

液态泡沫结构及其稳定性*

孙其诚[†] 黄晋

(中国科学院过程工程研究所 北京 100080)

摘要 液态泡沫由大量气泡密集堆积在少量的表面活性剂溶液中形成,是具有高度自组织结构的典型的软物质. 文章从泡沫物理学角度简要介绍了液态泡沫的结构特征和稳定性方面的研究.

关键词 液态泡沫, 微流动, 软物质, 复杂系统

Structure and stability of liquid foams

SUN Qi-Cheng[†] HUANG Jin

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Liquid foam is a dense random packing of gas bubbles in a small amount of surfactant liquid that exists within gas/liquid interfaces, has well-organized structures, and behaves as a typical form of soft condensed matter. We present a brief introduction to the liquid foam structure hierarchy and its stability.

Keywords liquid foam, micro-flow, soft condensed matter, complex system

1 引言

液态泡沫由大量气泡密集堆积在少量的表面活性剂溶液中形成. 溶液中的表面活性剂分子使得表面张力减弱, 容易形成气泡并保持气泡稳定. 比如, 用一根细管在肥皂水中吹气, 气泡很容易形成, 而在纯净水中则很难形成稳定气泡. 液态泡沫广泛应用在洗涤剂、化妆品、食品(如面包)、灭火、石油开采以及物理和化学的分离技术中; 在一些涉及液体混合和多组分液体的搅动过程中, 泡沫的存在会影响工业过程效率和速度, 因此泡沫结构稳定性的控制有明确的应用价值和理论研究意义^[1], 具体来说就是研究液体分率、气泡结构、气泡和微量溶液界面上的物化特性对泡沫结构的影响.

由纯净清澈的表面活性剂液体形成的泡沫从远处看呈亮白色, 在近处细致观察, 我们会发现紧密堆积的气泡以及内部规则结构, 如图 1 所示. 泡沫的结构通常用湿和干来表示, 在这里湿或干指的是泡沫内液体含量, 通常采用体积分率 ϕ 表示. $\phi < 1\%$ 的泡沫称为干泡沫. 泡沫的形成过程及液体分

率的分布见图 1, 当气泡刚刚从气管喷嘴或分布板出来时, $\phi > 0.36$, 气泡间相互离散, 并疏松地分布在液体中, 没能够形成一个有机的整体, 不属于泡沫物理研究的范围. 这些气泡受浮力作用而上升, 与其他气泡排布在一起形成泡沫. 在足够大的液体分率下, 泡沫可以类比为硬球形颗粒的密集排布结构. 在稍微少一些的液体里, 气泡会发生或多或少的变形, 这取决于气泡大小的分布情况. 比如, 具有等同大小的硬球形颗粒最大体积分率为 $\pi/18^{1/2} \approx 0.74$ (更多讨论见文献 [2, 3]). 对于由等同大小气泡组成的泡沫, ϕ 可以远小于 0.26, 此时气泡不再是球形, 而是发生了相当大的变形. 如图 1 上部所示, 受重力作用泡沫上部的大部分液体都流失到下面, 因而比较干燥, $\phi < 1\%$, 气泡间相互粘连并变形为多面体. 由于气泡大小的多分散性和位置的随机性, 泡沫内液体分率可以高达 $\phi = 0.36$, 而气泡仍然保持球形, 在图 1 中下部可以看出. 这一临界液体分率 (wet limit, $\phi = 0.36$) 在泡沫物理研究中

* 国家自然科学基金(批准号 20336040, 20490201)资助项目
2005-12-29 收到初稿 2006-06-05 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: sunq@home.ipe.ac.cn.

极其重要,泡沫结构和动力学特性在该临界液体分率发生突变^[4]. 需要指出的是,此时泡沫里并不是所有的气泡均为球形,由于局部很可能出现一些瑕疵,有一些气泡会发生轻微变形. 这些形状相异的气泡堆积在微量液体中,就形成了结构层次分明且高度自组织化的液态泡沫.

质、乳浊液和固体颗粒悬浮液等不同. 若对泡沫施加小的剪切外力,它像固体一样发生弹性形变;随着剪切力的增加,泡沫却像流体一样能够流动并随意变形;适当减小压强或提高温度,泡沫体积像气体一样线性膨胀,反之亦然. 因此液态泡沫的性质复杂而独特.

