arXiv:2305.01363v1 [physics.flu-dyn] 2 May 2023

黏弹性液体中的气泡聚并

Alexandros T. Oratis、Vincent Bertin 和 Jacco H. Snoeijer*
Physics of Fluids Group, University of Twente, 7500 AE Enschede, The Netherlands
(日期：2023年5月3日)

当两个浸没在液体中的气泡彼此靠近时，分隔气泡的中间液膜开始排液。液膜破裂后，气泡发生聚并，并形成一个随时间扩大的颈部。在纯牛顿流体中，颈部增长的动力学已得到充分理解。然而，对于周围液体含有长链柔性聚合物、因而具有黏弹性特性的情形，人们对这一奇异现象的动力学知之甚少。本文通过实验研究了聚合物溶液包围的气泡聚并。与液滴聚并不同，尽管聚合物发生奇异拉伸，我们发现溶解聚合物的存在完全不会影响早期的聚并动力学。研究发现，聚合物弹性仅在聚并后期减缓流动。我们利用 Oldroyd-B模型的渐近解来解释这些观察结果；该模型预测颈部末端附近存在强烈的应力奇异性。然而，聚合物应力仅在方位方向上发散，这可以解释为何弹性效应在聚并初期仍处于次要地位。

I. 引言

气泡聚并是存在于各种工业和环境应用中的一种物理过程。在含气泡流动中，气泡碰撞时发生聚并的能力会影响其尺寸分布，进而可能影响云凝结核的产生 [1], 、火山喷发 [2, 3], 或聚合物泡沫的性质 [4, 5]。从基础研究的角度看，气泡聚并尤其值得关注，因为它是流体动力学奇异性的一个例子：从两个气泡变为一个气泡的过程，伴随着流体域拓扑结构的变化。两个彼此靠近的气泡一旦接触，就会形成一个微观颈部。聚并发生后不久，颈部的曲率便趋于无穷大。由此产生的奇异毛细压力促使中间液膜回缩，推动颈部扩张，使两个气泡逐渐聚并。根据液体的性质，颈部扩张受惯性或黏度限制 [6–8]。由此形成的惯性—毛细力平衡或黏性—毛细力平衡，使颈部迅速扩张，其尺度随时间的平方根增大。这一标度律的相关前因子取决于黏性效应与惯性效应的相对重要性，可通过奥内佐格数表征 [7–9]。研究者已识别出颈部空间结构的不同状态，其具体特征取决于流体性质 [7–9]。

在发生气泡聚并的各种自然和工业场景中，周围液体都具有黏弹性 [10, 11]。因此，深入了解黏弹性如何影响气泡聚并过程中的动力学尤为重要。事实上，黏弹性液体在自然或工业现象中无处不在，其中往往含有长而柔性的聚合物。受到流动作用时，溶解的聚合物会被拉伸，并对周围液体施加弹性应力。经过一个固有的临界时间尺度——弛豫时间后，弹性应力会弛豫，聚合物则恢复到其偏好的卷曲构型。因此，在典型变形速率远快于弛豫时间的流动中，弹性应力尤为显著 [12–14]。在聚合物溶液中的气泡这一情境下，黏弹性应力会使上升气泡尾部形成奇异的尖点状形状，并显著改变气泡所受的阻力 [15–18]。在液滴方面，一个典型例子是聚合物液滴的断裂 [19–23]。液滴并不会迅速收缩断裂，而是形成一条由高度拉伸的聚合物维持的极长丝状体。该丝状体随时间呈指数变细，其时间尺度由聚合物的弛豫时间决定。因此，对于黏弹性液体而言，流体微元受到显著拉伸的奇异现象自然值得关注。

本文研究了浸没于黏弹性流体中的气泡聚并。这一构型是黏弹性液滴聚并 [24, 25]的自然对应情形。聚并后瞬间发生的动力学过程直到最近才得到详细研究 [26–28]。研究发现，与牛顿流体相比，在半稀聚合物液滴聚并过程中，聚合物拉伸仅对颈部半径的时间演化产生轻微影响。然而，研究表明，由于聚合物发生强烈的径向拉伸（见图1a），溶解聚合物对颈部所呈现的空间形状发挥着重要作用，这归因于

* j.h.snoeijer@utwente.nl

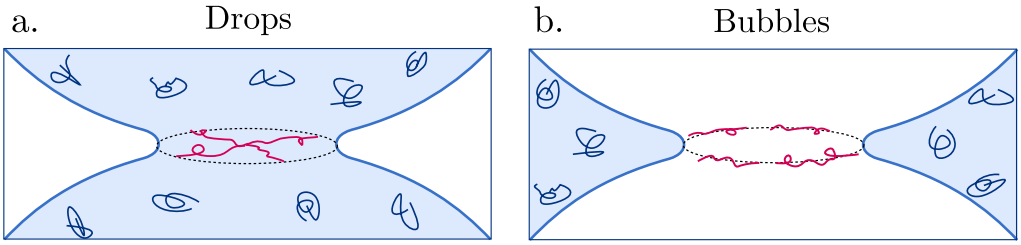

图 1. 黏弹性液滴与气泡聚并示意图。(a) 两个液滴聚并时，颈部扩张会使颈部附近沿径向产生占主导地位的拉伸。(b) 相比之下，气泡聚并过程中的主导拉伸发生在方位方向，导致环向应力出现奇异性。请注意，示意图展示的是稀聚合物溶液，而实验是在半稀 regime 下进行的。

聚合物的强烈径向拉伸（见图1a）。这导致了一个引人注目的结果：弹性应力具有高度奇异性并在局部占主导地位，但对于颈部增长速度而言，其整体影响却可以忽略不计。本文聚焦于半稀聚合物溶液中气泡聚并的类似奇异性。与液滴一样，气泡聚并的动力学过程也涉及颈部的快速增长，从而导致聚合物发生奇异拉伸。然而，有趣的是，这两种情况下的流动结构存在显著差异，因为气泡聚并是由周围液膜的回缩驱动的（见图1b）。具体而言，我们预期气泡聚并过程中的聚合物拉伸主要发生在方位方向，而非径向方向。

本文结构如下。第 II 节首先介绍用于捕捉两个气泡聚并过程的实验方法。我们还从弛豫时间和黏度方面报告本研究所用聚环氧乙烷（PEO）溶液的流变学性质。第 III 节介绍关于颈部形状的实验结果，包括其半径、自相似特征和曲率。令人惊讶的是，我们发现聚合物拉伸在早期并不影响颈部动力学。第 IV 节中，我们通过推导回缩的黏弹性液膜上的力平衡（包括聚合物拉伸引起的弹性环向力），来解释实验观察结果。我们发现，用 Oldroyd-B 模型的弹性极限描述时，颈部末端的环向应力会变得奇异。然而，这种奇异性只出现在方位“环向”方向，并且我们证明该应力奇异性是可积的。

II. 实验方法

为评估黏弹性对气泡聚并的影响，我们通过高速摄影记录聚合物溶液中两个气泡的聚并过程开展实验。首先，通过针缓慢注入空气形成一个基底气泡，并使其靠近浸没的亲水表面。随后，通过针注入一个半径相同的第二个气泡，并缓慢使其与基底气泡接触。我们将气泡半径控制在 $0.5 < a < 1.1$ mm 的范围内，并使两个气泡的初始半径大致相同。当两个气泡彼此靠近时，看起来似乎已经接触。然而，两者之间仍有一层极薄的中间液膜，将它们隔开并阻碍其聚并 [29]。待液膜完全排出并破裂后，我们使用高速摄像机（Photron Nova S16）从侧面记录聚并过程，帧率最高可达每秒 150,000 帧。安装在摄像机上的 Navitar变焦镜头可提供约 3.5μm/像素的空间分辨率。随后，我们使用定制的图像处理技术提取颈部的界面轮廓，并据此测量颈部半径和形状的演变。

为制备黏弹性液体，我们将高分子量聚氧化乙烯（PEO，$M_w = 4 \times 10^6$ g/mol）溶解在水中。使用磁力搅拌器将溶液混合至少24小时。通过在 $0.1 < c < 1$ wt.%范围内改变聚合物浓度，研究聚合物对气泡聚并的影响。需要注意的是，较低浓度大致对应于聚合物线团相互重叠的临界浓度。改变聚合物浓度会导致溶液流变特性的显著变化，例如黏度和弛豫时间。

为测量每种溶液的黏度，我们使用流变仪（配备CP50-1的MCR 502，Anton Paar），采用锥板构型。在低浓度下，聚合物溶液的剪切黏度随施加的剪切速率变化不大，基本保持恒定。当接近临界重叠浓度 $c \approx 0.1$ wt.%时，聚合物溶液呈现剪切变稀行为，如附录A所示。这些溶液在低剪切速率下具有恒定黏度，超过临界剪切速率后黏度开始下降。具体而言，浓度为 {0.1、0.5、 1} wt.%的溶液，其零剪切速率黏度分别测得为 $\{4, 20, 340\}$ mPa·s。

