

УДК 532.516.013.4:532.68

© 2003 г. М. Г. ВЕЛАРДЕ, В. Я. ШКАДОВ, В. П. ШКАДОВА

УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ ЖИДКОСТИ С НЕРАВНОВЕСНЫМ АДСОРБИРОВАННЫМ ПОДСЛОЕМ РАСТВОРИМОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Исследуется гидродинамическая неустойчивость стекающей пленки слабого раствора, содержащего летучее поверхностно-активное вещество (ПАВ).

Течение двухфазной трехкомпонентной системы жидкость–газ (пар) сопровождается массопереносом ПАВ через свободную поверхность, описывается системой эволюционных уравнений для пяти функций времени и пространственной координаты. В числе этих функций толщины пленки и диффузионного пограничного слоя, концентрации ПАВ в свободном и в связанном состояниях в адсорбированном подслое, а также скорость жидкости на поверхности пленки. Решение дисперсионного уравнения, определяющего собственные числа и соответствующие моды неустойчивости, проводится численно в пространстве девяти свободных внешних безразмерных параметров задачи. Основное внимание уделено выявлению роли параметров, определяющих влияние ПАВ на интенсивность эффекта Марангони и неустойчивость пленки при конечных скоростях адсорбции-десорбции.

Ключевые слова: жидкая пленка, поверхностно-активное вещество, эффект Марангони, моды неустойчивости, адсорбция, диффузия.

Тонкая пленка однородной вязкой жидкости, стекающая по вертикальной стенке, неустойчива к быстрым длинноволновым возмущениям, фазовая скорость которых превышает скорость жидкости [1]. Соответствующее решение задачи об устойчивости будем называть гидродинамической модой. При стекании пленки слабого раствора летучего ПАВ возникает эффект Марангони, что приводит к появлению медленной коротковолновой диффузионной моды, фазовая скорость которой практически совпадает со скоростью жидкости на поверхности пленки. Диффузионная мода обнаружена в [2] для простейшей модели массопереноса ПАВ в приближении замороженной кинетики адсорбции-десорбции. В [3] установлено, что для полной модели массопереноса ПАВ с учетом неравновесной кинетики существуют и другие диффузионные моды, свойства которых существенно зависят от свободных параметров, характеризующих модель среды. Обнаружены случаи, когда существуют две медленные диффузионные моды, комбинированные моды из гидродинамических и диффузионных волн, а также быстрые диффузионные волны. Эти результаты подтверждены в [4] для выборочных вариантов решением задачи об устойчивости другим методом.

В [3] численные результаты касались преимущественно вариантов с замороженной кинетикой в адсорбированном подслое, обобщающей модель [2]. В настоящей статье в продолжение [3] исследуется влияние неравновесной кинетики и изменения параметров основного течения на развитие неустойчивости.

1. Эффект Марангони и адсорбционный барьер. Эффект Марангони связан с образованием касательного напряжения на поверхности раздела двух сред под воздействием градиента поверхностного натяжения. Рассмотрим изменения поверхностного натяжения, вызываемые поверхностно-активными веществами, растворенными в жидкос-

ти. Наиболее общий случай массопереноса ПАВ на поверхности раздела, включающий адсорбцию–десорбцию, рассмотрен в [5] применительно к неподвижным пленкам. Введем в рассмотрение концентрацию ПАВ $c(x, y, t)$ в объеме, концентрацию несвязанного ПАВ $\bar{c}(x, t)$ на поверхности раздела (фактически в объеме вблизи поверхности), а также концентрацию связанного ПАВ в адсорбированном подслое $\Gamma(x, t)$. Если $j(x, t)$ обозначает поток массы ПАВ из объема к поверхности, то можно предположить, что введенные величины связаны уравнением

$$K_a \bar{c} - K_d \Gamma = j \quad (1.1)$$

где учитываются только линейные процессы адсорбции–десорбции с константами K_a, K_d в квазистационарном приближении. Здесь предполагается, что на протекание молекулярных процессов в адсорбированном подслое макроскопические движения жидкости влияют только через локальные значения j, \bar{c}, Γ . Представляют интерес прежде всего два крайних случая, связанные с понятиями равновесности и замороженности и рассмотренные в [5].

Как следует из (1.1), полное равновесие в системе с адсорбцией–десорбцией возможно лишь при $j = 0$, причем в равновесном случае (1.1) сводится к соотношению

$$\Gamma = K_a K_d^{-1} \bar{c} \quad (1.2)$$

что формально соответствует идеальной изотерме Гиббса [6] для очень слабых растворов. В случае, когда происходит диффузия ПАВ из объема к поверхности, имеем $j \neq 0$. Если каждый член в левой части (1.1) значительно превосходит поток j (j – малая разность больших величин), то процесс массопереноса можно трактовать как локально равновесный. При этом соотношение (1.2) выполняется для локальных значений \bar{c} и Γ как функций пространственной координаты и времени и, следовательно, процесс десорбции–адсорбции контролируется диффузией в объеме.

Для ПАВ с простыми молекулами и умеренно концентрированных растворов выполняется адсорбционная изотерма Ленгмюра и соответствующее уравнение состояния Шишковского для поверхностного натяжения [7]

$$\Gamma = \Gamma^\infty \frac{\bar{c}}{a + \bar{c}} \quad (1.3)$$

$$\sigma - \sigma_0 = -RT\Gamma^\infty \ln\left(1 + \frac{\bar{c}}{a}\right) \quad (1.4)$$

где Γ^∞ – константа для заданного ПАВ. Из (1.3), (1.4) получаем

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d\bar{c}} \quad (1.5)$$

При малых отклонениях от начального состояния равновесия и $\bar{c}/a \ll 1$ из (1.4) и (1.5) будем иметь

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d\bar{c}} \equiv L = \text{const}, \quad \Gamma = L\bar{c} \quad (1.6)$$

Таким образом (1.5) принимает форму уравнения Гиббса [6].

Для этого случая кинетики адсорбированного подслоя необходимо применять неравновесное соотношение (1.1) с равновесной адсорбционной изотермой Ленгмюра (1.3).

Известны некоторые попытки обобщить уравнение (1.1). В [8] применялось нелинейное уравнение кинетики

$$K_a \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \bar{c} - K_d \Gamma = j \quad (1.7)$$

В [9, 10] обсуждаются также более сложные нелинейные соотношения для кинетики адсорбции–десорбции, однако при этом помимо K_a , K_d вводятся новые константы и полезность этих обобщений для гидродинамических расчетов пока не очевидна.

Приближение локального равновесия (1.6) для систем с ПАВ широко применялось также и для различных неравновесных задач массопереноса. В [11] исследована нестационарная задача с одной пространственной переменной для раствора, в котором неравновесная кинетика адсорбции–десорбции вызывалась начальным условием $\Gamma = 0$. Изотерма Ленгмюра (1.3) использовалась для замыкания математической постановки, хотя отклонения от условий локального равновесия могли быть значительными. В пленках и струях, вытекающих из отверстия, неравновесные условия возникают в начальных областях потока. Концентрация Γ связанного ПАВ возрастает от начального $\Gamma = 0$ по мере удаления от исходного сечения. В [12–14] рассматривались одномерные нестационарные задачи с использованием аналогии время–пространство, чтобы найти теоретически динамическое поверхностное натяжение и сравнить результаты с экспериментами.

