

ЛИТЕРАТУРА

1. Нумеров С. Н. Об одном способе решения фильтрационных задач при наличии инфильтрации или испарения жидкости со свободной поверхности. Изв. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидротехники, 1948, т. 38.
2. Byrd P. F., Friedman M. D. Handbook of elliptic integrals for engineers and physicists. Berlin, Springer — Verlag, 1971.
3. Нумеров С. Н. О фильтрации из каналов деривационных ГЭС и ирригационных систем. Изв. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та гидротехники, 1947, т. 34.

УДК 532.64

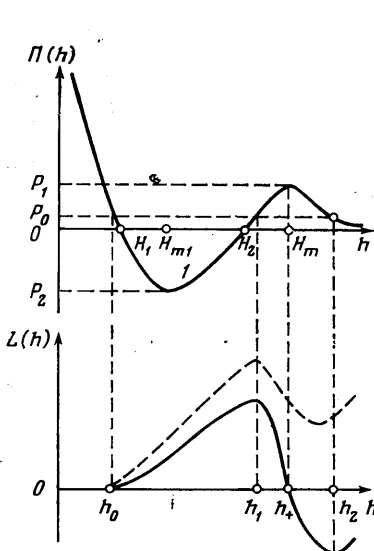
СУЩЕСТВОВАНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКИХ НЕПЛОСКИХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

В. М. СТАРОВ

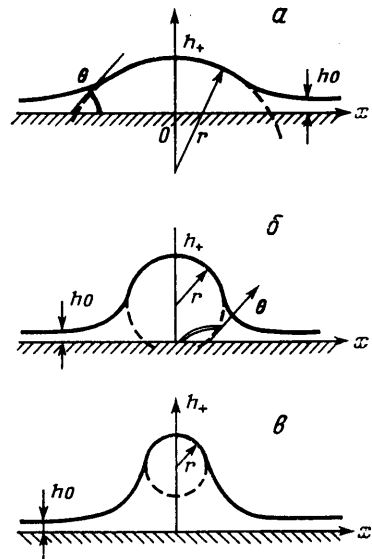
(Москва)

Начиная с работ Б. В. Дерягина [1, 2], который ввел понятие раскливающего давления тонких слоев жидкости, много работ [3] посвящено вопросам существования и устойчивости тонких плоских пленок. В [4] впервые сделана попытка рассмотрения совместного действия раскливающего давления и кривизны поверхности пленки вдали от мениска и показана возможность образования в тонких щелевых порах волнистых равновесных пленок наряду с плоскими.

В настоящей работе рассматриваются тонкие пленки жидкости на плоской твердой подложке. Показано, что в случае немонотонных (*S*-образных) изотерм раскли-



Фиг. 1



Фиг. 2

вающего давления $\Pi(h)$ кроме устойчивых плоских пленок $h_0 = \text{const}$ при некоторых ограничениях могут существовать и быть устойчивыми волнообразные пленки и единичные выпуклости; на плоских пленках эти выпуклости ниже всюду будут называться каплями. Для упрощения далее в работе рассматриваются тонкие слои, толщина которых будет меняться лишь в одном направлении.

1. Равновесные капли. Поверхность любого неплоского слоя $h(x)$ описывается уравнением [4]

$$(1.1) \quad \sigma h'' (1+h'^2)^{-3/2} + \Pi(h) = RTv_m^{-1} \ln(p_s/p) = P_0$$

Здесь x — координата вдоль подложки; σ, v_m — поверхностное натяжение и мольный объем жидкости; p_s — давление ее насыщенных паров при температуре T ; R — газовая постоянная, $P_0 = P_g - P_l$; P_g — давление в газе над пленкой; P_l — давление в жидкой пленке.

Для существования одиночной равновесной капли необходимо, чтобы ее края подходили к равновесной пленке толщиной h_0 , находящейся на поверхности твердой подложки, под нулевым микрокраевым углом, т. е. должно выполняться условие

$$h'(h_0) = 0$$

При выполнении неравенства

$$(1.2) \quad \sigma \geq P_0(h-h_0) - \int_{h_0}^h \Pi(h) dh \geq 0$$

из (1.1) следует:

$$(1.3) \quad h' = - \sqrt{\sigma^2 \left[\sigma - P_0(h-h_0) + \int_{h_0}^h \Pi(h) dh \right]^{-2} - 1} = - \sqrt{\sigma^2 [\sigma - L(h)]^{-2} - 1}$$

Начало координат помещено в центре капли (фиг. 2). На фиг. 1 вверху изображена характерная S-образная зависимость $\Pi(h)$ — расклинивающего давления от толщины пленки. На той же фигуре внизу показан ход кривой $L(h) = P_0(h-h_0) - \int_{h_0}^h \Pi(h) dh$, имеющей, очевидно, экстремумы в точках $P_0 = \Pi(h)$. На вершине капли

при $h = h_+$ (фиг. 2) должно выполняться условие $h'(h_+) = 0$, или из (1.3)

$$(1.4) \quad L(h_+) = 0$$

Ниже будет показано, что равновесные капли и волнистые пленки могут существовать лишь при $P_2 \leq P_0 \leq P_1$ (фиг. 1). Рассмотрим отдельно случаи $p/p_s < 1$, т. е. $P_0 > 0$, и $p/p_s > 1$, т. е. $P_0 < 0$.