.....的弛豫时间　　通过进行独立的夹断实验来测量溶液 [20]。而

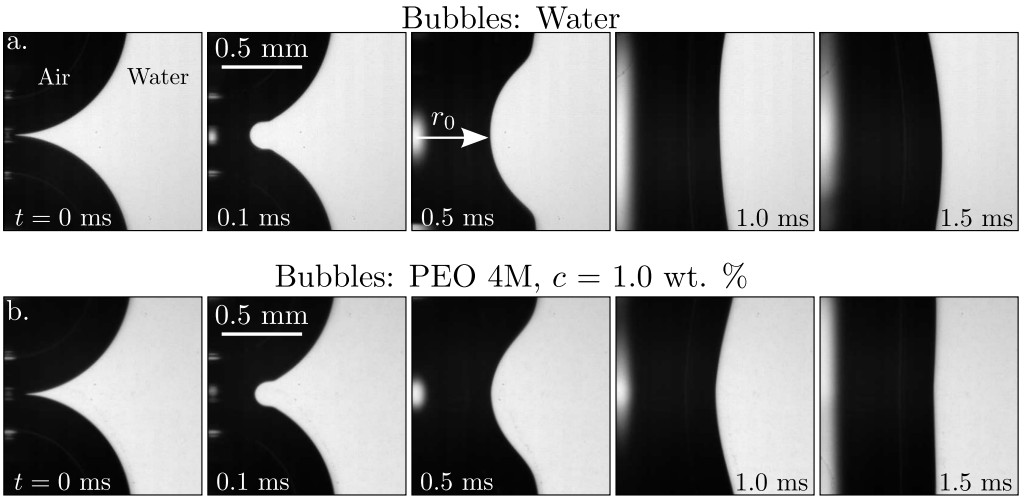

图 2. 气泡聚并过程中颈部的增长。(a) 两个气泡在水中聚并时，液膜会在几毫秒内回缩。(b) 聚合物溶液中的两个气泡在相近的时间尺度内聚并。在聚并早期，颈部形状和半径 r_0 不受聚合物存在的影响。聚并后期，颈部曲率的弛豫速率似乎较慢。这段影片可在补充材料 [33], 中找到，其中还包含同一过程的广角录影。

牛顿液滴会在几毫秒内断裂，而聚合物液滴的断裂则会大幅延迟。聚合物的存在会导致形成细长的液体细丝，这些细丝在断裂过程中因聚合物受到轴向拉伸而产生的弹性应力作用下得以稳定。同时，弹性应力逐渐弛豫，细丝则在毛细作用下变细。采用 Oldroyd-B模型描述流变学时，预测细丝直径会呈指数衰减，其特征衰减时间为 3λ [19–21, 30–32]。因此，我们通过追踪细丝半径随时间的变化并拟合衰减速率，原位测量弛豫时间（见附录A）。浓度为 $\{0.1,\, 0.5,\, 1\}$ wt.% 的溶液，其弛豫时间分别为 $\{8, 20, 30\} \pm 3$ ms。

弛豫时间与特征流动时间尺度之比称为德博拉数，用于量化黏弹性效应。在气泡聚并中，典型的流动时间尺度是惯性-毛细时间尺度 $\tau = \sqrt{\rho a^3/\gamma}$，它取决于液体的密度 ρ 和表面张力 γ。因此，德博拉数 λ/τ 的范围为 1 到 10。然而，气泡聚并早期的特征拉伸速率剧烈得多，可根据颈部半径 $r_0(t)$ 的动力学估算，依据 $\dot{r}_0/r_0 \sim 1/t$ （见 III A节）。因此，更适合将瞬时德博拉数定义为 λ/t [26]，其范围为 10 到 1,000，其中 t 由典型帧率 ~ 10 μs 设定。基于这些较大的数值，我们预计聚并过程中会发生强烈的聚合物拉伸。

III. 结果

图2展示了气泡聚并过程，对应补充视频 1 [33]。两个气泡接触后，分隔它们的薄液膜开始回缩，两个气泡聚并形成颈部，其半径为 r_0。当周围液体为水时，气泡会在毫秒内聚并。在极早期，颈部的圆润形状随时间迅速增大（见图2a）。随后，当气泡充分合并时，颈部形状由凹形（正曲率）变为凸形（负曲率）。聚合物溶液中的情况并没有太大不同：即使聚合物浓度高达 $c = 1$ wt.%，早期的颈部半径似乎仍以相近的速率增长，颈部形状也几乎相同（见图2b）。因此，我们定性观察到，在早期（$t \sim 0.1$ms），牛顿液体与黏弹性液体的聚并动力学相似。令人惊讶的是，这一观察结果与黏弹性液滴聚并的结果形成鲜明对比：研究发现，聚合物会显著改变颈部的空间结构 [26, 27]（另见III D节）。对于气泡，只有在较晚阶段，聚合物才会影响聚并动力学：在聚合物溶液中，曲率由凹形变为凸形的过程会延迟（$t \sim 1$ ms）。

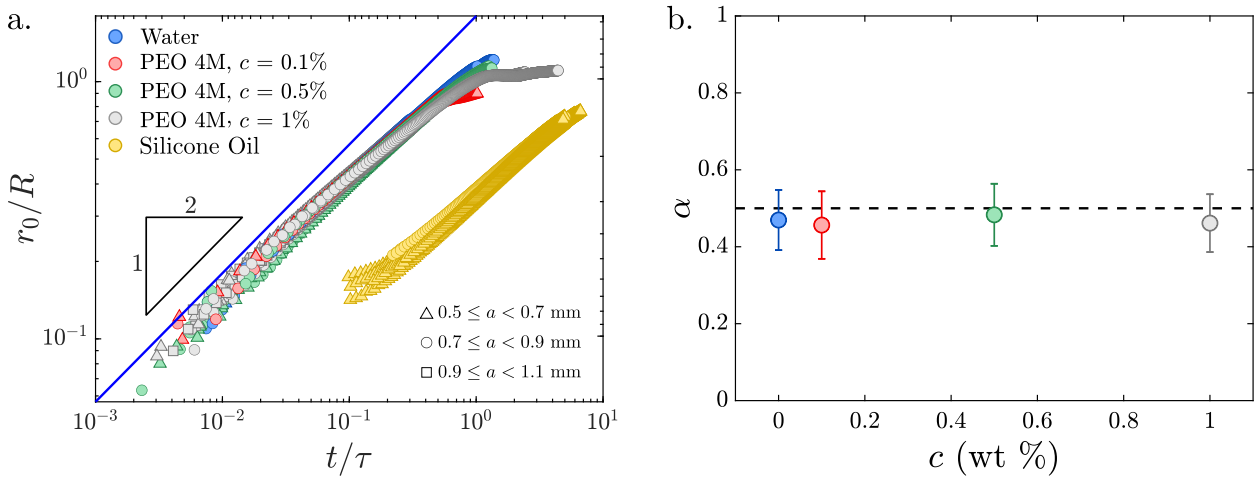

图 3. 颈部半径的时间演化。(a) 将颈部半径 r_0按初始气泡半径 a归一化，并以无量纲时间 t/τ为横轴作图，可以看到水和聚合物溶液的数据（圆圈）彼此重合。数据表明，颈部半径遵循幂律 $r_0/a \sim (t/\tau)^\alpha$，指数为 $\alpha = 1/2$。对于水，前因子似乎低于理论预测值 [式 (1)，实线]。相反，在 350 mPa·s 硅油中聚并的气泡，其前因子要低得多。(b) 指数 α的拟合值。无论聚合物浓度 c 如何变化，该指数都保持在牛顿流体对应值 $\alpha = 0.5$附近。

A. 颈部半径

现在我们转向对聚并动力学的定量分析。图3a绘出了颈部半径 r_0 相对于气泡半径 a 的归一化值随无量纲时间 t/τ 的变化。不同聚合物浓度和初始气泡半径下的数据均与水的数据重合。在早期 $t/\tau < 0.2$，每组数据均符合标度律 $r_0 \sim t^{1/2}$。我们将形式为 $r/a \sim (t/\tau)^\alpha$ 的曲线拟合到实验数据$t/\tau < 0.2$，据此提取出气泡聚并奇点刚发生后瞬间的精确指数 α 。随着聚合物浓度增加，实验测得的指数仍基本保持不变，约为 $\alpha = 1/2$（图3b中的虚线）。

