分散体系中液滴间力学行为

王玮^{①*}, 李楷^①, 宫敬^①, ANGELI Panagiota^②

① 中国石油大学(北京), 城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249;

② Department of Chemical Engineering, University College London, London WC1E 7JE, UK

* 联系人, E-mail: w.wang@cup.edu.cn

2014-11-03 收稿, 2014-12-30 接受, 2015-03-08 网络版发表

国家自然科学基金优秀青年科学基金(51422406)、霍英东高校青年教师基金(142021)和北京市高校英才计划(YETP0679)资助

摘要 分散体系的物理及化学性质依赖于分散相液滴聚并、液膜排液等微观过程, 而借助于扫描探针显微镜(SPM), 通过模拟分散液滴的布朗运动, 可以从液滴力学行为的角度对这些现象加以研究. 本文综述了SPM技术在研究可变形介质间动态作用力、变形及聚并方面的发展及现状, 介绍了相关技术及在可变形介质相互作用力测量方面的应用, 阐述了近年来液滴间DLVO力、非DLVO力、动水作用力等方面的研究进展, 并对该方向上取得的关键成果进行了评述, 在此基础上, 对相关技术的发展方向及亟待开展的研究进行了展望.

关键词

物理及化学性质
扫描探针显微镜
分散体系
液滴力学行为

分散体系广泛存在于食品、印染、生物、制药、石油、矿业、化工、核工业等众多领域, 对其流动、流变、稳定机理的研究具有重要的价值. 而分散颗粒/液滴之间的相互作用、液滴的变形等则直接影响液膜破裂、液滴聚并等微观过程, 并最终影响体系的物理及化学性质. 研究表明, 当分散相液滴逐渐接近到一定程度时, 其由于受到水力作用、范德华力、双电层作用、空间位阻等综合作用而产生变形^[1-3], 这些作用力以及液滴的变形共同决定了其力学行为及分散体系的性质. 一般认为, 对于液相环境中的2个带电液滴, 其由于受双电层力作用而相互排斥, 因此不会发生聚并. 而当体系中引入一定的反离子时, 双电层斥力会被削弱, 从而使2个液滴之间的空间能够被进一步压缩到范德华引力的作用范围, 导致液滴最终发生聚并^[4,5]. 然而, 对于高度分散的体系, 其分散液滴直径较小(微米级), 液滴之间的相互作用力较为微弱(纳牛级)^[6], 且在微小的距离内(纳米级)往往会发生很大的变化^[7], 这就给相关研究带来了很大的困难. 常规的研究方法只能对其相互作用进行定性的说明, 很难给出量化的分析.

迫于科学研究和工业生产的需要, 亟待借助一种行之有效的手段来对上述问题进行更为深入的研究. 而早期关于界面所受非平衡力的测量则是借助于表面力仪器(surface force apparatus)实现的^[8]. 然而, 受制于当时的技术条件, 对于分散体系等复杂流体在形成和处理过程中可变形微小颗粒或液滴的动态作用力仍然缺乏广泛的、定量的研究和认识. 直到扫描探针显微镜的出现^[9]以及相关测量技术的成熟, 使得微米级固体颗粒和可变形液滴之间受力特性的研究得以实现. 这种技术能够测量到小量级的作用力, 从而可以用来研究分散体系微层面液滴间相互作用的力学行为及规律. 本文将详细介绍相关技术在分散体系中的运用情况及研究进展.

1 测量方法演进

扫描探针显微镜早期用于测量固体与固体之间的相互作用. 工作时, 将对微弱力极其敏感的微悬臂一端固定, 而连接有针尖的另一端与样品表面轻轻接触, 由于针尖尖端与样品表面间存在极微弱的排斥力, 使微悬臂发生一定的线弹性变形, 这种变形可

引用格式: 王玮, 李楷, 宫敬, 等. 分散体系中液滴间力学行为. 科学通报, 2015, 60: 2272-2281

Wang W, Li K, Gong J, et al. Recent progress of drop deformation and force behavior in disperse systems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2272-2281, doi: 10.1360/N972014-01156

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972014-01156>

以通过被微悬臂反射的激光束偏转量来记录,如图1(a)所示.由于微悬臂的弹性模量已知,利用胡克定律可以得到微悬臂与样品之间的作用力^[3].后有学者通过在无尖探针上用硅胶黏连一个微米级大小的固体小球并使之接近吸附在基底上的液滴,从而实现了固-液间作用力的测量^[10].更进一步的做法是在硅球上涂上油膜再让其与固体界面或液滴接触从而测量它们之间的作用力^[11].这种做法虽然巧妙、较前一种做法更为先进,然而需要指出的是,硅球对于油膜的受力和变形会产生很大的影响,因此其所测量的力与液-液间相互作用并不相同.

