

УДК 538.9; 53.09; 544.72

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИННИНГ СИДЯЧЕГО ПУЗЫРЬКА

© 2020 г. Академик РАН А. И. Русанов^{1,2,*}, Н. Е. Есипова¹, В. Д. Соболев¹

Поступило 25.03.2020 г.

После доработки 18.04.2020 г.

Принято к публикации 21.04.2020 г.

Сравнительно новый термин коллоидной науки “пиннинг” характеризует явление, когда капля или пузырек, расплзаясь по твердой поверхности, вдруг останавливает движение в своем основании. Обычно пиннинг наблюдают при увеличении объема капли или пузыря путем накачивания в них вещества. В данной работе исследовались малые, но макроскопические пузырьки воздуха на границе вода–кремний, а их объем увеличивался бесконтактно путем повышения температуры. Наблюдаемое явление можно назвать температурным пиннингом. Опыты проводились как на естественной гидрофильной поверхности пластинок кремния, так и на их искусственно гидрофобизированных в разной степени поверхностях в интервале температур 20–75°C. Во всех случаях температурный пиннинг наблюдался в начальной области температур от 20°C, но наблюдался и при других температурах. Общий вывод – температурный пиннинг встречается часто и имеет различные проявления.

Ключевые слова: сидячий пузырек, пиннинг, смачивание, гидрофобность, краевой угол, линия трехфазного контакта

DOI: 10.31857/S2686953520020156

Сравнительно новый термин коллоидной науки пиннинг (в буквальном переводе с английского “пришпиливание”) характеризует явление, когда капля или пузырек, расплзаясь по твердой поверхности, вдруг останавливает движение в своем основании. Видимый радиус линии трехфазного контакта газ–жидкость–твердое тело как бы перестает быть параметром состояния. Линия застывает на месте как пришипленная, тогда как другие параметры капли или пузырька (прежде всего, краевой угол) продолжают меняться вместе с объемом (рис. 1). Природа пиннинга еще не окончательно установлена, хотя среди простейших объяснений напрашивается роль рельефа поверхности подложки.

Применительно конкретно к малому сидячему пузырьку, когда влияние гравитационного поля на его форму пренебрежимо мало и она остается сферическим сегментом, геометрия задает краевой угол θ как

$$\theta = 2 \arctg \frac{r}{h}, \quad (1)$$

где r – радиус основания пузырька и h – его высота (рис. 1). Из формулы (1) следует, что при постоянстве r (что и есть проявление пиннинга) краевой угол уменьшается с увеличением размера пузырька. На рис. 1 это видно даже невооруженным глазом. Для наблюдения пиннинга в пузырьках размер пузырька меняется искусственно путем накачивания в него газа через микрошприц [1]. Мы же использовали другую методику, связанную с повышением температуры, когда пузырек остается неприкосновенным и раздувается сам

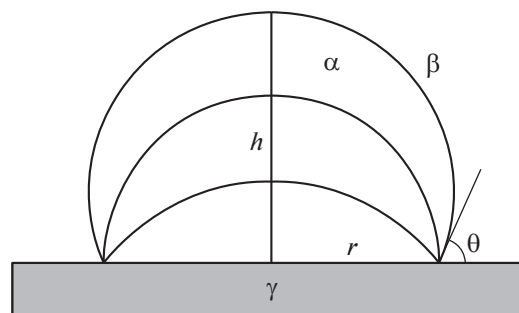


Рис. 1. Пиннинг сидячего пузырька: h и r – высота пузырька и радиус его основания, θ – краевой угол. Обозначение фаз: α – газ, β – жидкость, γ – твердое тело.

