h_0 比值过小, 如按真实比例选取 δ , 则计算过程耗时过长, 因此模拟中对无量纲液膜厚度进行了适度放大.

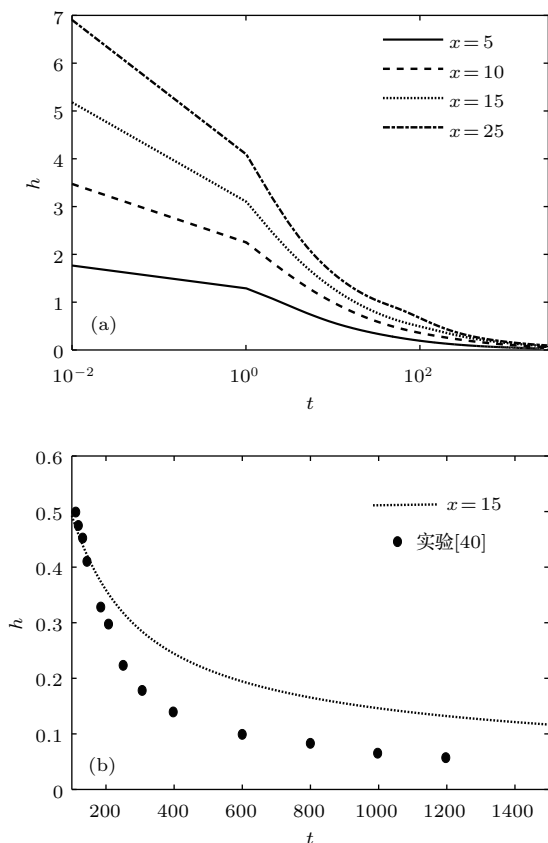


图7 特征位置处液膜厚度演化过程

Fig. 7. Evolution of film thickness at typical position.

由图8可知, 随 ε 值增大, 液膜表面弹性也随之增加, 即不同 ε 值的液膜排液特征与表面弹性对液膜排液的影响具有一致性. 为进一步研究表面弹性对可溶性活性剂液膜排液过程的影响, 图9和图10显示了极限膨胀弹性 ε 取值不同时在典型时刻下的液膜厚度和表面速度. 由图9可知, $t = 10$ 时, 与 $\varepsilon = 1, 10, 100, 1000$ 相对应的液膜厚度依次增加, 表面速度依次降低; 且 $\varepsilon = 100, 1000$ 情形下的液膜出现逆流现象, 弹性值越大, 逆流现象越明显. 在 $t = 100$ 前液膜始终保持随 ε 增大, 厚度增加、表面速度降低的特征. 此时弹性较小的液膜流动性更强, 表面活性剂迅速流向底端, 活性剂吸附和解吸附现象更明显(图11(a)和图12(a)).

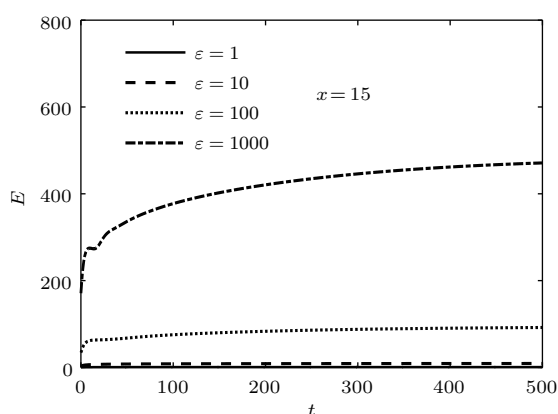


图8 不同极限膨胀弹性值时液膜表面弹性对比

Fig. 8. Surface elasticity of evolution at different ε values.

