0254-6124/2023/43(5)-0883-07 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

CHEN Cong, LAN Ding, WANG Jin. Research on Response Regulation of Pressure-driven Multi-droplet Wetting State (in Chinese). *Chinese Journal of Space Science*, 2023, **43**(5): 883–889. DOI:10.11728/cjss2023.05.2023–yg10

≫微重力科学与技术前沿进展

基于压力驱动多液滴浸润状态响应调控*

陈 聪[1,2] 蓝 鼎[1] 王 进[2]

1(中国科学院力学研究所 微重力重点实验室 北京 100190)

2(青岛理工大学机械与汽车工程学院 青岛 266520)

摘 要 液液界面浸润性可控操作的实现，在界面纳米有序结构组装、液体透镜调节、航空航天等方面具有重要意义。从宏观尺度研究了以表面活性剂溶液为底液的液液界面浸润问题，进行以表面活性剂溶液为底液、正十六烷为操控对象的浸润可控调节研究，分析界面单层活性剂分子在液体动态浸润性变化过程中的内在机理，选择固定浓度的表面活性剂溶液，以此匹配最佳的正十六烷铺展状态。通过拉压驱动液面的方式改变液滴铺展状态：挡板拉伸时，每个液滴浸润面积增大，并产生液滴形变；挡板压缩后，浸润面积减小，恢复圆环形状。实现了浸润状态的动态响应。通过拉压，实现了对单液滴的铺展–收缩的控制，在单液滴的基础上实现了双液滴、三液滴浸润状态的协同。

关键词 液液界面，表面活性剂，界面操控，多液滴形变

中图分类号 V524

Research on Response Regulation of Pressure-driven Multi-droplet Wetting State

CHEN Cong[1,2] LAN Ding[1] WANG Jin[2]

1(*Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190)

2(*School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao* 266520)

Abstract The liquid-liquid interface spreading engineering has a wide range of applications. Surfaces with controllable wettability can be stimulated to realize the modulation of the wettability state, which is of great importance in nanofluidics, medical field, and materials science. The motion of the three-phase contact line has self-similarity, and the spreading radius and the spreading time are proportional to the power exponential relationship of $R\sim t^n$ and the dynamic mechanism of spreading during infiltration can

* 国家重点研发计划项目资助（2022YFF0503500）

2023-06-24 收到原稿，2023-09-03 收到修定稿

E-mail：chen_cong321@163.com. 通信作者 蓝鼎，E-mail：Landing@imech.ac.cn

©The Author(s) 2023. This is an open access article under the CC-BY 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

be reflected through the power index n. In this paper, the liquid-liquid interface wetting problem with surfactant solution as the substrate is investigated on a macroscopic scale, and the intrinsic mechanism of the interfacial monolayer of active agent molecules in the process of changing the dynamic wettability of the liquid is analyzed. The wetting experimental system composed of n-hexadecane as the driven droplet and sodium dodecyl sulfate solution as the base solution was established by changing the droplet spreading state by pulling pressure to drive the liquid surface, and the dynamic response of the wetting state was realized. On the basis of single droplet, the synergistic wetting state of double droplet and triple droplet was realized. The work of this paper gives new ideas and means for liquid interface manipulation, which is expected to be applied in interface assembly technology.

Key words Liquid-liquid interface, Surfactant, Interface control, Multiple droplet deformation

0 引言

航天器中的液体推进剂在加注和航天器飞行过程中由于压降和加热等的作用，内部会形成“气枕”，在地面时，气液的形态分布非常明确，比较方便采取措施；在空间微重力条件下，其形态与位置均难以确定，其中的核心问题之一是界面状态控制[1]。因此，在微重力流体研究中，毛细系统的临界现象和浸润现象是研究的热点。对流体界面浸润、铺展等动态过程的研究，有助于寻求基本的作用机理，设计控制手段，指导流体管理等微重力工程的实施。

