

УДК 532.516

АВТОМОДЕЛЬНОЕ УТОНЧЕНИЕ ЖИДКОЙ ПЛЕНКИ, РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ ЖИДКИЕ ИЛИ ЖИДКУЮ И ТВЕРДУЮ ФАЗЫ

Ю. А. БУЕВИЧ, Э. Х. ЛИПКИНА

(Москва)

Рассмотрено утончение тонкой плоской пленки жидкости между коалесцирующими пузырями или коагулирующими каплями, обусловленное движением жидкости под действием капиллярных сил, в условиях заторможенности поверхностей пленки. Исследовано также истечение жидкости из пленки, отделяющей пузырь (каплю) от твердой поверхности.

Задача об уменьшении толщины и последующем разрыве тонких жидкокомплексов представляет интерес в исследованиях кинетики коалесценции и коагуляции, в теории устойчивости пен и лиофобных коллоидов в присутствии поверхностно-активных веществ или электролитов, а также в теории гетерогенного кипения. Сведения о некоторых работах и об особенностях постановки задачи можно найти в [¹].

1. Уменьшение толщины пленки происходит в результате истечения жидкости из нее под действием градиента давления, вызываемого силами капиллярного притяжения между сближающимися пузырями или пузырем и твердой стенкой. При наличии в системе поверхностно-активных веществ (ПАВ) истечению препятствуют распределенные по поверхности пленки тангенциальные напряжения, которые обусловлены градиентом поверхностного натяжения, появляющимся за счет неоднородности распределения ПАВ по поверхности. Для очень тонких пленок (с толщиной $\sim 100-1000 \text{ \AA}$) существенны также силы молекулярного взаимодействия между противоположными поверхностями пленки [²]. Силы ван-дер-ваальсова притяжения способствуют более быстрому утончению, силы расклинивающего давления (в частности, обусловленные отталкиванием двойных электрических слоев, образующихся на поверхности) препятствуют утончению и могут повести при определенных условиях к установлению равновесной пленки, толщина которой не зависит от времени. Впервые такие пленки были обнаружены между каплями ртути в расплавленном парафине в опытах Талмуда и Бреслера [²].

Если преобладают силы притяжения Ван-дер-Ваальса, то при достижении пленкой некоторой достаточно малой толщины она становится гидродинамически неустойчивой и разрывается [³]. При преобладании сил отталкивания равновесная пленка устойчива и ее разрыв может произойти лишь в результате тепловых флуктуаций [⁴]. Таким образом, в процессе исчезновения пленки можно различать две стадии: утончение до толщины, соответствующей потере устойчивости, или до равновесной толщины и собственно разрыв, либо обусловленный развитием случайных возмущений и сопровождающийся дальнейшим «регулярным» утончением, либо происходящий по флуктуационному механизму. В этой работе рассмотрена только первая стадия.

Если обе поверхности пленки граничат с жидкой фазой, а содержание ПАВ в системе невелико, то силы капиллярного притяжения не компенсируются силами, связанными с неоднородностью поверхностного натяжения. В этом случае утончение пленки и (при отсутствии равновесной толщины) ее полный разрыв происходят очень быстро, за малые доли секун-

ды, в связи с чем такой «инерционный» режим не представляет особого практического интереса.

Если содержание ПАВ достаточно велико, возможно установление такого распределения концентрации ПАВ на поверхности, что возникающие поверхностные силы полностью компенсируют градиент давления, обусловленный капиллярным притяжением. В этом случае тангенциальная скорость на поверхности равна нулю и устанавливается квазипузейлевское течение между двумя заторможенными поверхностями. Такой же «гидродинамический» режим утончения реализуется для пленок, граничащих с твердой стенкой как при наличии, так и при отсутствии ПАВ. Именно этот режим исследовался в большинстве работ (см., например, [5-7]); характерное время утончения составляет минуты и более.

Предположение о полной заторможенности поверхности справедливо лишь в пренебрежении процессами массопереноса ПАВ в системе. Поверхностная диффузия ПАВ, а также массообмен между поверхностью и объемом жидкости способствуют перераспределению ПАВ на поверхности, приводящему к нарушению баланса сил, действующих на жидкость в пленке, и появлению поверхностного движения.

Если массообмен достаточно интенсивен, так что поток жидкости, связанный с растяжением пленки со скоростью поверхности движения, значительно превышает поток, обусловленный квазипузейлевским течением, осуществляется «диффузионный» режим утончения [8]. Ниже рассмотрен только автомодельный гидродинамический режим и найдены условия его реализации.

2. Ограничимся сначала рассмотрением пленки между двумя одинаковыми пузырями или каплями, выбрав в качестве плоскости $z = 0$ плоскость симметрии, проходящую посередине пленки (фиг. 1). Для простоты пренебрежем массовыми силами; поверхность пленки считаем заторможенной.