值得将这些发现与牛顿流体中的对应结果 [6–8, 34]进行比较。对于牛顿流体，颈部半径标度律的前因子预计仅取决于奥内佐格数 $\mathrm{Oh} = \eta/\sqrt{\rho a \gamma}$，该数对应于黏性毛细时间 $\tau_{\mathrm{vis}} = \eta a/\gamma$ 与惯性毛细时间之比。水中毫米级气泡的典型 Oh 值约为 10^{-3}，对应于惯性占主导、黏度影响较弱的极限情况。在此极限下，颈部半径预计遵循 [6–8, 34]

$$r_0 = \left(\frac{32\gamma a}{3\rho}\right)^{1/4} t^{1/2} \approx 1.807 a \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}. \tag{1}$$

我们注意到，幂律的实验前因子与惯性理论预期（图3a中的实线）并不完全一致。测得的前因子约为1.4，与此前关于低黏度流体中气泡聚并的实验研究所报告的数值相近 [6, 35, 36]。薄膜理论与实验在前因子上的不一致被归因于有限尺寸效应 [8]。事实上，高速摄影实验的空间分辨率约为 $\sim \mu$m，时间分辨率可达 $10\,\mu$s，因此在首次检测到的时刻，颈部半径已经约为气泡初始尺寸的10%，而理论假设存在一层细长薄膜 [8]。

图3a中聚合物溶液的数据位于水的数据之上。这里使用的三种溶液的零剪切速率黏度分别是水的4倍、20倍和340倍。为了检验液体黏度的影响，我们还记录了被黏度为350 mPa·s的硅油包围的气泡的聚并过程；这一黏度与1 wt.% PEO溶液的零剪切速率黏度大致相当（见图3a）。黏性液体中的颈部增长仍遵循 $t^{1/2}$ 标度律 [6, 7], , 但与黏弹性溶液相比明显更慢（图3a中的黄色数据）。因此，这些聚合物溶液的聚并动力学完全不处于“黏性”状态。这可以由液膜回缩期间流动的极高伸长速率来解释。我们估计其量级为 $\dot{r}_0/r_0 \approx 1/(2t) \sim 1{,}000 - 10{,}000\ \mathrm{s}^{-1}$；在此速率下，溶液的黏度会急剧下降（见

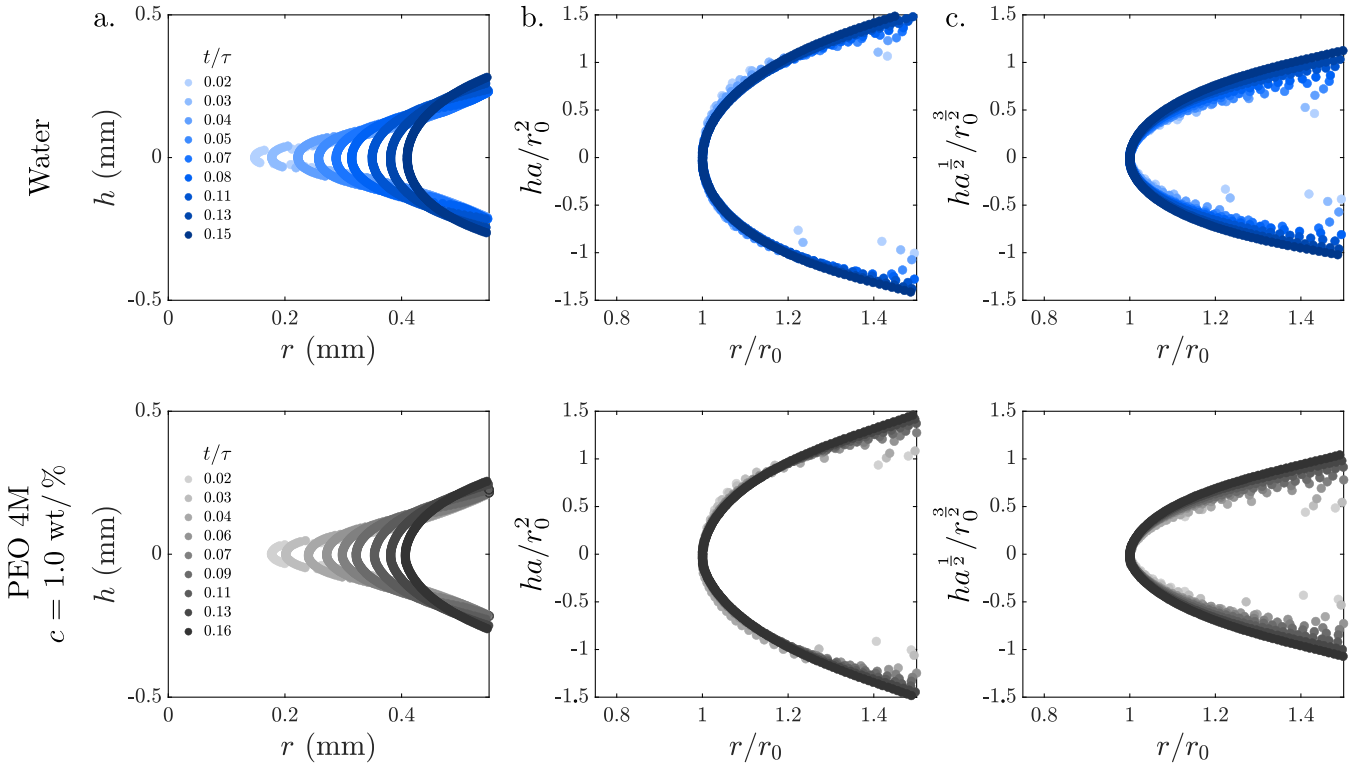

图 4. 水（上排）和聚合物溶液（下排）中气泡聚并过程中的相似性剖面。（a）时间范围为 $0.02 < t/\tau < 0.16$ 时，颈部 $h(r,t)$ 的有量纲剖面随 r 的变化。（b）对厚度 ha/r_0^2 采用抛物线标度，并以归一化半径 r/r_0 为参照，剖面在颈部附近塌缩到一条自相似曲线上。（c）厚度 $ha^{1/2}/r_0^{3/2}$ 的标度无法使数据塌缩。这一预测与极早期时刻 [9]，环形团块的形成有关，而该团块可能存在于我们的实验无法获取的时间范围内。

附录A）。因此，在聚并的早期阶段，溶液的有效黏度接近溶剂黏度。

最后，在图 3 中超过 $t/\tau > 0.2$ 的时刻，颈部的增长开始减缓，并显著偏离幂律增长。在此期间，颈部已经增长了足够的幅度，几乎达到初始气泡尺寸。此时，方位曲率变得与尖端曲率相当，因此流动场的结构与薄膜理论所描述的结构截然不同。此时气泡以其固有频率 $\sim 1/\tau$ 振荡，并向球形平衡形状弛豫。我们注意到，大约在这一时刻，底部气泡从固定针 [36] 上脱离（见补充视频 2 [33]）。可以看出，与水相比，聚合物溶液中的气泡断裂明显不同，因为弹性应力 [37] 会形成较长的空气腔。

B. 颈部形状

尽管加入聚合物并未影响颈部半径的时间增长，但黏弹性液滴聚并的结果表明，颈部轮廓可能不同于预期的牛顿行为[26]。图4展示了颈部在不同时刻呈现的瞬时形状。我们选取水和高浓度聚合物溶液这两个极端情况，并考察无量纲时间区间 $0.02 < t/\tau < 0.16$。随着时间推移，两种情况下各轮廓的演变并无显著差异，不过黏弹性液体在尖端附近的轮廓略显尖锐。水和PEO溶液中的圆润颈部在回缩过程中似乎保持着相似的形状。将液片的垂直坐标按液膜的抛物线轮廓 r_0^2/a归一化，并将径向坐标按颈部半径 r_0归一化后，我们观察到不同时刻的各颈部轮廓在尖端附近重合（见图4b）。

因此，聚并前接触区域附近液膜厚度的自相似特性遵循气泡的初始抛物线形状。先前的理论模型预测，由于毛细作用使回缩液膜的尖端变圆，尖端可能呈现不同的尺度。在低Ohnesorge数极限下，尖端的回缩由其