液液界面的铺展是指一种液体在另一种液体上的展开，这种展开将一种液体的气液界面替换为两种液体的气液界面，是一个同时形成气液界面和液液界面的过程[2–7]。实际上，当向干净的水溶液表面加入不可溶解的油滴时，可以呈现三种不同的浸润状态[4]。第一种为部分浸润状态，这种情况下，液滴在溶液表面以“透镜”的形式存在。第二种为布满整个表面并铺展成一层均匀油膜的状态，该膜有足够的厚度，能够在膜与水、膜与气之间形成两种界面。这两个独立的界面有各自的界面张力，这种状态被称为完全浸润状态或完全铺展状态。第三种状态是油滴在水中展开，形成一层单分子膜，剩余的油滴在水中以“透镜”的形式存在，“透镜”与单分子膜之间维持着平衡。这个现象在油滴接触到表面活性剂水溶液时最为普遍，被称为赝不完全浸润状态，也称为伪部分铺展状态[5]。

对于铺展问题，通常利用标度关系进行铺展过程中的力学作用机制和物质分布特征分析，标度分析是度量接触线自相扩散的重要手段。三相接触线的运动具有自相似性，铺展半径与铺展时间呈标度律幂指数关系，即 $R\sim t^n$，并且通过幂指数 n 能够反映浸润过程中铺展的动力学机制。Landt 和 Volmer[8] 在 1926 年提出了最早的液体铺展动力学模型，并得出液体在液体表面的铺展半径与时间的 0.75 次方呈正比关系的结论。研究显示，表面浓度变化涉及到不同阶段，其具有不同的标度律幂指数[9]。

本文主要研究液液界面的动态浸润，通过对液面的拉压来驱动液滴，观察液滴的铺展状态。研究了正十六烷在十二烷基硫酸钠（Sodium Dodecyl Sulfate, SDS）溶液表面上的浸润现象。在动态浸润过程中，液滴浸润变化也可表现为多液滴动态浸润；多液滴的浸润状态区别于单液滴最主要的原因在于相邻液滴间的相互作用。由于研究过程更加复杂，目前还缺乏大量的实验研究，因此不同于以往的单一液滴在界面上的受驱动铺展，研究了多液滴在界面上的驱动铺展。这一研究有助于进一步理解拉压过程中溶液表面多液滴的浸润状态以及形变情况，发现多液滴的浸润性响应规律。

1 实验装置与方法

针对液液界面多液滴动态浸润问题，为获得正十六烷铺展–收缩的整个动态响应过程，这里构建了由 CCD 相机和远心镜头组成的一套实验观察装置，用于捕捉整个浸润动态响应过程，其实验装置及基本光路如图 1 所示。实验中使用上海阿拉丁生化科技股份有限公司的正十六烷（分析纯，98%）作为液滴相，国药集团化学试剂有限公司的十二烷基硫酸钠（化学纯）作为水溶液的溶质。通过将十二烷基硫酸钠

(SDS)溶解在去离子水中来制备 SDS 溶液。实验在如图 1 中所示的矩形水槽中进行,基底溶液的液面高度与水槽中挡板下边缘高度平齐,推挡板的力恰好能够完全作用在液面上。

综合考虑实验设计的装置尺寸,以及实验时液滴可观察现象的显示度,选取浓度为 11.46 mmol·L^{-1} 的 SDS 溶液作为基底溶液,体积为 10 μL 的正十六烷为驱动液滴。为防止液滴无序漂移对实验现象产生影响,采用铜丝对每个液滴分别进行钉扎。在实验过程中,既要保持液滴初始状态一致,也要确保拉伸后两液滴产生接触,因此钉扎点需保持一定距离,以保证多液滴初始状态相互独立铺展。根据单液滴被拉伸后液滴直径的变化,可以判断在保证初始状态一致时的钉扎点距离,在挡板拉伸后液滴是否可以产生碰撞。除此之外,挡板的初始间距必须保证拉伸后液滴的浸润面积增大,使得两个液滴产生接触。如果初始间距过大,则拉伸液滴浸润变化较小,无法观察液滴之间的相互作用。