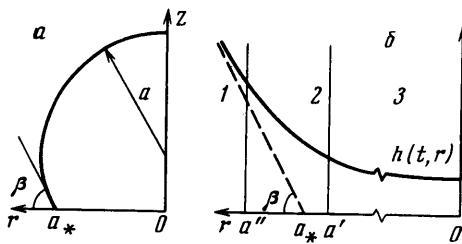
Имеются три области, ситуация в которых существенно разная. Во «внешней» области 1 (фиг. 1, б) можно вообще пренебречь движением жидкости; граница между пузырем и окружающей средой представляет собой часть сферы радиуса a с постоянной кривизной $K_* = 2/a$, изображенную на фиг. 1, а и пересекающуюся с плоскостью $z = 0$ при $r = a_*$ (пунктир на фиг. 1, б). Величина a_* (или $k = a_* / a$), вообще говоря, неизвестна и должна определяться из решения задачи. Вблизи $z = 0$ можно записать с точностью до членов второго порядка по $r - a_* > 0$

$$h(t, r) \approx \frac{(r - a_*)^2}{2a(1 - k^2)^{1/2}} + \frac{k(r - a_*)}{(1 - k^2)^{1/2}} \quad (2.1)$$

где $h(t, r)$ — полутолщина пленки.

Собственно пленка занимает области 2 и 3 на фиг. 1, б, структура которых определяется главным образом гидродинамическими силами. При этом в области 3, охватывающей основную часть пленки, ее поверхность почти плоская, так что можно принять

$$h \ll a_*, \quad \frac{\partial h}{\partial r} \ll 1, \quad \frac{\partial v_r}{\partial r} \ll \frac{\partial v_r}{\partial z} \quad (2.2)$$



Фиг. 1

и использовать при нахождении границы пленки $z = h(t, r)$ в этой области обычное приближение тонкого слоя жидкости. Очевидно, кривизна пленки в области 3 слабо зависит от r , близка к нулю и, во всяком случае, значительно меньше K_* , а перепад давления, обусловленный изменением кривизны, составляет лишь незначительную часть полной разности давления между центром и периферией пленки. В узкой «переходной» области 2 у внешнего края пленки приближение тонкого слоя неприменимо, последние два условия (2.2) не выполняются, а кривизна быстро возрастает от весьма малого значения на границе областей 2 и 3 до K_* . Именно в этой области происходит основное падение давления до величины p_* давления в среде, окружающей пузыри. Отмеченный характер изменения давления в пленке, а также относительная узость области 2 подтверждаются наблюдениями (см., например, [9]).

Как следует из анализа ниже, динамика утончения пленки определяется главным образом процессами, происходящими в области 3 (фиг. 1, б), причем ввиду узости переходной области 2 можно принять $a' \approx a'' \approx a_*$. Используя приближение тонкого слоя и обозначая через v, p, ρ скорость, давление и плотность в пленке, уравнения движения жидкости в области 3 пленки запишем в виде

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + v \Delta v, \quad \Delta \approx \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.3)$$

На границе пленки имеем кинематическое условие и условия непрерывности нормальных и касательных напряжений

$$v_z|_{z=h} = \frac{\partial h}{\partial t}, \quad \mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right)_{z=h} = \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_* \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \quad (2.4)$$

$$\left(p - 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \right)_{z=h} = p_* + \sigma(K_* - K) - \frac{1}{2} \frac{dV}{dh}, \quad \sigma \approx \sigma_* + \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_* (\Gamma - \Gamma_*)$$

$$K = \left[1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2 \right]^{-1/2} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^3 \right] \approx \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right)$$

Здесь σ — коэффициент поверхностного натяжения, зависящий от концентрации поверхностно-активного вещества Γ , V — потенциал молекулярного взаимодействия между поверхностями $z = \pm h$, зависящий от полутощины пленки h , звездочка внизу относится к величинам в области 1; предположено, что величины $\Gamma - \Gamma_*$ и $\sigma - \sigma_*$ относительно малы. Для термодинамически устойчивых пленок, которые только имеет смысл рассматривать здесь, производная $d\sigma/d\Gamma$ отрицательна [2]. При записи (2.3) и (2.4) учтены условия (2.2).