В первоначально покоящихся слоях жидкости отклонения от полного равновесия связаны с испарением или поглощением ПАВ на поверхности раздела. В [6, 15] исследована гидродинамическая неустойчивость покоящегося слоя раствора при $j \neq 0$ в случае локального равновесия (1.2), при этом предполагалось, что отклонения от начального равновесного состояния малы.

Другой предельный случай, рассмотренный в [5], относится к очень медленным процессам адсорбции–десорбции, так что K_a и K_d практически близки к нулю и поток j исчезает. Массоперенос в подслое вблизи поверхности раздела кинетически заморожен, поэтому можно считать, что концентрация ПАВ в адсорбированном подслое Γ фактически не изменяется: $\Gamma \equiv \Gamma_0 = \text{const}$. Константа Γ_0 должна быть задана, что отражает некоторую незамкнутость модели замороженной кинетики. В [2, 16] соотношение $\Gamma = \Gamma_0$ применялось при исследовании неустойчивости пленки вязкой жидкости, стекающей по вертикальной поверхности. Величина Γ_0 в [2] вычислялась из уравнения (1.2), хотя по существу это уравнение соответствует случаю предельно быстрой кинетики.

В настоящей статье используется полная модель неравновесной кинетики адсорбции–десорбции в стекающей пленке, рассмотренная в [3]. ПАВ находится в растворенном виде в объеме жидкости и в связанном виде в тонком адсорбированном приповерхностном слое. Массообмен ПАВ определяется испарением его во внешнюю среду, диффузией к поверхности пленки из объема, а также процессами обмена в адсорбированном подслое. Наряду с уравнением кинетики (1.1) рассматривается дифференциальное уравнение сохранения массы ПАВ на поверхности, в котором учитываются все механизмы переноса. Рассмотренные выше случаи (1.2), (1.6) равновесной и замороженной кинетики получаются как частные следствия. Одна из основных целей исследования – определить развитие неустойчивости пленки при конечных скоростях адсорбции–десорбции K_a , K_d .

Оба приближенных соотношения (1.2) и $\Gamma = \Gamma_0$ не только упрощают решение полной задачи о неустойчивости пленки, но делают возможным простое вычисление напряжения Марангони, поскольку в этих случаях применима зависимость $\sigma = \sigma(\bar{c})$. Ситуация не столь очевидная в рассматриваемом здесь общем случае, когда кинетика адсор-

бирванного полслоя описывается полным уравнением (1.1). Имеется возможность рассмотреть три зависимости: $\sigma(\bar{c})$, $\sigma(\Gamma)$ и $\sigma(\bar{c}, \Gamma)$. Последний случай наиболее общий и формально разрешает вопрос о поверхностном натяжении, однако отсутствие экспериментальных данных делает сегодня эту возможность менее полезной. В [5] использовалось для вычислений $\sigma(\bar{c})$, хотя рассмотрение начинается с обсуждения зависимости $\sigma(\Gamma)$. В [17] при исследованиях устойчивости горизонтального слоя ПАВ с учетом адсорбционного барьера использовалась зависимость $\sigma(\Gamma)$. Такая же зависимость рассматривается и в [18]. В [19] обсуждается возможность более общего характера, когда адсорбированный подслоем заполняется молекулярными цепочками двух типов. Вводились в рассмотрение две концентрации Γ_1, Γ_2 связанного ПАВ, хотя в то же время сравнивались зависимости $\sigma(\bar{c})$ для корреляции теоретических и экспериментальных результатов.

В данной статье рассматриваются обе функциональные зависимости $\sigma(\bar{c})$ и $\sigma(\Gamma)$ и результаты вычислений спектров неустойчивости сравниваются. Во всех случаях предполагается, что можно ограничиться линейной зависимостью

$$\sigma = \sigma_* + \frac{\partial \sigma}{\partial \bar{c}}(\bar{c} - c_*) + \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma}(\Gamma - \Gamma_*) \quad (1.8)$$

где c_* и Γ_* – заданные характерные значения. Хотя в соотношениях (1.5), (1.6) для равновесных состояний систем с ПАВ неявно принимается, что $d\sigma/d\bar{c} < 0$, $d\sigma/d\Gamma < 0$, в общем случае существуют также жидкие системы, для которых эти величины могут быть положительными. Примеры таких систем приведены в [20].

2. Математическая модель течения пленки слабого раствора ПАВ с испарением. Пусть слой вязкой жидкости с летучим поверхностно-активным веществом толщиной $h(x, t)$ стекает по вертикальной стенке под действием силы тяжести. Вследствие десорбции ПАВ в соседнюю газовую среду вблизи свободной поверхности образуется диффузионный пограничный слой толщиной $h_1(x, t)$, прорастающий в глубь жидкости по мере удаления от начального сечения пленки. Вблизи свободной поверхности существует также адсорбированный подслоем молекулярной толщины, в котором осуществляется обмен адсорбцией–десорбцией свободных и связанных в приповерхностном слое молекул ПАВ с жидким объемом. На свободной поверхности молекулы ПАВ существуют в двух состояниях – с концентрацией $\bar{c}(x, t)$ свободные и с концентрацией $\Gamma(x, t)$ связанные молекулы.

На поверхности пленки действует касательное напряжение, вызываемое эффектом Марангони

$$\bar{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad \sigma = \sigma(\bar{c}, \Gamma) \quad (2.1)$$

В [3] построена система эволюционных уравнений для определения пяти базовых функций: h, h_1, \bar{c}, Γ и скорости жидкости на поверхности $\bar{u}(x, t)$. Запишем эту систему для общего случая поверхностного натяжения (1.8)

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{1}{5\delta} \left(h \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + h - \frac{2}{3h} (\bar{u} - \tau) \right)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} = 2\varepsilon^2 \frac{\bar{c}}{h_1} \quad (2.2)$$

$$kG \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{u}\Gamma) + \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} \right) - k^2 \text{Di} \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2} + \text{Bi}(1 + \bar{c}) = -2 \frac{\bar{c}}{h_1}$$

$$\pi_1(1 + \bar{c}) - \pi_2(1 + \Gamma) = -2 \frac{\bar{c}}{h_1}$$

$$q = h \left(\frac{2}{3} \bar{u} - \frac{1}{6} \tau \right), \quad Q = h \left(\frac{8}{15} \bar{u}^2 - \frac{7}{30} \bar{u} + \frac{1}{30} \tau^2 \right)$$

$$\Phi = \frac{1}{3} \bar{c} h_1, \quad R = (A\bar{u} - B\tau)\Phi \quad (2.3)$$

$$A = 1 - \frac{1}{10} \left(\frac{h_1}{h} \right)^2, \quad B = \frac{1}{4} \frac{h_1}{h} - \frac{1}{10} \left(\frac{h_1}{h} \right)^2$$

В безразмерной форме выражение (2.1) для величины τ , входящей в (2.2), принимает вид

$$\tau = - \left(\text{Ma} \frac{d\bar{c}}{dx} + \text{Ma}_1 \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \right) h k, \quad \text{Ma} = - \frac{d\sigma}{d\bar{c}} \frac{c_*}{\mu U_*}, \quad \text{Ma}_1 = - \frac{d\sigma}{d\Gamma} \frac{\Gamma_*}{\mu U_*}$$

