

03.1

## Влияние диссипации энергии в подложке на время жизни поверхностных нанопузырьков

© С.И. Кошоридзе

Институт прикладной механики РАН, Москва, Россия  
E-mail: koshoridze-semen@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 26 октября 2022 г.

Принято к публикации 26 октября 2022 г.

На основе аналогии между смачиванием и диффузионным растворением поверхностных нанопузырьков показано, что так называемый гребень смачивания, сформированный на „мягких“ вязкоупругих подложках, поглощает механическую энергию и увеличивает радиус кривизны нанопузырьков, уменьшая скорость их диффузионного растворения.

**Ключевые слова:** поверхностный нанопузырь, пиннинг, вязкоупругость.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54050.19357

Число экспериментальных и теоретических исследований поверхностных нанопузырьков (ПНП) в последние годы резко возросло, что связано с их применением в различных областях технологии. ПНП играют значительную роль в процессах флотации, очистки воды и загрязненных поверхностей, улучшения скольжения в микрофлюидных устройствах, ингибирования коррозии металлов, транспорта при доставке газа к мембранам и клеткам и т. д. [1].

Несмотря на широкую область применения, причина больших времен жизни ПНП (от нескольких часов до нескольких дней) до сих пор не совсем ясна. В работе [2] показано, что достаточными условиями стабильности ПНП при диффузионном растворении являются пиннинг (закрепление границы раздела трех фаз) и перенасыщение. В [3] на основе молекулярного моделирования было сделано предположение, что образование поверхностных нанопузырьков на „мягкой“ деформируемой (с малым модулем сдвига) подложке может обеспечить желаемый эффект закрепления границы (авторы назвали это явление „self-pinning“, т. е. автопиннинг). Проведенный в [4] термодинамический анализ показал, что при формировании ПНП на „мягких“ подложках в условиях автопиннинга свободная энергия имеет локальный минимум, что соответствует устойчивому состоянию системы.

В настоящей работе, опираясь на многочисленные экспериментальные и теоретические работы по смачиванию (см. [5–8], а также ссылки в них), мы показываем, что на „мягкой“ вязкоупругой подложке время жизни ПНП должно быть больше, чем на твердых подложках.

Для времени жизни нанопузырьков существует „классическая“ формула [9]:

$$\tau = \frac{KR^2(0)}{3R_gTD}. \quad (1)$$

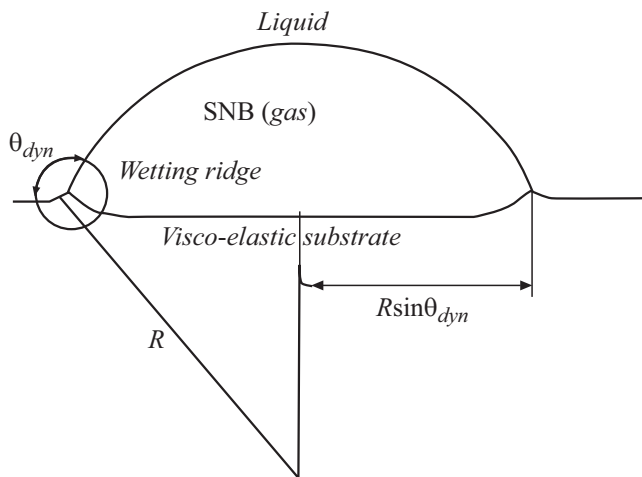
Здесь  $D$  — коэффициент диффузии молекул газа в воде,  $K$  — константа Генри,  $T$  — абсолютная температура,

$R_g$  — универсальная газовая постоянная,  $R(0)$  — начальный радиус пузырька. Если считать, что пиннинга нет, на границе соприкосновения трех фаз (газ, жидкость, твердое тело) — так называемой тройной линии — выполняется формула Юнга, и граница в процессе растворения движется с некоторой скоростью при неизменном равновесном контактном угле  $\theta_{eq}$  (угол измеряется со стороны жидкости). Формула (1) дает заниженное на несколько порядков время жизни ПНП (например, для  $R(0) = 100 \text{ nm}$  величина  $\tau$  из (1) получается порядка долей миллисекунды).