Условия симметрии относительно оси $r = 0$ и плоскости $z = 0$ дают

$$v_z = \frac{\partial v_r}{\partial z} = 0 \quad (r = 0), \quad v_r = \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad (z = 0) \quad (2.5)$$

Из первого уравнения (2.3) имеем с учетом (2.5)

$$v_r \approx -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial p}{\partial r} (h^2 - z^2), \quad Q \approx -\frac{h^3}{3\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.6)$$

где $2Q$ — поток жидкости в пленке, отнесенный к единице длины окружности r . Из уравнения неразрывности в (2.3) после интегрирования по полутощине пленки получаем с учетом (2.5) и кинематического условия (2.4)

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rQ) + \frac{\partial h}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

Можно показать (см. ниже), что наряду с (2.2) выполняются неравенства

$$\left| \frac{\partial v_z}{\partial r} \right| \ll \left| \frac{\partial v_r}{\partial z} \right|, \quad \mu \left| \frac{\partial v_z}{\partial z} \right| \ll p - p_* \quad (2.8)$$

Используя условие непрерывности нормальных напряжений из (2.4) с учетом (2.8), выражение для Q из (2.6) и приближенное равенство $\sigma \approx \sigma_*$, из (2.7) имеем следующее уравнение для полутолщины пленки в области \mathcal{Z} :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{3\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ rh^3 \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\sigma_*}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) + \frac{1}{2} \frac{dV}{dh} \right] \right\} = 0 \quad (2.9)$$

Нелинейное уравнение (2.9) нужно решать при граничных условиях

$$h = h_0(t), \quad \frac{\partial h}{\partial r} = \frac{\partial^3 h}{\partial r^3} = 0, \quad \frac{\partial^2 h}{\partial r^2} \approx 0 \quad (r = 0) \quad (2.10)$$

где $h_0(t)$ — неизвестная полутолщина пленки в ее центре $r = 0$, и некотором начальном условии $h(0, r) = h^0(r)$.

3. Если толщина пленки не слишком мала (не ниже 500—1000 Å), в уравнении (2.9) можно пренебречь молекулярными силами по сравнению с капиллярным давлением. Введем безразмерную координату R и функцию $H(t, R)$

$$r = r_0(t)R, \quad h = h_0(t)H(t, R) \quad (3.1)$$

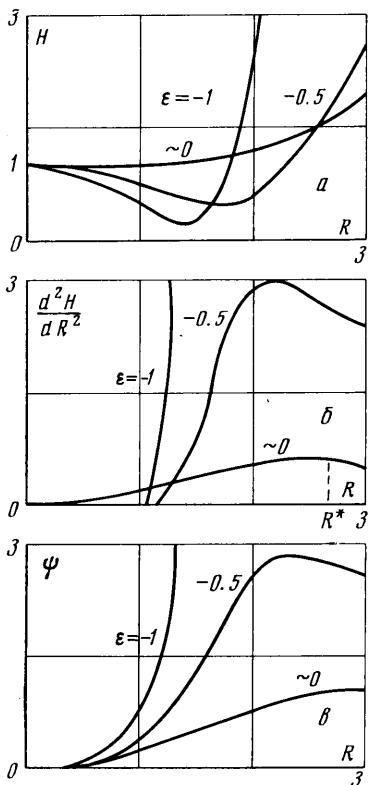
где $r_0(t)$ — некоторая неизвестная функция, и рассмотрим задачу (2.9), (2.10) в пренебрежении dV/dh . Имеем тогда задачу

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ RH^3 \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial H}{\partial R} \right) \right] \right\} + \\ & + \frac{3\mu r_0^4}{\sigma_* h_0^4} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial t} \frac{\partial}{\partial R} \right) (h_0 H) = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} & H = 1, \quad \frac{\partial H}{\partial R} = \frac{\partial^3 H}{\partial R^3} = 0, \\ & \frac{\partial^2 H}{\partial R^2} = \varepsilon, \quad |\varepsilon| \ll 1 \quad (R = 0) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Условие на $|\varepsilon|$ в (3.3) наложено из того очевидного соображения, что ширина пленки значительно превышает ее толщину, а сама пленка весьма близка в своей центральной части к плоскопараллельному жидкому слою (см. ниже профиль на фиг. 2, a при $\varepsilon \sim 0$); точное значение величины ε также неизвестно.

Основные трудности исследования (3.2), (3.3) связаны с неопределенностью начального условия для величин h_0 и H . Однако в соответствии с данными экспериментов (см., например, [5-7, 9]), можно предполагать, что по истечении некоторого времени процесс утончения выходит на такой автомодельный режим, что $H(t, R) = H(R)$, так что необходимо знать начальное условие лишь для величины $h_0(t)$. В этом случае, определяя



Фиг. 2

ностью начального условия для величин h_0 и H . Однако в соответствии с данными экспериментов (см., например, [5-7, 9]), можно предполагать, что по истечении некоторого времени процесс утончения выходит на такой автомодельный режим, что $H(t, R) = H(R)$, так что необходимо знать начальное условие лишь для величины $h_0(t)$. В этом случае, определяя