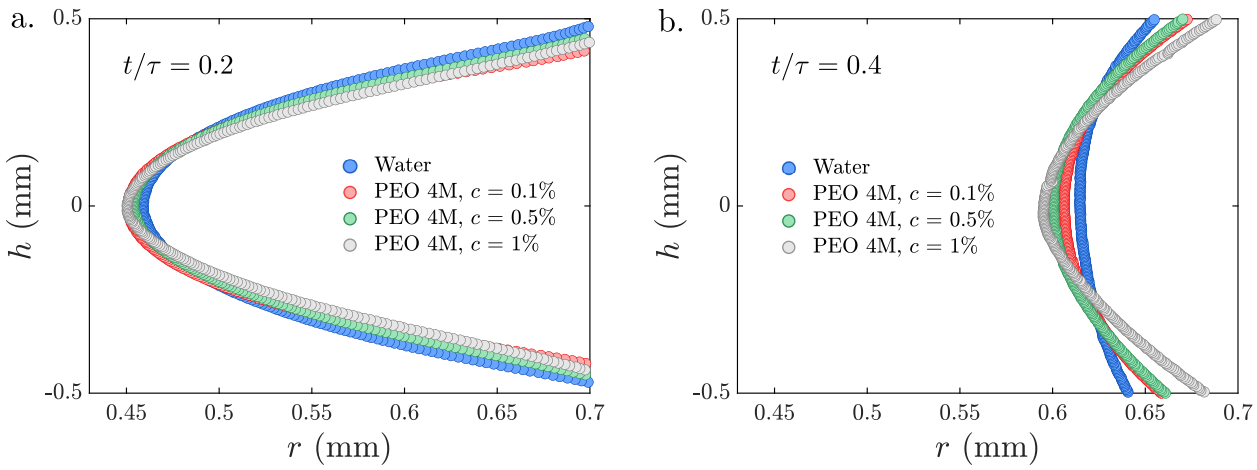

图 5. (a) 不同浓度的溶液中，半径为 $R = 0.8$ mm 的气泡发生聚并时，在 $t/\tau = 0.2$ 时的无量纲轮廓 h 随 r 的变化。(b) 随着时间推进至 $t/\tau = 0.4$，轮廓开始出现差异，且随着聚合物浓度增加，颈部曲率变得更尖锐。

惯性所主导；模型发现，质量会在尺寸为 $(r_0^3/a)^{1/2}$ [9]的环形团块中显著积累，这与均匀厚度的回缩液膜 [38–40]所呈现的形状相似。然而，在我们的实验中，没有发现液体在此类团块中积累的证据。如图4c所示，以 $(r_0^3/a)^{1/2}$ 对液膜厚度进行归一化后，数据并未塌缩。我们认为，环形团块可能出现在实验无法观测到的尺度上。如前所述，首次检测到时的颈部半径已经约为气泡半径的10%。尽管时空分辨率达到每隔 ~10 μs测量一次、空间分辨率达到 ~ 1 μm，界面的球形几何形态仍将空间径向尺度限制在$\sim \sqrt{ah} \sim 10$ μm。因此，理论预测的极早期颈部形状细节，很可能无法通过光学实验观测到。

现在，我们直接比较不同聚合物浓度下的颈部轮廓。图 5a 展示了不同聚合物溶液中回缩形状的无量纲轮廓。在回缩早期，即 $t/\tau = 0.2$ 时，我们观察到所有轮廓几乎重合。因此，我们通过实验发现，溶解在溶液中的聚合物不会影响聚并早期的形状。然而，稍后当 $t/\tau = 0.4$ 时，聚合物溶液中颈部的形状开始偏离水中的形状（见图 5b）。随着聚合物浓度增加，尖端形状变得更加尖锐。因此，我们得出结论：经过一定时间后，或者等价地说，超过某一临界半径后，聚合物拉伸会对聚并动力学产生影响。

C. 颈部曲率

为了进一步量化溶解聚合物对整个聚并动力学的影响，我们通过用圆函数拟合尖端附近的轮廓来测量尖端曲率。图 6 显示了归一化尖端曲率随时间的变化。曲率起初迅速减小，随后减速；当颈部半径达到 a时，曲率由正变负。我们可以区分曲率演变的两个动力学区间：（i）由液膜回缩驱动的早期动力学；（ii）后期朝最终形状缓慢弛豫。正如前文所述，在聚并的早期阶段 $t/\tau < 0.1$，以惯性毛细时间对时间进行重新标度后作图，各聚合物浓度对应的数据彼此重合。在这些早期时刻，曲率起初随时间减小，其变化规律为 $\kappa \sim t^{-3/2}$（见图 6b）。尖端曲率可用界面轮廓的典型长度尺度表示为 $\kappa \sim r^*/h^{*2}$，其中 r^* 和 h^* 分别为尖端的径向尺度和厚度尺度。根据图 4，我们推得 $r^* \sim r_0$ 和 $h^* \sim r_0^2$，从而得到 $\kappa \sim r_0^{-3} \sim t^{-3/2}$。再次可以看到，聚合物在初期对曲率演变的影响很小。需要强调的是，在对数尺度下观察到的曲率动力学表观减速，并不对应任何物理过程。随着颈部轮廓由凹形变为凸形，曲率在某一时刻改变符号；因此，在对数尺度下绘制曲率时，会出现表观上的急剧下降。

在聚并的后期，对于 $t/\tau > 0.4$，液膜已完全回缩，气泡则向其平衡形状弛豫。在实验中，顶部气泡附着于亲水表面，因此接触线处会发生显著耗散；与自由气泡相比，其气泡振荡会迅速衰减 [36]。此外，底部气泡通常在约

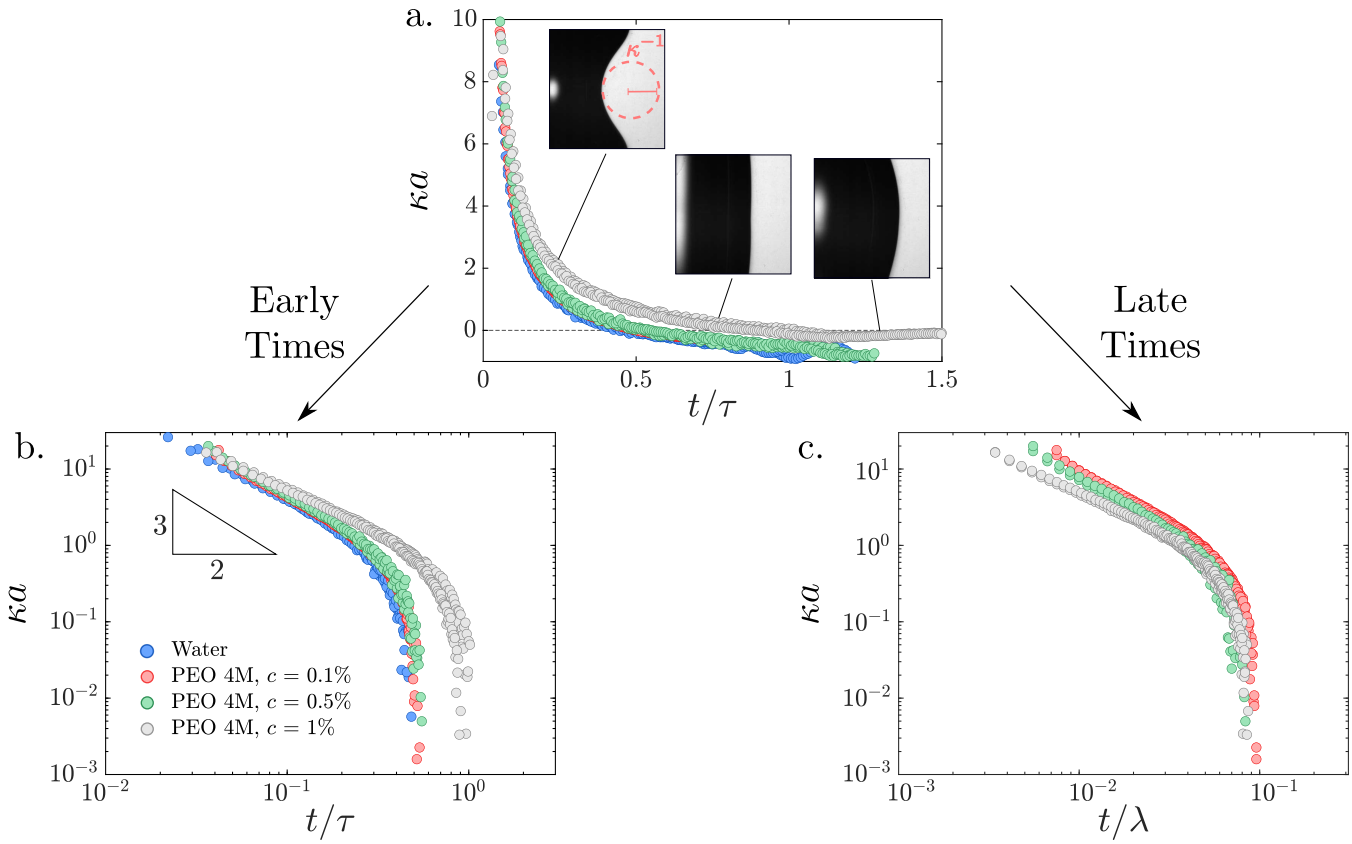

图 6. $a = 0.8$ mm 条件下聚并气泡的尖端曲率演化。(a) 归一化颈部曲率 κR 随无量纲时间 t/τ 的变化。(b) 将这些曲线绘制在对数尺度上可见，在早期，水和所有 PEO溶液的曲率曲线重合，且初始遵循 $\kappa \sim t^{-3/2}$。(c) 用弛豫时间对时间进行归一化后，晚期的数据曲线重合。请注意，由于曲率符号发生变化，在对数尺度上绘图时，表观上的曲率减速是视觉假象。