Gunning等人^[12]提出了更为巧妙的实验方法.其做法是选择一种与液相的接触角略大于微悬臂(氮化硅材质)的材质作为基底(如氧化硅),从而实现对液滴的吸附.控制探针扫描速度,使吸附于其上的液滴与基底上的另一个液滴匀速接近至某一距离之后再抬起,便得到了液滴之间作用力随距离变化的曲线.得益于这种方法,液-液间相互作用力的测量和研究在近期得以迅速发展^[13-16].值得注意的是,与固体颗粒间作用力不同,2个液滴或气泡在受到外力作用时会发生显著的变形,因而无法得到液滴间的相互距离^[12-17],这就给相关的分析带来了挑战. Vakarelski等人^[18]将荧光粒子结合使用,从而较好地解决了这一难题,其测量误差在0.05 μm 之内.然而,这种方法的缺陷在于,加入的荧光粒子会对油水界面的性质产生影响,这对于探究表面活性剂对液滴受力的影响是极为不利的.表1中列出了相关测量技术的阶段性发展及仍存在的问题.

2 液滴间动态作用力

对于分散体系中的分散相液滴,其由于受外部剪切流动或自身布朗运动的影响而相互碰撞,从而

增加了聚并的可能性.因此,通过研究液滴在动态过程中的相互作用力可以从一个全新的、更加微观的角度对液滴碰撞和分散体系稳定性加以研究和阐释.经推算,对于一个半径40 μm 的油滴,其常温下在水中布朗运动的均方根速度大约为7 $\mu\text{m/s}$ ^[19],这完全在扫描探针显微镜的测量范围之内,因此,可以将其用于研究布朗运动中相互碰撞液滴动态作用力的研究.

Dagastine等人^[20]在早期的研究中探讨了研究油滴-油滴间准静态及动态作用力的有效性,研究了不同扫描速率下油滴之间的相互作用力,在此基础上对一些早期力学预测模型进行了讨论,认为早期模型基于刚性球体或单一液滴,不能很好地描述2个可变形液滴之间的相互作用,仍需一个广泛的模型来定量解释相关的实验数据及其作用机理.其于2006年撰文^[21]全面地展示了关于液-液碰撞过程中动态作用的研究成果.研究中发现,液滴的运动速度对其相互作用力会产生很大的影响,而这种影响是通过液膜厚度的变化即水力作用体现出来的,如图1(b)所示.图中绿色、蓝色、红色曲线所对应的速率分别为2, 9.3, 28 $\mu\text{m/s}$,同一颜色的曲线中,上边为进针曲线,下边为退针曲线.从图中可以看出,当2个分散相液滴以较慢的速度相互接近/远离时,夹在其间的连续相液膜能够排出/填充,因而水力作用的影响不大,表现为进针和退针曲线重合.而随着液滴运动速率增加至大于液膜排液/填充的速率时,则会对液滴的趋近和远离产生相应的阻碍作用,并造成一定的迟滞效应,形成回滞环,且退针曲线中出现引力作用.显而易见,作者在实验中所发现的这种引力不可能是由范德华引力造成的.虽然前文提到2个液滴间的距离无法在实验中得到,但却可以借助于液膜排液模型^[22]推算得到液膜厚度,即为液滴间的距离.

表1 实验方法演进

Table 1 Evolution of the experimental methods

测量方法演进	进步	仍存在的问题	参考文献
测量技术发明	实现了微弱作用力的测量	仅限于固体颗粒间作用力的测量	[9]
固-液作用力测量	可得到固-液作用力	固-液间作用不同于液-液间作用	[10]
液(固体质心)-液测量	测量得到了液-液间作用力	作为质心的固体颗粒对液滴的变形会产生较大影响	[11]
液-液测量	实现了液-液间动态作用力的测量,可以用来模拟液滴的布朗运动	无法得到液滴形变及间距信息	[12~16, 18]
荧光粒子加入	可以得到较为精准的液滴形变	荧光粒子会对液-液界面产生影响	[17]

图1 测量液滴示意图(a)和动态作用力-位移曲线(b)^[21]

Figure 1 (a) A schematic of oil droplets being measured; (b) the dynamic interaction force F vs. piezo motion ΔX between two droplets in aqueous solution^[21]

通过结合Young-Laplace方程和Reynolds排液方程,建立液滴受力预测模型,通过对比实验和模型计算结果可以看出,所建立的模型能够很好地表征实验结果.作者在模拟中还发现,液膜最薄处位于中心处,而且最小液膜厚度不是在停止进针时、而是在退针过程中的某一时刻出现.从作者计算的结果来看,最小液膜厚度约为20 nm,远超出了范德华引力的作用范围.而且,引力的峰值随着液滴运动速度的增加而增大,说明这种引力是水力作用的结果^[23].另外,如果仅研究退针曲线的话,还可以观察到一个作者在文中并没有讨论的现象,即在退针过程中,随着液滴运动速度的增加,引力峰略向右偏移,对于这一现象,目前尚缺乏理论的分析 and 解释.同时,从排液模型中也可以看出,这种水力作用不仅和液膜的排液速率相关,也和液膜的黏度相关,这种相关在模型里的折算雷诺数中体现,然而,目前鲜有关于连续相黏度影响的实验研究加以证实.

