

ПЛАЗМА КАК СУРФАКТАНТ: НОВЫЙ КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭФФЕКТ И НОВЫЙ ЭФФЕКТ СМАЧИВАНИЯ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМОЙ

Ю. П. Кожеева, А. Е. Дубинов, В. А. Любимцева, В. Д. Селемир

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Исследовалось воздействие плазмы наносекундных электрических искровых разрядов на жидкости. Показано, что плазма может играть роль нехимического сурфактанта. Обнаружены новый капиллярный эффект, представляющий собой дополнительный подъем жидкости в капилляре, и новый эффект смачивания, обеспечивающий перистальтическое движение капли жидкости по твердой поверхности. Новые эффекты могут иметь значение для экологии и в технологиях жидких лекарств.

1. Введение

Вещества, изменяющие поверхностное натяжение жидкостей и смачивание ими твердых поверхностей, называют сурфактантами. Известно, что современная мировая промышленность производит огромное количество химических сурфактантов в виде мыла, шампуней, стиральных порошков, различных моющих средств и т. п. Например, по данным [1], годовой рынок сурфактантов только в США в 2007 году составил $7,7 \cdot 10^9$ lb. Ясно, что отработанная вода, в которой была растворена вся эта масса сурфактантов, непригодна для дальнейшего использования и потребовала дорогостоящей очистки. В противном случае, это огромное количество воды с растворенными в ней химическими сурфактантами без очистки представляло бы собой серьезную экологическую угрозу для Природы.

А существует ли альтернатива химическим сурфактантам? В данном докладе мы показываем, что газоразрядная плазма может играть роль сурфактанта, причем в результате применения плазмы в качестве сурфактанта были обнаружены новый капиллярный эффект и новый эффект смачивания,

Как известно, обычный капиллярный эффект (КЭ) заключается в подъеме жидкости в вертикально установленном капилляре, один конец которого погружен в сосуд с жидкостью, на высоту, большую высоты уровня жидкости в сосуде. КЭ возникает, когда стенки капилляра смачиваются жидкостью. КЭ наблюдается и используется повсеместно: в природе, в быту, а также в многочисленных технологиях [2].

Известен эффект управления смачиванием жидкостями твердых поверхностей при помощи внешнего электрического поля. Он называется эффектом электросмачиваемости [3, 4]. На основе него делаются, например, приборы микрофлюидики, в

которых осуществляется управляемое движение капля жидкости по твердой поверхности [5], и оптические приборы с электрически управляемыми жидкими линзами [6].

Мы сообщаем о наблюдении нового КЭ и нового эффекта смачивания, индуцированных электроразрядной плазмой воздуха при атмосферном давлении.

2. Исследование нового капиллярного эффекта

2.1. Первая серия экспериментов

В первой серии экспериментов в чашке Петри закреплялся вертикально стеклянный трубчатый капилляр с внешним диаметром 2,2 мм и толщиной стенки 0,25 мм (рис. 1). В чашку Петри наливался водный раствор CuSO_4 , который являлся рабочей жидкостью. Использование такого раствора вместо чистой воды было подиктовано двумя причинами: увеличение электропроводности воды, т. к. она служила одним из электродов газоразрядного промежутка, и окраска жидкости для улучшения визуализации. В капилляр вводился игольчатый электрод так, чтобы его конец и верхний край жидкости в капилляре образовывали электроразрядный промежуток длиной 5–15 мм. В саму жидкость погружался другой электрод.

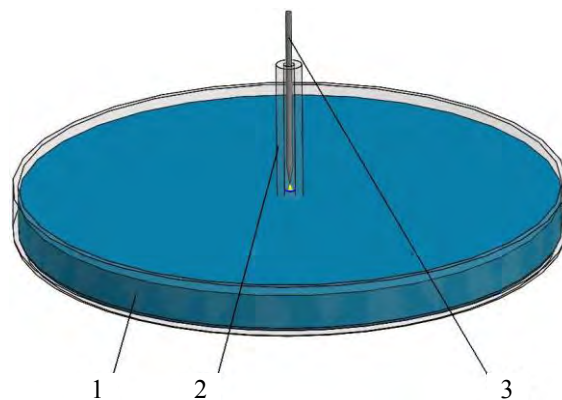


Рис. 1. Схема первой серии экспериментов по регистрации нового КЭ в трубчатом капилляре: 1 – чашка Петри, наполненная водным раствором CuSO_4 , 2 – капилляр, 3 – игольчатый электрод

На электроды подавалась последовательность высоковольтных импульсов длительностью ~ 100 нс,

следующих друг за другом через интервал времени 1–2 с. Импульсы генерировали в электроразрядном промежутке искровые разряды. Причем один из концов плазменного канала искры опирался на свободную поверхность жидкости. Осциллограммы напряжения и тока типичного импульса искрового разряда показаны на рис. 2.