Здесь числа Марангони Ma , Ma_1 отражают влияние свободных и связанных молекул ПАВ на поверхностное натяжение. В (2.2), (2.3) входят также следующие безразмерные параметры

$$\text{Bi} = \frac{K_G l}{D}, \quad G = \frac{\Gamma_* U_*}{C_* D}, \quad \text{Di} = \frac{D_s \Gamma_*}{l D C_*}, \quad \pi_1 = \frac{l K_a}{D}, \quad \pi_2 = \frac{l K_d \Gamma_*}{D C_*}$$

$$\varepsilon = (k \text{Re})^{-1/2}, \quad \delta = \frac{1}{45} \gamma^{-1/3} (3 \text{Re})^{11/9}, \quad k = \frac{15 \delta}{\text{Re}}$$

$$\text{Re} = \frac{U_* l}{\nu}, \quad \text{Pe} = \frac{U_* l}{D}, \quad \gamma = \frac{\sigma}{\rho} (\nu^4 g)^{-1/3}$$

Для приведения к безразмерной форме использованы характерные значения скорости, длины, концентрации свободного и связанного ПАВ U_* , l , C_* , Γ_* . Учитывая однозначную связь между h_1 и Φ , (2.3) можно рассматривать в качестве неизвестных функций h , \bar{u} , \bar{c} , Γ , Φ .

Система уравнений (2.2) имеет решение, описывающее стационарное течение пленки с развивающимся диффузионным пограничным слоем вблизи свободной поверхности [3]

$$\bar{u}_0 = \frac{3}{2}, \quad h_0 = 1, \quad \bar{c}_0 = \bar{c}(\varepsilon^2 x), \quad \Gamma_0 = \bar{c}(\varepsilon^2 x) \quad (2.4)$$

$$\Phi_0 = -\frac{2}{3} \frac{\bar{c}_0^2}{\text{Bi}(1 + \bar{c}_0)}, \quad h_{10} = 3 \frac{\Phi_0}{\bar{c}_0}$$

Значение \bar{c}_0 однозначно связано со значением продольной координаты x уравнением

$$\ln(1 + \bar{c}_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + \bar{c}_0} \right)^2 = \frac{1}{2} + \text{Vi}^2 x_1, \quad x_1 = \epsilon^2 x \quad (2.5)$$

Решение (2.4), (2.5) задает основное состояние исследуемой системы. При изучении устойчивости этого основного состояния можно воспользоваться тем, что \bar{c}_0 ($\epsilon^2 x$) при $\epsilon \ll 1$ слабо зависит от продольной координаты. Фиксируя значение x_0 в формулах (2.4), в линейном приближении из системы (2.2), (2.3) получим линейную задачу с постоянными коэффициентами. Значение x_0 или, что эквивалентно, значение \bar{c}_0 становится при этом свободным параметром задачи. Влияние слабой неоднородности основного течения тем меньше сказывается на анализе неустойчивости, чем меньше длина волны возмущения.

Таким образом, разыскивается возмущенное решение линеаризованной задачи (2.2)

$$\bar{u} = \bar{u}_0 + u', \quad h = 1 + h', \quad \bar{c} = \bar{c}_0 + c', \quad \Gamma = \Gamma_0 + \Gamma', \quad \varphi = \varphi_0 + \varphi'$$

$$(u', h', c', \Gamma', \varphi) = (u_1, h_1, c_1, \Gamma_1, \varphi_1) \exp[i\alpha(x - \omega t)]$$

Система однородных уравнений для амплитуд приведена в [3]. Приравнявая нулю определитель системы, получаем дисперсионное уравнение, определяющее собственное число $\omega = 3/2 - \xi$ в зависимости от волнового числа α

$$\Phi_1 \Phi_4 + z \Phi_2 \Phi_3 = 0$$

$$\Phi_k = \Phi_{k0} + \xi \Phi_{k1} + \xi^2 \Phi_{k2}, \quad k = 1, 2, 3, 4 \quad (2.6)$$

Для коэффициентов разложений Φ_k имеем

$$\Phi_{10} = \left(\frac{1}{10} + \frac{2}{3} \alpha^2 \theta \right) \beta - \theta, \quad \Phi_{11} = \frac{2}{5} \beta - \frac{2}{3} \theta, \quad \Phi_{12} = -\frac{2}{3} \beta$$

$$\Phi_{20} = \frac{1}{6} \beta \alpha^2 \theta, \quad \Phi_{21} = -\frac{2}{3} \theta + \frac{3}{20} \beta, \quad \Phi_{22} = -\frac{1}{6} \beta$$

$$\Phi_{30} = \beta [1 - B_1 G_1 - T(B_1^2 + M_1(1 + \bar{c}_0)\alpha^2)](1 + \bar{c}_0)$$

$$\Phi_{31} = \left(\frac{G_1}{B_1} - \frac{2 + \bar{c}_0}{\bar{c}_0} T \right) (1 + \bar{c}_0) \alpha^2, \quad \Phi_{32} = 0 \quad (2.7)$$

$$\Phi_{40} = [B_1^2 + M_1(1 + \bar{c}_0)\alpha^2](1 + d) - G_1 B_1 \frac{d}{T}$$

$$\Phi_{41} = -\beta \left[\frac{2 + \bar{c}_0}{\bar{c}_0} (1 + d) - \frac{G_1 d}{B_1 T} - (B_1^2 + M_1(1 + \bar{c}_0)\alpha^2) T - G_1 B_1 \right]$$

$$\Phi_{42} = -\alpha^2 \left[\frac{G_1}{B_1} - T \frac{2 + \bar{c}_0}{\bar{c}_0} \right]$$

$$T = \frac{kG}{\pi_2}, \quad d = T \frac{D_1}{G_1} \alpha^2, \quad B_1 = \varepsilon V Bi, \quad G_1 = \varepsilon k V G, \quad D_1 = \varepsilon k^2 Di$$

$$V = \sqrt{\frac{\beta}{2} \frac{1 + \bar{c}_0}{|\bar{c}_0|}} \varepsilon, \quad M_1 = -\frac{1}{2} k Ma_1 \frac{\bar{c}_0}{Bi(1 + \bar{c}_0)} \quad (2.8)$$

$$\theta = 1/(5\delta), \quad \beta = i\alpha, \quad z = k Ma_1 \beta$$

Выражения Φ_k в (2.7) выписаны для модели поверхностного натяжения $\sigma = \sigma(\Gamma)$. Соответствующие формулы для модели $\sigma = \sigma(\bar{c})$ получаются заменой выражений Φ_3 и подстановкой в (2.8) Ma вместо Ma_1 [3]. Таким образом, модель поверхностного натяжения, принятая в приводимых далее расчетах, вполне идентифицируется указанием числа Марангони Ma или Ma_1 .

3. Численные результаты: собственные числа и моды неустойчивости. Дисперсионное уравнение (2.6), которое определяет собственные числа $\omega = c_r + ic_i$, задачи об устойчивости стационарного решения (2.4), включает девять безразмерных критериев подобия. Согласно [3], удобно выбрать в качестве независимых параметров, которые должны быть заданы до начала вычислений собственных чисел, следующие: $\delta, \gamma, Ma, Re, \bar{c}_0, Bi, T, D_1, G$.