2. $p/p_s < 1$. В этом случае уравнение $P_0 = \Pi(h)$ имеет три корня (фиг. 1), наименьший из которых отвечает равновесной плоской пленке толщиной h_0 . В силу того что должно быть выполнено $h'' < 0$ при $h = h_+$ и $h'' \geq 0$ при $h \rightarrow h_0$ (фиг. 2), следует $h_1 \leq h_+ \leq h_2$. Таким образом необходимым и достаточным условием существования равновесной капли при $P_0 > 0$ является наличие решения уравнения (1.4)

$$(2.1) \quad P_0(h_+ - h_0) = \int_{h_0}^{h_+} \Pi(h) dh$$

такого, что $h_1 \leq h_+ \leq h_2$. Продифференцировав (2.1) по P_0 , получим

$$dh_+/dP_0 = (h_+ - h_0) / [\Pi(h_+) - P_0] < 0$$

а из $P_0 = \Pi(h_0)$ следует:

$$dh_0/dP_0 = [\Pi'(h_0)]^{-1} < 0$$

Следовательно, при увеличении P_0 , т. е. при уменьшении p — парциального давления пара жидкости над каплей, максимальная высота капли растет, а толщина равновесной тонкой пленки h_0 , на которой «сидит» капля, убывает. Из (2.1) следует,

что $\int_{h_0}^{h_+} \Pi(h) dh > 0$, т. е. достаточным условием существования равновесных капель

при $p/p_s < 1$ является равенство

$$(2.2) \quad S_- = - \int_{H_1}^{H_2} \Pi(h) dh < S_+ = \int_{H_1}^{\infty} \Pi(h) dh$$

Это условие отвечает отсутствию макроскопического краевого угла, причем вся капля находится в сфере влияния поверхностных сил [5].

Случай $S_- = S_+$ был рассмотрен в [6] и отвечает сосуществованию тонких α -пленок и толстых β -пленок на одной подложке (α -пленки соответствуют ветви изотермы $\Pi(h)$ при $h < H_{m1}$, β -пленки — $h > H_m$; область от H_m до H_{m1} соответствует неустойчивости плоских пленок (фиг. 1)).

Пусть $P_{k1} = P_0$ отвечает соотношению $h_+(P_{k1}) = h_1(P_{k1})$, тогда равновесные капли при $p/p_s < 1$ существуют в интервале

$$0 \leq P_{k1} \leq P_0 \leq P_{k2} \leq P_1, \quad h_+(P_{k2}) = h_2(P_{k2})$$

3. $p/p_s > 1$. В этом случае $\max_{h > h_0} L(h) = L(h_1) > 0$ и $L(h) \rightarrow -\infty$ при $h \rightarrow \infty$. Следовательно, уравнение (1.4) всегда имеет решение $h_1 \leq h_+ < \infty$, т. е. равновесные капли в этом случае существуют при всех $P_2 \leq P_0 \leq P_{k2} \leq 0$, где P_{k2} отвечает $h_+(P_{k2}) = h_2(P_{k2})$.

Если $p/p_s \sim 1$, но $p/p_s > 1$, т. е. при небольших пересыщениях и $S_- - S_+ > 0$, то значения h_+ лежат вне зоны действия поверхностных сил и становится возможным определение равновесного макроскопического краевого угла капли. При этом возможны две ситуации, в зависимости от величины r — радиуса кривизны в центральной части капли (фиг. 2, а и б):

а) $r > h_+ - h_0$, что отвечает краевому углу $0 < \theta < \pi/2$, т. е. неполному смачиванию,

б) $r < h_+ - h_0$, но $2r > h_+ - h_0$, что соответствует макроскопическому краевому углу $\pi/2 < \theta < \pi$, т. е. несмачиванию.

При $2r < h_+ - h_0$, хотя вершина капли и находится вне сферы действия поверхностных сил, определение макроскопического краевого угла невозможно, так как отсутствует пересечение окружности радиуса r с поверхностью твердого тела (фиг. 2, в). Аналогичное явление применительно к свободным пленкам жидкостей было рассмотрено в [7].

Легко показать, что $\theta_0(P_0)$ растет при уменьшении P_0 , т. е. капля «приподнимается» над твердой поверхностью при $P_0 \rightarrow P_2$ и при $P_0 = P_2$ происходит отрыв капли от нее.