Zbik和Frost^[11]则研究了水溶液中硅油液滴和不同亲水亲油特性的固体表面之间的相互作用.研究中采用在硅球上涂油滴然后接近不同固体表面的方

法,同时在水溶液中加入不同浓度的十二烷基硫酸钠(SDS),认为当表面活性剂浓度较低时,其对硅油与硅胶、石蜡表面之间的相互作用无明显影响;而当表面活性剂浓度在大于或等于临界胶束浓度(CMC)时,会产生双电层斥力,界面之间不会发生吸附现象.同时,实验中还发现在SDS浓度小于CMC的水溶液中,硅油与聚四氟乙烯、石蜡等亲油表面之间会产生双电层斥力,且在油滴与基底接触时会有吸引力;在CMC时,会有中程的斥力产生(约几十纳米),其作用力范围已经超出了双电层斥力;当大于CMC时,这种作用力的范围进一步增大.虽然硅油液滴与所有表面之间都存在斥力,但仅与云母(亲水)表面间的斥力足够大而能有效阻止液滴与表面的吸附,在与亲油性表面接触时油滴会附着在上面.

以上的研究都是基于DLVO理论,即认为液滴在碰撞过程中主要受到双电层力和范德华力的影响,然而, Gromer和Gunning^[24]在研究表面甜菜果胶(SBP)的油滴间作用力时发现,即便在很低的运动速率下、加入较高浓度的离子之后,进针/退针曲线中仍然有引力的存在,如图2(a)所示.而当改变液相环

图2 含SBP的油滴(a)与清洗掉SBP之后的油滴(b)的进针(红色)/退针(蓝色)力曲线^[24]

Figure 2 Droplet interaction data obtained in the presence (a) and post-rinse (b) of sugar beet pectin (SBP)^[24]

境、用去离子水清洗掉吸附在油滴界面上的SBP后,图2(b)的力曲线中表现为纯斥力作用.显然,对于引力现象无法用基于DLVO理论的力学模型来描述,作者分析后提出,这种非DLVO的力是由于SBP分子之间的交联作用所造成的. Dagastine等人^[25]在研究硅球与乙酸丁酯、乙酸辛酯液滴之间的相互作用时,同样也发现了非DLVO力,研究发现这种力的作用尺度为5~10 nm,作者猜测,这种非DLVO力是由于特定的离子效应或分子结构造成的,然而,仅从力曲线中无法分析得知其出现的原因,因而还有待进一步研究.随后更多含胶束、聚合物、颗粒、溶剂体系中的非DLVO力被报道^[26~28],其稳定性机理显然更加复杂.

一般研究中关于液滴间相互作用基于2种不同的设定条件:恒力趋近或恒速趋近^[29].在关于液滴间动态作用力的研究中,往往是设定了扫描速率,即为恒速趋近.然而,在液滴的实际碰撞过程中(如处于布朗运动的2个液滴),其速度未必恒定. Tabor等人^[30]则首创性地研究了非线性及周期碰撞中液滴、气泡间的动态作用力,按照一定的函数关系改变扫描速率,从而实现了非恒定速率下液滴间动态作用力的测量.其分别研究了正弦驱动、隔膜驱动和蠕动驱动下液滴间的动态作用力.这种做法为研究不同流场条件、流动状态下液滴的力学特性提供了很好的借鉴.作者研究认为,2个液滴在加速远离的过程中容易发生聚并,因为这种加速会带来更强的动水引力,而液膜在2个液滴远离过程中的某个时刻达到最小,这种强劲而动水吸引很容易导致液膜破裂从而使得液滴发生聚并. Vakarelski等人^[31]则比较了进针-

退针、进针-停止以及进针这3种不同过程中气泡发生聚并的力曲线,如图3所示.第1种情况中(EFGH),气泡的聚并发生在退针的过程中(H点箭头);而第2种情况下(WXYZ)气泡在相互靠近到某个范围然后静置不动时发生了聚并(Z点箭头);第3种情况(PQRS)则完全是在进针的过程中就发生了聚并(S点箭头).这3种不同的条件下只不过聚并时机并不相同,其共同点是液膜破裂发生在“凹窝”边缘处液膜最薄的地方,通过模型计算得到的液膜厚度都在5 nm之内,在范德华引力作用下发生了聚并.这种对于非恒定速率液滴碰撞的研究能够用来研究以随机速率布朗运动中的液滴碰撞过程的力学特性,然而,需要指出的是,以上的匀速和非匀速的液滴碰撞都是轴对称条件下的,其预测模型都是基于对称条件的假设,而实际的液滴碰撞并不全是对称的,因此,仍需要建立非对称的物理和数学模型,对液滴非对称碰撞中的相互作用加以研究.