Параметры δ, γ характеризуют гидродинамические свойства течения, в частности среднюю толщину пленки и длины наиболее неустойчивых волн, развивающихся в пленке в отсутствие ПАВ. Выберем следующие значения, характерные для пленки воды: $\gamma = 2904, \delta = 0.412$. Тогда значение $k = 0.193$ удовлетворяет условию $k^2 \ll 1$, принятому при выводе базовой системы (2.2), (2.3).

Основной параметр, связывающий гидродинамическую и диффузионную части исследуемой задачи, есть число Марангони Ma_1 (или Ma). Здесь рассматриваются как положительные, так и отрицательные значения чисел Марангони [20].

Интенсивность десорбции ПАВ в газовую среду определяется параметром Bi . Диффузионные параметры Re, \bar{c}_0, Bi определяют малый параметр $\varepsilon = (kRe)^{-1/2}$ и локальную толщину диффузионного пограничного слоя h_1 . Значение \bar{c}_0 формулой (2.5) однозначно связано с координатой x рассматриваемого сечения. В этом смысле величина $\bar{c}_0 < 0$ задает основное течение, устойчивость которого исследуется. В начальной точке пограничного слоя $\bar{c}_0 = 0$ и с удалением от этой точки \bar{c}_0 асимптотически стремится к значению $\bar{c}_0 = -1$.

Два параметра T, D_1 характеризуют массоперенос ПАВ процессами адсорбции-десорбции и диссипацию ПАВ поверхностной диффузией соответственно. Параметр G характеризует отношение потоков адсорбированного ПАВ конвекцией вдоль поверхности и свободного ПАВ диффузией из объема.

Параметр T заслуживает несколько дополнительных замечаний. Наряду с \bar{c}_0 и α он входит в возмущенное уравнение кинетики адсорбции-десорбции, которое можно представить в виде [3]

$$c_1 - (1 + T\beta\xi + d)\Gamma_1 - T\beta(1 + \bar{c}_0)u_1 = 0 \quad (3.1)$$

Для T из (2.8) и выражений для безразмерных параметров задачи [3] получаем $T = U_* k / K_d J$, откуда следует, что T характеризует относительную роль конвекции вдоль поверхности пленки и десорбции в жидкий объем в массопереносе адсорбированного ПАВ с концентрацией Γ . В случае $T \rightarrow 0$ из (3.1) получаем $\Gamma_1 = c_1$. Это уравне-

ние, согласно (1.6), отражает наличие быстрой десорбции, приводящей к локальному кинетическому равновесию при $j \neq 0$. В противоположном случае $T \rightarrow \infty$ из (3.1) следует

$$\Gamma_1 = - \frac{1 + \bar{c}_0}{\bar{u}_0 - \omega - \beta D_1 G_1^{-1}} u_1$$

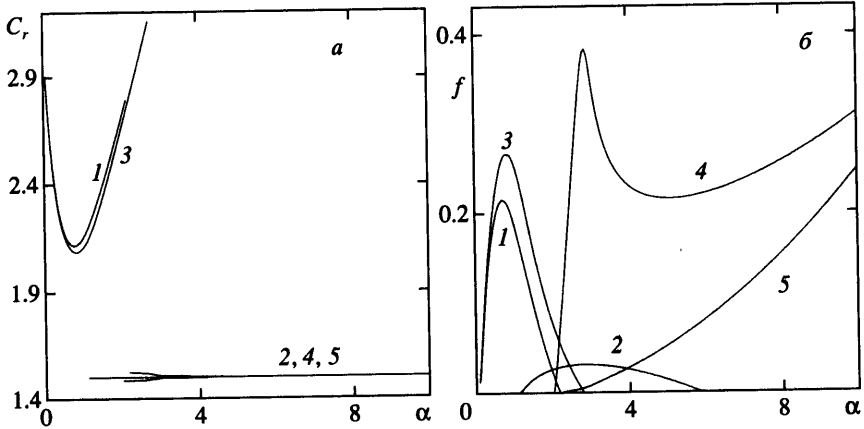
Это уравнение соответствует кинетически замороженной десорбции, описываемой уравнением $\Gamma = \Gamma_0$, которое получается из полной постановки только при выполнении условия $1 + \bar{c}_0 = 0$.

Таким образом, только для сечений, достаточно удаленных от начала диффузионного пограничного слоя, можно считать концентрацию ПАВ в адсорбированном подслое Γ постоянной величиной и $\Gamma_1 \approx 0$ при $j \neq 0$. В [2] это соотношение без обоснования применялось к сечениям, в которых $1 + \bar{c}_0 \neq 0$. Помимо предельных случаев быстрой и медленной десорбции, когда $T = 0$ и $T \rightarrow \infty$ соответственно, в настоящей статье рассматриваются главным образом течения пленки с ПАВ при конечных значениях T .

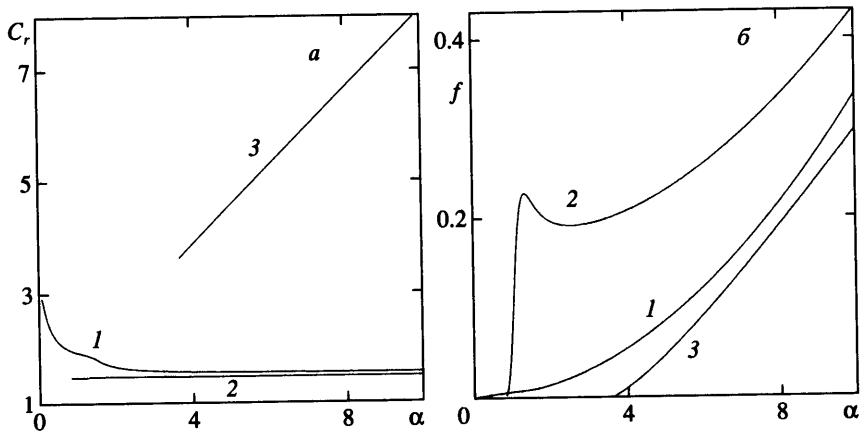
Наряду с заданием девяти свободных параметров, характеризующих внешние условия, следует задать также внутренний параметр – волновое число α . Предположение о достаточно длинных волнах, принятое при выводе (2.2), (2.3), вносит ограничение $\alpha < \alpha_f$. В случае пленки однородной жидкости, когда имеется один масштаб длины h , растущие волны существуют при $\alpha < 3$, и значение $\alpha_f = 3$ вполне согласуется с этим предположением. В рассматриваемой задаче есть два масштаба длины: h и h_1 . При $h_1 \ll h$ короткие волны в масштабе h могут рассматриваться как длинные волны в масштабе h_1 . В проведенных расчетах при $\bar{c}_0 = -0.25$ имеем на основе (2.5) $h_1/h < 0.1$, поэтому принималось $\alpha_f = 10$. Наличие двух пространственных масштабов h , h_1 в полной мере учитывалось при построении математической модели (2.2), (2.3).