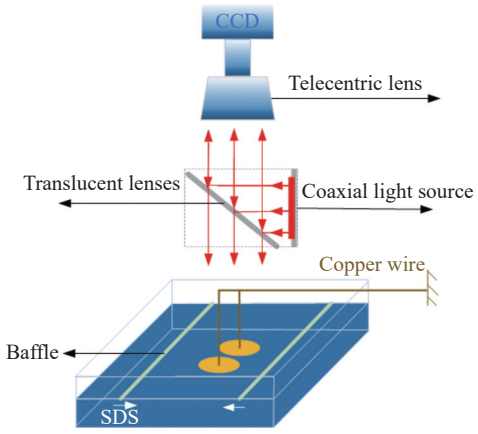


图 1　实验装置及基本光路

Fig. 1　Experimental setup and basic optical path

2　实验结果与讨论

单液滴在拉压响应过程中,液滴浸润变化与挡板运动具有一致性与同步性。对于铺展问题,无论是单液滴还是多液滴,通常利用标度研究铺展动力学过程中的力学作用机制和物质的空间分布特征。对于单液滴拉伸动态响应过程,表面浓度分为两个阶段驱动液滴铺展。第一阶段,表面浓度以$\Gamma = \frac{M}{r^2}$的变化驱动液滴铺展,铺展标度律关系为$R \sim t^{1/4}$;第二阶段,表面浓度在接触线前后以分段常数呈阶跃式分布时,铺展标度律幂指数为 1/2。表面活性浓度的分布差异使液滴铺展在不同阶段具有不同的标度律幂指数,从而使得液滴浸润状态发生改变[10]。

目前关于液滴浸润问题大多局限于针对单液滴开展相关实验,很少有针对多液滴浸润现象的实验研究。根据单液滴在活性剂溶液表面拉压驱动的浸润现象,推测如果在溶液表面存在多个液滴,拉伸过程伴随着空气–水界面增大,液滴铺展后可能会产生碰撞,在碰撞处不会继续铺展,即铺展之后液滴不同方向的铺展直径可能会呈现较大的差异。为验证这一猜想,这里进行了活性剂溶液表面多液滴的拉压驱动浸润响应实验。

2.1　双液滴拉压过程动态响应

图 2 为挡板拉压双液滴实验过程。在初始时刻$T_0 = 0$ s,两个正十六烷液滴在 SDS 溶液表面互不影响,稳定完整地停留在溶液表面上。从图 2 可以看出,随着挡板距离逐渐增大,两个液滴同时向外铺展,在每个周期实验中,挡板拉开间距小于 56 mm 时(见图 2a～b),两个正十六烷液滴都独立铺展,相互间不发生接触。此时这两个正十六烷液滴在不同方向上的直径 D_1 和 D_2 分别为 10.16, 9.04 mm; 10.24, 9.06

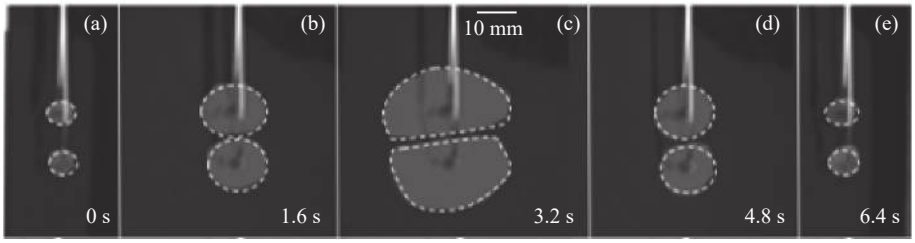


图 2　两挡板拉–压双液滴实验过程。(a)～(c)为拉伸过程;(c)～(e)为压缩过程

Fig. 2　Experimental process diagram of two baffle pull-pressure double droplets. (a)～(c) Stretching process, (c)～(e) compression process

mm。可以看出两个液滴不同方向上的直径相差不大，从拍摄的图像及测量数据可以看出，液滴依旧保持着圆环形状。随着挡板距离继续增加，两液滴浸润面积增大并产生碰撞，可以观察到，当二者产生碰撞后(见图 2c)，碰撞处液滴不再铺展。两液滴相互挤压导致液滴变形，碰撞处正十六烷液滴由圆环形变为两条互相平行的直线。此时两个液滴不同方向上的直径 D_1 和 D_2 分别为 18.73, 10.92 mm; 17.93, 10.91 mm。随后挡板进行液面压缩，正十六烷液滴浸润面积逐渐减少，如图 2(d)～(e)所示，当挡板间距减小到 56 mm 之后，两个正十六烷液滴恢复到相互独立铺展状态，彼此互不影响。