对于稳定存在的分散体系而言,表面活性分子的作用举足轻重,因此在稳定性机理研究中,不可避免地要考虑到表面活性剂的影响.在早期的力学研究中,由于受实验手段的限制,一般选择水溶性的离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠^[32]. Balasuriya和Dagastine^[33]在近期的研究中讨论了3种多肽表面活性剂, Lac21, AM1和Lac21E对于气泡间相互作用的影响.作者研究发现,对于2个低速接近的气泡,虽然多肽表面活性剂分子能够在气水表面吸附,然而,多肽分子所形成的短程斥力显然不足以克服范德华引力而阻止气泡的聚并;而当2个气泡高速接近时,

图3 (网络版彩色)进针-退针(a)和进针-停止、进针(b)力曲线^[31]

Figure 3 (Color online) Force curves between the two bubbles during approach- retract cycle (a) and approach-stop, approach protocol (b)^[31]

由于其水膜排液速率远滞后于气泡的接近速率,无法排出至范德华引力的作用范围,气泡不会聚并.鉴于此提出,泡沫的稳定性取决于3个关键因素:液膜排液的动水作用力、气泡的变形以及平衡表面力.

3 液滴形变及聚并

3.1 液滴的受力形变

与固体颗粒不同,液滴在受到外力作用时会发生明显的变形.液滴的变形很大程度上保证了分散体系的稳定性,却也给相应的力学研究造成了困难.液滴的变形则可以直观地从图4的对比中看出,其中点线为无尖探针-基底之间的力曲线,实线为液滴-基底之间的力曲线,而虚线则为液滴-液滴之间的力曲线.图中最为明显的是3条曲线的斜率.可以看出,探针-基底曲线的斜率最大,液滴-基底曲线次之,液滴-液滴曲线的最小.这种斜率的差异显而易见是由于油滴的变形造成的.

Gromer和Gunning^[24]研究了聚合物溶液中2个正十四烷液滴之间的相互作用,并分析了两油滴在接近和远离时的相互作用状况,提出了液滴变形的过程机理,如图5所示.图中过程1为液滴之间距离较远时,液滴之间无相互作用;过程2中随着液滴之间距离的趋近,液膜开始变形,聚合物分子仍然存在于变薄的液膜中;过程3中随着液膜中部分聚合物被挤出液膜,液膜的局部出现“黑点”(即局部薄层的厚度达到一般黑膜的厚度),相应的力曲线上出现一个阶跃;随着液滴继续靠近至距离最小,更多的聚合物分子被挤出液膜,“黑点”面积继续扩大,甚至在退针初期仍然继续扩大,直至达到最大点4处;随着退针过程继续进行,液膜中“黑点”面积减小,此时微悬臂所受到的力为引力,直到两液滴突然分离,之后液滴间作

图4 探针-基底(点线)、液滴-基底(实线)、液滴-液滴(虚线)间变形-位移曲线^[12]

Figure 4 Deflection v.s. piezo extension curves of tipless cantilever-substrate (dotted line), droplet-substrate (solid line) and droplet-droplet (dashed line)^[12]

图5 (网络版彩色)两液滴在不同距离时的相互作用及变形示意图^[24]

Figure 5 (Color online) Interpretation of the interaction and deformation between oil droplets at different separation^[24]

用力为零,如5中所示.这个过程很详细地解释了可变形液滴在靠近与分离过程中的相互作用机理,但缺乏具体的理论模型来对这些过程进行解释.

Webber等人^[34]研究了小液滴与不同大液滴(直径比为3~20)之间的作用力,涵盖了更大范围的运动速率,并在前面研究的基础上进一步细化了预测模型,改进了边界条件的处理,同时也考虑了液滴变形对于液膜排液速率、压力分布和受力的影响.与小液滴趋近过程中液膜扁平化不同,研究中发现,对于大液滴其液膜会发生一定的“凹窝”(dimple),即液膜最薄处不再是中心处,这种凹窝在退针的初期会继续扩展.这种现象在其他研究中也有报道^[35~37],而Clasohm等人^[38]则在液滴接近固体表面时发现了与之相反的“凸包”(pimple)、“褶皱”(wimple)、“波纹”(ripple)现象.Chan等人^[39]则借助于广义Young-Laplace方程进一步对于“凹窝”、“凸包”、“褶皱”、“波纹”这些现象(图6)出现的原因及条件进行了理论分析.这些对于进一步研究液滴的变形、聚并以及体系稳定性有着重大的意义.

从图4中可以看出,在液滴的动态作用力测量中,力曲线的斜率和液滴的变形能力相关.显然,表面活性分子的存在对于液滴的变形会产生很大的影响.