4. Устойчивость капель. В этом пункте рассматривается для упрощения профиль пологих капель, удовлетворяющий условию $h^2 \ll 1$. В этом случае уравнение (1.1) примет вид

$$(4.1) \quad \sigma h'' + \Pi(h) = P_0$$

Течение в капле, вызванное возмущением ее поверхности $\xi \ll h_0$, описывается следующими уравнениями и граничными условиями (см. [8]) и диссертацию И. Б. Иванова [4])

$$(4.2) \quad \mu u_{yy} = P_x$$

$$(4.3) \quad P_y = 0$$

$$\mu u_y = 0, \quad y = h, \quad u = v = 0, \quad y = 0$$

$$\xi_t = -Q_x, \quad y = h, \quad Q = \int_0^h u \, dy$$

$$P = P_g - \sigma h'' - \sigma \xi_{xx} - \Pi(h + \xi) \approx P_g - \sigma h'' - \sigma \xi_{xx} - \Pi(h) - \Pi'(h) \xi = P_g - P_0 - \sigma \xi_{xx} - \Pi'(h) \xi$$

Здесь $y > 0$ — координата, перпендикулярная к поверхности плоской подложки; u, v — компоненты вектора скорости по осям x, y ; μ — вязкость жидкости. В уравнении (4.2) отсутствует член u_x , что отличает исследование по устойчивости очень тонких пленок, где действует расклинивающее давление, от обычных [9] (см. также сноску).

Из системы (4.2), (4.3) обычным образом [8] легко получить

$$(4.4) \quad \xi_t = -(3\mu)^{-1} \{ \sigma h^3 \xi_{xxx} + h^3 [\Pi'(h) \xi]_x \}$$

откуда

$$(4.5) \quad \xi(t, x) = \int e^{-\lambda t} b_\lambda(x) \, d\lambda$$

⁴ Иванов И. Б. Физико-химическая гидродинамика тонких пленок жидкостей. Докт. дис. Болгария, Софийск. ун-т, 1977 г.

причем $b_\lambda(x)$ является решением следующего обыкновенного дифференциального уравнения:

$$(4.6) \quad \{\sigma h^3 b_\lambda''' + h^3 [\Pi'(h) b_\lambda]'\}' = 3\mu\lambda b_\lambda$$

Если все ограниченные непрерывные решения (4.6) отвечают $\lambda > 0$, то возмущения поверхности капли затухают во времени. При $x \rightarrow \pm\infty$ уравнение (4.6) переходит в

$$(4.7) \quad \sigma h_0^3 b_\lambda'''' + h_0^3 \Pi'(h_0) b_\lambda'' = 3\mu\lambda b_\lambda$$

Из (4.6), (4.7) можно получить, что при условии

$$(4.8) \quad \Pi'(h_0) < 0$$

решения (4.7) только для $\lambda > 0$ ограничены и непрерывны. В самом деле, поскольку на любом конечном интервале все решения (4.6) ограничены и непрерывны, то условие (4.8) является условием устойчивости и равновесных капель. Оно совпадает с известным условием устойчивости Б. В. Дерягина для тонких плоских пленок [2]. Полученный результат можно интерпретировать следующим образом: бесконечно протяженная устойчивая плоская пленка толщиной h_0 гасит все возмущения, возникающие в сидящей на ней капле.

5. Волнистые пленки. Пусть h_+ — максимальная высота волнистой периодической пленки, h_- — минимальная. Аналогично предыдущему из (1.1) следует:

$$(5.1) \quad h' = -\sqrt{\sigma^2 [\sigma - L_+(h)]^{-2} - 1}$$

$$(5.2) \quad L_+(h) = -P_0(h_+ - h) + \int_h^{h_+} \Pi(h) dh$$

при выполнении условий

$$\sigma \geq L_+(h) \geq 0$$

Здесь начало координат совмещено с абсциссой максимума; (5.1) записано для полупериода пленки и учтено, что $h'(h_+) = 0$.

Поскольку в положении минимума пленки должно быть выполнено $h'(h_-) = 0$, то из (5.1) следует:

$$(5.3) \quad P_0(h_+ - h_-) = \int_{h_-}^{h_+} \Pi(h) dh$$

Условие (5.3) связывает неизвестные величины h_- , h_+ : $h_- = h_-(h_+)$. Уравнение (1.1) можно переписать в виде

$$h'' = (1 + h'^2)^{3/2} [P_0 - \Pi(h)] \sigma^{-1}$$

откуда следует, что вблизи минимума $h = h_-$, $h'' > 0$ и волнистая пленка вогнута при условии $P_0 > \Pi(h_-)$, аналогично вблизи максимума $h = h_+$, $h'' < 0$ и $P_0 < \Pi(h_+)$. Следовательно, дифференцирование (5.3) по h_+ при фиксированном P_0 дает

$$dh_-/dh_+ = [P_0 - \Pi(h_+)] [P_0 - \Pi(h_-)]^{-1} < 0$$

т. е. при увеличении h_+ значения h_- убывают.