对双液滴拉压实验过程重复进行了 5 个周期。图 3 记录了挡板在拉压过程中，上方液滴不同方向上的直径 $D_{a\text{-}1}$ 和 $D_{a\text{-}2}$ 及下方液滴直径 $D_{b\text{-}1}$ 和 $D_{b\text{-}2}$ 随时间的演化关系。双液滴实验数据显示，在挡板拉开到一定距离时，在不同周期下均出现了因碰撞而产生的变形，使得与挡板运动方向平行的液滴直径 $D_{a\text{-}1}$ 和 $D_{b\text{-}1}$ 越来越大，而与挡板运动方向垂直的直径 $D_{a\text{-}2}$ 和 $D_{b\text{-}2}$ 不再继续增大。

在对铺展问题的研究中，一个铺展过程包含多种力的作用，例如重力、黏性力和惯性力等，液滴铺展直径与铺展时间呈标度律幂指数关系。图 4 给出铺展与回缩过程中液滴直径随时间变化的标度关系，分析铺展与回缩主导机制。

根据实验现象以及实验数据，图 4 中虚线位置将拉伸过程分为两个阶段。虚线位置处挡板间距为 56 mm，由实验图 2 可以看出，此时两液滴刚好接触。在第一阶段液滴不同方向上的直径十分接近，分别对上下两个液滴不同方向的直径进行线性拟合。上方液滴直径 $D_{a\text{-}1}$ 标度律幂指数为 0.3，$D_{a\text{-}2}$ 标度律幂指数为 0.28；下方液滴直径 $D_{b\text{-}1}$ 标度律幂指数为 0.3，$D_{b\text{-}2}$ 标度律幂指数为 0.26。二者与单液滴第一阶段铺展标度律保持一致，都接近表面浓度以 $\Gamma = \frac{M}{r^2}$ 变化驱动液滴铺展时的标度律 $R \sim t^{1/4}$。在正十六烷发生碰撞前，二者铺展标度律都接近 1/4 的理论值。由此可知，正十六烷铺展受表面浓度以 $\Gamma = \frac{M}{r^2}$ 变化的影响，产生界面张力梯度，驱动液滴铺展。

值得注意的是，图 4 中第二阶段两液滴产生碰撞后，液滴不同方向上的直径呈现出较大差异。与挡板

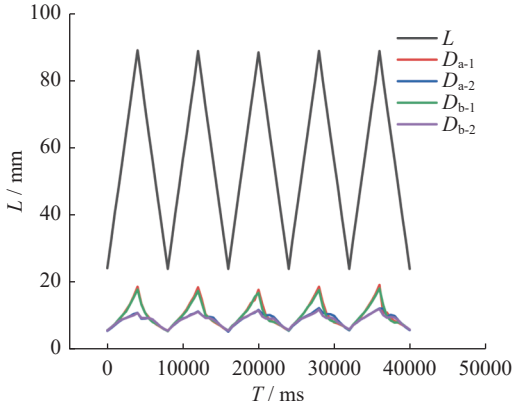


图 3 双液滴拉压周期实验铺展直径与挡板间距随时间的变化

Fig. 3 Double droplet pull-compression cycle experiment with spread diameter and baffle spacing over time