图6 (网络版彩色)不同液膜变形的示意图^[39]

Figure 6 (Color online) Schematic shapes, pimple, dimple and wimple of the interfacial film^[39]

然而,对于表面活性分子如何影响液滴的受力变形特性,不同的学者有着不同的观点. Dagastine课题组^[40-42]基于Young-Laplace方程分析认为,液滴的变形能力取决于液滴的直径和界面张力的大小,而对于固定大小的液滴,其变形能力则只跟界面张力大小有关. 这种观点可以通过Young-Laplace方程相关理论分析得到,而且也被许多实验结果所验证^[41,43,44]. 对于界面张力的作用,目前大部分的实验都是基于SDS这种表面活性剂, Balasuriya和Dagastine^[33]在研究了多肽表面活性剂时也发现了类似的规律. 然而, Gunning等人^[12]在研究 β -球蛋白以及吐温20对于液滴变形的影响时发现,界面张力的影响似乎并不明显,其结果如图7所示. 图7中,在0时刻溶液中加入 β -球蛋白, β -球蛋白由于具有表面活性,会由体相迁移并定向吸附在油水界面上,随着时间的增加, β -球蛋白分子在界面上吸附越来越多,导致界面张力减小,而界面弹性上升. 作者分析图中前3个点认为,随着时间的增加,力曲线的斜率逐渐增大,而界面张力是减小的,显然,与液滴界面变形相关的是界面弹性而不是界面张力. 为了进一步证实这一观点,作者又在a点加入吐温20. 由于吐温20分子远小于 β -球蛋白分子,因而会驱替 β -球蛋白分子而吸附在油水界面上,这样,界面弹性会由于 β -球蛋白分子的脱吸附而减小,并在5000 s左右的时刻达到平衡状态. 在此之后的b, c, d时刻,虽然吐温20的浓度逐渐增大,界面张力越来越小,但曲线斜率几乎不变. 因此认为,对于这种体系,影响界面变形的主导因素是界面弹性而不是界面张力. 这一观点在Gunning等

图7 力曲线斜率随时间变化的规律. a时刻之前为 β -球蛋白溶液, a~d时刻加入吐温20的浓度分别为2, 4, 6, 9 $\mu\text{mol/L}$ ^[12]

Figure 7 Cantilever deflection gradient vs. time. Droplets were initially coated with β -lactoglobulin before time point a when Tween-20 was added. The concentrations of Tween-20 at time points a~d were 2, 4, 6, 9 $\mu\text{mol/L}$, respectively^[12]

人^[45]后续的研究中得以进一步证实. Gillies和Prestidge^[13,46]研究了硅球与聚二甲基硅氧烷(PDMS)液滴之间的相互作用力及液滴的受力变形特性,其发现液滴的变形跟PDMS内分子的化学交联程度有关,对于交联程度较低的PDMS液滴,其变形程度与界面张力有关,而对于交联程度较高的PDMS液滴,其变形能力则与体相的界面流变性质相关,而与界面张力的关系不大. 对于非界面张力主导的液滴变形,虽然有相关的实验证实,但理论支撑和机理分析则相对缺乏,还有待更加深入的探索.

3.2 液滴聚并分析

对于液滴力学特性的研究,其重要原因之一是分析液滴的聚并行为以及体系的稳定性机理. 经典的DLVO理论为分散体系的稳定性提供了很好的解释. 一般认为,液滴之间存在的双电层斥力能够阻止液滴的进一步靠近,从而保证了其稳定性. 而当在体系中引入反离子时,液滴间的双电层斥力将被削弱(表现为Debye长度减小)甚至完全抵消,从而使得液滴之间的距离能够达到范德华引力的作用范围而聚并. 如在Gunning等人^[12]的研究中,当1 mmol/L浓度的SDS溶液中引入40 mmol/L浓度的NaCl时,经计算Debye长度为1.52 nm,实验中发现了液滴的聚并. 而Aston和Berg^[47]在研究SDS溶液中硅球与油滴之间的动态作用时认为,对于该体系,虽然双电层斥力为液膜的稳定性提供了一定的保障,但似乎更为重要的是水力斥力作用,因为在实验中发现,随着趋近速率的增加,2种聚并时所需要的力增加. Lockie等人^[48]在研究液滴大小对于其聚并的影响时提出,当液滴间足够近而达到某个最小值时,液滴会因受力而发生变形,这种变形会使得液滴间因作用面积增大而加强斥力作用,从而保证了体系的稳定性. 而这种变形能力则和液滴的大小相关,如图8所示,对于2个半径大小为39, 58 μm 的液滴,分离压(disjoining pressure)和拉普拉斯压(Laplace pressure)相等时液滴间的极限距离为12 nm,因而不会聚并;半径为5 μm 的液滴其极限距离为5 nm;而对于半径为2.5 μm 的液滴,其拉普拉斯压超过了分离压,因此液滴不会发生变形而很容易聚并.