2 泡沫的结构

图 1 中的液态泡沫看似杂乱无章,而事实上具有相当规则的结构(见图 3),遵循 Plateau(柏拉图)平衡条件(柏拉图是 19 世纪比利时科学家: Joseph A F Plateau). 从气泡几何拓扑的角度来说,首先,有(而且只有)4 个气泡形成一组相互作用的基本单元(气泡大小为 $10\ \mu\text{m} - 1\text{cm}$). 这 4 个气泡共用一个交汇点(vertex, junction 或 node),其中每三个气泡围成一个凹三角形柏拉图通道(Plateau border),四个气泡共形成四个柏拉图通道,其曲率半径为 r_{pb} ($r_{\text{pb}} \sim 1\ \mu\text{m} - 1\text{mm}$),它是由液体分率、表面张力以及界面力的协调所决定的. 柏拉图通道长度 L_{pb} 约为气泡大小的 $1/3$,柏拉图通道要比交汇点薄一些. 每两个气泡间形成一个液膜(film),四个气泡共形成 6 个液膜. 液膜厚度一般为 $10\ \text{\AA} - 1\ \mu\text{m}$,是气泡间的最小分离距离. 液膜间以及柏拉图通道间的夹角分别为两面角 120° 和四面角 $\cos^{-1}(-1/3) \approx 109.47^\circ$. 更详尽的泡沫平衡条件可参见文献[6]. 图 1 中的亮白色线就是柏拉图通道. 泡沫中的液体就分布在液膜、柏拉图通道和交汇点上,当 $\phi \approx 36\%$ 时,气泡为圆球状,相互间的接触仅为一个点,此时液膜消失,全部为柏拉图通道和交汇点.

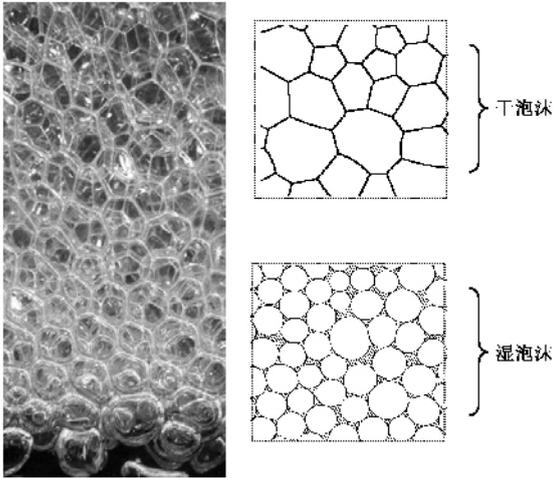


图 1 高度自组织的液态泡沫

液态泡沫内部是高度组织化的,并且具有多尺度结构特征. 目前对微观尺度的表面活性剂和溶剂性质对气/液界面的影响比较清晰,而对介观尺度的气泡动态行为知之甚少,比如如何定量描述外界作用(如剪切力或压差力)与内在表面张力相协调控制的气泡运动和变形,又如何把这些信息与宏观尺度的泡沫流变特性、平均结构特征(如液体分率、气泡大小及其分布等)有机地联系起来,这些问题正是泡沫物理学研究的重点(见图 2).

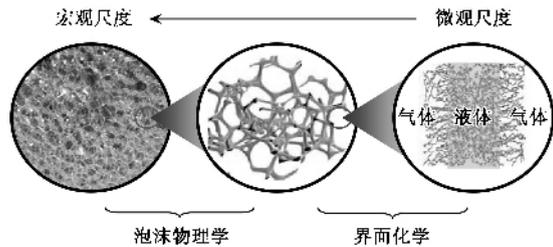


图 2 液态泡沫的多尺度结构及泡沫物理学研究范畴

在实验可以测量的时间尺度内,稳定的液态泡沫既不是固体、液体,又不是气体,而是典型的软凝聚态物质^[5],或许是最简单的软物质,因为泡沫内基本单元——气泡的惯性可以忽略;气泡间的作用力仅仅存在于法向,没有切向力,这一点与颗粒物