τ 后从固定针上脱离。随后的振荡由气泡断裂产生（见补充视频 2 [33]）。然而，在气泡断裂之前，我们可以从图 6b 观察到，聚合物溶液中的尖端曲率弛豫有所延迟，这表明存在弹性效应。有趣的是，将后期曲率弛豫表示为无量纲聚合物时间 t/λ 的函数时，数据会重合。相应动力学的描述留待未来研究。因此，我们得出结论：描述曲率动力学的特征时间尺度在早期为 τ，在后期为 λ。

D. 与液滴的比较

第 III 节的结果与黏弹性液滴聚并的动力学有一些相似之处。本节旨在对这两个过程进行定量比较。我们采用与 [26] 中类似的方法，额外开展了黏弹性液滴聚并实验。将使用与第二节相同溶液制备的聚合物液滴相互接触，并用高速摄像机记录其后续聚并过程。与图 3 中气泡聚并的情况类似，我们发现，加入聚合物对最小颈部半径 $r_0(t)$ 的增长动力学影响可以忽略（见图 7，对应补充视频 3 [33]）。与图 5 相比，聚并过程中颈部的形状受加入聚合物的影响显著。两个水滴聚并时，颈部呈现相当平坦的形状（见图 7a，$t = 0.5$ ms）。换用浓度为 $c = 1$ wt.% 的 PEO溶液后，颈部形状则尖锐得多（见图 7b）。

为了定量评估液滴聚并与气泡聚并时颈部几何形状的差异，我们考察早期的颈部曲率，如图 6b 所示。对于气泡聚并，水与聚合物溶液之间的差异很小，且曲率按 $\kappa \sim t^{-3/2}$ 标度变化。相比之下，聚合物对液滴聚并过程中曲率的影响则显著得多（见图 7d）。随着溶解聚合物含量增加，曲率值不断增大；当浓度为 1 wt.% 时，增幅可达一个数量级，这反映了尖端的锐化

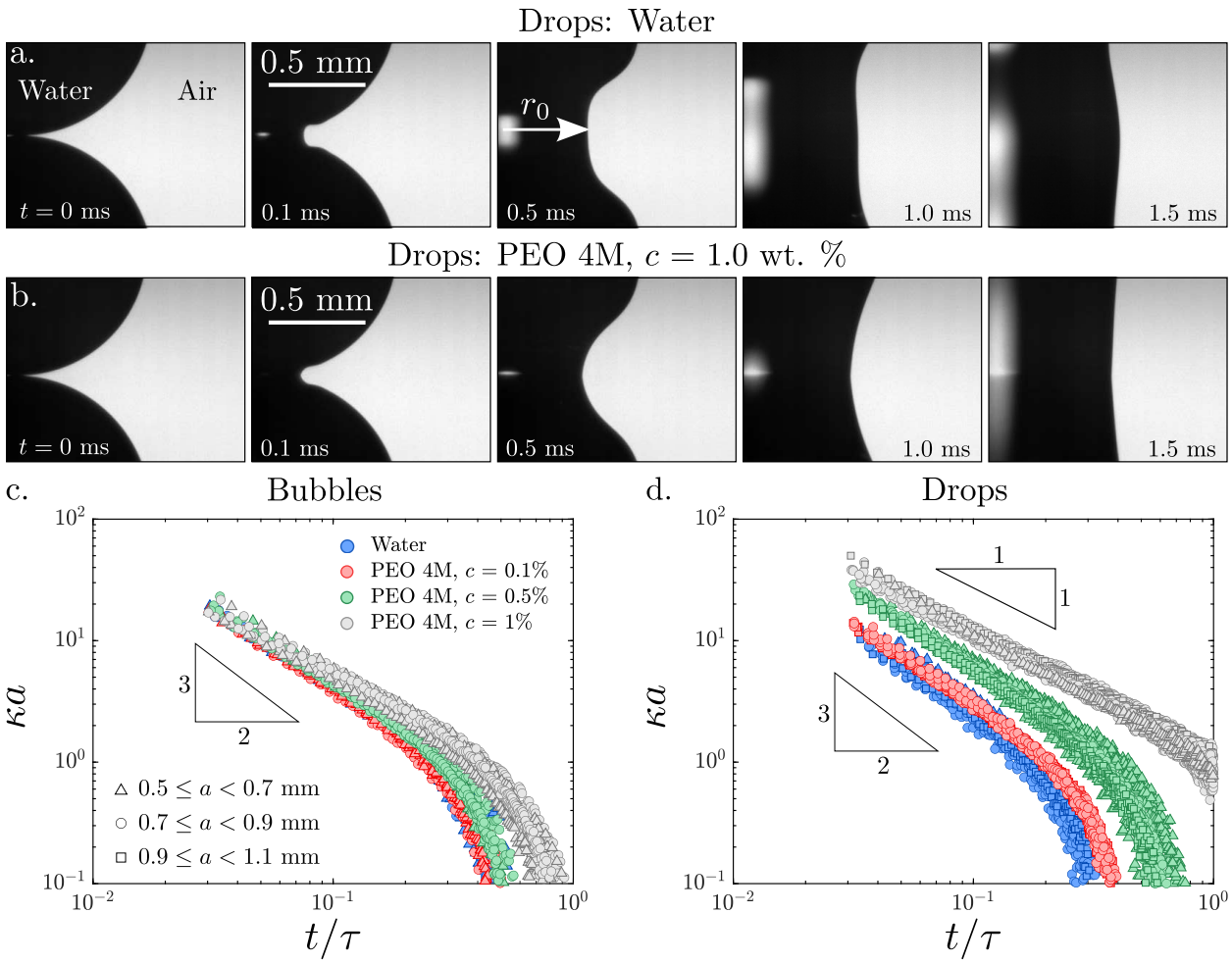

图 7. 黏弹性液滴与气泡聚并的比较。(a) 两个水滴聚并时，颈部呈现相当平坦的形状，并在聚并早期阶段持续保持这一形态。(b) 加入 $c = 1$ wt.% 的 PEO 4M 后，聚并过程中颈部的形状变得尖锐得多。该视频可在补充材料 [33]中找到。(c) 加入聚合物对气泡聚并过程中颈部的曲率 κ 影响较小。(d) 相反，加入聚合物会使液滴聚并过程中颈部曲率发生数量级上的显著变化，而且在早期就已如此。

。此外，随着聚合物浓度增加 [27]，聚合物会使曲率随时间的下降规律从 $t^{-3/2}$ 改变为似乎属于 t^{-1} 的变化区间。

液滴聚并与气泡聚并之间的差异，可归因于两者截然不同的流场。在液滴聚并中，聚合物沿径向拉伸（见图1a），从而产生径向弹性应力 σ_{rr}。后者与尖端界面处的拉普拉斯压力 $\gamma\kappa \sim \sigma_{rr}$ 平衡，局部改变颈部形状。假设聚合物应力由伸长黏度引起，如 $\sigma_{rr} \sim \bar{\eta}_\infty \dot{r}_0/r_0 \sim \bar{\eta}_\infty/t$ 所示，其中 $\bar{\eta}_\infty$ 是高伸长速率下的伸长黏度，则曲率随时间衰减为 $\kappa \sim t^{-1}$ [27]。在气泡聚并中，弹性应力主要沿方位方向，并产生弹性环向力。然而，气泡尖端界面处的法向应力平衡并不涉及方位应力。这解释了为何与液滴不同，在早期，黏弹性不会改变气泡聚并时的颈部形状（见图5a）。下一节中，我们将对气泡尖端处产生的弹性环向力建模，并讨论其对增长动力学的影响。