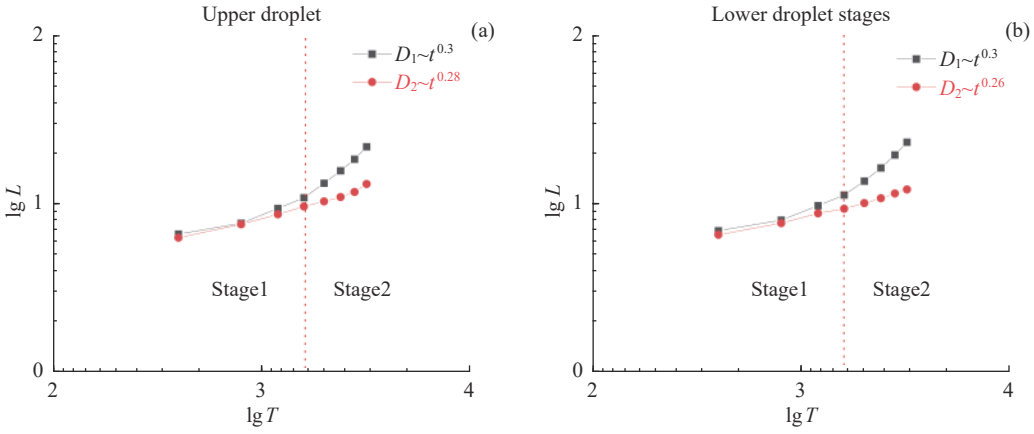


图 4 双液滴拉伸过程液滴直径与时间的标度关系

Fig. 4 Relationship between droplet diameter and time scale in double droplet drawing process

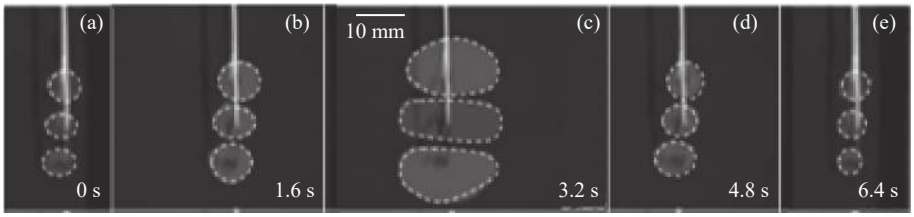


图 5　三液滴不同速度拉压实验过程。(a)～(c)为拉伸过程，(c)～(e)为压缩过程

Fig. 5　Experimental process diagram of three droplets with different speed tensions and compressions. (a)～(c) stretching process, (c)～(e) compression process

运动方向垂直的液滴直径 D_2 增长缓慢，这是因为碰撞处液滴直径不再增加，只有非碰撞处继续增加。

2.2　三液滴拉压过程动态响应

在双液滴的实验中，只在液滴一侧产生了碰撞。为研究液滴两侧同时出现碰撞时的浸润现象，进行了三液滴拉压驱动浸润响应实验。选取浓度 11.46 mmol·L^{-1} 的 SDS 溶液为基底溶液，正十六烷为驱动液滴。溶液中间位置滴加三滴体积为 10 μL 的正十六烷，此时需要采用三根铜丝对液滴进行分别钉扎。为得到液滴两侧同时产生碰撞时的液滴浸润变化，三个钉扎点之间的距离必须保证在拉伸后三个液滴产生接触。

图 5 为三液滴拉压响应实验过程。可以观察到，在初始状态时三个液滴的浸润状态保持一致，在基底溶液上呈现有限大小的扁平状态。挡板拉伸后正十六烷的浸润面积随着挡板的移动逐渐增大，上下液滴与中间液滴相近的边缘处逐渐靠近。随着挡板距离增大，液滴浸润面积不断增加，但由于液滴环境周围的约束效应，导致上下液滴与中间液滴相近的边缘处发生碰撞，正十六烷液滴产生变形。中间液滴变成类似椭圆形(见图 5c)，上下变成两条平行的直线。当挡板间距离逐渐减小至 56 mm 后(图 5d～e)，3 个正十六烷液滴恢复到相互独立的铺展状态，彼此互不影响。

对三液滴拉压实验过程重复进行五个周期。获取这一过程的实验数据，如图 6 所示。从图 6 实验数据中可以看出三液滴在不同周期均出现了形变。$D_{b\text{-}1}$，$D_{b\text{-}2}$，$D_{m\text{-}1}$，$D_{m\text{-}2}$，$D_{a\text{-}1}$，$D_{a\text{-}2}$ 分别表示下方液滴、中间液滴以及上方液滴在不同方向上的直径。在不同周期下，实验的三液滴直径变化依旧与挡板运动相一致。但是三液滴实验数据显示，当挡板拉开到一定距离时，在不同速度下均出现了因碰撞而产生的变形。从图 6 中可以看出，中间液滴在拉伸过程产生碰撞后，与挡板运动方向垂直的直径 $D_{m\text{-}2}$ 不再增加，保持不变。