对于液滴的聚并,不同条件下其形式也不同. Tabor等人^[26]提出,让液滴聚并最简单的方式是使其靠近至范德华引力的范围内,然而即便如此,由于受

图8 (网络版彩色)分离压随十四烷油滴间距离变化的趋势. 电解质浓度为 10 mmol/L^[48]

Figure 8 (Color online) Variations of the disjoining pressure with the separation between two tetradecane interfaces in 10 mmol/L electrolyte^[48]

动水力作用液滴也未必会聚并. 因此, 一种做法是使液滴靠近的速度足够慢, 这样可以消除动水作用的影响而引发液滴的聚并; 另外一种做法是, 当液滴间作用力达到一定值时保持液滴位置不变, 这样液膜便有充分的时间排液并破裂; 此外, 如图5所示, 液膜最薄时是在退针过程中发生的, 而此时由于动水作用的吸引也可能导致液滴的聚并. 这些不同的聚并现象可以为不同环境、不同流动条件下的液滴聚并提供一定的解释.

事实上, 对于许多含有大分子聚合物的体系, 其作用机理和离子型表面活性剂差异较大. 例如, 在Manor等人^[49]的研究中, 聚合物的空间位阻对于液滴的稳定性也会产生一定的影响. 研究发现, 在较低的趋近速率下, 液滴受力变形的影响远大于空间位阻; 而在较高的趋近速率下, 这种聚合物分子的空间位阻作用对于水膜的流动会产生较大的影响, 从而使得其受力对于空间位阻作用相当敏感.

Tabor等人^[50]研究全氟辛烷(PFO)在不同pH溶液中的动态作用力时发现, 若pH较低, 液滴很容易发生聚并, 而随着pH的增加, 液滴的稳定性逐渐增强. 基于此提出, 可以通过改变材质和离子强度来影响范德华力, 进而有目的地控制液滴/气泡的稳定性. Tabor等人^[26]综合考虑液滴大小和pH的影响, 在较低的趋近速率下, 结合理论模型, 提出了液滴稳定性的谱图, 如图9所示. 图中标出了除pH 4时的等电点外的其余气泡直径和pH下气泡聚并所需克服的力. 显然, 这种稳定性图谱是在静态或准静态条件下获得

图9 (网络版彩色)不同大小、pH下液滴稳定性谱图, 不考虑动水作用力^[26]

Figure 9 (Color online) A “stability map” for air bubble-bubble interactions in aqueous solutions, in the absence of hydrodynamic effects^[26]

的, 虽然没有考虑液膜排液所产生的动水作用力的影响, 却充分阐述了pH的影响作用.

4 总结与展望

本文对近年来在分散液滴力学特性研究方向的关键成果进行了总结和评述. 可以看出, 扫描探针测量技术及其相应的实验技术对于研究胶体体系尤其是分散体系中可变形颗粒之间相互作用和稳定性机理具有不可替代的优势. 随着相关技术的逐步成熟, 越来越多的研究也聚焦到分散体系稳定性和液-液作用相关的方面来, 一些重要的基础研究成果, 不仅对于验证现有的经典理论意义非凡, 而且为进一步从更加微观的尺度探索分散体系的本质奠定了基础并指明了方向.

整体来看, 由于液-液分散体系的多样性和复杂性, 不同的体系其所表现出的稳定性差异较大, 稳定性机理也大相径庭. 而受实验条件及手段的限制, 当前的研究主要以水为连续相体系为主, 其界面活性物质主要为水溶性离子型表面活性分子. 而且, 对表面活性剂对于液滴变形所扮演的角色, 目前还存在较大的争议. 主流的观点认为, 表面活性剂的作用主要体现在界面张力上, 但界面张力似乎无法解释高界面张力体系的稳定性. 同时, 大部分的实验都是针对纯组分体系, 而对于石油等成分十分复杂的体系, 其相关理论是否适用还有待进一步考察. 对于非离子型以及油溶性表面活性剂乃至大分子聚合物复

配物,其如何影响体系稳定性,都需要在后续工作中加以研究.相信随着相关技术的发展和实验手段的进步,更加多样、更加复杂体系其液滴间的作用机理

将会被探索,会从更加微观的层面对液滴及界面作用的本质加以阐释,这对于深入认识分散体系的微观特性是十分必要且意义深重的.