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: airusanov@mail.ru

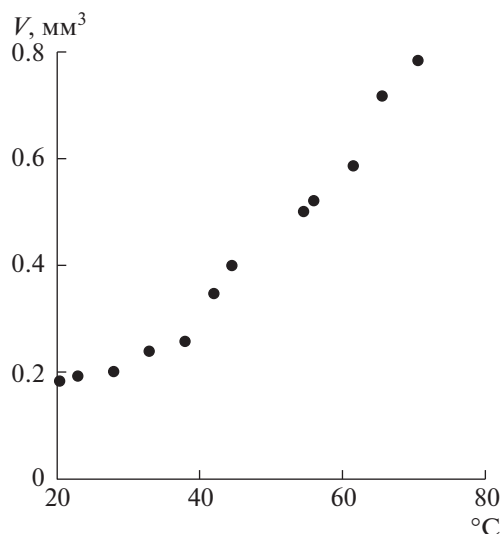


Рис. 2. Температурная зависимость объема сидячего пузырька на гидрофильной поверхности.

собой. Явление, которое мы тут наблюдали и о котором собираемся сообщить в данной публикации, можно назвать температурным пиннингом.

Эксперименты проводились с пузырьками воздуха на границе вода–кремний в интервале температур 20–75°C. Пластинки кремния поступали от АО “Телеком-СТВ” (Россия) в зеркально полированном виде и подвергались дополнительной обработке ультразвуком с последовательным промыванием в этаноле, смеси перекиси водорода с нашатырным спиртом и ацетоне. В результате образовывалась чистая гидрофильная поверхность с краевым углом воды 12°. Для создания гидрофобной поверхности пластинки помещались в герметично закрытый сосуд с парами гексаметилдисилазана и выдерживались до двух суток (в зависимости от времени выдержки получается разная степень гидрофобизации поверхности). Вода использовалась в виде тридистиллята. При размере, типично не превышающем 1 мм, пузырьки были макроскопическими, что упрощало их рассмотрение, но при этом достаточно малыми, чтобы можно было пользоваться формулой (1).

Опыт проводился следующим образом. При 20°C с помощью микрошприца пузырек помещался на поверхность кремниевой пластинки, находящейся в термостатируемой кювете объемом 2 см³, заполненной водой. Через специальное окно изображение пузырька переводилось на дисплей компьютера для непосредственного измерения его высоты h и диаметра основания $2r$, важного для прямого контроля пиннинга. По окончании измерений система перестраивалась на более высокую температуру и после установления равновесия измерения повторялись.

По полученным значениям h и r и формуле (1) рассчитывался краевой угол пузырька θ (рис. 1). Параллельно велся и контроль за объемом пузырька V , который определялся (опять же исходя из геометрии сферического сегмента) по формуле

$$V = \frac{\pi}{2} \left(r^2 + \frac{h^2}{3} \right) h. \quad (2)$$

В качестве примера на рис. 2 показана экспериментально полученная зависимость объема сидячего пузырька от температуры. Видно, что зависимость монотонно возрастающая, без каких-либо остановок.

Изменение объема сидячего пузырька с температурой может происходить, например, по следующим причинам. Первая — это испарение воды. В герметических условиях кюветы часть воды переходит из жидкой фазы в газообразную, способствуя увеличению пузырька. Другой причиной является снижение растворимости компонентов воздуха в воде с ростом температуры. Газы частично покидают жидкую фазу и переходят в пузырек. Наконец, нужно вспомнить о тепловом расширении вещества. По уравнению состояния объем пузырька возрастает с увеличением не только массы его компонентов (о чем говорилось выше), но и температуры. Однако с увеличением температуры расширяется и вода, причем, в отличие от других жидкостей, ее коэффициент теплового расширения сильно возрастает с температурой. Поэтому при повышенной температуре в условиях герметичности вода может сжать пузырек и уменьшить его объем. Очевидно, чем меньше пузырек, тем больше он сопротивляется сжатию благодаря давлению Лапласа. Поэтому в политермических условиях предпочтительно работать с макроскопическими пузырьками как можно меньшего размера, что мы и старались делать.