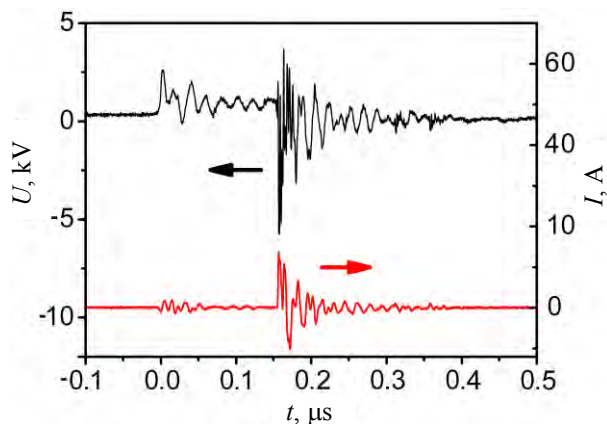


Рис. 2. Синхронизированные осциллограммы импульсов тока и напряжения в искровом разряде

Первоначальная высота уровня жидкости в капилляре была на 5,5 мм выше уровня жидкости в

чашке Петри благодаря обычному КЭ. После каждого импульса уровень жидкости в капилляре поднимался на 0,5–1 мм (рис. 3), пока не достигал игольчатого электрода. Если же игольчатый электрод поднимать синхронно с подъемом жидкости, исключая их прямой контакт, то уровень жидкости мог подняться на еще большую высоту. А после прекращения подачи импульсов уровень жидкости не опускался, а оставался на новой поднятой высоте. Индуцированный электрическими разрядами подъем уровня жидкости в капилляре на высоту, большую, чем высота уровня при обычном КЭ, мы называем новым КЭ.

Известно, что в наносекундных искровых разрядах электрическое поле достаточно велико по сравнению с теми значениями, при которых обычно наблюдают электросмачиваемость [3, 4]. Были проведены контрольные опыты, в которых на электроды подавались такие же, как показано на рис. 2 импульсы, но был исключен прямой контакт плазмы с жидкостью. В этом случае новый КЭ, показанный на рис. 3, пропал. Следовательно, электрическое поле наносекундных искровых разрядов не обеспечивало подъема уровня жидкости в капилляре за счет электросмачивания и поэтому, можно утверждать, что именно контакт с плазмой обеспечивал новый КЭ.