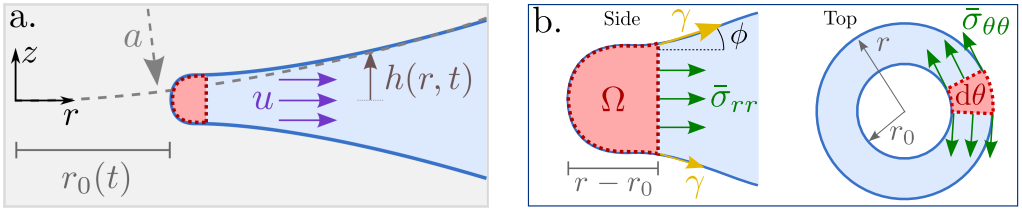

图8. (a) 初始半径为 a 的两个气泡发生聚并时，会在尖端附近形成集中的径向流，速度为 u。回缩的特征是厚度为 $h(r,t)$ 的液膜和径向延伸范围 $r_0(t)$。(b) 为了对回缩进行建模，我们考虑作用于典型尺寸为 $r - r_0$ 的控制体积 Ω 上的力。这些力包括表面张力 γ，以及聚合物施加的径向应力和环向应力 σ_{rr} 和 $\sigma_{\theta\theta}$。

IV. 气泡聚并模型

A. 尖端力平衡

现在，我们对气泡聚并早期阶段聚合物的弹性响应进行建模。我们沿用先前研究 [7, 9], 的方法；这些研究表明，通过对尖端建立整体力平衡，并与液膜的细长体描述相匹配，可以理解聚并动力学（图8）。我们的分析聚焦于尖端区域，此处聚合物拉伸最大，并可据此理解惯性区间内的动力学[34]。我们引入一个记为 Ω 的控制体积，其边界由一段角度为 dθ 的圆弧定义，从尖端位置 r_0 延伸至任意径向位置 r （见图8）。于是，单位方位长度上的径向力平衡为

$$\frac{dP}{dt} = \gamma r_{\mathrm{E}} \cos\phi + r h \bar{\sigma}_{rr}|_{r=r_{\mathrm{E}}} - \int_{r_0}^{r_{\mathrm{E}}} h \bar{\sigma}_{\theta\theta}\, dr, \tag{2}$$

其中，我们将总径向动量 P 定义为

$$\frac{dP}{dt} = \int_{\Omega} \rho \frac{Du}{Dt}\, \mathrm{d}^3x, \tag{3}$$

以及厚度平均的径向流体应力和环向流体应力，分别记为 $\bar{\sigma}_{rr}$ 和 $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$。这里，径向速度记为 u。

方程 (2) 是径向动量方程的精确积分，未作任何近似；然而，要描述颈部动力学，仍需对流体应力和速度场进行建模。在低 Oh 极限下，尖端处的黏性应力可忽略，因此应力中仅剩聚合物贡献。对于不存在弹性环向力的牛顿流体，液体会根据体积守恒聚集成尺寸为 $\sim r_0^{3/2}/a^{1/2}$ 的环状液滴。因此，对于回缩的尖端 [34], ，采用体积 $\Omega \sim r_0^4/a$ ，可得出颈部半径时间增长的方程 (1)。下文将估算聚合物应力，并探讨其是否会影响尖端动力学。

B. 聚合物应力

下文中，我们与 [34], 一样，假设尖端区域内的径向速度近乎均匀，且由 $\mathbf{u} \approx u\mathbf{e}_r = \dot{r}_0\mathbf{e}_r$ 给出。该速度场具有梯度 $\nabla\mathbf{u} \approx \frac{u}{r}\mathbf{e}_\theta\mathbf{e}_\theta$，因此流体微元仅沿方位方向发生拉伸。因此，尖端区域内的聚合物主要沿“环向”拉伸，如图 1 所示。径向方向上不存在拉伸，这意味着径向弹性应力为零，即 $\bar{\sigma}_{rr} \approx 0$；这与颈部曲率不受聚合物影响的观察结果一致。也就是说，法向应力的跃变 $\gamma\kappa$ 涉及径向分量 $\bar{\sigma}_{rr}$ ，而非 $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$。因此，接下来我们将重点讨论 $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$，并计算其对动量方程（2）的影响。

1. *Elastic limit of Oldroyd-B*

为评估气泡聚并过程中聚合物的作用，我们首先考虑 Oldroyd-B模型。该模型已成功用于分析薄黏弹性液体射流的拉伸动力学 [19, 21–23, 41, 42], 以及其回缩过程 [43]。聚合物应力张量可表示为 $\boldsymbol{\sigma} = G(\mathbf{A} - \mathbf{I})$，其中 G

是聚合物剪切模量，A 是描述聚合物变形程度的构象张量▽[12]。Oldroyd-B模型的表述还包括弛豫方程 A ＝ –(A – I)/λ，其中上对流导数定义为

$$\overset{\triangledown}{\mathbf{A}} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{u}\cdot\nabla)\mathbf{A} - (\nabla\mathbf{u})^T\cdot\mathbf{A} - \mathbf{A}\cdot\nabla\mathbf{u}. \tag{4}$$

重要的是，我们回想一下，在 尖端附近 $\nabla\mathbf{u} \approx \frac{u}{r}\mathbf{e}_\theta\mathbf{e}_\theta$. 这意味着，A 的演化方程实际上仅

由方位方向上的运动驱动，而不存在径向拉伸。

采用典型拉伸速率 $u/r = \dot{r}_0/r_0 \sim 1/t$（在早期远大于弛豫速率 $1/\lambda$），即可得到聚合物拉伸的精确解。在此极限下，聚合物的响应▽完全是弹性的，其演化可由 A ＝ 0 [44]推知。方位分量 $A_{\theta\theta}$ 的相应方程为

$$\frac{\partial A_{\theta\theta}}{\partial t} + u\frac{\partial A_{\theta\theta}}{\partial r} - \frac{2u}{r}A_{\theta\theta} = 0. \tag{5}$$

利用与弹性固体的对应关系 [44]，可以解析求解该方程。采用无应力初始条件，可得（见附录 B）：

$$A_{\theta\theta}(r,t) = \frac{r^2}{\left[8a\int_{r_0(t)}^{r}\tilde{r}h(\tilde{r},t)d\tilde{r}\right]^{1/2}}. \tag{6}$$

确实，利用质量守恒 $r\dot{h} + \frac{\partial}{\partial r}(rhu) = 0$，可以验证这是方程 (5) 的一个解；对于初始形状 $h(r,t=0) = r^2/(2a)$，无应力条件也得到了验证，其中 $A_{\theta\theta} = 1$。请注意，在 Oldroyd-B模型的框架下，上述表达式给出了聚合物应力的上界；忽略弛豫只会使应力减小。

有了构象张量的表达式，我们便可求出尖端处的方位向聚合物应力 $\bar{\sigma}_{\theta\theta}$。首先指出，在式 (6) 中令 $r = r_0$ 会使分母为零：对于 Oldroyd-B模型，预测在颈部半径处尖端的拉伸趋于无穷大。下文将说明，考虑非线性弛豫后，这一奇异性可以消除；目前，我们利用这一奇异性是可积的这一点，因此即使在 Oldroyd-B模型中，尖端内部的环向力仍然有限。因此，我们通过假设典型尖端尺寸为 h^* 来估算尖端区域内的拉伸，即该尺寸小于颈部半径 r_0。这种方法得到 $A_{\theta\theta} \sim r_0^{3/2}/(a^{1/2}h^*)$，于是方位向聚合物应力为

$$\bar{\sigma}_{\theta\theta} \sim G\left(\frac{r_0^{3/2}}{a^{1/2}h^*} - 1\right) \sim \frac{Gr_0^{3/2}}{a^{1/2}h^*}. \tag{7}$$

假设尖端厚度按 $h^* \sim r_0^2/a$ 缩放（实验观察结果见图 4b），我们发现环向应力的形式为 $\bar{\sigma}_{\theta\theta} \sim G(a/r_0)^{1/2}$。事实上，聚并后早期尖端内部的典型方位角聚合物应力会发散，如 $r_0 \to 0$ 所示。

为了估算弹性对动量平衡方程（2）的影响，我们得到了聚合物环向力的标度表达式

$$\int_{r_0}^{r} h\bar{\sigma}_{\theta\theta}\,\mathrm{d}r \sim \bar{\sigma}_{\theta\theta}h^{*2} \sim G\,\frac{r_0^{3/2}h^*}{a^{1/2}}. \tag{8}$$

虽然当 $r_0 \to 0$ 时，环向应力会发散，但环向力会消失。然而，随着液膜开始回缩， r_0和 h^* 均随时间增大，环向力可能显著增强。剩下的问题是，弹性环向力是否能够克服驱动回缩的毛细力。将环向力 (8) 与式 (2) 中按 γr_0 缩放的毛细项进行比较后，我们发现，只有当颈部回缩了一个距离时，弹性环向力才会达到与表面张力相当的量级

$$r_0 \sim \left(\frac{\gamma/G}{h^*}\right)^2 a, \tag{9}$$

其中涉及弹毛细长度 γ/G。对于 PEO 溶液中常见的 $G = 10$ Pa 剪切模量 [45]，弹毛细长度 γ/G 约为一毫米，远大于我们实验中的 h^*。因此，聚并实验中的弹性环向力始终远小于毛细力。