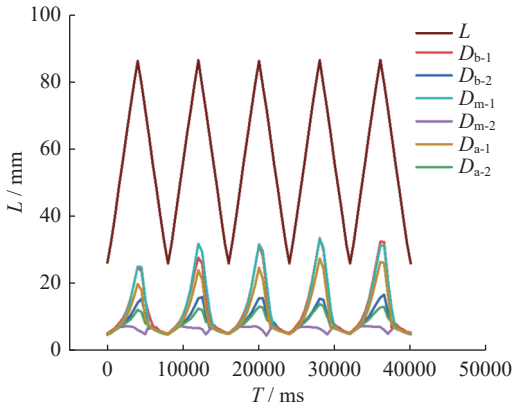


图 6　三液滴拉压过程液滴直径与挡板间距随时间的变化关系

Fig. 6　Relationship between droplet diameter and baffle spacing in the process of droplet pulling and compression

通过建立液滴直径与时间的标度关系可以分析拉伸过程的作用机制，因此对三液滴拉伸过程液滴直径与时间进行了线性拟合。根据实验现象以及实验数据，在图 7 所示虚线位置可将拉伸过程分为两个阶段。虚线位置处挡板间距为 56 mm，根据实验图 5 显示此时两液滴开始接触。从图 7 中可以看出，碰撞前后液滴浸润状态表现出较大差异。对第一阶段液滴不同方向上的直径进行了线性拟合。上方液滴直径 D_1 标度律幂指数为 0.25，D_2 标度律幂指数为 0.24；下方液滴直径 D_1 标度律幂指数为 0.26，D_2 标度律幂指数为 0.22。两者与单液滴、双液滴第一阶段铺展标度律相同，都接近表面浓度以 $\Gamma = \dfrac{M}{r^2}$ 变化驱动液滴铺展时的标度律 $R \sim t^{1/4}$。在正十六烷发生碰撞前，正十六烷 D_1 和 D_2 运动速度保持一致，二者铺展标度律都

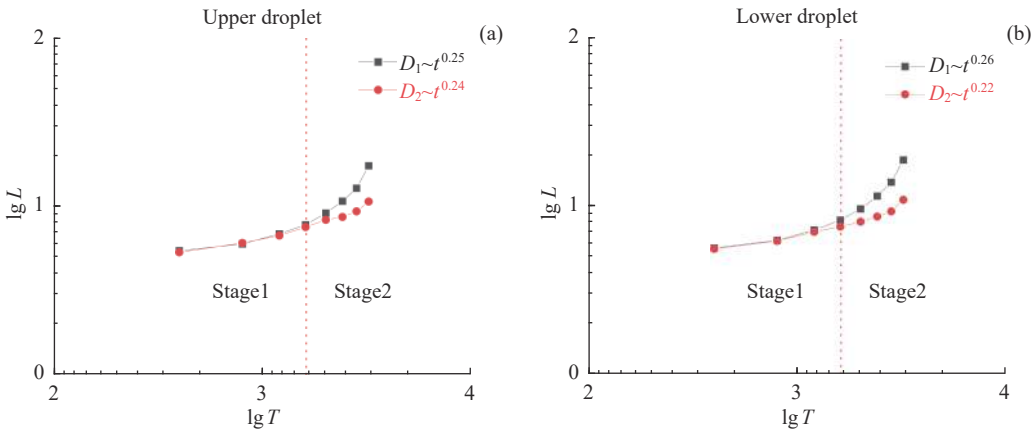


图 7 三液滴拉伸过程液滴直径与时间标度关系（D_1 为与挡板运动方向平行直径，D_2 为与挡板运动方向垂直直径）

Fig. 7 Relationships between droplet diameter and time scale in three-droplet drawing processes (D_1 is the diameter parallel to the direction of baffle movement, D_2 is the diameter perpendicular to the direction of baffle movement)