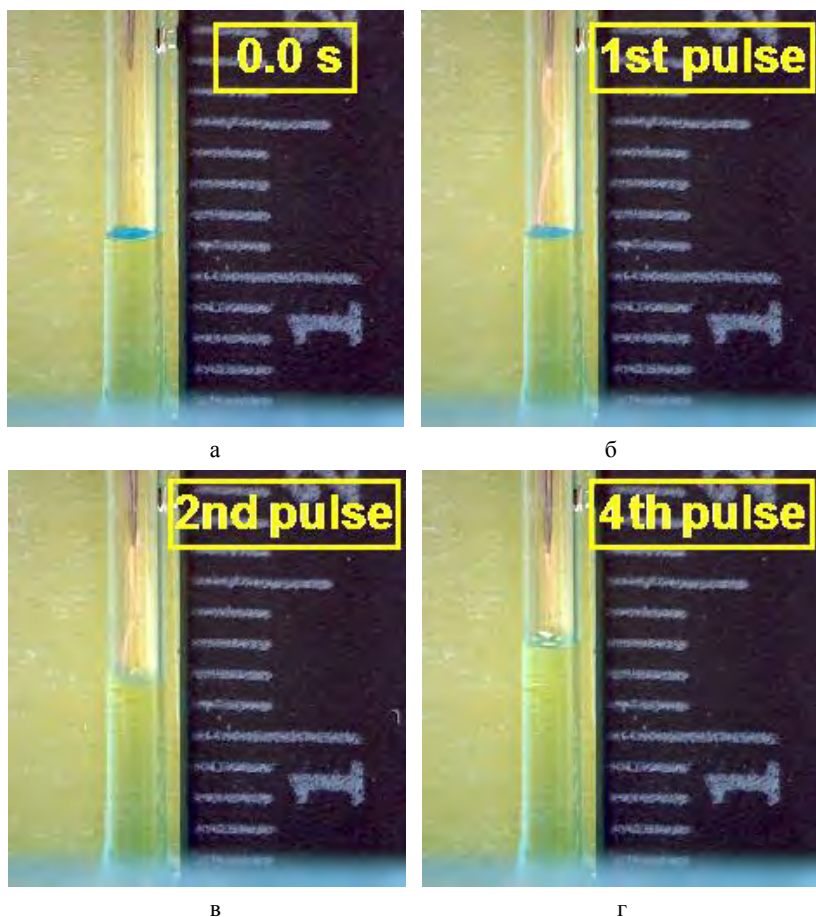


Рис. 3. Последовательность кадров, демонстрирующих новый КЭ в трубчатом капилляре с водным раствором CuSO_4 : а – начальное состояние, б – в момент 1-го импульса, в – в момент 2-го импульса, г – в момент 4-го импульса

2.2. Вторая серия экспериментов

Следующая серия экспериментов проводилась в щелевом капилляре, образованном парой плоских параллельных стекол (рис. 4), в котором размещался игольчатый электрод.

На электроразрядный промежуток также подавалась последовательность однократных импульсов типа рис. 2, следующих друг за другом через интервалы времени 1–2 с. На рис. 5 представлены некоторые кадры, показывающие эволюцию линии уровня водного раствора $KMnO_4$ в капилляре шириной 0,45 мм, когда жидкость поднималась только в районе контакта плазмы с жидкостью. В итоге уровень жидкости в щелевом капилляре принимал форму колоколообразного выступа и сохранялся после прекращения воздействия плазмой в течение длительного времени. Кроме того, в этой серии также было проверено, что если исключить контакт плазмы с жидкостью, то новый КЭ пропадает.

Известно, что плазма при контакте с поверхностью конденсированного вещества, отдает электрический заряд веществу, преимущественно отрицательный за счет большей подвижности электронов

по сравнению с подвижностью ионов. На этом основаны, например, принцип действия электрического зонда в плазме [7] или зарядка пылинок в запыленной плазме [8].

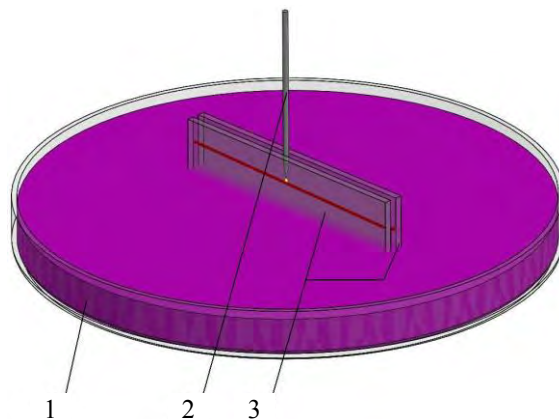
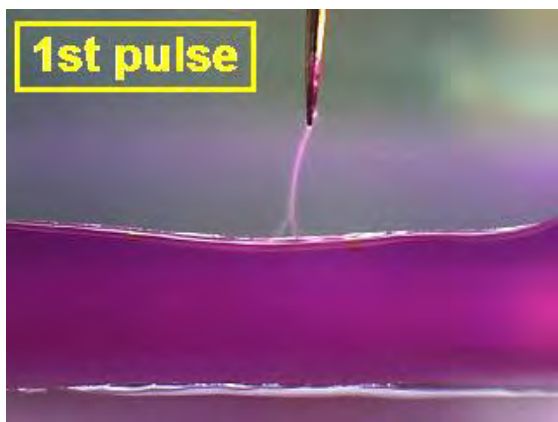
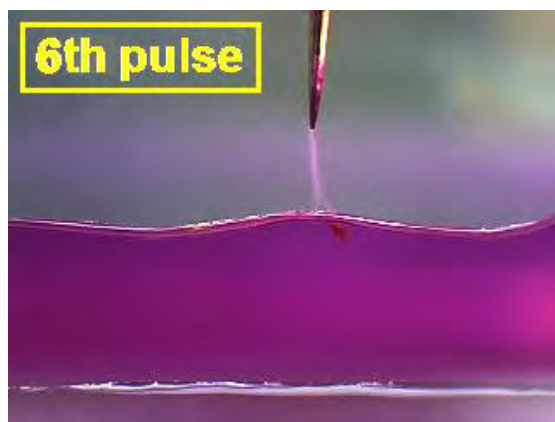