而当 $t \geq 100$ 时, 液膜排液便不再遵循上述规律. 此时较大弹性 ($\varepsilon = 100, 1000$) 与较小弹性 ($\varepsilon = 1, 10$) 的液膜具有不同的排液特征: 弹性较小时, 液膜始终未发生逆流. 当 $t = 500, x > 30$ 时, $\varepsilon = 10$ 的液膜表面活性剂浓度及梯度均较大(图11(b)), 正向的马兰戈尼效应略强, 此时液膜厚度较 $\varepsilon = 1$ 更厚(图9(d)), 表面速度较小(图10(d)). $x < 30$ 时, $\varepsilon = 10$ 的液膜表面活性剂浓度梯度与上部相反, 因而表面速度略大于 $\varepsilon = 1$ 的液膜表面, 液膜厚度在 $x = 30$ 附近出现较大差值. 而当弹性较大时, 排液后期液膜上部活性剂吸附现象更明显(图12(b)). 此时由于上部活性剂分子从液膜内部吸附至表面, 底部活性剂分子由表面解吸附至内部, 致使液膜上部活性剂浓度较高, 下部较低(图11(d)), 产生逆向的马兰戈尼效应, 促使液膜向下排液. 此时, $\varepsilon = 100, 1000$ 比 $\varepsilon = 1, 10$ 排液速率更快, 液膜更薄(图9(d)和图10(d)). 因 $\varepsilon = 1000$ 比 $\varepsilon = 100$ 的液膜浓度低, 表面吸附量较少, 液膜排液更为迅速. 由此可知排液初期随表面弹性增加, 液膜厚度增大, 流动性减弱; 但排液后期较大弹性值的液膜因产生逆向的马兰戈尼效应, 排液更快, 液膜稳定性降低.

Langevin^[6]指出含可溶性活性剂的较薄液膜比较厚液膜的弹性更大, 且对扰动的阻力更小, 与不溶性活性剂特征相反. Karakashev 和 Nguyen^[41]用 Scheludko 电池装置对不同浓度的 SDS (CMC 为 7.5 mmol/L) 和十二烷醇 (dodecanol) 的混合溶液

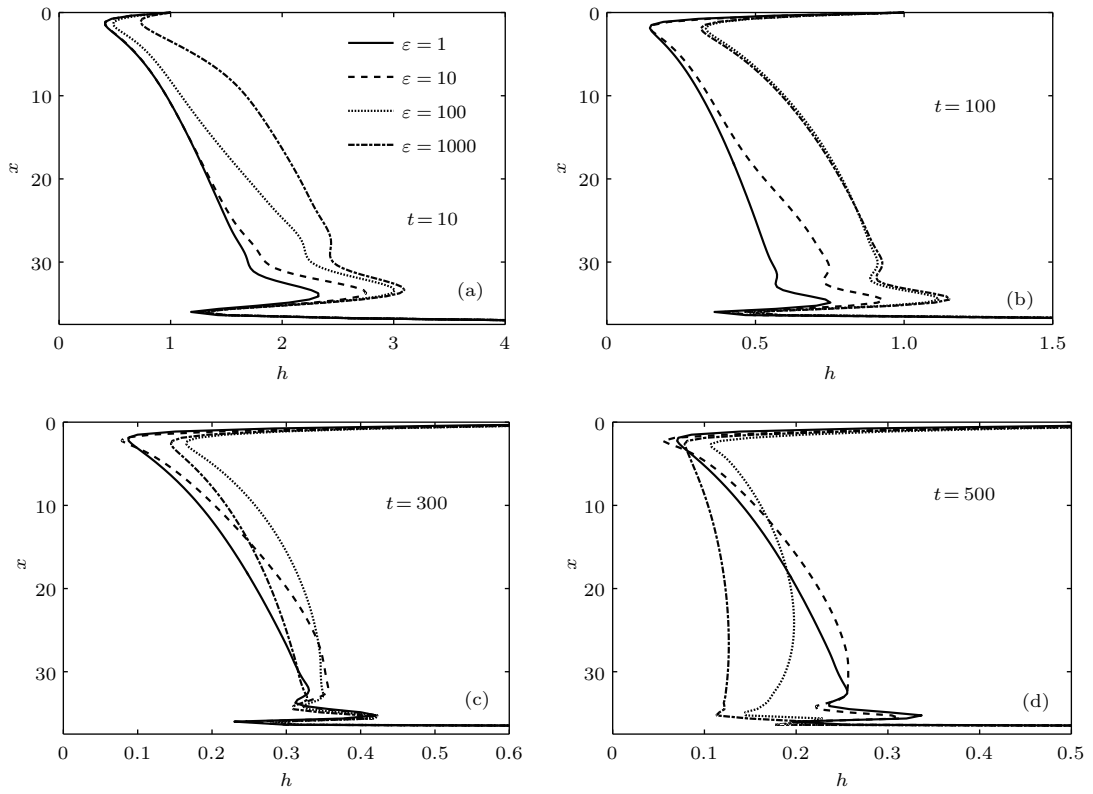


图9 不同极限膨胀弹性值时液膜厚度演化过程

Fig. 9. Film thickness of evolution at different ε values.