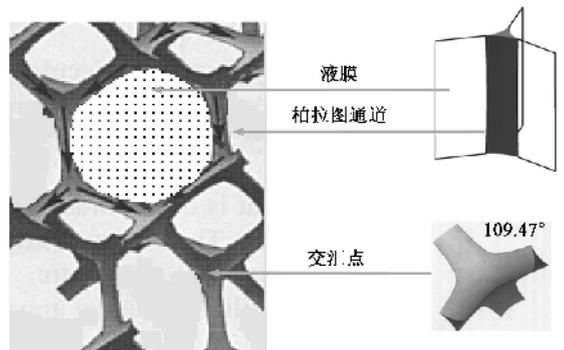


图 3 液态泡沫的基本结构

柏拉图通道横截面积为 $A_{\text{pb}} = C_{\text{pb}} r_{\text{pb}}^2$, 交汇点体积为 $V_{\text{vertex}} = C_{\text{vertex}} r_{\text{pb}}^3$, 整个泡沫内液体的体积分率

为 $\phi = C_\phi (r_{pb}/L_{pb})^2$, 其中 $C_{pb} = 3^{1/2} - \pi/2 \approx 0.161$, $C_{vertex} \approx 0.31$, $C_\phi \approx 12(3^{1/2} - \pi/2)2^{-7/2} \approx 0.171$, L_{pb} 为柏拉图通道长度.

二维干泡沫中气泡的面、边和顶点之间的关系, 采用欧拉定理(Euler's theorem)予以描述: $F - E + V = \chi$, 其中 F 为面数(在二维泡沫中为泡沫中的气泡数目), E 为边数, V 是顶点数. 在欧几里得平面(Euclidean plane)中的简单泡沫 $\chi = 1$, 进而得到干燥泡沫中气泡的平均边数 $\langle n \rangle = 6$, 因此在表面张力作用下, 二维干泡沫内六边形气泡结构较为常见且稳定. Bolton 和 Weaire^[7] 模拟得到了不同液体分率时气泡的边数, Sun 和 Hutzler^[8] 进一步予以量化: $\langle n \rangle = 2[(1 - (\phi/\phi_c)^2)] + 4$, 其中 $\alpha \approx 2.04 \pm 0.07$ 并且 $\phi_c = 0.161 \pm 0.001$. 当 $\phi = \phi_c$ 时 $\langle n \rangle = 4$; 在干泡沫时 $\langle n \rangle = 6$. 在三维泡沫中, 欧拉定理中多了气泡数目 C 这一自由度, $-C + F - E + V = \xi$; 在三维欧几里得空间中, 泡沫的 $\xi = 1$, 气泡的平均面数 $\langle f \rangle = 12/(6 - \langle n \rangle)$, 其中 $\langle n \rangle$ 为面的平均边数, 对于大多数泡沫结构, $\langle f \rangle = 14$, 亦即三维干泡沫内 14 面体的气泡结构常见且稳定, 比如组成泡沫的具有可能的最小表面积的基本单元结构——Kelvin 结构(Kelvin conjecture)就是由 6 个正方形和 8 个正六边形构成的 14 面体^[2,9].

人们往往把液态泡沫与多孔介质混淆起来, 事实上仅在结构上液态泡沫就与多孔介质截然不同. 多孔介质有固体骨架, 骨架间的孔隙相互连通构成流体流动通道. 由于骨架表面性质复杂, 几何形状又难以描述, 通常把多孔介质简化成由简单形状的基本单元按照一定方式排布形成的整体, 如球体堆积模型、圆柱体或纤维模型、管束模型和网络模型等. 而在液体泡沫中气泡相互堆积, 气泡间缝隙就形成了微量液体流动的网络通道, 由柏拉图通道和交汇点连接组成. 更重要的差异是 (1) 柏拉图通道曲率半径 r_{pb} 和通道长度 L_{pb} 的比值取决于液体分率, $r_{pb}/L_{pb} \sim \phi^{1/2}$; (2) 局部通道之间的连接方式通常发生变化, 亦即几何拓扑变化, 称为 T1 过程, 见图 4 (3) 在外力作用或在泡沫上输入液体时, 会引起整个泡沫扭曲, 甚至气泡发生对流: 大约一半泡沫向下移动, 而另一半泡沫向上升起. 而此时泡沫内的液体分率远小于临界分率, Weaire 和 Hutzler^[4] 认为发生对流的条件是在泡沫内液体的压强差大于泡沫的屈服应力, 这一问题耦合了泡沫的渗流和流变特性.