масштабную функцию $r_0(t)$ из (3.1) в виде

$$r_0(t) = \left(\frac{\sigma_*}{3\mu}\right)^{\frac{1}{4}} \left(-\frac{dh_0}{dt}\right)^{-\frac{1}{4}} h_0(t) \quad (3.4)$$

и вычисляя

$$\frac{\partial R}{\partial t} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial(h_0 H)}{\partial t} = -\frac{dh_0}{dt} \left\{ -H - 2R \frac{dH}{dR} \left[1 - \frac{h_0}{4} \left(\frac{dh_0}{dt} \right)^{-2} \frac{d^2 h_0}{dt^2} \right] \right\}$$

преобразуем уравнение (3.2) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left\{ RH^3 \frac{d}{dR} \left[\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{dH}{dR} \right) \right] \right\} &= H + 2R \frac{dH}{dR} (1 - \varphi) \\ \varphi &= \frac{h_0}{4} \left(\frac{dh_0}{dt} \right)^{-2} \frac{d^2 h_0}{dt^2} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Разумеется, автомодельный режим рассматриваемого типа существует тогда и только тогда, когда неизвестная величина φ в (3.5) не зависит от t . Численное интегрирование уравнения (3.5) при условиях (3.3) и различных φ и ϵ показывает, что решение (3.5) удовлетворяет условиям справедливости приближения тонкого слоя при $0 \leq R \leq R_*$, где R_* – некоторое число, зависящее от ϵ ; при $R \geq R_*$ величина H и ее производная быстро возрастают. Поэтому это число определяет в соответствии с (3.1) ширину a' области \mathcal{Z} пленки, приблизительно равную величине a_* . Из соотношения $a_* = r_0 R_*$ и из (3.4) получаем следующее уравнение для $h_0(t)$ и его решение:

$$-\frac{1}{h_0^4} \frac{dh_0}{dt} = \frac{\sigma_*}{3\mu} \left(\frac{R_*}{a_*} \right)^4, \quad \frac{1}{h_0^3(t)} - \frac{1}{h_0^3(0)} = \frac{\sigma_*}{\mu} \left(\frac{R_*}{a_*} \right)^4 t \quad (3.6)$$

Считая $h_0(t) \ll h_0(0)$, из (3.6) получаем

$$h_0(t) \approx \frac{\alpha a_*}{t^{\frac{1}{3}}}, \quad \alpha = \frac{1}{R_*^{1/3}} \left(\frac{\mu a_*}{\sigma_*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.7)$$

Используя это в (3.5), имеем $\varphi = 1$.

Оказывается, что в области ϵ , малых по абсолютной величине ($|\epsilon| \leq 10^{-2}$), зависимость R_* , а также функции $H(R)$ от ϵ очень слабая, так что профиль пленки $H(R)$ универсален. Этот профиль, полученный численным интегрированием уравнения (3.5) при условиях (3.3) и $\varphi = 1$, показан на фиг. 2, а. При более высоких ϵ , характерных для нешироких пленок, решение уравнения (3.5) отклоняется от универсального. Так, при отрицательных ϵ ($|\epsilon| \geq 10^{-1}$), функция $H(R)$ перестает быть монотонной и имеет минимум (см. фиг. 2, а). Такие профили наблюдались, например, в экспериментах Хартлэнда [7]. Зависимость производной $d^2 H / dR^2$ от R при некоторых ϵ проиллюстрирована на фиг. 2, б. Последняя величина имеет максимум при некотором значении R , которое допустимо отождествить с R_* , фигурирующим в (3.6), (3.7). В частности, при $\epsilon \approx 0$ имеем $R_* \approx 2.68$. При $\epsilon \approx 0$ имеем также с учетом (3.1), (3.4) и (3.7)

$$\frac{\sigma^2 h}{\partial r^2} = \frac{h_0}{r_0^2} \frac{d^2 H}{dR^2} = \frac{K_*}{2\sqrt{3} R_*^{2/3} k} \frac{d^2 H}{dR^2} \left(\frac{\mu a_*}{\sigma_* t} \right)^{\frac{1}{3}} \sim \frac{K_*}{t^{\frac{1}{3}}} \ll K_*$$

Пренебрегая в соответствии с этой оценкой кривизной пленки, получим для силы капиллярного притяжения между пузырями (каплями) выражение

$$F = \pi a_*^2 K_* \sigma_* = 2\pi k^2 a \sigma_* \quad (3.8)$$

Распределение концентрации поверхностно-активного вещества по поверхности пленки найдем из условия непрерывности касательных напряжений. Используя (2.4), (2.6) и (2.8), запишем

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial r} = h \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_*^{-1} \frac{\partial p}{\partial r} = -\sigma_* \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_*^{-1} h \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right]$$