如前所述，令 $r = r_0$ 时，式（6）中的分母为零，从而导致方位向拉伸 $A_{\theta\theta}$ 出现奇异性。因此，接近尖端末端时，方位向应力 $\bar{\sigma}_{\theta\theta} \approx GA_{\theta\theta}$ 也会发散。若假设尖端末端为圆形，其尺度关系为 $h(r) \propto (r - r_0)^{1/2}$，则环向应力的尺度关系为 $\bar{\sigma}_{\theta\theta} \propto (r - r_0)^{-3/4}$。这种应力奇异性较弱且可积，因此式（2）定义的环向力是良好定义的。由此，我们可以对整个尖端表面的环向应力积分，以计算环向力，其尺度关系为 $\bar{\sigma}_{\theta\theta} h^{*2}$。因此，尽管 Oldroyd-B模型的弹性极限预测尖端末端存在奇异的环向应力，但径向动量方程中的合环向力是次要项。

2. Nonlinear relaxation

显然，探究上述结论对于 Oldroyd-B流体以外的本构模型是否稳健，是很有意义的。事实上，Oldroyd-B模型的一个特点是，在高拉伸速率下会出现无限应力。然而，实验研究表明，在此极限下，聚合物溶液的拉伸黏度会饱和至某一数值 $\bar{\eta}_\infty$ [20]。因此，我们假设颈部末端的应力会饱和至某一数值 $\bar{\sigma}_{\theta\theta} \sim \bar{\eta}_\infty u/r \sim \bar{\eta}_\infty/t$，从而消除应力在 $(r - r_0) \to 0$ 时的发散。采用非线性弛豫（如 Giesekus 模型）或考虑聚合物的有限伸展性（FENE-P 模型）时，可以解析地得到这一情形 [12]。因此，与 Oldroyd-B模型相比，考虑更复杂的本构定律会有效降低应力，但不会改变我们的分析结论。

V. 讨论

总而言之，我们研究了两个气泡聚并过程中低黏度黏弹性液膜的回缩。通过实验和聚合物应力理论模型，我们重点考察了聚并早期回缩液膜的时空演化。在实验可观测的时间范围内，液膜在早期呈现自相似形状。有趣的是，回缩速度和液膜呈现的形状不受溶液黏弹性的影响。在整个回缩过程中，聚合物沿方位角方向被拉伸，并产生弹性环向力。我们表明，尽管环向应力具有高度奇异性，但环向力渐近地小于驱动回缩的毛细力。因此，气泡聚并与液滴聚并存在本质差异：对于液滴聚并，颈部的空间结构会受到弹性的显著影响 [26–28]。对于气泡，我们观察到黏弹性效应出现在聚并后期，此时黏弹性会延缓气泡向其平衡形状的弛豫。

致谢

我们感谢 A. Bouillant、C. Datt、J. Eggers 和 V. Sanjay 提供了启发性的讨论。本研究得到了 N.W.O I 项目（编号 680-47-632）的资助。

附录A：流变学测量

在这里，我们通过测量黏度和弛豫时间来表征聚合物溶液的流变学。黏度 η 是使用流变仪（Anton Paar、MCR 502，配备 CP50-1° 锥板几何结构）测得的，测量值随施加的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 变化。对于水，黏度保持恒定，约为 $\eta = 1$ mPa·s （图 9a ）。相比之下，聚合物溶液表现出剪切变稀行为。黏度起初保持恒定，但超过某一剪切速率后便开始下降。对于弛豫时间，我们测量从直径为 d 的针上液滴断裂过程中形成的最小厚度 h （图 9b）。对于水，断裂在几毫秒内发生，其厚度呈幂律关系。相反，由于聚合物发生轴向拉伸，聚合物溶液的断裂过程大幅延迟。因此，断裂过程中会形成几乎均匀的丝状体，其厚度h 随时间减小。聚合物溶液的丝状体厚度呈指数衰减 $h/d \sim \exp(-t/3\lambda)$。因此，我们通过对丝状体厚度进行指数衰减曲线拟合来测量弛豫时间。

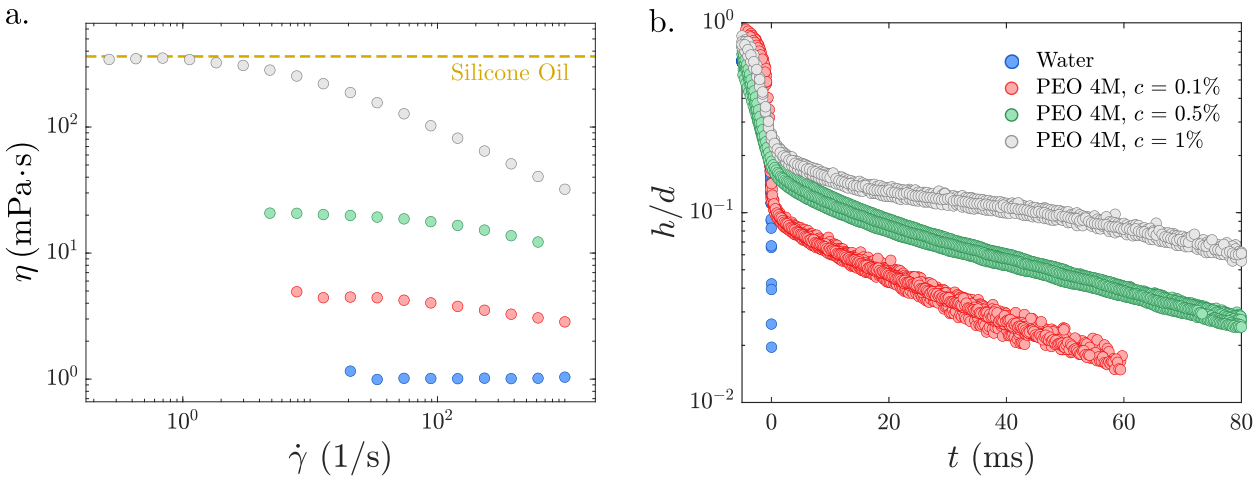

图 9. 聚合物溶液的流变学表征。(a) 测得的黏度 η 随施加的剪切速率 $\dot{\gamma}$变化。虚线表示图 3 中所用硅油的黏度，该数值由制造商提供。(b) 液滴断裂实验中，细丝厚度随时间变化的半对数图。对于聚合物溶液，细丝厚度呈指数衰减，其特征衰减时间与弛豫时间 λ成正比。

附录 B：Oldroyd-B模型

在 Oldroyd-B模型的弹性极限下，并采用 $\mathbf{u} = r_0\dot{\mathbf{e}}r$，构象张量 $A_{\theta\theta}$ 的方位角分量为

$$\frac{\partial A_{\theta\theta}}{\partial t} + u\frac{\partial A_{\theta\theta}}{\partial r} - \frac{2u}{r}A_{\theta\theta} = 0, \tag{B1}$$

这对应于正文中的式 (5)。在此极限下，聚合物表现为纯弹性固体，因此我们可以将 $A_{\theta\theta}$ 直接与聚合物所经历的弹性拉伸 [44]联系起来。弹性拉伸可以通过相对于未变形参考态描述变形来计算；在该参考态下，弹性能处于最小值。引入未变形参考态下的拉格朗日坐标 R，以及变形态下的欧拉坐标 r，聚合物的拉伸由变形梯度张量 $\mathbf{F} = {}^{\partial}\mathbf{r}\,\partial\mathbf{R}$给出。对于此处考虑的方位向拉伸，F 的对角分量对应于沿主方向的拉伸。

在没有弛豫或初始预拉伸的情况下，构象张量与变形梯度张量之间的关系为 $\mathbf{A} = \mathbf{F}\cdot\mathbf{F}^{\mathrm{T}}$ [22, 44]。因此，构象张量等于拉伸量的平方，即 $A_{\theta\theta} = F_{\theta\theta}^2 = (r/R)^2$, ，其中 r 和 R 分别为径向欧拉坐标和拉格朗日坐标。气泡聚并过程中液体回缩的映射可通过体积守恒精确求解。参考态和当前态中，回缩液体截至位置 r 的总体积相等：

$$\int_0^R H(\tilde{R})\tilde{R}\,\mathrm{d}\tilde{R} = \int_{r_0(t)}^r h(\tilde{r},t)\tilde{r}\,\mathrm{d}\tilde{r}. \tag{B2}$$