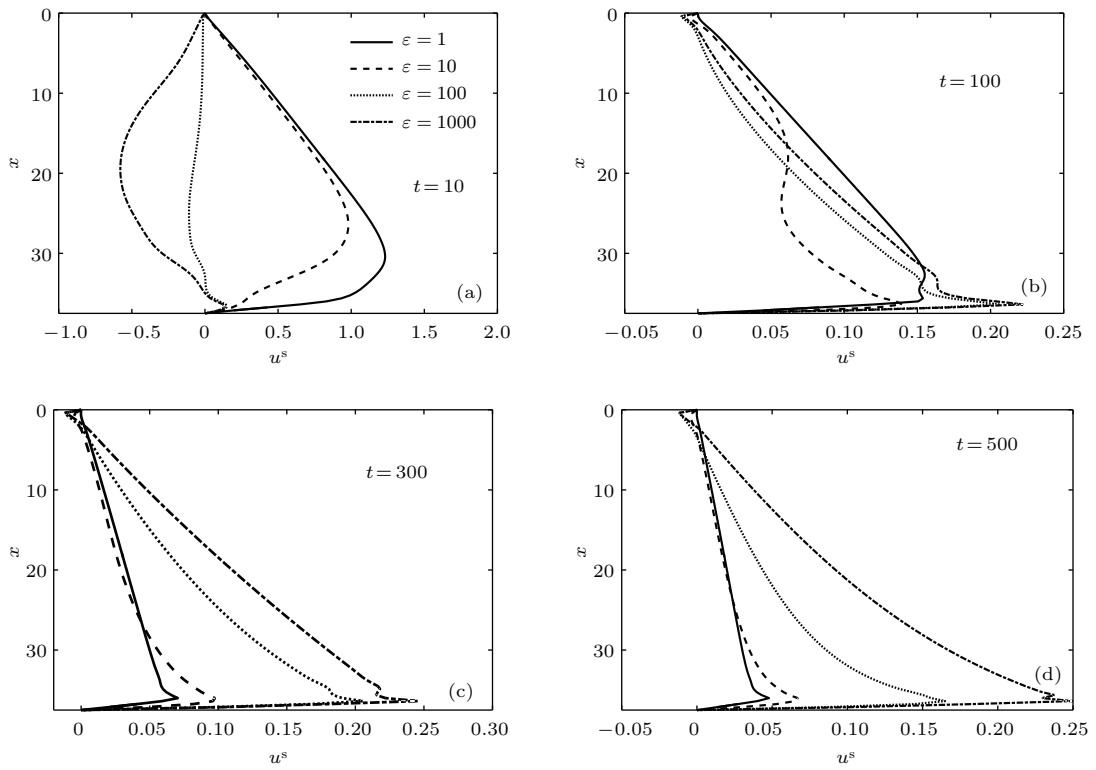


图10 不同极限膨胀弹性值时表面速度演化过程

Fig. 10. Surface velocity of evolution at different ε values.

产生的水平薄液膜进行排液实验, 并通过测量表面活性剂吸附量计算表面张力与表面弹性. 发现 3.5 mmol/L SDS+10 mg dodecanol 和 7 mmol/L SDS + 20 mg dodecanol 的液膜表面弹性分别为 52.1 和 81.6 mN/m, 排液进行到第 12 s 时, 前者液膜厚度约为 29 nm, 后者液膜厚度约为 30 nm, 而后期液膜分别于 27 和 23 s 破裂, 破裂前的厚度为 22 和 17 nm. Wang 和 Yoon^[25] 分别将加入 $5 \times$

10^{-5} mmol/L 的 NaCl 的甲基异丁基甲醇(MIBC) 和聚丙二醇 (PPG-400) 的容量瓶摇动后产生大量泡沫. 并通过测量表面活性剂浓度和临界液膜厚度计算弹性值. 发现当表面张力为 63 mN/m 时, 二者的表面弹性分别为 12 和 200 mN/m, 平衡时液膜厚度为 110 和 100 nm, 泡沫存续时间分别为 7 和 3 s, 进一步证实了可溶性活性剂弹性越大, 排液后期液膜更容易失稳, 这与图 9 呈现的特征一致.