Учитывая (3.4) и (3.7), имеем отсюда

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_0 - \frac{\sigma_*}{R_*^{2/3}} \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_*^{-1} \left(\frac{\mu a_*}{\sigma_* t} \right)^{2/3} \psi(R), \\ \psi(R) &= \int_0^R H \frac{d}{dR} \left[\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{dH}{dR} \right) \right] dR = \\ &= H \frac{d^2 H}{dR^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{dH}{dR} \right)^2 + \frac{H}{R} \frac{dH}{dR} - \int_0^R \left(\frac{dH}{dR} \right)^2 \frac{dR}{R} - 2e \end{aligned} \quad (3.9)$$

где Γ_0 — значение Γ при $r = 0$. Концентрация Γ' на границе областей 2 и 3 удовлетворяет неравенству $\Gamma' \leq \Gamma_*$. Поэтому поверхность пленки может быть заторможена только в случае, если

$$\Gamma_* > \frac{\sigma_*}{R_*^{2/3}} \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma} \right)_*^{-1} \left(\frac{\mu a_*}{\sigma_* t} \right)^{2/3} \psi(R_*) \quad (3.10)$$

Видно, что даже если Γ_* мала, и это условие сначала не удовлетворяется, оно все же становится справедливым, начиная с некоторого момента t_0 , после чего утончение пленки может в принципе выйти на автомодельный гидродинамический режим. Характерные кривые $\psi(R)$ приведены на фиг. 2, в.

Найдем теперь условие, которому должен удовлетворять коэффициент диффузии нерастворимого поверхностно-активного вещества, чтобы поверхности были действительно заторможены. Уравнение поверхностной диффузии имеет вид [1]

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru\Gamma) = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right)$$

где u — тангенциальная скорость жидкости на поверхности пленки, а D — коэффициент поверхностной диффузии. Скоростью u можно пренебречь, если поток, обусловленный поверхностным движением, мал, т. е. если $uh \ll Q$. Это условие можно записать в форме

$$uh \ll \frac{\sigma_* h^3}{3\mu} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right]$$

Определяя порядок величины u из уравнения поверхностной диффузии и учитывая (3.1), (3.4), (3.7), получаем

$$D \ll \frac{1}{3R_*^2} \frac{a_*^2}{t} \sim \frac{a_*^2}{t} \quad (3.11)$$

Вводя величину $h_0(t)$ вместо t в соответствии с (3.7), имеем

$$D \ll \frac{R_*^2}{3} \frac{\sigma_* h_0^3}{\mu a_*^2} \sim \frac{\sigma_* h_0^3}{\mu a_*^2} \quad (3.12)$$

При больших t (малых h_0) условия (3.11) и (3.12) нарушаются, и гидродинамический режим утончения сменяется диффузионным. Физически это связано с очень быстрым увеличением гидравлического сопротивления квазипуазейлевскому потоку между заторможенными поверхностями при уменьшении h_0 до нуля.

Проверим теперь выполнение условий (2.8), использованных при решении задачи. Учитывая, что $\partial v_z / \partial z \sim v_z / h$ и используя соотношения п. 2, 3, имеем

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial v_z / \partial r}{\partial v_r / \partial z} \right| &\sim \left| \frac{\partial^2 h}{\partial r \partial t} \right| \left\{ \frac{\sigma_* h}{\mu} \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) \right] \right\}^{-1} \sim \\ &\sim \frac{\mu}{\sigma_*} \left(\frac{r_0}{h_0} \right)^2 \left(-\frac{dh_0}{dt} \right) \sim \left(\frac{\mu a_*}{\sigma_* t} \right)^{2/3} \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \infty) \\ \left| \frac{\mu (\partial v_z / \partial z)}{p - p_*} \right| &\sim \frac{\mu}{\sigma_* K_*} \left| \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial t} \right| \sim \frac{\mu a_*}{\sigma_* t} \rightarrow 0 \quad (t \rightarrow \infty) \end{aligned}$$

При формулировке условий (2.4) не были учтены вязкие напряжения в сближающихся пузырях или каплях. Это вполне допустимо, так как отношение градиентов скорости в пленке к градиентам скорости в пузырях имеет порядок $a/h_0 \gg 1$. Исключение может составить лишь пленка жидкости с очень низкой вязкостью между каплями жидкости высокой вязкости (например, пленка, образующаяся при контакте капель вязкой жидкости в газе).

Подчеркнем, что утончение пленки определяется в основном истечением жидкости из центральной области 3 и практически не зависит от процессов, разыгрывающихся в переходной области 2.