在参考态中，两个球形气泡彼此接触，液膜厚度可近似表示为抛物线：$H(R) = a - \sqrt{a^2 - R^2} \approx R^2/(2a)$。将此轮廓代入式 (B2)，拉格朗日坐标与欧拉坐标之间的映射为 $R = \left(8a\int_{r_0}^r(t)\,h(\tilde{r},t)\;\tilde{r}\mathrm{d}\tilde{r}\right)^{1/4}$。因此，方位分量 $A_{\theta\theta}$为

$$A_{\theta\theta} = \frac{r^2}{\left[8a\int_{r_0(t)}^r h(\tilde{r},t)\,\tilde{r}\mathrm{d}\tilde{r}\right]^{1/2}}, \tag{B3}$$

这对应于式 (6)　　正文的内容。可以验证，方程 (B3) 是方程 (B1) 的精确解，其中

需要调用液体质量守恒方程 $r\dot{h} + \frac{\partial}{\partial r}(rhu) = 0$。

[1] B. N´eel and L. Deike，气泡集体破裂及表面污染的作用，J. Fluid Mech. 917 (2021). [2] H. M. Gonnermann and M. Manga，火山内部的流体力学，Annu. Rev. Fluid Mech. 39, 321 (2007). [3] C. Nguyen, H. Gonnermann, Y. Chen, C. Huber, A. Maiorano, A. Gouldstone, and J. Dufek，液膜排液与气泡寿命，Geochem. Geophys. Geosyst. 14, 3616 (2013). [4] K. Taki, K. Tabata, S.-i. Kihara, and M. Ohshima，聚合物发泡过程中的气泡聚并，Polym. Eng. Sci. 46, 680 (2006). [5] S. Andrieux, A. Quell, C. Stubenrauch, and W. Drenckhan，液体泡沫模板法——制备定制聚合物泡沫的途径，Adv. Colloid Interface Sci. 256, 276 (2018). [6] J. D. Paulsen, R. Carmigniani, A. Kannan, J. C. Burton, and S. R. Nagel，外部流体中的气泡与液滴聚并，Nat. Commun. 5, 1 (2014). [7] J. P. Munro, C. R. Anthony, O. A. Basaran, and J. R. Lister，聚并气泡之间的薄液片流动，J. Fluid Mech. 773 (2015). [8] C. R. Anthony, P. M. Kamat, S. S. Thete, J. P. Munro, J. R. Lister, M. T. Harris, and O. A. Basaran，气泡聚并的标度律与动力学，Phys. Rev. Fluids 2, 083601 (2017). [9] P. M. Kamat, C. R. Anthony, and O. A. Basaran，低黏度幂律流体中的气泡聚并，J. Fluid Mech. 902 (2020). [10] H. M. Gonnermann，岩浆碎裂，Annu. Rev. Earth Planet Sci. 43, 431 (2015). [11] Y. Ge, J. Lu, and T. Liu，利用压力平衡气泡生长模型分析长链支化聚对苯二甲酸乙二醇酯熔体发泡中的气泡聚并并确定气泡半径，AIChE J. 66, e16862 (2020). [12] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of polymeric liquids. Vol. 1: Fluid mechanics* (John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1987). [13] R. G. Larson, *Constitutive equations for polymer melts and solutions: Butterworths series in chemical engineering* (Butterworth-Heinemann, 2013). [14] R. I. Tanner, *Engineering rheology*，第 52 卷 (OUP Oxford, 2000). [15] G. Astarita and G. Apuzzo，非牛顿液体中的气泡运动，AIChE J. 11, 815 (1965). [16] L. Leal, J. Skoog, and A. Acrivos，黏弹性液体中的气泡运动，Can. J. Chem. Eng. 49, 569 (1971). [17] E. Soto, C. Goujon, R. Zenit, and O. Manero，缔合聚合物中单个气泡上升时速度不连续现象的研究，Phys. Fluids 18, 121510 (2006). [18] D. Fraggedakis, M. Pavlidis, Y. Dimakopoulos, and J. Tsamopoulos，黏弹性流体中气泡上升至临界体积时的速度不连续现象，J. Fluid Mech. 789, 310 (2016). [19] V. Entov and E. Hinch，弛豫时间谱对弹性液体丝状体毛细变细的影响，J. Non-Newton. Fluid Mech. 72, 31 (1997). [20] S. L. Anna and G. H. McKinley，模型弹性液体的弹性毛细变细与断裂，J. Rheol. 45, 115 (2001). [21] C. Clasen, J. Eggers, M. A. Fontelos, J. Li, and G. H. McKinley，黏弹性丝状体的串珠结构，J. Fluid Mech. 556, 283 (2006). [22] J. Eggers, M. A. Herrada, and J. Snoeijer, Oldroyd-B模型所描述的聚合物丝状体自相似断裂，J. Fluid Mech. 887 (2020). [23] A. Deblais, M. A. Herrada, J. Eggers, and D. Bonn，极稀黏弹性溶液断裂过程中的自相似性，J. Fluid Mech. 904 (2020). [24] A. Zdravkov, G. Peters, and H. Meijer，硅油中聚氧化乙烯—水体系的两个固定液滴之间的液膜排液，J. Colloid Interface Sci. 266, 195 (2003). [25] P. Yue, J. J. Feng, C. Liu, and J. Shen，黏弹性流体中液滴聚并与回缩的弥散界面模拟，J. Non-Newton. Fluid Mech. 129, 163 (2005). [26] P. J. Dekker, M. A. Hack, W. Tewes, C. Datt, A. Bouillant, and J. H. Snoeijer，当弹性影响液滴聚并时，Phys. Rev. Lett. 128, 028004 (2022). [27] A. Bouillant, P. J. Dekker, M. A. Hack, and J. H. Snoeijer，黏弹性流体的快速铺展，Phys. Rev. Fluids 7, 123604 (2022). [28] S. C. Varma, D. Dasgupta, and A. Kumar，弹性可能影响液滴聚并，Phys. Fluids 34, 093112 (2022). [29] D. Y. Chan, E. Klaseboer, and R. Manica，可变形液滴与气泡之间的液膜排液与聚并，Soft Matter 7, 2235 (2011). [30] D. Bousfield, R. Keunings, G. Marrucci, and M. Denn，黏弹性丝状体表面张力驱动断裂的非线性分析，J. Non-Newton. Fluid Mech. 21, 79 (1986). [31] A. Bazilevskii, V. Entov, M. Lerner, and A. Rozhkov，聚合物溶液丝状体的失效，Polym. Sci., Ser. A Ser. B 39, 316 1997( ). [32] H.-C. Chang, E. A. Demekhin, and E. Kalaidin，黏弹性射流的反复拉伸，Phys. Fluids 11, 1717 (1999). [33] 参见补充材料中的 [链接]，其中包含补充视频 SV1-3。[34] J. B. Keller，液膜与丝状体的断裂，Phys. Fluids 26, 3451 (1983).

[35] S. Thoroddsen、T. Etoh、K. Takehara 和 N. Ootsuka，气泡聚并速度，Phys. Fluids 17, 071703 (2005)。[36] ´A. M. Soto、T. Maddalena、A. Fraters、D. Van Der Meer 和 D. Lohse，扩散生长气泡的聚并，J. Fluid Mech. 846, 143 (2018)。[37] S. Rajesh、S. S. Peddada、V. Thi´evenaz 和 A. Sauret，聚合物溶液中气泡的断裂，J. Non-Newton. Fluid Mech. 310, 104921 (2022)。[38] M. P. Brenner 和 D. Gueyffier，黏性液膜的破裂，Phys. Fluids 11, 737 (1999)。[39] N. Savva 和 J. W. Bush，黏性液片的回缩，J. Fluid Mech. 626, 211 (2009)。[40] L. Gordillo、G. Agbaglah、L. Duchemin 和 C. Josserand，回缩二维流体薄片的渐近行为，Phys. Fluids 23, 122101 (2011)。[41] M. Renardy，牛顿流体和黏弹性射流渐近演化与断裂的数值研究，J. Non-Newton. Fluid Mech. 59, 267 (1995)。[42] E. Turkoz、J. M. Lopez-Herrera、J. Eggers、C. B. Arnold 和 L. Deike，采用 Oldroyd-B模型对黏弹性细丝变细进行轴对称模拟，J. Fluid Mech. 851 (2018)。[43] U. Sen、C. Datt、T. Segers、H. Wijshoff、J. H. Snoeijer、M. Versluis 和 D. Lohse，喷射出的细长黏弹性液体细丝的回缩，J. Fluid Mech. 929 (2021)。[44] J. Snoeijer、A. Pandey、M. Herrada 和 J. Eggers，黏弹性与弹性之间的关系，Proc. R. Soc. Lond. A 476, 20200419 (2020)。[45] K. W. Ebagninin、A. Benchabane 和 K. Bekkour，不同分子量聚（环氧乙烷）溶液的流变学表征，J. Colloid Interface Sci. 336, 360 (2009)。