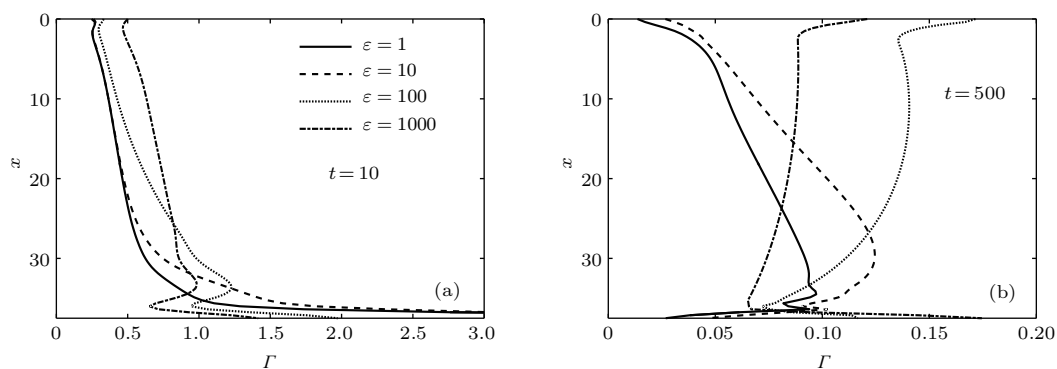


图 11 不同极限膨胀弹性值时初期和后期表面活性剂浓度对比

Fig. 11. Surfactant concentration at the early and late stages of evolution at different ϵ values.

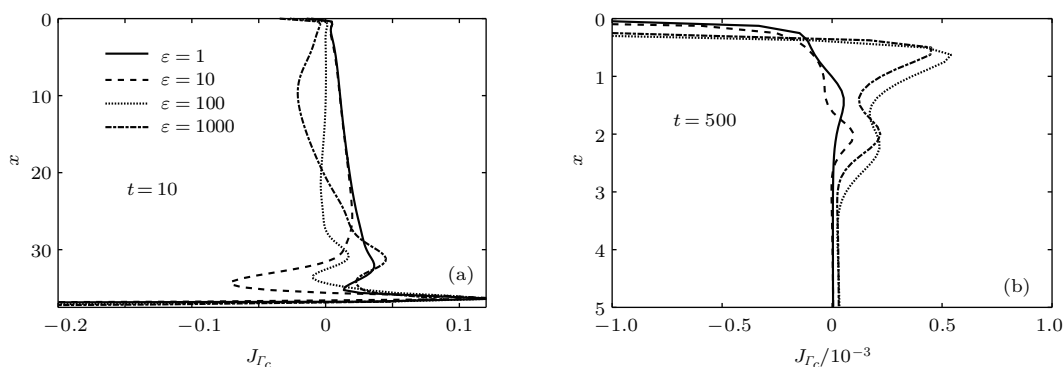


图 12 不同极限膨胀弹性值时初期和后期吸附通量对比

Fig. 12. Adsorption-desorption flux at the early and late stages of evolution at different ϵ values.

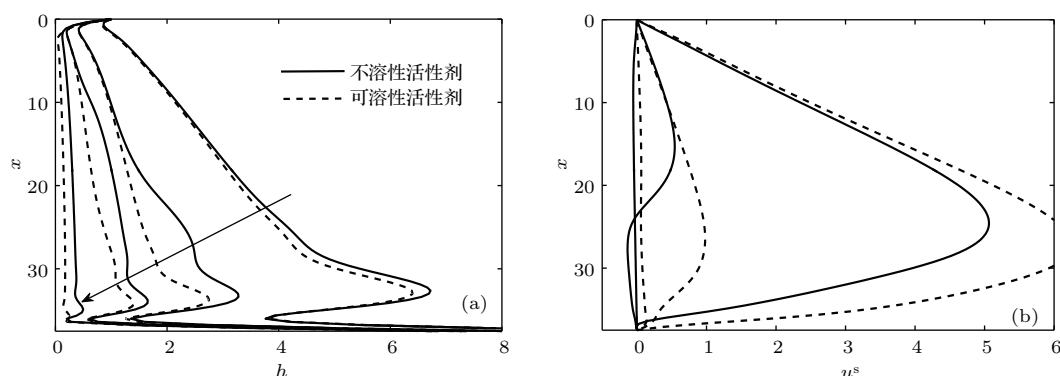


图 13 $\epsilon = 10$ 时可溶性活性剂与不溶性活性剂对比 (a) 液膜厚度; (b) 表面速度

Fig. 13. Evolution of soluble surfactant and insoluble surfactant film at $\epsilon = 10$: (a) Film thickness; (b) surface velocity.