接近 1/4 的理论值。由此可知，未发生碰撞时，正十六烷铺展符合单液滴第一阶段表面浓度变化的影响规律，产生界面张力梯度，驱动液滴铺展。

上下两个液滴的形态变化与双液滴拉压浸润状态变化一致，液滴均在一侧产生碰撞而产生变形，导致碰撞处液滴直径不再增加，只有非碰撞处继续增加。但是三液滴实验的中间液滴浸润状态不同于单液滴和双液滴实验。从实验图像可以看出，中间液滴上下两侧均由圆环变成了两条直线，对中间液滴不同方向上的液滴直径在第一阶段均进行了线性拟合，结果如图 8 所示，虚线位置处挡板间距为 56 mm，此时三个液滴开始碰撞。在第一阶段中间液滴不同方向上的液滴直径 D_1 和 D_2 标度律幂指数分别为 0.25 和 0.24，都接近表面浓度以$\Gamma = \dfrac{M}{r^2}$变化驱动液滴铺展时的标度律$R \sim t^{1/4}$。因此未发生碰撞之前都接近理论值 1/4，相互独立铺展互不影响。

值得注意的是，在第二阶段，中间液滴在发生碰撞后与挡板运动方向垂直的直径 D_2 不再继续增加，而是保持不变。只有与挡板运动方向平行的直径 D_1 继续增加。这是由于液滴在产生碰撞过程中受到一个挤压，导致中间位置表面活性分子面密度升高，液滴不再铺展。

挡板的移动改变了溶液表面的活性剂浓度分布，表面活性浓度分布的差异使液滴铺展在不同阶段具有不同的标度律幂指数，导致液滴浸润状态的改变。

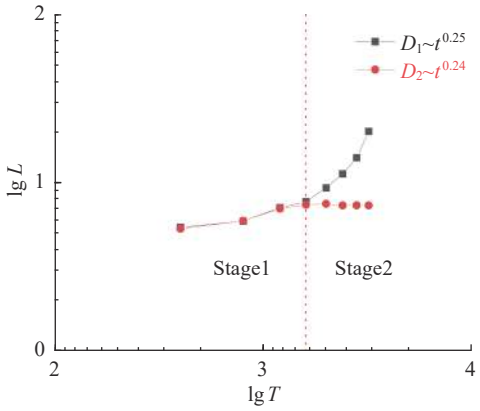


图 8 三液滴拉压实验中间液滴直径与时间的标度关系

Fig. 8 Relationship between droplet diameter and time scale in the three-droplet pull-pressure experiment

无论是双液滴还是三液滴实验，初始状态正十六烷在溶液表面没有完全铺展开，液滴以透镜的形式停留在液体表面，这种状态下表面活性剂分子在水面密度较高。挡板拉伸时，空气–水界面增大(见图 9)，水面密度降低，因此溶液的气液界面张力增大，铺展系数增大，液滴铺展。在多液滴动态浸润实验过程中，由于液滴的浸润面积增大，中间位置空气–水界面减小。中间位置实质上是一个压缩过程，水面密度升高，液滴碰撞处不再铺展。因此液滴碰撞处由圆环变成了两条平行的直线。在压缩过程，当挡板压缩液面后其面积减小，表面活性剂分子的表面密度增加(见图 9)，