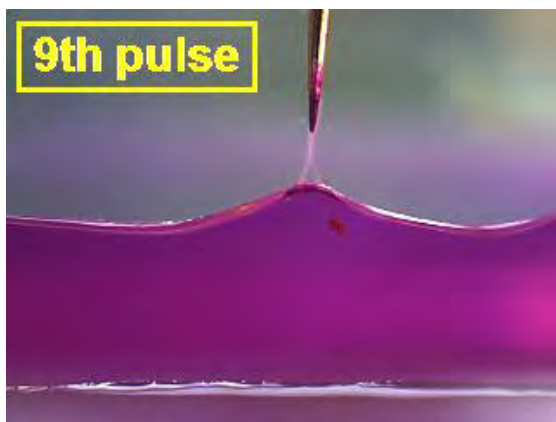
Рис. 4. Схема второй серии экспериментов по регистрации нового КЭ в плоском щелевом капилляре: 1 – чашка Петри, наполненная водным раствором $KMnO_4$, 2 – игольчатый электрод, 3 – капилляр, образованный парой предметных стекол



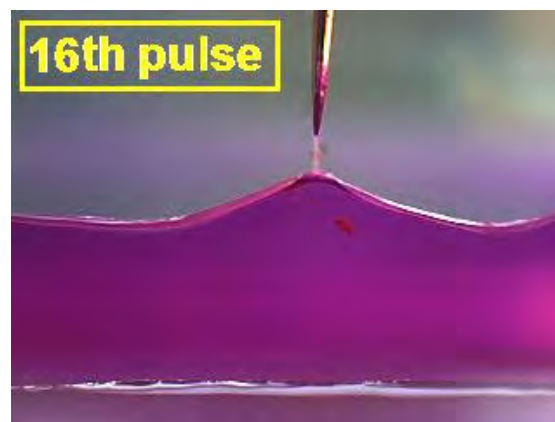
а



б



в



г

Рис. 5. Последовательность кадров, демонстрирующих новый КЭ в плоском щелевом капилляре с водным раствором $KMnO_4$: а – в момент 1-го импульса, б – в момент 6-го импульса, в – в момент 9-го импульса, г – в момент 16-го импульса

Влияние приповерхностного заряда на смачиваемость рассмотрено в [9, 10]. Там было показано, что заряженная поверхность жидкости приобретает дополнительную поверхностную энергию за счет кулоновского взаимодействия зарядов. Преобладание зарядов одного знака на поверхности жидкости снижает работу, требуемую на растягивание поверхности, что приводит к увеличению смачиваемости и к уменьшению контактного угла. Фактически, заряженные частицы на поверхности жидкости, внесенные из плазмы, играют роль сурфактанта – вещества, модифицирующего нужным образом поверхностное натяжение в жидкости и смачивание ее твердой поверхности. Модификация смачиваемости и поверхностного натяжения под действием вносимого в жидкость электрического заряда исследовалась ранее экспериментально: там электроны вводились в жидкость при помощи электронной пушки [9, 11] или из плазмы коронного разряда [12, 13].

Следует отметить, что увеличение смачиваемости за счет внесенного заряда в описанных выше экспериментах носило кратковременный характер – только сразу же после каждого импульса тока, так как электрический заряд в проводящей жидкости быстро уходит. По этой причине новый КЭ наблюдался нами в виде резких скачков высоты уровня жидкости в трубчатом капилляре и колоколообразного выступа в плоском капилляре в моменты импульсов тока. При импульсно-периодическом следовании искровых разрядов с частотой 20 Гц наблюдался квазинепрерывный подъем высоты жидкости в обоих капиллярах.

3. Исследование нового эффекта смачивания, индуцированные электроразрядной плазмой

Среди основных задач актуального направления в гидродинамике – микрогидродинамики каплей [14] – стоит задача поиска и исследования физических факторов, под действием которых может происходить направленное движение каплей жидкостей, лежащих на твердых поверхностях [2]. Известно несколько таких факторов, например, акустические вибрации [15], электрическое поле [4] или химическое взаимодействие [16]. Помимо этого, капли могут перемещаться сами по специально изготовленной поверхности, имеющей градиент [17] или анизотропию смачиваемости [18], или, например, если капля находится над раскаленной специально профилированной поверхностью в условиях эффекта Лейденфроста [19], а также, если существует градиент испарения [20]. Кроме того, особый интерес вызывают процессы, в которых лежащая на наклонной поверхности капля движется вверх [21].