При $p/p_s < 1$, т. е. при $P_0 > 0$ при каждом давлении P_0 либо не существует ни одного решения (5.3), либо существует целый интервал значений $h_+^{(1)} < h_+ < h_+^{(2)}$,

где $h_+^{(1)}$ и $h_+^{(2)}$ определяются из условия $h_-(h_+^{(1)}) = h_0$, $h_-(h_+^{(2)}) = h_1$ (фиг. 1).

Аналогично может быть рассмотрен и случай $p/p_s > 1$, когда $P_0 < 0$.

Ниже дается способ определения значения h_+ , которое реализуется в действительности.

Свободная энергия единичного участка волнистой пленки равна

$$(5.4) \quad F = \sigma S + P_0 V + f_0$$

Здесь S — поверхность участка пленки длиной L , $L = x_+ - x_-$ — длина полуволны пленки, V — объем этого участка, f_0 — дополнительная свободная энергия, обуслов-

ленная действием поверхностных сил подложки. Величины S и f_0 определяются из следующих соотношений:

$$S = \int_{x_-}^{x_+} \sqrt{1+h'^2} dx, \quad f_0 = \int_{x_-}^{x_+} f(h) dx$$

$$f(h) = \int_h^{\infty} \Pi(h) dh, \quad h(x_+) = h_+, \quad h(x_-) = h_-$$

что позволяет (5.4) переписать в виде

$$F = \int_{h_-}^{h_+} [\sigma \sqrt{1+h'^2} + f(h) + P_0 h] [h']^{-1} dh$$

$$h' = h'(h, h_+, P_0) = \sqrt{\sigma^2 [\sigma - L_+(h)]^{-2} - 1}$$

Реализуются лишь состояния с минимальной свободной энергией, т. е. неизвестная величина h_+ определяется из условия

$$(5.5) \quad \frac{\partial F}{\partial h_+} = 0 \quad \text{при} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial h_+^2} > 0$$

Соотношения (5.5) полностью завершают определение равновесного состояния волнистой пленки.

Поскольку

$$V = \int_{x_-}^{x_+} h dx = V(h_+)$$

то (5.5) эквивалентно равенствам

$$\frac{\partial F}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$$

т. е. обычным термодинамическим условиям равновесия.

Описанная процедура построения решения, описывающего волнистую пленку, не противоречива, так как условия (5.5), минимизирующие свободную энергию, согласованы с уравнением (1.1), являющимся уравнением Эйлера для того же функционала (5.4). Расчеты на ЭВМ показывают, что действительно имеется единственное h_+ , удовлетворяющее условиям (5.5), что и доказывает термодинамическую устойчивость волнистых пленок.

Рассмотрение, аналогичное предыдущему, применимо также и к тонким пленкам на внешней или внутренней стороне цилиндрической поверхности радиуса R при $R \gg h$. В этом случае достаточно изотерму расклинивающего давления плоского слоя заменить на приведенную изотерму $\Phi(h) = \pm \sigma [R \mp h]^{-1} + \Pi(h)$ (верхний знак берется для внутренней поверхности, нижний — для внешней [10]).

Поступила 28 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Кусаков М. М. Свойства тонких слоев жидкостей и их влияние на взаимодействие твердых поверхностей. Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1936.
2. Дерягин Б. В. К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей. Коллоидн. ж., 1955, т. 17, вып. 3.
3. A. Scheludko. Thin liquid films. Adv. Colloid Interface Sci., 1967, vol. 1, 392.
4. Дерягин Б. В., Старов В. М., Чураев Н. В. Особенности конденсации жидкостей в узких щелях. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, вып. 2.
5. Маргынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В. Гистерезис краевого угла на однородных поверхностях. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, вып. 3.
6. Дерягин Б. В., Маргынов Г. А., Гугол Ю. В. Термодинамика и устойчивость свободных пленок. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, вып. 3.
7. Маргынов Г. А., Иванов И. Б., Тошев Б. В. О механическом равновесии свободной жидкой пленки с мениском. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, вып. 3.
8. Старов В. М., Чураев Н. В. Кинетика изменения формы смачивающих пленок в присутствии нерастворимых ПАВ. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, вып. 1.
9. Ruckenstein E. Stability of Thin liquid films. Far. Soc. II, No. 1, 1974.
10. Старов В. М., Чураев Н. В. Толщина и устойчивость пленок жидкости на неплоских поверхностях. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, вып. 5.