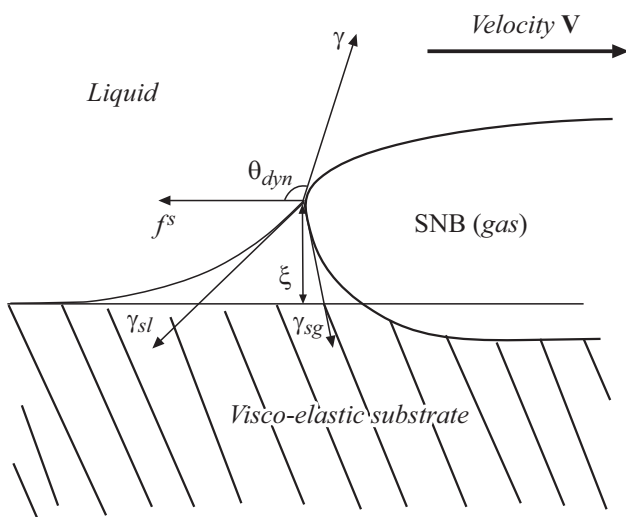
Стабильность ПНП обеспечивается двумя факторами [2].

1. Водный раствор перенасыщен воздухом (авторы рассматривали воздушные ПНП в воде, контактирующей с атмосферой, хотя данную теорию можно применить для других газов и растворителей), т. е. выполняется неравенство  $c_0 > c_s$  ( $c_s$  — растворимость воздуха в воде (выраженная в мольных концентрациях), связанная с атмосферным давлением  $p_a$  через константу Генри:  $c_s = \frac{p_a}{K}$ ,  $c_0$  — мольная концентрация воздуха в воде вдали от ПНП). Данное условие означает, что, с одной стороны, подложка должна находиться не очень глубоко в воде (гидростатическое давление пренебрежимо мало), а с другой — глубина должна быть не очень мала (воды должно быть много), чтобы воздух не успел продиффундировать в атмосферу пока там находится ПНП.

2. Тройная линия закреплена (неподвижна) — так называемый пиннинг. Второе условие очень важно. Из него следует, что в процессе растворения тупой контактный угол (измеряемый со стороны жидкой фазы) увеличивается, соответственно растет радиус кривизны  $R$  и падает лапласовское давление. Уменьшение давления газа внутри ПНП влечет за собой по закону Генри уменьшение концентрации растворенного газа на границе вода–ПНП  $c(R)$  и соответственно скоро-



**Рис. 1.** Схематическое изображение ПНП на вязкоупругой подложке. Под ПНП подложка изогнута из-за давления газа, примерно равного лапласовскому. Кружком обозначен гребень смачивания (*wetting ridge*), в увеличенном виде показанный на рис. 2.



**Рис. 2.** ПНП на „мягкой“ подложке.  $\xi$  — высота гребня смачивания.

сти диффузионного растворения. Когда  $c(R)$  становится меньше, чем  $c_0$ , растворение прекращается.

В настоящей работе исследуется влияние скорости тройной линии на эффекты диссипации энергии на вязкоупругой подложке. Как известно, при смачивании, т. е. перемещении тройной линии с некоторой скоростью  $V$  по „мягкой“ (деформируемой) вязкоупругой поверхности, образуется так называемый гребень смачивания, поглощающий механическую энергию (рис. 1, 2). Его высота примерно равна

$$\xi \approx \frac{\gamma}{\mu_0} \sin \theta_{dyn}.$$

Здесь  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения между жидкостью и газом,  $\mu_0$  — статический модуль