在泡沫结构的检测方面, 由于液体的折射系数

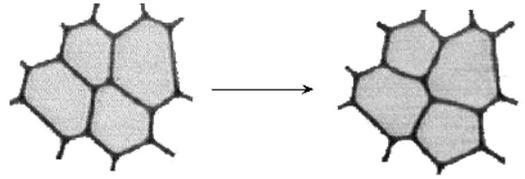


图4 柏拉图通道发生几何拓扑变化(T1 change). 在 T1 过程中, 往往在局部首先有应力增加, 气泡邻居发生变化, 然后释放能量, 泡沫整体达到一个更低表面能态

远大于气体的折射系数, 光线在柏拉图通道和交汇点上发生复杂的折射和全反射. 由于气泡尺寸的多分散性和位置的随机性, 整个泡沫通常为亮白色, 这就限制了采用光学显微镜来观测三维泡沫的表面和二维泡沫. 除了观测表面外, 通常还采用与电导率对比的方法检测泡沫的内部结构和液体分率^[10,11], 或在泡沫中插入光纤, 或采用核磁共振(MRI)和共聚焦显微镜术(confocal microscopy)观测小泡沫样品. 毫无例外, 他们或者是不直接观测或者无法清晰地予以解释. 因而对正在演化的泡沫无法进行没有任何干扰的快速检测, 唯一的方法就是采用光来检测. Durian 等^[12-15] 首先采用漫射光谱技术(diffuse-transmission spectroscopy), 用光束穿透泡沫, 通过测定出有多少光到达了泡沫的另一端, 就可以计算出气泡的平均大小和液体分率. 他们^[10,11] 发现透射光强与液体分率成反比, 比如在只有少数却很大气泡构成的泡沫中, 大多数的光能够畅通无阻地通过, 因而透射光强较高, 而在有许多小气泡的泡沫中, 泡沫内的液体会散射光线, 透射光强变弱. 他们还采用扩散波光谱技术(diffusing wave spectroscopy)测定气泡的运动速度, 当激光束通过泡沫时, 运动中的液膜能造成轻微的多普勒效应, 光频率发生漂移, 就可得知这些气泡运动的速度和方向. 这一检测技术极大地促进了对液态泡沫结构、流变特性和稳定性的理解.

3 泡沫的稳定性

液态泡沫是一个非平衡系统, 表现为它的结构随着时间发生演化. 不管是要求保持泡沫还是消除泡沫, 液态泡沫稳定性的控制都极其重要. 泡沫结构的演化涉及三个机制: (1) 重力作用下气泡间的液体渗出, 使得气泡与液体分离, 称为泡沫渗流(foam drainage); (2) 气泡间液膜的破裂造成相邻气泡合并, 称为液膜破裂(film rupture); (3) 内部

高压强的小气泡中分子通过液膜向相邻低压强大气泡扩散造成气泡合并,称为气体扩散(bubble coarsening). 这三个过程不管谁占优势(取决于泡沫结构和表面活性剂的物理化学特性), 表面活性剂溶液和气体总是最终达到平衡态, 即分离成独立的溶液和气体两相.

3.1 泡沫渗流

由于液态泡沫中液体和气体的密度差别很大, 重力很容易把他们分开. 在非常湿的泡沫中气泡快速向上升起, 而液体流出. 在较稳定的干泡沫里, 气泡紧密排布, 液体分率很小, 但是这些微量液体依然可以通过柏拉图通道形成的网络流下来. 在有些情况下, 可以通过添加甘油等来增加液体的黏性, 以减缓泡沫渗流, 这种添加表面活性剂来控制渗流的方法已经有广泛的实验研究^[16]. 比如, 液膜中流体的流动可以通过光学观测液膜的厚度来实现, 液膜中的层流是由液膜的厚度、流体黏性和表面活性剂的状态共同决定的, 较厚的液膜内的流动就像活塞流, 进入柏拉图通道. 一旦液体从液膜导入柏拉图通道内, 它会流动得相当快, 速度大约为 1cm/s. 假定没有液膜破裂, 渗流将一直发展下去, 直到重力方向的静压力梯度与重力加速度相平衡. 这个梯度是由分离应力(disjoining pressure)来支撑的, 因为此时液膜非常薄, 以致不能再进一步减小界面势能. 这就使得液膜的厚度随着高度的增加而减小, 和我们在图 1 中看到的泡沫分布一致. 泡沫渗流不仅仅取决于泡沫的成分, 而且还取决于容器的大小和形状. 泡沫渗流主要研究微量液体以渗流波的形式在泡沫内的传播运动规律以及液体含量在泡沫内的分布规律. 图 5 是一维强制渗流(forced drainage)的实验图片, 在稳定的干泡沫上以恒定速率输入与泡沫成分一致的流体时, 输入的液体在气泡间隙中流动形成一个明暗分明的传播界面, 称为渗流波波前. 通过检测渗流波的传播速度可以得到泡沫的结构和柏拉图通道界面性质等信息.