На рис. 3 и 4 демонстрируется температурная зависимость радиуса основания и краевого угла пузырька, сидящего на гидрофильной поверхности кремния. Наличие пиннинга на рис. 3 очевидно: первые три точки одинаковы по ординате, и, следовательно, линия трехфазного контакта покоится. Это сразу отражается и на температурной зависимости краевого угла (рис. 4). Согласно термодинамической теории температурной зависимости краевого угла [2], при малом начальном угле (α у нас его значение составляет всего 12°) краевой угол должен расти с температурой. В целом экспериментальная зависимость удовлетворяет этому критерию, но первые точки выпадают, и, очевидно, данная аномалия связана с пиннингом. В соответствии с формулой (1) пиннинг требует, чтобы краевой угол снижался с увеличением объема пузырька, а, поскольку объем пузырька действительно увеличивается, краевой угол дол-

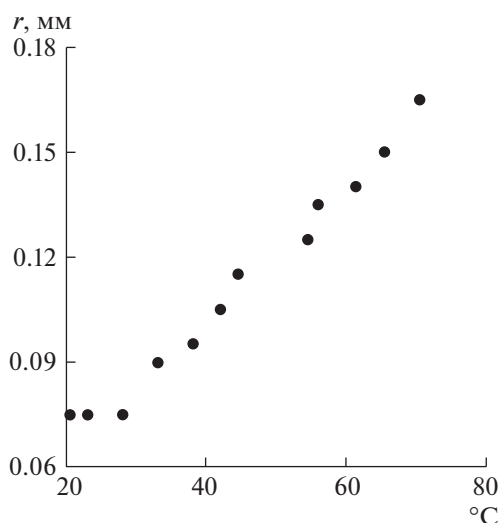


Рис. 3. Температурная зависимость радиуса основания сидячего пузырька на гидрофильной поверхности. Первые три точки демонстрируют температурный пиннинг.

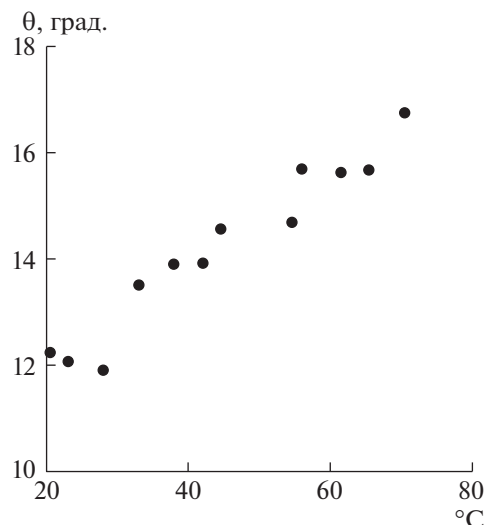


Рис. 4. Температурная зависимость краевого угла сидячего пузырька на гидрофильной поверхности.

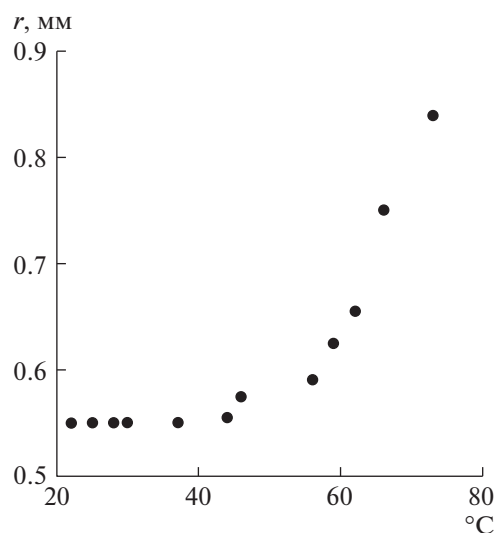


Рис. 5. Температурная зависимость радиуса основания сидячего пузырька на гидрофобной поверхности с начальным краевым углом 104° . Первые точки кривой демонстрируют температурный пиннинг.