Результаты двух серий экспериментов, описанных выше и показывающих, что заряженные частицы, поступающие из плазмы в жидкость, модифицируют поверхностное натяжение и смачиваемость, позволяют предложить еще один физический фак-

тор, который может привести в движение каплю жидкости – асимметричный контакт жидкости с плазмой. Третья серия экспериментов была направлена на демонстрацию направленного движения каплей жидкостей при контакте с плазмой.

Эти эксперименты проводились следующим образом. Капля исследуемой жидкости наносилась на гладкую поверхность металлического образца, который играл роль одного из электродов.

Над каплей закреплялся другой электрод в форме стальной иглы так, чтобы зазор между поверхностью металлического образца и острием иглы был шириной 3–5 мм (рис. 6). При этом острие игольчатого электрода находилось не над вершиной капли, а было сдвинуто по горизонтали. Этим достигалась необходимая асимметрия высыпания заряженных частиц на каплю.

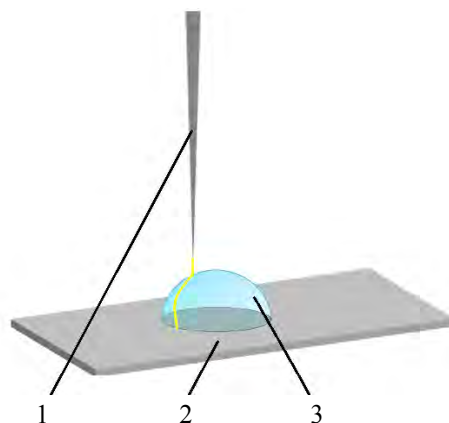


Рис. 6. Схема экспериментов по регистрации перемещения капли: 1 – игольчатый электрод, 2 – металлическая поверхность, 3 – капля жидкости

Первые опыты третьей серии проводились с каплями чистой воды, лежащими на линейке из нержавеющей стали. Поскольку капли здесь не выполняли роль электродов, то возможно использовать низко-проводящие жидкости, как например, чистая вода вместо солевого раствора. Для сокращения длительности процесса по сравнению с процессами предыдущих серий на электроды подавалась непрерывная последовательность высоковольтных импульсов, следующих с частотой 20 Гц. Было зарегистрировано, что за время 20–25 с воздействия импульсно-периодическими наносекундными искрами капля перемещается в сторону игольчатого электрода и останавливается в положении, в котором конец иглы находится над центром капли. Несколько кадров видеозаписи, которая была сделана при наблюдении сверху, приведены на рис. 7.

Эти кадры иллюстрируют это перемещение и позволяют заметить его некоторые интересные особенности: сначала приходит в движение край капли, лежащий непосредственно под иглой, в результате чего капля удлиняется в продольном направлении, а затем быстро подтягивается наиболее удаленный от иглы край за счет поверхностного натяжения.