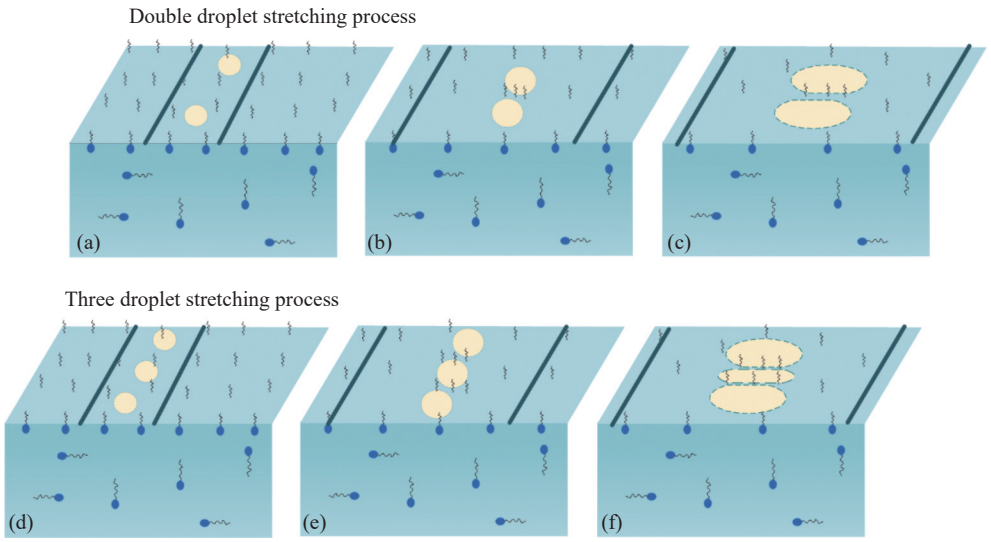


图 9　多液滴拉压驱动铺展

Fig. 9　Multi-droplet pull-pressure drive spreading

气液界面张力和铺展系数减小, 液滴收缩。由于液滴浸润面积的减小, 中间位置空气–水界面增大, 液滴碰撞处两条平行的直线逐渐恢复圆环形状。

3　结 论

通过开展在活性剂溶液表面拉压引起的正十六烷的浸润状态变化过程实验, 展示了正十六烷的可控铺展与回缩的动态响应。针对液液界面上拉压驱动液滴浸润响应过程进行了系统研究, 主要结论如下。

(1) 无论是在单液滴还是多液滴情况下, 挡板在移动过程中, 液滴铺展半径与挡板间距具有一致性和同步性。

(2) 在拉伸过程中多液滴的浸润现象表现为相互独立铺展和液滴形变两个阶段。产生碰撞之前, 铺展标度律幂指数都接近理论值 1/4, 符合第一阶段浓度变化关系式, 产生界面张力梯度, 驱动液滴铺展。

本文在液体界面操控上给出了新的思路和手段, 有望在界面组装技术方面得到应用。

参考文献

[1] CONCUS P, FINN R. On capillary free surfaces in the absence of gravity[J]. *Acta Math.*, 1974, **132**: 177-198

[2] CHEN Fanhong. Wetting of gas/liquid on solid surfaces and related electrochemical behaviors[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020 (陈凡红. 固体表面气/液浸润及相关电化学行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020)

[3] JI W J, LI W B, WANG Y R, *et al.* Tunable spreading and shrinking on photocontrolled liquid substrate[J]. *ACS Omega*, 2019, **4**(26): 21967-21974

[4] WILKINSON K M, BAIN C D, MATSUBARA H, *et al.* Wetting of surfactant solutions by alkanes[J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, **6**(3): 547-555

[5] BROCHARD-WYART F, DI MEGLIO J M, QUERE D, *et al.* Spreading of nonvolatile liquids in a continuum picture[J]. *Langmuir*, 1991, **7**(2): 335-338

[6] BONN D, ROSS D. Wetting transitions[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2001, **64**(9): 1085-1163

[7] XU X H, ZHENG H X, LIU Y, *et al.* A droplet-based electricity generator with high instantaneous power density[J]. *Nature*, 2020, **578**(7795): 392-396

[8] LANDT E, VOLMER M. Über die ausbreitungsgeschwindigkeit von Öl auf wasser[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1926, **122U**(1): 398-404

[9] HOULT D P. Oil spreading on the sea[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1972, **4**: 341-368

[10] CHEN Cong, WANG Jin, JI Wenjie, *et al.* Response of the droplet wettability driven by interfacial tension of surfactant solution[J]. *Mechanics in Engineering*, 2023, **45**(1): 67-74 (陈聪, 王进, 纪文杰, 等. 表面活性剂溶液界面拉压驱动液滴浸润性响应[J]. 力学与实践, 2023, **45**(1): 67-74)