Для представления поля скоростей и поля концентраций использованы две различные системы базисных функций. Математическая модель включает гидродинамическую и диффузионную части, которые связаны в основном через граничные условия на поверхности пленки. Соответственно этому имеются две системы собственных решений, названные гидродинамическими и диффузионными модами. Все возмущения концентрации ПАВ обращаются в нуль вне диффузионного пограничного слоя. Все рассмотренные диффузионные неустойчивые моды являются длинными по отношению к толщине диффузионного пограничного слоя h_1 , в котором они и существуют; гидродинамические неустойчивые моды – длинные по отношению к толщине пленки h . Для приведения к безразмерному виду уравнений модели выбран единый масштаб h . В этом масштабе при $h_1 \ll h$ диффузионные моды формально оказываются коротковолновыми по сравнению с гидродинамическими. Верхняя граница волновых чисел α_f , исследованных в численных экспериментах, выбрана так, чтобы условия для длинных волн выполнялись во всех вариантах. Корректность модели (2.2), (2.3) и выбора границы интервала $\alpha_f = 10$ проверялась в [4] сравнением с точными выборочными решениями обобщенного уравнения Орра–Зоммерфельда. В приведенных далее вариантах расчетов варьируются параметры Ma_1 (или Ma), α , \bar{c}_0 .

Дисперсионное уравнение (2.6) при каждом заданном наборе внешних параметров определяет четыре собственных числа: $\omega = c_r + ic_i$, где $\omega = 3/2 - \xi$ и условие неустойчивости имеет вид $\alpha c_i > 0$. Введем нормированные коэффициенты усиления $f = t\alpha c_i$, где масштабные множители t выбираются так, чтобы значения для различных мод неустойчивости в данном варианте были одинакового порядка. Рассматриваются только те интервалы волновых чисел $\alpha_* \leq \alpha \leq \alpha_0$, на которых $f > 0$. Для гидродинамических



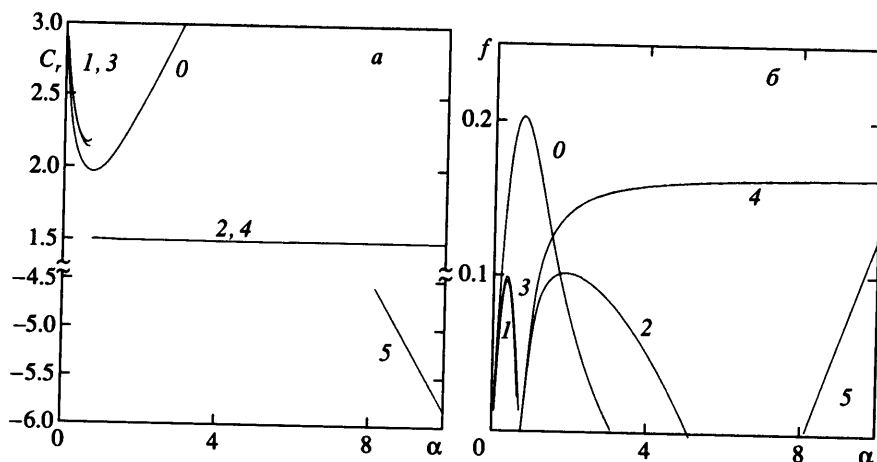
Фиг. 1. Фазовые скорости (а) и коэффициенты усиления (б) как функции волнового числа α для системы с конечной скоростью адсорбции-десорбции ПАВ при $\sigma = \sigma(\Gamma)$: $Re = 10^6$, $Bi = 10$, $Re = 32$, $D_1 = 10^{-2}$, $\bar{c}_0 = -0.25$; $T = 5$; $Ma_1 = 1$ (1, 2); $Ma_1 = -1$ (3, 4, 5); $m = 1$ (1, 3) $m = 10$ (2, 4), $m = 10^{-1}$ (5)



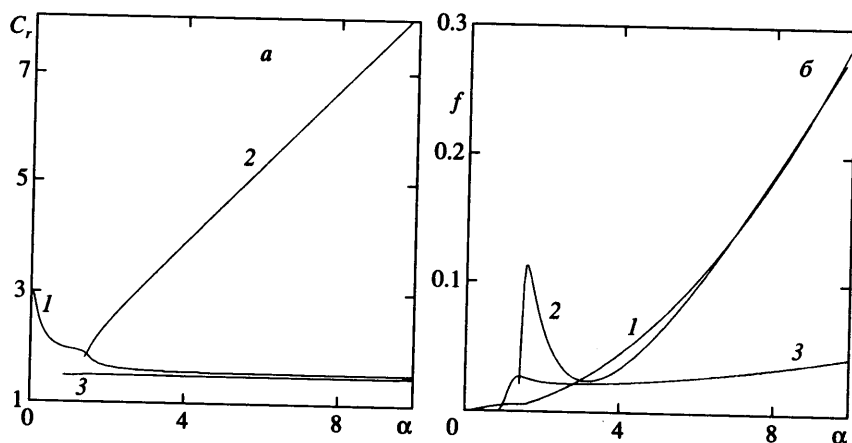
Фиг. 2. То же, что на фиг. 1 при $Ma_1 = -10$, $T = 0.5$; $m = 1, 10^{-2}, 10$ кривые (3, 1, 2). Остальные параметры без изменений

мод во всех вариантах $\alpha_* = 0$, $\alpha_0 < \alpha_f$, для диффузионных $\alpha_* > 0$, $\alpha_0 \leq \alpha_f$. Интервал неустойчивости будем называть закрытым, если $\alpha_0 < \alpha_f$, и открытым справа, если $\alpha_0 = \alpha_f$.

На фиг. 1–5 показаны фазовые скорости $c_r(\alpha)$ и нормированные коэффициенты усиления f растущих волновых возмущений. При $Ma_1 = 1$ (фиг. 1) имеется одна гидродинамическая (1) и одна диффузионная (2) моды. Каждая из них существует на конечном закрытом интервале α . Значения α_* , α_0 для них показаны на фиг. 1, б. Коэффициент усиления диффузионной волны примерно на два порядка меньше коэффициента усиления волны гидродинамической. Фазовые скорости гидродинамических волн при всех α превышают скорости частиц жидкости в пленке ($c_r > 1.5$), в то время как диффузионные волны перемещаются со скоростью жидкости на ее поверхности ($c_r \approx 1.5$). Такое соотношение свойств этих двух типов неустойчивых возмущений сохраняется в целом при всех исследованных положительных значениях $Ma_1 > 0$ и $Ma > 0$. Можно от-