жен уменьшаться, что мы и видим в первых трех точках рис. 4.

Исследования проводились и на пластинках с поверхностями разной степени гидрофобности. Для таких поверхностей теория предсказывает уменьшение краевого угла с ростом температуры [2], что действует в одном направлении с пиннингом. Поэтому по виду температурной зависимости краевого угла пиннинг не обнаруживается, и требуются прямые измерения радиуса основания

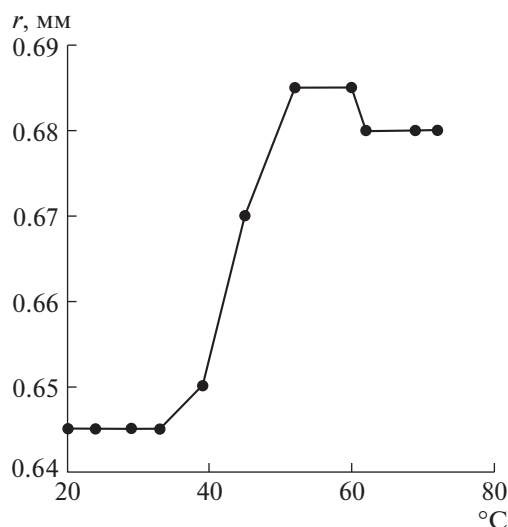


Рис. 6. Температурная зависимость радиуса основания сидячего пузырька на гидрофобной поверхности с начальным краевым углом 95° . Три горизонтальных участка — температурный пиннинг.

пузырька при разных температурах. По нашим данным, подобные зависимости всегда начинаются с пиннинга, как и в случае гидрофильной поверхности. В качестве примера приведем рис. 5 для поверхности с начальным краевым углом 104° . Здесь пиннинг резко выражен: пять экспериментальных значений r находятся на одном уровне и простираются в температурном диапазоне от 20 до 37°C . И, наконец, пример с гидрофобной поверхностью, на которой начальный краевой угол воды составлял 95° (рис. 6). Соединив экспериментальные точки линией, чтобы лучше

видеть горизонтальные участки, мы обнаруживаем их в тройном числе.

По нашим данным можно заключить, таким образом, что температурный пиннинг встречается весьма часто и находит себе разнообразные проявления. Говоря о других видах пиннинга, не можем не отметить, что сталкивались с этим явлением и при изучении зависимости краевого угла сидячего пузырька от гидростатического давления в жидкости [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong S.-J., Chang F.-M., Chou T.-H., Chan S.H., Sheng Y.-J., Tsao H.-K. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 6890.
2. Русанов А.И. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 354.
3. Русанов А.И., Есипова Н.Е., Соболев В.Д. // *ДАН*. 2019. Т. 487. С. 169.
4. Есипова Н.Е., Русанов А.И., Соболев В.Д., Ицков С.В. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 563.

TEMPERATURE PINNING OF A SESSILE BUBBLE

Academician of the RAS A. I. Rusanov^{a,b,#}, N. E. Esipova^a, and V. D. Sobolev^a

^a The A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

^b St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation

[#]E-mail: airusanov@mail.ru

A relatively new term of colloid science, “pinning,” characterizes the phenomenon when a drop or bubble, sprawling on a solid surface, suddenly stops movement at its base. Usually pinning is observed with an increase in the volume of a drop or bubble by pumping substances into them. In this paper, small but macroscopic air bubbles were studied at the water/silicon interface, and their volume increased non-contact by increasing temperature. The observed phenomenon can be called temperature pinning. The experiments were carried out both on the natural hydrophilic surface of silicon wafers and on their surfaces artificially hydrophobized to various degrees in the temperature range of 20–75°C. In all cases, temperature pinning was observed in the initial temperature range from 20°C, but was also observed at other temperatures. The general conclusion is that temperature pinning is common and has various manifestations.

Keywords: sessile bubble, pinning, wetting, hydrophobicity, contact angle, three-phase contact line