一般说来新生成的泡沫内平均液体分率 $\phi \sim 8\%$, 在重力驱使下发生渗流, 对于 10cm 高的泡沫, 大约 2min 整个泡沫内部毛细管力和重力达到平衡, 渗流基本停止, 此时液体分率 ϕ 随泡沫高度的关系为 $\phi(z) = (\phi_0^{-1/2} + Az)^{-2}$, 在这里 A 为常数, 与泡沫结构、溶液的物理性质和重力有关; 在液面处 $z = 0, \phi_0 = 36\%$, 气泡接近圆球形; 而在 10cm 高处, 泡沫的 ϕ 降至 0.01%, 此时气泡间仅被很薄且厚度均

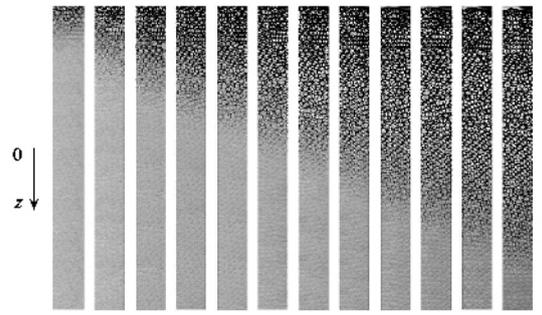


图 5 一维泡沫强制渗流实验(forced drainage)中渗流波以恒定速率向下传播(文章作者拍摄到的渗流过程)

一的液膜分开. 尽管在相邻的气泡间以及气体和液体之间存在压强差(该压强可由 Laplace 定律计算), 但是泡沫内三个基本结构上的液体压强处处相同(假设不考虑重力, 或水平放置泡沫), 亦即在整个泡沫内所有柏拉图通道具有相同的曲率半径, 否则不同区域间液体通过调整液体的分布而达到压强平衡. 当液体分率较小时, 界面力占主要因素, 此时液膜较长且平, 柏拉图通道的曲率半径很小; 当液体分率较大时, 表面张力占主要因素, 此时液膜较短, 柏拉图通道的曲率半径比较大. 所以如果在较干的泡沫上加入少量液体时, 它们会被吸入柏拉图通道里, 并在整个泡沫内均匀扩散开. 因此, 泡沫内微量液体的分布不仅取决于液体分率, 还取决于表面张力和界面力之间的协调.

3.2 液膜破裂

液膜破裂是通过相邻气泡间液膜的破裂而造成气泡合并(如图 6 所示), 主要是由于在表面活性剂分子的排斥力和马朗戈尼效应(marangoni effect)流动不足, 以致这两个气泡分开. 液膜的破裂在干泡沫中常见. 现在很容易采用一些配方使得液膜破裂可以忽略不计, 此时表面活性剂能够产生相当大的阻碍使得两个界面不能相互靠近. 液膜破裂很可能是热振动激发的一个过程, 需要一个较大的在平衡厚度附近的振动, 并且大于能量势垒. 比如可以采用机械激波加快液膜破裂, 也可以施加剪切外力和调整化学成分或颗粒添加剂来影响液膜的破裂速率.