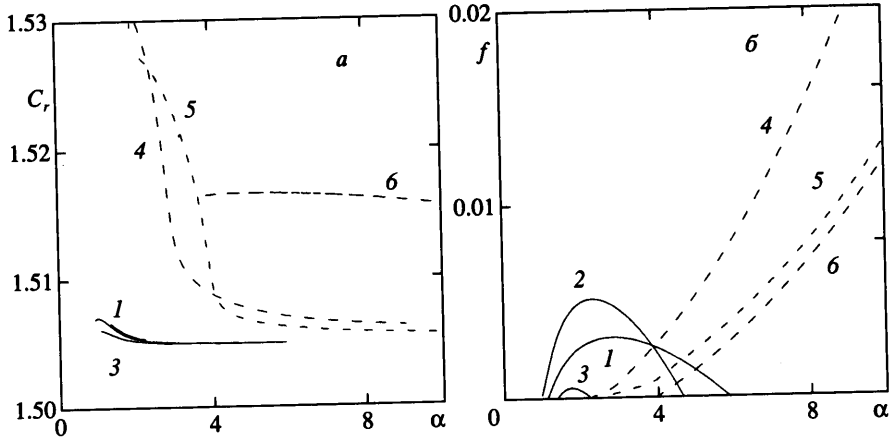
Фиг. 3. То же, что на фиг. 1 при $Ma = 0(0)$; $Ma_1 = 10$: $T = 1$ (1, 2, 5); $T = 0$ (3, 4) $m = 1$, (1, 3, 5), $m = 10$ (2, 4). Остальные параметры без изменений



Фиг. 4. Фазовые скорости (а) и коэффициенты усиления (б) как функции волнового числа α для системы $\Sigma = \Sigma(\bar{c})$. $Ma = -10$, $T = 1$; $m = 10^{-2}$ (1), $m = 1$ (2, 3). Остальные параметры как на фиг. 1

метить еще, что воздействие эффекта Марангони на гидродинамическую моду при этом оказывается слабо стабилизирующим – значения f_{max} и α_0 слегка уменьшаются по сравнению со случаем $Ma_1 = 0$.

Картина неустойчивостей заметно изменяется при переходе к отрицательным значениям чисел Марангони. При $Ma_1 = -1$ на фиг. 1 имеются три неустойчивые моды – одна гидродинамическая (3) и две коротковолновые диффузионные (4, 5). Эта пара диффузионных мод существует на интервале $\alpha_* \leq \alpha \leq \alpha_f$, который оказывается открытым справа. Фазовая скорость одной из них (5) немного превышает значение $\bar{u}_0 = 1.5$, для другой – несколько меньше этой величины [4]. Существенное различие этих двух мод заключается в том, что коэффициент усиления одной из них (5) превышает на поряд-



Фиг. 5. Фазовые скорости (а) и коэффициенты усиления (б) медленной диффузионной моды при $T = 5$, $\bar{c}_0 = -0.25; -0.5; -0.75$. $Ma_1 = 1$, $m = 1$ (1–3); $Ma_1 = -1$, $m = 10^{-2}$ (4–6)

док коэффициент усиления моды гидродинамической (3) и на два порядка – второй диффузионной моды (4), причем для моды (5) f_{\max} достигается на границе расчетной области. Появление быстрорастущей диффузионной моды неустойчивости при возрастании α в дополнение к обычной слаборастущей моде – главное различие при переходе от положительных к отрицательным числам Марангони.

В [3] отмечено, что возмущение, соответствующее собственному числу ω , представляет собой продольную волну, если $|\omega|$ увеличивается с ростом α . Пусть $|\omega| = \alpha(\alpha)$, тогда можем записать с точностью до $o(\alpha^{-1})$ соотношения для амплитуд, следующие в [3] из первых двух уравнений (2.2)

$$\frac{2}{3}u_1 - \omega h_1 + \frac{1}{6}zc_1 = 0, \quad \frac{2}{3}u_1 - \frac{\alpha^2 \theta}{\omega} h_1 + \frac{1}{6}zc_1 = 0 \quad (3.2)$$

Эти уравнения совместимы при больших α , если h_1 – величина малая по сравнению с u_1 и zc_1 , так что вторым членом в каждом из них можно пренебречь. Это означает, что в отличие от поперечной гидродинамической волны продольная волна характеризуется тем, что амплитуда отклонений от равновесия толщины пленки h' много меньше амплитуд отклонений продольной скорости u' и концентрации ПАВ \bar{c}' на ее поверхности.

Существенные изменения кривых $\omega(\alpha)$ происходят с ростом $|Ma_1|$ (фиг. 2). Здесь одна медленная диффузионная волна (2), которая перемещается со скоростью жидкости на поверхности пленки ($c_r = \bar{u}_0$), существует при $\alpha > \alpha_*(\alpha_* \approx 1)$. Другая быстрая диффузионная мода (3) появляется при $\alpha > \alpha_*(\alpha_* \approx 4)$. Соответствующая волна перемещается с фазовой скоростью $c_r(\alpha)$, которая линейно возрастает с ростом α . Коэффициент усиления медленной волны (2) на порядок меньше, чем у быстрой волны, но примерно одинаков и так же мал, как и коэффициент усиления аналогичной волны (4) при $Ma_1 = -1$ на фиг. 1.

Имеется также третья диффузионная мода (1), которую можно назвать комбинированной, с коэффициентом усиления на два порядка выше по сравнению с быстрой модой (3). Сильная комбинированная мода начинается при $\alpha = 0$ как обычная гидродина-

мическая волна с фазовой скоростью $c_r = 3$, которая уменьшается до $c_r \equiv 2$ с ростом α до $\alpha \approx 1.5$. При дальнейшем возрастании α фазовая скорость асимптотически приближается к $c_r = 1.5$. Таким образом, поперечная гидродинамическая волна переходит в продольную волну в силу того, что $|\omega|$ быстро возрастает. В окрестности $c_r \approx 1.5$ эта мода проявляет свойства как поперечной, так и продольной волны. Переход от $T = 0.5$ к $T = 1$ не изменяет существенно образом картину неустойчивости. Поперечные и продольные волны в горизонтальной покоящейся пленке в присутствии адсорбционного барьера рассматривались в [17].

На фиг. 3 показаны собственные числа при $Ma_1 = 10$, $T = 0$; 1, которые определяют три типа неустойчивых мод, различимых по их фазовым скоростям. Гидродинамические моды (1, 3) с фазовой скоростью $3 > c_r > 2$ существуют на конечном интервале $0 < \alpha < \alpha_0$. На этих модах проявляется сильный стабилизирующий эффект $Ma_1 > 0$ на гидродинамические волны, а именно: наибольшее значение коэффициента усиления составляет половину, а граничное значение длины интервала α_0 – одну треть от соответствующих величин при $Ma = 0$ (кривая 0). Стабилизирующее воздействие нерастворимого ПАВ на развитие волн в стекающей пленке отмечалось еще в [16]. На фиг. 3 видно, что в случае растворимого ПАВ воздействие на гидродинамические волны слабо зависит от параметра неравновесности T и определяется в основном числом $Ma_1 > 0$.

Диффузионные моды (2, 4) с фазовой скоростью $c_r = 1.5$ существуют при $\alpha > \alpha_*$, причем этот интервал открыт справа ($\alpha \leq 10$) при $T = 0$ и ограничен точкой $\alpha_0 \approx 5$ при $T = 1$. Диффузионные волны неустойчивости, порождаемые эффектом Марангони, в данном случае имеют коэффициенты нарастания почти на порядок меньше, чем гидродинамические волны.