сдвига материала подложки,  $\theta_{dyn}$  — динамический контактный угол. Согласно [4–8], при выполнении условия  $\mu_0 \leq 10^4$  Па подложка является „мягкой“ и замедляет процесс смачивания. Если ввести вязкоупругую силу (на единицу длины тройной линии)  $f^s$ , то условие динамического равновесия для сил, действующих на элемент тройной линии (при отсутствии внешних сил), можно записать в векторной форме

$$\mathbf{f}^s + \gamma + \gamma_{sl} + \gamma_{sg} = 0. \quad (2)$$

Здесь  $\gamma_{sl}$  и  $\gamma_{sg}$  — коэффициенты поверхностного натяжения между подложкой и жидкостью и подложкой и газом соответственно. Для упрощения расчетов по аналогии с [4–6] будем считать, что

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} \equiv \gamma_s. \quad (3)$$

При условии (3) выполняется неравенство

$$\theta_{dyn} > \theta_{eq} = 90^\circ. \quad (4)$$

В вязкоупругих материалах между переменным сдвиговым напряжением с циклической частотой  $\omega$  и переменной деформацией возникает разность фаз. Вследствие этого модуль сдвига  $\mu(\omega)$  материала оказывается комплексной величиной

$$\mu(\omega) = G_1(\omega) + iG_2(\omega), \quad (5)$$

где мнимая часть  $G_2(\omega)$  определяет диссипацию энергии. В работах [5,6,8] применялась следующая модель вязкоупругости:

$$\mu(\omega) = \mu_0 [1 + (i\omega\tau)^m], \quad (6)$$

где  $\tau$  и  $\mu_0$  — положительные параметры, характеризующие материал. Частоту  $\omega$  в нашей задаче можно считать равной отношению скорости тройной линии  $V$  к характерной длине гребня смачивания  $\gamma_s/\mu_0$ :

$$\omega = \frac{V\mu_0}{\gamma_s}. \quad (7)$$

Согласно (5)–(7), модуль тепловых потерь в подложке растет монотонно с ростом скорости

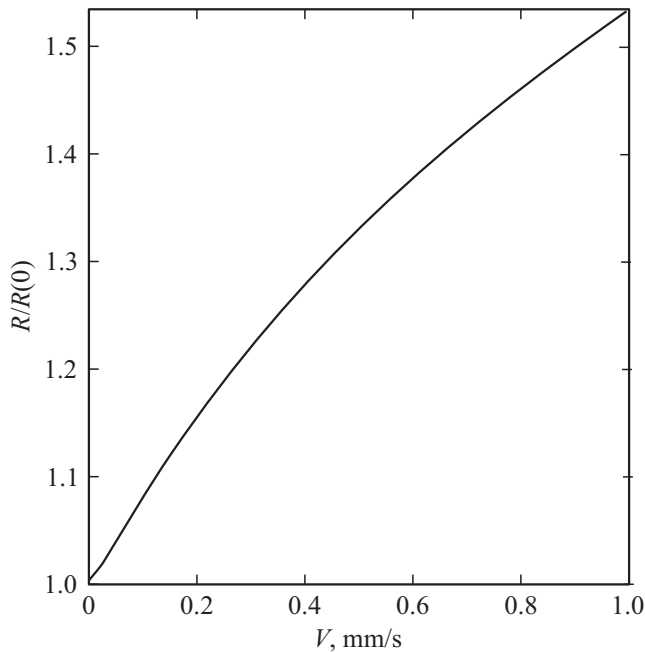
$$G_2(\omega) \propto V^m. \quad (8)$$

Обычно толщина подложки значительно превосходит характерную длину гребня смачивания  $\gamma_s/\mu_0$ . Тогда теория [5,6,8] дает следующий результат:

$$\frac{\cos \theta_{eq} - \cos \theta_{dyn}}{\sin^2 \theta_{dyn}} = aV^m, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{\gamma}{\gamma_s} \left( \frac{2\tau\mu_0}{\gamma_s} \right)^m \frac{m}{\cos(m\pi/2)}. \quad (10)$$



**Рис. 3.** Зависимость отношения динамического и начального (равновесного) радиусов кривизны ПНП  $R/R(0)$  от скорости тройной линии  $V$ . Расчетные параметры взяты для мягкого вязкоупругого кремния [5]:  $\mu_0 = 1085$  Па,  $\tau = 15.4$  ms,  $\gamma = 0.072$  N · m<sup>-1</sup>,  $\gamma_{sl} = \gamma_{sg} \equiv \gamma_s = 0.04$  N · m<sup>-1</sup>,  $\theta_{eq} = 90^\circ$ .