因前人所用实验方法及弹性计算公式各不相同,且实验中所用不同活性剂特性有很大差别,如活性剂分子结构、活性剂分子质量及单分子面积、亲水亲油基种类等均对液膜稳定性有显著影响,由此本文模拟结果只与部分实验结果定性一致。

图 13 对比了含可溶性活性剂与不溶性活性剂两种情形下的液膜厚度与表面速度。由图 13 可知,在整个排液过程中含可溶性活性剂的液膜厚度较含不溶性的液膜厚度更小,表面速度更大,并在后期形成的黑膜更薄,且几乎不发生逆流现象。上述特征与 Lin 等^[16]所得的可溶性活性剂液膜更容易失稳结论一致。

5 结 论

表面弹性是影响可溶性活性剂垂直液膜排液过程中必不可少的因素。排液初期,随表面弹性增加,液膜初始厚度增大,表面更趋于刚性化。随排液进行,较大弹性的液膜与较小弹性的液膜具有不同的排液特征:当弹性较小时,活性剂分布使液膜上部表面张力较大,下部表面张力较小,产生正向的马兰戈尼效应,与重力作用相抗衡,抑制液膜排液。当弹性较大时,由于液膜上部活性剂吸附到表面与液膜下部表面活性剂解吸附到内部的协同作用增强,液膜下部表面张力较大,上部表面张力较小,产生逆向的马兰戈尼效应,促使液膜排液加速,液膜厚度变薄,更易发生失稳。

可溶性活性剂的溶解度不同致使液膜表面的活性剂分子吸附量有显著差异,活性剂吸附量以及在液膜表面的分布不同产生不同的表面张力梯度,进而影响表面弹性。当活性剂溶解度较大($\beta \rightarrow 0$)时,液膜极不稳定,很快发生破断。随溶解度降低(β 增大),液膜稳定性增加,表面速度降低,且更易发生逆流,液膜表面更倾向于刚性化。初始表面弹性也随之增加,并随液膜变薄逐渐接近极限膨胀弹性值。

参考文献

- [1] Warner M R E, Craster R V, Matar O K 2004 *Phys. Fluids* **16** 2933
- [2] Lee K S, Ivanova N, Starov V M, Hilal N, Dutschk V 2008 *Adv. Colloid Interface Sci.* **144** 54
- [3] Afsar-Siddiqui A B, Luckham P F, Matar O K 2003 *Adv. Colloid Interface Sci.* **106** 183
- [4] Xe J N 2007 *Int. Med. Health Guid. News* **13** 44 (in Chinese) [谢绎凝 2007 国际医药卫生导报 **13** 44]
- [5] Couder Y, Chomaz J M, Rabaud M 1989 *Physica D* **37** 384
- [6] Langevin D 2014 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **46** 47
- [7] Lucassen-Reynders E H, Cagna A, Lucassen J 2001 *Colloids Surf. A* **186** 63
- [8] Mysels K J, Shinoda K, Frankel S 1959 *Soap Films: Studies of Their Thinning and a Bibliography* (New York: Pergamon) p116
- [9] Naire S, Braun R J, Snow S A 2001 *Phys. Fluids* **13** 2492
- [10] 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]
- [11] Schwartz L W, Roy R V 1999 *J. Colloid Interface Sci.* **218** 309
- [12] Seiwert J, Benjamin D, Isabelle C 2014 *J. Fluid Mech.* **739** 124
- [13] 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]
- [14] Ye X M, Li M L, Zhang X S, Li C X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 164701 (in Chinese) [叶学民, 李明兰, 张湘珊, 李春曦 2018 物理学报 **67** 164701]
- [15] Yiantsios S G, Higgins B G 2010 *Phys. Fluids* **22** 022102
- [16] Lin C K, Hwang C C, Uen W Y 2000 *J. Colloid Interface Sci.* **231** 379
- [17] Shi D, Gu H X, Liu X Y, Fan Q L 2004 *China Surf. Deterg. Cosmet.* **34** 229 (in Chinese) [史东, 谷惠先, 刘晓英, 樊全莲 2004 日用化学工业 **34** 229]
- [18] Luo J, Gao B J, Wang J F, Cao Y, Yuan H 2000 *Acta Polym. Sin.* **1** 262 (in Chinese) [罗娟, 高保娇, 王久芬, 曹远, 袁宏 2000 高分子学报 **1** 262]
- [19] Bergeron V 1997 *Langmuir* **13** 3474
- [20] Monroy F, Kahn J G, Langevin D 1998 *Colloids Surf. A* **143** 251
- [21] Lucassen J, Tempel M V D 1972 *Chem. Eng. Sci.* **27** 1283
- [22] Santini E, Ravera F, Ferrari M, Stubenrauch C, Makievski A, Krägel J 2007 *Colloids Surf. A* **298** 12
- [23] Beneventi D, Pugh R J, Carré B, Gandini A 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **268** 221
- [24] Georgieva D, Cagna A, Langevin D 2009 *Soft Matter* **5** 2063
- [25] Wang L, Yoon R H 2008 *Int. J. Miner. Process.* **85** 101
- [26] Wang L, Yoon R H 2006 *Colloids Surf. A* **282** 84
- [27] Karakashev S I, Ivanova D S 2010 *J. Colloid Interface Sci.* **343** 584
- [28] Champougny L, Scheid B, Restagno F, Vermant J, Rio E 2015 *Soft Matter* **11** 2758
- [29] Seiwert J, Cantat I 2015 *Colloids Surf. A* **473** 2
- [30] Jensen O E, Grotberg J B 1993 *Phys. Fluids A* **5** 58
- [31] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surface and Interface* (Beijing: Science Press) pp185, 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]
- [32] Afsarsiddiqui A B, And P F L, Matar O K 2003 *Langmuir* **19** 703