Третья неустойчивая мода (5) при $\alpha > \alpha_*$ необычна в том смысле, что фазовая скорость для нее отрицательна и одинакова для обоих значений T . Соответствующие волны оказываются короткими ($\alpha_* \approx 8.5$) и быстрыми ($|c_r| > 5$), а коэффициент усиления на порядок больше, чем у диффузионных мод (2, 4). Эти волны оказываются продольными вследствие того, что $|\omega|$ растет с ростом α . Подобные волны существуют и при $Ma_1 = -10$ на фиг. 2, однако для них $c_r > 0$.

Рассмотрим несколько подробнее решение дисперсионного уравнения (2.6) для быстрых волн. С точностью до членов $o(\alpha^{-2})$ из (2.6) получаем

$$\omega - 3/2 = \alpha b + A_0 + A_1/\alpha, \quad b = \pm\sqrt{\theta}, \quad \theta = 1/5\delta \quad (3.3)$$

При $Ma = 0$ легко найти

$$A_0 = -3/10, \quad A_1 = -3/25b^{-1} - 1/2\theta i \quad (3.4)$$

Соотношения (3.3), (3.4) определяют две волны, движущиеся вверх и вниз по потоку с соответствующими фазовыми скоростями $\omega_r = 3/2 + \alpha b$. Такие волны затухают в силу того, что $\omega_i = -1/2\theta < 0$. Включение эффекта Марангони ($Ma \neq 0$) в дисперсионное уравнение (2.6) приводит к тому, что эти волны становятся растущими. Из (2.6) можно найти $A_0 = A_r + iA_i$, и показать, что знак A_i совпадает со знаком выражения

$$N = -kbMa \left(T \frac{2 + \bar{c}_0}{\bar{c}_0} - \frac{G_1}{B_1} \right) \left(T - \frac{G_1}{B_1} \right) (1 + \bar{c}_0) \quad (3.5)$$

Две волны, определяемые собственными значениями (3.3), будут растущими, если $A_i > 0$, так как $\omega_i = A_i + o(\alpha^{-1})$. Если все три множителя в (3.5), взятые в скобки, положительны, то условие неустойчивости $A_i > 0$ выполняется при $bMa < 0$. Это означает,

что быстрые волны, движущиеся против потока, усиливаются при $Ma > 0$, $b = -\sqrt{\theta}$, а волны движущиеся по потоку – при $Ma < 0$, $b = +\sqrt{\theta}$. Из (3.5) следует, что существует критическое значение $T_k = G_1/B_1$. Если $T > T_k$, то условие $A_i > 0$ выполняется при $bMa > 0$, так что направление движения усиливающихся быстрых волн с изменением знака Ma меняется на противоположное.

Таким образом, в положительных и отрицательных жидких системах с ПАВ быстрые волны ведут себя по-разному в условиях, близких к замороженной и равновесной кинетике адсорбированного подслоя.

Механизм неустойчивости виден из соотношения (3.2), выведенного для больших значений α . Перепишем (3.2) в виде

$$u_1 + 1/4 i Ma \alpha c_1 = 0$$

тогда для возмущений h' , u' легко получить отсюда

$$c' = |c| \exp[ix_1], \quad u' = \frac{1}{4} \alpha |Ma| \exp\left[i\left(x_1 - \frac{\pi}{2}\right)\right], \quad x_1 = \alpha(x - \omega t) \quad (3.6)$$

В соответствии с (3.6) возмущение u' изменяет концентрацию c' перемещением поверхностно-активного вещества из точек с минимальным значением c' в точки с максимальным значением c' . В свою очередь, возмущение концентрации ПАВ усиливают возмущение скорости через воздействие эффекта Марангони. Возмущение толщины пленки h' при этом уменьшается с ростом α по сравнению с u' , c' , как это показано при выводе (3.2).

Таким образом, быстрые возмущения представляют поверхностные продольные конвективно-концентрационные волны, сопровождающиеся очень малыми деформациями поверхности жидкости. Длина каждой такой волны определяется наименьшей из двух характерных величин h , h_1 , а именно толщиной диффузионного пограничного слоя h_1 .

В случае $Ma_1 \neq 0$ выражение (3.5), определяющее знак ω_i , оказывается более сложным, но сохраняются основные свойства быстрых волн, рассмотренных при выводе (3.6) для $Ma \neq 0$.

Система основных мод неустойчивости для модели поверхностного натяжения $\sigma = \sigma(\bar{c})$ при $Ma \neq 0$ описана в [3]. В целом она не отличается принципиально от рассмотренной выше системы мод для модели $\sigma = \sigma(\Gamma)$, и включает гидродинамическую моду, одну или две диффузионных моды при $Ma > 0$ и $Ma < 0$ соответственно, комбинированную моду, объединяющую свойства гидродинамических и диффузионных волн, а также быстрые волны. В то же время имеются в каждом конкретном случае определенные различия, связанные с тем, что для двух моделей поверхностного натяжения влияние основных девяти внешних параметров на значения собственных чисел проявляется по-разному. Например, диффузионная мода при $Ma_1 > 0$ существует на конечном интервале α , в то время как при $Ma > 0$ спектр этой моды оказывается открытым сверху на исследованном интервале $\alpha < \alpha_f$. Ослабляющее воздействие ПАВ на гидродинамическую волну проявляется сильнее с ростом как $|Ma|$, так и $|Ma_1|$.

На фиг. 4 представлены спектры нарастающих возмущений при $Ma = -10$, $T = 1$. Эти результаты можно сопоставить с фиг. 6 из [3], на которой представлены результаты для этого варианта, но при значении $T = 5$ (отметим, что в [3] число Марангони, по определению, отличается знаком). Медленная диффузионная волна (3) практически не изменяется, однако три другие волны демонстрируют эффект перезамыкания при формировании комбинированной моды. При $T = 5$ гидродинамическая мода (1) пере-

ходит в быструю волну, спектр второй диффузионной моды (2) изолирован, а при $T = 1$ гидродинамическая мода (1) переходит в диффузионную волну, а изолированным становится спектр быстрой волны (2).

Обратимся к вопросу о том, как изменяются свойства неустойчивых мод вдоль развивающегося по координате x диффузионного пограничного слоя. Основное состояние потока, устойчивость которого исследуется, определяется заданием параметра \bar{c}_0 . В проведенном выше анализе принято $\epsilon = 0.0023$, $\bar{c}_0 = -0.25$, что, по формулам (2.4), (2.5) соответствует значениям $x = 0.195$, $h_1 = 0.067$. Таким образом, полученные результаты характеризуют неустойчивость течения в начальной области пленки с тонким диффузионным пограничным слоем. Вниз по течению толщина этого слоя возрастает так, что асимптотически $1 + \bar{c}_0 \rightarrow 0$ и $h_1 \rightarrow h_0 = 1$ при возрастании x . Были проведены численные решения дисперсионного уравнения (2.6) также при различных значениях \bar{c}_0 и проанализированы соответствующие спектры $\omega(\alpha)$.

На фиг. 5 приведены коэффициенты усиления основных мод неустойчивости в трех различных сечениях пленки, определяемых значениями $\bar{c}_0 = -0.25; -0.5; -0.75$. Толщина диффузионного пограничного слоя возрастает в 3 раза при переходе к очередному сечению. Общее свойство всех рассмотренных вариантов состоит в том, что с возрастанием толщины диффузионного пограничного слоя по мере удаления от начального сечения коэффициенты усиления всех диффузионных неустойчивых мод убывают. При этом фазовые скорости волн изменяются незначительно. Параметры гидродинамической моды стремятся к значениям, получающимся при исследовании устойчивости пленки однородной жидкости. Это легко объясняется тем, что в (2.2) $\tau(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$, поэтому эффект Марангони существенно ослабляется с удалением от начального сечения пленки.