Обозначим через  $r$  начальный радиус основания ПНП. Если учесть, что радиус кривизны ПНП в неравновесном состоянии (когда он только начал двигаться)  $R$  и начальный (равновесный) радиус кривизны ПНП  $R(0)$  равны соответственно (считаем, что сферическая форма поверхности в целом, за исключением области гребня смачивания, сохраняется)

$$R = \frac{r}{\sin \theta_{dyn}}, \quad R(0) = \frac{r}{\sin \theta_{eq}}, \quad (11)$$

из (4), (9)–(11) получаем

$$\frac{R}{R(0)} = \frac{1}{\sqrt{1 - \left( \frac{\sqrt{1+4a^2V^{2m}} - 1}{2aV^m} \right)^2}}. \quad (12)$$

Сразу после возникновения ПНП начинает диффузионно растворяться, при этом тройная линия начинает двигаться с некоторой скоростью  $V$ . Поскольку неравновесный радиус кривизны больше равновесного:  $R > R(0)$  (рис. 3), лапласовское давление падает от первоначального, вследствие чего процесс растворения начинает идти медленнее, чем вначале. Таким образом, из-за диссипации растворение ПНП на „мягких“ вязкоупругих подложках происходит значительно медленнее, чем на твердых подложках. Вопрос о том, может ли вязкоупругая подложка обеспечить пиннинг, как утверждается в [3,4], остается открытым и требует дополнительных исследований.

Отметим, что стабилизирующее действие вязкоупругой силы  $f^s$  на ПНП аналогично действию отрицательного линейного натяжения [10].

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] P.E Theodorakis, Z. Che, Adv. Coll. Interface Sci., **272**, 101995 (2019). DOI: 10.1016/j.cis.2019.101995
- [2] D. Lohse, X. Zhang, Phys. Rev. E, **91** (3), 031003(R) (2015). DOI: 10.1103/PhysRevE.91.031003
- [3] Z. Guo, X. Wang, X. Zhang, Langmuir, **35** (25), 8482 (2019). DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00772
- [4] C. Chen, X. Zhang, D. Cao, Green Energy Environment, **5** (3), 374 (2020). DOI: 10.1016/j.gee.2020.07.008
- [5] M. Zhao, J. Dervaux, T. Narita, F. Lequeux, L. Limat, M. Roche, PNAS, **115** (8), 1748 (2018). DOI: 10.1073/pnas.1712562115
- [6] M. Roche, L. Limat, J. Dervaux, arXiv:1904.08226[cond-mat.soft] (2019). DOI: 10.48550/arXiv.1904.08226
- [7] M.E.R. Shanahan, A. Carre, Langmuir, **11** (4), 1396 (1995). DOI: 10.1021/la00004a055
- [8] D. Long, A. Ajdari, L. Leibler, Langmuir, **12** (21), 5221 (1996). DOI: 10.1021/la9604700
- [9] S. Ljunggren, J.C. Eriksson, Coll. Surf. A, **129-130**, 151 (1997). DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00033-2
- [10] С.И. Кошоридзе, Ю.К. Левин, Изв. вузов. Физика, **63** (7), 157 (2020). DOI: 10.17223/00213411/63/7/157 [S.I. Koshoridze, Yu.K. Levin, Russ. Phys. J., **63** (7), 1277 (2020). DOI: 10.1007/s11182-020-02148-7].