4. Вообще говоря, можно рассматривать соотношение (2.1) как внешнее, а решение, полученное в п. 3, как внутреннее асимптотическое разложение неизвестного точного решения задачи, справедливого во всей пленке. Было бы естественным попытаться получить приближенное решение путем сращивания этих разложений, как это было сделано при решении подобных задач о толщине пленки, остающейся на пластине, извлекаемой из неподвижной жидкости [10], и о медленном движении длинных пузырей по тонким капиллярам [11]. Однако такое сращивание приводит в данном случае к неверным результатам. Действительно, уже из условия совпадения «внешнего» предела внутреннего решения для кривизны поверхности и «внутреннего» предела внешней кривизны, равного K_* , получили бы соотношение

$$\frac{h_0}{r_0^2} \lim_{H \rightarrow \infty} \frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{dH}{dR} \right) = \frac{2}{a}$$

откуда следует:

$$h_0(t) \sim t^{-1}, \quad r_0(t) \sim t^{-1/2}, \quad \varphi = 1/2$$

Для ширины пленки a_* имеем тогда

$$a_* = r_0 R_* \sim t^{-1/2}, \quad k = a_* / a \sim t^{-1/2}$$

т. е. площадка контакта непрерывно сокращается по мере уменьшения толщины пленки. Эти выводы, не согласующиеся с опытом, ошибочны. Действительно, для законности применения метода сращиваемых асимптотических разложений необходимо наличие области перекрытия, в которой были бы приближенно справедливы как внешнее, так и внутреннее разложение. В частности, нужно, чтобы внешнее разложение удовлетворяло условию

$$\lim_{h \rightarrow 0} (\partial h / \partial r) = 0$$

что, как видно из (2.1), в данном случае не выполняется, если только k не равно нулю. Поэтому в отличие от ситуации в [10, 11] в рассматриваемой задаче нужно исследовать дополнительно «промежуточное» асимптотическое разложение (решение в области 2). Последнее представляется довольно беспроспективным делом, так как для определения этого разложения необходимо решить нестационарную нелинейную гидродинамическую задачу с неизвестной границей.

Несмотря на то что основная часть пленки мало отличается от плоского слоя жидкости, это отличие играет весьма существенную роль (см. уравнения (2.9), (3.2) и (3.5)). Действительно предположим, что $h(t, r) \equiv h_0(t)$. В этом случае из (2.6) и

(2.7) имеем последовательно

$$r \frac{dh_0}{dt} = \frac{4}{3} \frac{h_0^3}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r}, \quad - \frac{a_*^2}{4} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{h_0^2} \right) = \frac{4}{3\mu} \int_0^{a_*} \frac{\partial p}{\partial r} dr = \frac{4}{3\mu} \Delta p$$

где $\Delta p \approx \sigma_* K_*$ — полный перепад давления в пленке (молекулярные силы по-прежнему не учитываем). Интегрируя, имеем при больших t

$$h_0(t) \approx \left(\frac{3\mu a_*^2}{16\Delta p} \right)^{1/2} \frac{1}{t^{1/2}} \quad (4.1)$$

что представляет собой результат, полученный ранее Шелудко [5, 6]. Из формулы (4.1) следует закон утончения пленки $h_0 \sim t^{-1/2}$, существенно отличающийся от закона $h_0 \sim t^{-1/4}$, вытекающего из формулы (3.7). Это приводит также к различиям в формулах для времени жизни тонких пленок, для критической толщины пленки, при которой происходит ее разрыв, и т. д., следующим из (3.7) и (4.1).

Приближенная теория гидродинамического разрыва пленки при преобладании сил ван-дер-ваальса притяжения была дана в [3]. Используя общий метод [3] в рассматриваемом случае, когда справедливо (3.7), для критической полутолщины пленки h_c в точке $r = 0$, соответствующей потере устойчивости, имеем

$$h_c \approx 0.157 \left(\frac{A^2 a_*^4}{f \sigma_*^2} \right)^{1/8}, \quad V(h) = - \frac{A}{12\pi(2h)^2} \quad (4.2)$$

$$h_c \approx 0.161 \left(\frac{A^2 a_*^4}{f \sigma_*^2} \right)^{1/10}, \quad V(h) = - \frac{A}{18\pi(2h)^3} \quad (4.3)$$

Здесь f — коэффициент, слабо зависящий от h_c и σ_* (см. [3]), A — постоянная; при выводе (4.2) и (4.3) были использованы степенные зависимости для $V(h)$, характерные для некоторых конкретных пленок, исследованных в [5, 6]. Нетрудно записать по аналогии с [3] также формулы для времени жизни, полутолщины пленки при разрыве и т. п.