Заключение. Включение эффекта Марангони, вызываемого массопереносом растворимого поверхностно-активного вещества, в гидродинамическую модель пленочного течения, приводит к увеличению количества собственных чисел $\omega(\alpha)$ линейной задачи и соответствующих мод неустойчивости. В общем случае неравновесной кинетики переноса ПАВ в адсорбированном подслое каждое конкретное течение пленки определяется заданием девяти свободных безразмерных параметров. Отметим среди них число Марангони Ma (или Ma_1), связывающее гидродинамическую и диффузионную части задачи, и параметр T , характеризующий степень неравновесности переноса адсорбированного ПАВ. Построенная в [3] математическая модель в виде эволюционной системы из пяти связанных уравнений, включает, в частности, два крайних предельных случая равновесного и замороженного адсорбированного подслоя растворимого ПАВ. В линейном приближении им соответствуют значения параметра $T = 0$ и $T \rightarrow \infty$. Применение каждой из этих двух крайних предельных моделей кинетики адсорбированного подслоя позволяет упростить исследование задачи об устойчивости стекающей пленки раствора с ПАВ. Однако при этом не все существенные свойства неустойчивости стекающего слоя воспроизводятся в расчетах по таким моделям. Учет реальной кинетики переноса адсорбированного ПАВ с конечными значениями констант адсорбции и десорбции приводит не только к количественному, но даже к качественному изменению картины мод неустойчивости.

В проведенных расчетах исследована лишь малая часть возможного количества вариантов в рамках построенной математической модели с девятью свободными параметрами.

Влияние неравновесности при конечных значениях T особенно заметно проявляются на начальном участке развивающегося пленочного течения, где диффузионный пограничный слой тонкий, и ослабляется вниз по течению по мере прорастания диффу-

зионного пограничного слоя на всю толщину пленки. Величиной T в значительной степени управляется явление перезамыкания неустойчивых гидродинамической и диффузионных мод при формировании комбинированной моды, а также сужение или расширение спектра на исследуемом конечном интервале волновых чисел α . Только при конечных значениях T в отдельных вариантах проявляется регуляризация спектра собственных чисел для некоторых диффузионных мод, состоящая в том, что спектр растущих возмущений оказывается закрытым сверху при возрастании волновых чисел на расчетном интервале.

Существование продольных диффузионных мод неустойчивости с открытыми спектрами на достаточно большом, но конечном интервале $\alpha < \alpha_c$ для медленных и быстрых диффузионных волн представляет фундаментальное свойство рассматриваемых течений с растворимым ПАВ. Наличие их подтверждается решениями той же задачи на собственные значения в полной постановке для обобщенного уравнения Орра-Зоммерфельда, проведенными ранее для выбранных вариантов [4]. Хотя процедура отбрасывания предположительно малых членов уравнений при выводе базовой системы эволюционных уравнений понижает точность решений исходной задачи при возрастании α , это не вносит качественных изменений в решение. В то же время требуется более полное и подробное исследование как влияния процессов диссипации на диффузионные волны, так и нестационарных сценариев развития таких волн.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 97-01-00153, 00-01-0645) и Министерства высшего образования Испании (программа DGICYT (SPAIN), № PB 96-599).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкадов В.Я. Волновые режимы течения тонкого слоя вязкой жидкости под действием силы тяжести // Изв. АН СССР. МЖГ. 1967. № 1. С. 43–50.
2. Yi W., Satterwall F. On the instabilities of vertical falling liquid in the presence of surface – active solute // J. Fluid Mech. 1994. V. 278. P. 297–323.
3. Веларде М.Г., Шкадов В.Я., Шкадова В.П. Влияние поверхностно-активного вещества на неустойчивость стекающей пленки // Изв. РАН. МЖГ. 2000. № 4. С. 56–67.
4. Карпилова О.И., Сисоев Г.М., Шкадов В.Я. К задаче о неустойчивости стекающей пленки вязкой жидкости с растворенным поверхностно-активным веществом // Изв. РАН. МЖГ. 2001. № 6. С. 31–41.
5. Palmer H.J., Berg J.C. Hydrodynamic stability of surfactant solutions heated from below // J. Fluid Mech. 1972. V. 51. Pt 2. P. 385–402.
6. Brian P.L.T. Effect of Gibbs adsorption on Marangoni instability // AIChE J. 1971. P. 765–772.
7. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 2. С. 1148.
8. Boyadjiev Ch., Beschkov V. Mass transfer in liquid film flows // Publ. House Bulg. Acad. Sci. Sofia. 1984.
9. Stebe K.J., Barthes-Biesel D. Marangoni effects of adsorption-desorption controlled surfactants on the leading end of an infinitely long bubble in a capillary // J. Fluid Mech. 1995. V. 286. P. 25–48.
10. Liggieri L., Ravera F., Passerone A. A diffusion-based approach to mixed adsorption kinetics // J. Colloid Interf. Sci. 1996. V. 114. P. 351–359.
11. Ward A.F.H., Tordai L. Time-dependence of boundary tensions of solutions // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 453–458.
12. Defay R., Petre G. Dynamic surface tension // Surf. Colloid Sci. 1971. V. 4. P. 28–21.
13. Balbaert I., Bleys G., Joos P. Measurement of the dynamic surface tension in an asymmetric free-falling film // J. Colloid Interf. Sci. 1987. V. 115. P. 362–371.
14. Bechtel S.F., Cooper J.A., Forest M.G., Petersson N.A., Venkataramanan A., Saleh A., Reichard D.L. A new model to determine dynamic surface tension and elongational velocity using oscillating jet measurements // J. Fluid Mech. 1995. V. 293. P. 379–403.
15. Bragard J., Slavtchev S., Lebon G. Nonlinear solutal Marangoni instability in a layer with an adsorbing upper layer // J. Colloid Interf. Sci. 1994. V. 168. P. 402–413.

16. *Lin S.P.* Stabilizing effects of surface-active agents on a film flow. // *AIChE J.* 1970. V. 16. № 3. P. 375–379.
17. *Hennenberg M., Chu X.-L., Velarde M.G., Sanfeld M.G.* Transverse and longitudinal waves at the air liquid interface in the presence of an adsorption barrier // *J. Colloid Interf. Sci.* 1992. V. 150. P. 7–21.
18. *Рябицкий Е.А.* Термокапиллярная неустойчивость равновесия плоского слоя при наличии растворимого поверхностно-активного вещества (ПАВ) // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1996. № 1. С. 3–8.
19. *Feinerman V.B., Miller R., Wiistneck R., Makievski A.V.* Adsorption isotherm and surface tension equation for a surfactant with changing partial molar area 1. Ideal surface layer // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 7669–7675.
20. *Schwarz E.* On the occurrence of Marangoni instability // *Warme – und Stoffubertragung.* 1970. V. 3. P. 131–133.

Мадрид, Москва

Поступила в редакцию
3.IX.2002