- [33] Ruschak K J 2010 *Aiche J.* **33** 801
 [34] Saulnier L, Restagno F, Delacotte J, Langevin D, Rio E 2011 *Langmuir* **27** 13406
 [35] Angarska J K, Ivanova D S, Manev E D 2015 *Colloids Surf. A* **481** 87
 [36] Xiong Z 2012 *Farm Prod. Process.* **3** 67 (in Chinese) [熊拯 2012 农产品加工 **3** 67]
 [37] Xiong Y, Chen D J, Wang J, Zhang Q, Wu W G, Yao Y 2008 *J. Oil Gas Techn.* **30** 136 (in Chinese) [熊颖, 陈
 大钧, 王君, 张谦, 吴文刚, 尧艳 2008 石油天然气学报 **30** 136]
 [38] Kumar N, Couzis A, Maldarelli C 2003 *J. Colloid Interface Sci.* **267** 272
 [39] Hsu C, Chang C, Lin S 1999 *Langmuir* **15** 1952
 [40] Berg S, Adelizzi E A, Troian S M 2005 *Langmuir* **21** 3867
 [41] Karakashev S I, Nguyen A V 2007 *Colloids Surf. A* **293** 229

Effect of surface elasticity on drainage process of vertical liquid film with soluble surfactant*

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 25 May 2018; revised manuscript received 3 July 2018)

Abstract

The aim of the present paper is to investigate the gravity-driven draining process containing soluble surfactant when considering the coupling effects of surface elasticity and surfactant solubility. A nonlinear coupling evolution equation including liquid film thickness, surface velocity and surfactant concentration (both on the surface and in the bulk) is established based on the lubrication theory. Assuming that the top of liquid film is attached to the wireframe and the bottom is connected to a reservoir, the drainage evolution is simulated with the software called FreeFem. The effects of surface elasticity and solubility on liquid film draining are discussed under their coupling. The simulation results show that the surface elasticity is an indispensable factor in the process of liquid film drainage with soluble surfactant, and the surfactant solubility also has an important influence on the process. At the initial stage of liquid draining, the initial thickness of liquid film increases with increasing surface elasticity, and the surface tends to be more rigid; with the drainage proceeding, the liquid film with high and low elasticity illustrate different notable draining features: in the case of low surface elasticity, the distribution of surfactant forms a surface tension gradient from top to bottom on the film surface, leading to positive Marangoni effect that counteracts gravity. However, in the case of high elasticity, the film surface presents a surface tension gradient from bottom to top, resulting in a reverse Marangoni effect, which accelerates the draining and makes the film more susceptible to instability. The solubility of surfactant dominates the number of adsorbent molecules on the film surface, which affects the surface elasticity. When the solubility of the surfactant is great ($\beta \rightarrow 0$), the film is extremely unstable, and it breaks down quickly. As the solubility decreases (namely, β increases), the stability of the film increases, and the initial surface elasticity also rises. The surface elasticity gradually approaches to the limiting dilational elasticity modulus due to the film being thinner.

Keywords: vertical film, soluble surfactant, surface elasticity, solubility, drainage process

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181020

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

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