参考文献

- 1 Liang Y C, Hilal N, Langston P, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Adv Colloid Interface Sci*, 2007, 134-135: 151-166
- 2 Tabor R F, Grieser F, Dagastine R R, et al. The hydrophobic force: Measurements and methods. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 18065-18075
- 3 Cui S, Manica R, Tabor R F, et al. Interpreting atomic force microscopy measurements of hydrodynamic and surface forces with nonlinear parametric estimation. *Rev Sci Instrum*, 2012, 83: 103702
- 4 Boyson T K, Pashley R M. A study of oil droplet coalescence. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 316: 59-65
- 5 Tabor R F, Wu C, Grieser F, et al. Measurement of the hydrophobic force in a soft matter system. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3872-3877
- 6 Hartley P G, Grieser F, Mulvaney P, et al. Surface forces and deformation at the oil-water interface probed using AFM force measurement. *Langmuir*, 1999, 15: 7282-7289
- 7 Dagastine R R, Webber G B, Manica R, et al. Viscosity effects on hydrodynamic drainage force measurements involving deformable bodies. *Langmuir*, 2010, 26: 11921-11927
- 8 Chan D Y C, Horn R G. The drainage of thin liquid films between solid surfaces. *J Chem Phys*, 1985, 83: 5311-5324
- 9 Binnig G, Quate C F, Gerber C. Atomic force microscope. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 930-933
- 10 Aston D E, Berg J C. Quantitative analysis of fluid interface—Atomic force microscopy. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 235: 162-169
- 11 Zbik M S, Frost R L. AFM study of forces between silicon oil and hydrophobic-hydrophilic surfaces in aqueous solutions. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 349: 492-497
- 12 Gunning A P, Mackie A R, Wilde P J, et al. Atomic force microscopy of emulsion droplets: Probing droplet-droplet interactions. *Langmuir*, 2004, 20: 116-122
- 13 Gillies G, Prestidge C A. Interaction forces, deformation and nano-rheology of emulsion droplets as determined by colloid probe AFM. *Adv Colloid Interface Sci*, 2004, 108-109: 197-205
- 14 Filip D, Uricanu V I, Duits M H G, et al. Influence of bulk elasticity and interfacial tension on the deformation of gelled water-in-oil emulsion droplets: An AFM study. *Langmuir*, 2005, 21: 115-126
- 15 Lockie H, Manica R, Tabor R F, et al. Anomalous pull-off forces between surfactant-free emulsion drops in different aqueous electrolytes. *Langmuir*, 2012, 28: 4259-4266
- 16 Vakarelski I U, Dagastine R R, Chan D Y C, et al. Lateral hydrodynamic interactions between an emulsion droplet and a flat surface evaluated by frictional force microscopy. *Langmuir*, 2010, 26: 8002-8007
- 17 Tabor R F, Lockie H, Mair D, et al. Combined AFM confocal microscopy of oil droplets: Absolute separations and forces in nanofilms. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 961-965
- 18 Vakarelski I U, Lee J, Dagastine R R, et al. Bubble colloidal AFM probes formed from ultrasonically generated bubbles. *Langmuir*, 2008, 24: 603-605
- 19 Carnie S L, Chan D Y C, Lewis C, et al. Measurement of dynamical forces between deformable drops using the atomic force microscope. I. Theory. *Langmuir*, 2005, 21: 2912-2922
- 20 Dagastine R R, Stevens G W, Chan D Y C, et al. Forces between two oil drops in aqueous solution measured by AFM. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 273: 339-342
- 21 Dagastine R R, Manica R, Carnie S L. Dynamic forces between two deformable oil droplets in water. *Science*, 2006, 313: 210-213
- 22 Klaseboer E, Chevaillier J P, Gourdon C, et al. Film drainage between colliding drops at constant approach velocity: Experiments and modeling. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 229: 274-285
- 23 Manor O, Vakarelski I U, Stevens G W. Dynamic forces between bubbles and surfaces and hydrodynamic boundary conditions. *Langmuir*, 2008, 24: 11533-11543
- 24 Gromer A, Gunning A P. Atomic force spectroscopy of interactions between oil droplets in emulsions. *Microsc Anal*, 2011, 1: 9-12
- 25 Dagastine R R, Chau T T, Chan D Y C, et al. Interaction forces between oil-water particle interfaces—Non-DLVO forces. *Faraday Discuss*, 2005, 129: 111-124
- 26 Tabor R F, Grieser F, Dagastine R R, et al. Measurement and analysis of forces in bubble and droplet systems using AFM. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 371: 1-14