Для очень тонких пленок существенны силы молекулярного взаимодействия, которые в анализе п. 3 не учитывались. Если преобладают силы притяжения Ван-дер-Ваальса ($dV/dh > 0$), они приводят, как уже было сказано в п. 1, к ускорению утончения пленки непосредственно перед ее разрывом. Если преобладают силы расклинивающего давления ($dV/dh < 0$), пленка принимает равновесную форму. В приближении тонкого слоя прежним путем получаем уравнение для равновесной функции $h(r)$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{d^2 h}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dh}{dr} + \frac{1}{2\sigma_*} \frac{dV}{dh} \right) = 0 \quad (4.4)$$

Это уравнение легко исследовать, если функция $V(h)$ имеет достаточно простой вид. Например, для $V(h)$ из (4.2) после введения безразмерных переменных H, R

$$h = h_0 H, \quad r = r_0 R, \quad r_0 = \left(\frac{96\pi\sigma_*}{|A|} \right)^{1/2} h_0^2$$

уравнение (4.4) приводится к универсальной форме

$$\frac{d}{dR} \left(\frac{d^2 H}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{dH}{dR} - \frac{1}{H^3} \right) = 0$$

которая исследовалась численно тем же путем, что и уравнение (3.5). В частности для минимальной полутолщины равновесной пленки получаем

$$h_0 = R_*^{1/2} \left(\frac{|A|}{96\pi\sigma_*} \right)^{1/4} \sim \left(\frac{|A|}{\sigma_*} \right)^{1/4} \quad (4.5)$$

В этом случае зависимость безразмерной кривизны пленки от R не имеет максимума.

5. Рассмотрим теперь пленку, отделяющую пузырь или каплю от плоской твердой стенки. В этом случае всегда реализуется гидродинамический режим утончения, так как у стенки скорость жидкости равна нулю (стенка «заторможена»). Результаты, полученные выше, справедливы и для рассматриваемой пленки. Действительно, если в системе имеется

достаточное количество поверхностно-активного вещества (см. (3.10)), так что свободная поверхность пленки также заторможена, утончение пленки описывается формулами, полученными выше в п. 3. Если поверхностно-активные вещества отсутствуют, указанные формулы по-прежнему справедливы, но под $h(t, r)$, следует понимать не полутолщину, а полную толщину пленки, под $Q(t, r)$ в (2.6) — полный поток на единицу длины окружности и т. д.

Выше пренебрегли внешними массовыми силами. Все результаты будут верными и при наличии таких сил, если пленка плоская и расположена параллельно соответствующим эквипотенциальным поверхностям (например, горизонтально в поле тяжести). Более того, если $\rho g a^2 \ll \sigma_*$, где g — ускорение внешних сил, а ρ — характерное значение плотности, то внешние силы практически не будут влиять на процессы в пленке при произвольной ориентации ее в пространстве.

Как уже указывалось, для определения «внешних» параметров, определяющих конфигурацию системы (например, величины $k = a_*/a$ на фиг. 1, a), необходимо рассматривать промежуточное асимптотическое разложение, справедливое в области 2 пленки. Однако в некоторых случаях величину k можно найти из простых балансовых соотношений. Для примера рассмотрим пузырь на горизонтальной стенке в поле тяжести, находящейся в равновесии при выполнении условия

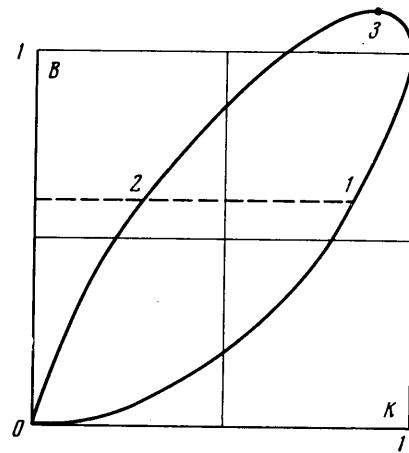
$$F = \Delta \rho V_0 g \quad (5.1)$$

где F — сила капиллярного притяжения (3.8), V_0 — заданный объем пузыря, $\Delta \rho$ — разность плотностей окружающей жидкости и газа или жидкости в пузыре. Вводя такой «приведенный» радиус пузыря a_0 , что $V_0 = \frac{4}{3}\pi a_0^3$, и выражая a , a_* в виде функций от a_0 , k , из (5.1) получим соотношение

$$B = \frac{\Delta \rho V_0 g}{2^{4/3} \pi a_0 \sigma_*} = \begin{cases} k^2 [1 + (1 + \frac{1}{2}k^2)^{1/2} (1 - k^2)]^{-1/3}, & \beta < \frac{1}{2}\pi \\ k^2 (1 - \sqrt{1 - k^2})^{-2/3} (1 + \frac{1}{2}\sqrt{1 - k^2})^{-1/3} & \beta > \frac{1}{2}\pi \end{cases} \quad (5.2)$$

(отклонениями поверхности пузыря от сферической в поле тяжести для простоты пренебрегли). Первое соотношение (5.2) соответствует $\beta < \frac{1}{2}\pi$, т. е. пузырям, имеющим форму сферы с вырезанным сегментом (фиг. 1, a); изменению пузыря от сферы до полусферы соответствует монотонное увеличение k от 0 до 1 (кривая 1 на фиг. 3). Второе соотношение (5.2) описывает пузыри, имеющие форму сферического сегмента; изменению пузыря от полусферы до бесконечно тонкого сегмента, характеризующегося большим значением a соответствует уменьшение k от 1 до 0 (кривая 2 на фиг. 3).