3.3 气体扩散

对于非常稳定的泡沫, 液膜破裂可以不计, 渗流过程可以减慢以至在静压力达到平衡时停止, 但是气泡仍然处于热力学非平衡态: 相邻气泡间的气

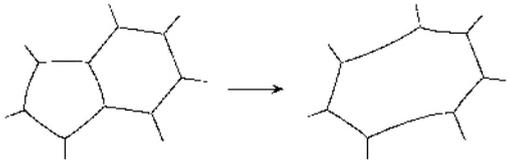


图6 如液膜过薄,局部微小浓度振荡会造成液膜破裂,气泡发生合并,泡沫表面能降低

体相互扩散,这是一种完全不同的方式. 相邻的两个气泡中较小的气泡有较小的曲率半径,因此按照 Laplace 定律,内部的压强较大,相反对于大气泡,里面的压强较小. 这就造成小气泡内的气体分子透过液膜向较大的气泡扩散,使得大气泡越来越大,这一过程最终是由表面张力驱动的,使得泡沫内气液分界面的面积减小(图7). 在气泡长大过程中,整个泡沫的平均大小 $\langle d \rangle$ 逐渐增加, $\langle d \rangle \sim \alpha t^\beta$. 实验表明,对于干泡沫, β 为 $1/2$, 对于较湿的泡沫, β 约为 $1/3$, 而 α 则取决于表面张力、气体分子在界面的可溶性和扩散常数. 气泡的长大过程不仅改变大小分布,而且改变气泡间的几何拓扑关系,如图4所示. 泡沫达到稳定后,泡沫的大小分布 $\rho(d)/\langle d \rangle$ 不随时间变化,亦即具有自相似性.

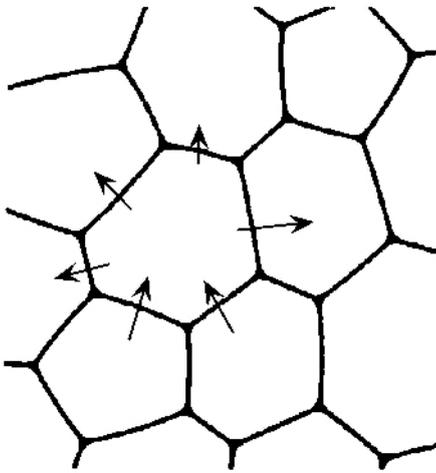


图7 气泡间的压强差造成气体分子通过液膜扩散,使得大气泡长大,小气泡缩小,整个泡沫表面能减小

在以上三个非平衡机制中,气体扩散过程比较

缓慢,液膜破裂可以采用合适的表面活性剂予以消除,而重力驱使的泡沫渗流则不可避免,直接影响泡沫稳定性,因而泡沫渗流的调控具有明确的应用价值和理论意义. 它们又相互关联:当渗流发生时,液膜内微量液体的流动会影响气泡间的气体扩散;同时液膜破裂和气体扩散过程导致气泡平均直径增加,加快微量液体渗流. 这三种机制的相互关联,使得液态泡沫呈现出随时间不断变化的非平衡特性. 尽管已经可以很清楚地观察到液态泡沫的演化,但是人们对于这些影响泡沫稳定性的内在机制却仍然没有完全了解. 最近几十年来,已经有越来越多的研究者开始进行液态泡沫的物理研究,特别是液态泡沫渗流的研究,无论是在理论上还是实验上,都已经取得了丰硕的成果.

参考文献

- [1] Durian D J, Weitz D A. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology(4th Edition), 1994, 11 :783—805
- [2] Aste T, Weaire D. The Pursuit of Perfect Packing. England : Institute of Physics Publishing, 2000
- [3] Donev A, Cisse I, Sachs D *et al.* Science, 2004, 303 :990
- [4] Weaire D, Hutzler S. The Physics of Foams. England : Oxford University Press, 1999
- [5] de Gennes P G. Rev. Mod. Phys. ,1992, 64 :645
- [6] Plateau J A F. Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires, Paris, Gauthier Villars, 1873(PDF files of this book are available from <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/PlateauBook/PlateauBook.html>)
- [7] Bolton F, Weaire D. Phys. Rev. Lett. ,1990 65 :3449
- [8] Sun Q, Hutzler S. Rheologica Acta, 2004 43 :567
- [9] Weaire D, Phelan R. Phil. Mag. Lett. ,1994 69 :107
- [10] Hutzler S, Verbist G, Weaire D. Europhys. Lett. , 1995, 31 (8):497
- [11] Weaire D, Hutzler S. Phil. Mag. ,2003 83 :2747
- [12] Durian D J. Phys. Rev. E. ,1995, 51 :3350
- [13] Durian D J. Phys. Rev. E. ,1997, 55 :1739
- [14] Durian D J, Weitz D A, Pine D J. Science, 1991, 252 :686
- [15] Gittings A S, Bandyopadhyay R, Durian D J. Europhys. Lett. ,2004 65(3):414
- [16] Durand M, Martinoty G, Langevin D. Phys. Rev. E, 1999, 60(6):R6307