- 27 Tabor R F, Chan D Y C, Grieser F, et al. Structural forces in soft matter systems. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 434–437
- 28 Tabor R F, Lockie H, Chan D Y C, et al. Structural forces in soft matter systems: Unique flocculation pathways between deformable droplets. *Soft Matter*, 2011, 7: 11334–11344
- 29 Chan D Y C, Klaseboer E, Manica R. Theory of non-equilibrium force measurements involving deformable drops and bubbles. *Adv Colloid Interface Sci*, 2011, 165: 70–90
- 30 Tabor R F, Wu C, Grieser F, et al. Non-linear and cyclical collisions between drops and bubbles: Using AFM to understand droplet interactions in micro-scale flows. *Soft Matter*, 2013, 9: 2426–2433
- 31 Vakarelski I U, Manica R, Tang X S, et al. Dynamic interactions between microbubbles in water. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 11177–11182
- 32 Webber G B, Manica R, Edwards S A, et al. Dynamic forces between a moving particle and a deformable drop. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 567–574
- 33 Balasuriya T S, Dagastine R R. Interaction forces between bubbles in the presence of novel responsive peptide surfactants. *Langmuir*, 2012, 28: 17230–17237
- 34 Webber G B, Edwards S A, Stevens G W, et al. Measurements of dynamic forces between drops with the AFM: Novel considerations in comparisons between experiment and theory. *Soft Matter*, 2008, 4: 1270–1278
- 35 Horn R G, Asadullah M, Connor J N. Thin film drainage: Hydrodynamic and disjoining pressures determined from experimental measurements of the shape of a fluid drop approaching a solid wall. *Langmuir*, 2006, 22: 2610–2619
- 36 Manica R, Connor J N, Carnie S L, et al. Dynamics of interactions involving deformable drops: Hydrodynamic dimpling under attractive and repulsive electrical double layer interactions. *Langmuir*, 2007, 23: 626–637
- 37 Kamran K, Carnie S L. Modeling the gentle bouncing of a drop with quasi-static thin film equations. *Chem Eng Sci*, 2013, 104: 361–373
- 38 Clasohm L Y, Connor J N, Vinogradova O I, et al. The “Wimple”: Rippled deformation of a fluid drop caused by hydrodynamic and surface forces during thin film drainage. *Langmuir*, 2005, 21: 8243–8249
- 39 Chan D Y C, Klaseboer E, Manica R. Film drainage and coalescence between deformable drops and bubbles. *Soft Matter*, 2011, 7: 2235–2264
- 40 Chan D Y C, Dagastine R R, White L R. Forces between a rigid probe particle and a liquid interface I. The repulsive case. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 236: 141–154
- 41 Dagastine R R, White L R. Forces between a rigid probe particle and a liquid interface II. The general case. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 247: 310–320
- 42 Dagastine R R, Prieve D C, White L R. Forces between a rigid probe particle and a liquid interface III. Extraction of the planar half-space interaction energy $E(D)$. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 269: 84–96
- 43 Nespolo S A, Chan D Y C, Grieser F, et al. Forces between a rigid probe particle and a liquid interface: Comparison between experiment and theory. *Langmuir*, 2003, 19: 2124–2133
- 44 Bhatt D, Newman J, Radke C J. Equilibrium force isotherms of a deformable bubble/drop interacting with a solid particle across a thin liquid film. *Langmuir*, 2001, 17: 116–130
- 45 Gunning A P, Kirby A R, Wilde P J, et al. Probing the role of interfacial rheology in the relaxation behaviour between deformable oil droplets using force spectroscopy. *Soft Matter*, 2013, 9: 11473–11479
- 46 Gillies G, Prestidge C A. Colloid probe AFM investigation of the influence of cross-linking on the interaction behavior and nano-rheology of colloidal droplets. *Langmuir*, 2005, 21: 12342–12347
- 47 Aston D E, Berg J C. Thin-film hydrodynamics in fluid interface-atomic force microscopy. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 389–396
- 48 Lockie H J, Manica R, Stevens G W, et al. Precision AFM measurements of dynamic interactions between deformable drops in aqueous surfactant and surfactant-free solutions. *Langmuir*, 2011, 27: 2676–2685
- 49 Manor O, Chau T T, Stevens G W, et al. Polymeric stabilized emulsions: Steric effects and deformation in soft systems. *Langmuir*, 2012, 28: 4599–4604
- 50 Tabor R F, Wu C, Lockie H, et al. Homo- and hetero-interactions between air bubbles and oil droplets measured by atomic force microscopy. *Soft Matter*, 2011, 7: 8977–8983

Recent progress of drop deformation and force behavior in disperse systems

WANG Wei¹, LI Kai¹, GONG Jing¹ & ANGELI Panagiota²

¹ Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

² Department of Chemical Engineering, University College London, London WC1E 7JE, UK

The physical and chemical properties of a disperse system depend on microscopic processes such as droplet coalescence and film drainage. Such processes can be studied in terms of droplet interaction-deformation behavior by using scanning probe microscopy (SPM) to simulate Brownian motions of droplets. Here, we review recent developments and the state of the art use of SPM to study deformation and coalescence of soft bodies, and the dynamic forces affecting such bodies. We introduce related techniques, and describe their application for the measurement of forces between deformable bodies; we also present recent progress in the measurement of DLVO forces, non-DLVO forces, and hydrodynamic forces between droplets, and comment on the major findings. Based on the content set out above, we aim to provide a reference for future research into colloidal interactions, and to shed light on potential improvements for existing techniques.

physical and chemical properties, scanning probe microscopy, disperse systems, drop force behavior

doi: 10.1360/N972014-01156