Равновесие возможно при $B \leq 1.11$, т. е. при достаточно малом объеме пузыря. При $B < 1$ имеются две равновесные конфигурации, определяемые точками пересечения прямой $B = \text{const}$ (пунктир на фиг. 3) с двумя ветвями функции (5.2). Устойчива конфигурация, отвечающая пересечению первой ветви, так как она характеризуется меньшим значением свободной поверхности энергии, чем соответствующая вторая конфигурация. При увеличении B от нуля форма пузыря изме-



Фиг. 3

няется от сферической до формы, близкой к полусфере ($k \approx 0.9$), достигаемой в момент нарушения равновесия (точка 3 на фиг. 3) при $V_0 = V_m$, где V_m получается из (5.2) при $B \approx 1.11$.

Для приложения представляет интерес зависимость приведенного радиуса a_0 от кажущегося «краевого угла» β ($k = \sin \beta$, $\beta < 1/2\pi$). Из (5.2) имеем

$$a_0(\beta) \approx 1.38 \left(\frac{\sigma_*}{g \Delta \rho} \right)^{1/2} \frac{\sin \beta}{[1 + (1/2 \sin^2 \beta) \cos \beta + 1]^{1/6}}, \quad \beta < \frac{\pi}{2} \quad (5.3)$$

Эта формула имеет такую же структуру, что и соотношение Уорка — Фритца, связывающее диаметр отрывающегося пузыря пара и наблюдаемое значение β в момент отрыва при гетерогенном кипении [12]. То обстоятельство, что перед нарушением равновесия пузырь близок к полусфере, косвенно подтверждается рядом экспериментов по диспергированию газа в жидкости из отверстий и по гетерогенному кипению и нашло отражение в известных моделях как пузырькового диспергирования [13], так и роста пузыря на нагреваемой стенке [14]. Отметим, однако, что в обоих указанных процессах помимо сил тяжести и капиллярных сил могут оказаться существенными также силы инерции, возникающие при быстром росте пузыря и не учтенные при выводе (5.2), (5.3).

Поступила 10 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Levich B. G., Krylov V. S. Surface-tension-driven phenomena. Annual Rev. Fluid Mech., 1969, vol. 1.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Собр. избр. тр., т. 3, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
3. Vrij A. Possible mechanism for the spontaneous rupture of thin liquid films. Disc. Faraday Soc., 1966, vol. 42, No. 1.
4. Дерягин Б. В., Гутоп Ю. В. Теория разрушения (прорыва) свободных пленок. Колloidн. ж., 1962, т. 24, № 4.
5. Scheludko A. Zur Theorie der Flotation. Kolloid. Z., 1963, Bd 191, Nr 1.
6. Scheludko A., Manev E. Critical thickness of rupture of chlorbenzene and aniline films. Trans. Faraday Soc., 1968, vol. 64, pt 4.
7. Hartland S. The coalescence of a liquid drop at a liquid-liquid interface, pt. 1. Drop shape, pt 2. Film thickness, pt 3. Film rupture. Trans. Instn. Chem. Engrs, London, 1969, vol. 45, No. 3.
8. Marrucci G. A. Theory of coalescence. Chem. Engng Sci., 1969, vol. 24, No. 6.
9. Hartland S. The pressure distribution in axisymmetric draining films. J. Colloid Interface Sci., 1971, vol. 35, No. 2.
10. Landau L., Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. Acta physico-chimica URSS, 1942, vol. 17, No. 1—2.
11. Bretherton F. P. The motion of long bubbles in tubes. J. Fluid Mech., 1961, vol. 10, pt 2.
12. Тонг Л. Теплоотдача при кипении и двухфазное течение. М., «Мир», 1969.
13. Wraith A. E. Two stage bubble growth at a submerged plate orifice. Chem. Engng Sci., 1971, vol. 26, No. 10, p. 1659.
14. Van Ouwerkerk H. J. The rapid growth of a vapour bubble at a liquid-solid interface. Internat. J. Heat Mass Transfer, 1971, vol. 14, No. 9, p. 1415.