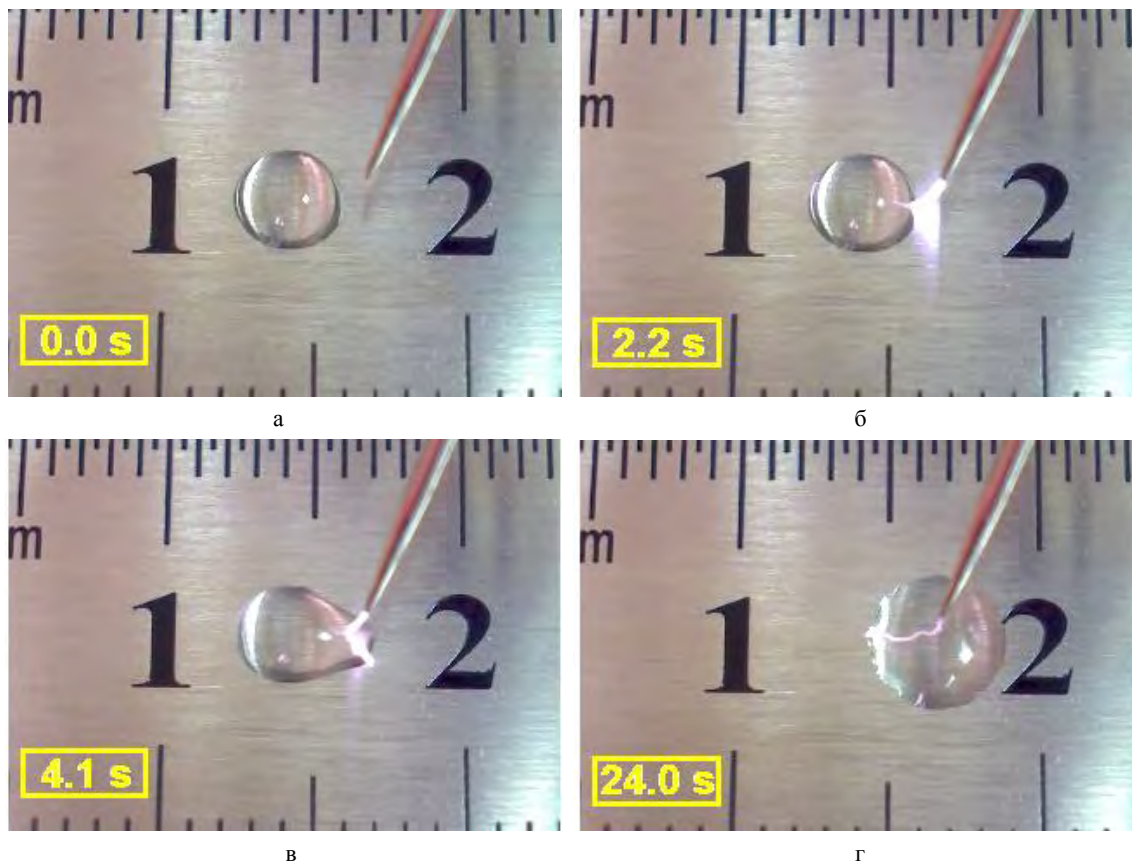


Рис. 7. Последовательность кадров, демонстрирующих перемещение капли воды по поверхности нержавеющей стали (вид сверху): а – начальное состояние; б – в момент времени 2,2 с; в – в момент времени 4,1 с; г – в момент времени 24 с

Такое движение, в котором сначала капля удлиняется по ходу перемещения, а затем подтягивается ее задний край, сходно с перистальтическим движением некоторых червей и слизней [22]. Для иллюстрации перистальтики капли воды был построен график эволюции во времени площади основания капли при движении (рис. 8). На нем имеется спадающий участок, который соответствует стадии подтягивания.

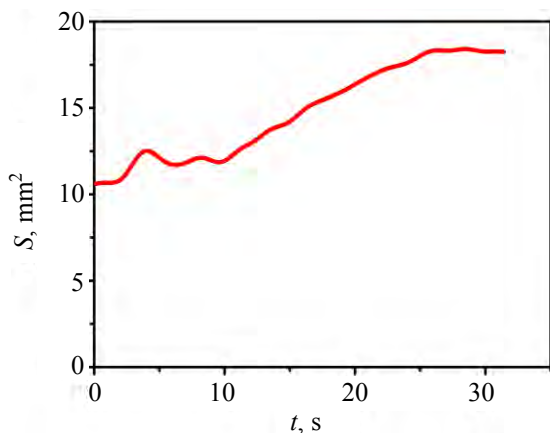


Рис. 8. График зависимости площади основания капли воды от времени в процессе ее движения по нержавеющей стали

На рис. 9 размещены кадры видеозаписи перемещения капли воды вдоль поверхности нержавеющей стали при виде сбоку.

Эти кадры позволяют измерить контактные углы на краях в различные моменты времени. Для кадров, представленных на рис. 9, значения контактных углов представлены в таблице.

Значения контактных углов

	Рис. 9, а	Рис. 9, б	Рис. 9, в	Рис. 9, г
Передний контактный угол	65°	63°	39°	34°
Задний контактный угол	65°	69°	56°	47°

Проанализировав рис. 7, 9 и таблицу, можно выделить следующие особенности перемещения:

- движение переднего края и расширение капли в продольном направлении происходит за счет увеличения смачиваемости металлического образца жидкостью (т. е. движение происходит одновременно с уменьшением контактного угла);
- движение заднего края капли происходит за счет поверхностного натяжения, вызванного расширением площади свободной поверхности капли;
- конечное состояние капли характеризуется меньшими контактными углами на обоих краях и, следовательно, большим диаметром капли.

Аналогичные измерения были проведены с другими жидкостями (перекись водорода, глицерин, ацетон, сок лимона и др.) и другими металлами (Al,

Cu, Sn, Ti, Ta, W) и найдено аналогичное перистальтическое движение их каплей при контакте с плазмой. На рис. 10 показаны для примера кадры перемещения капли глицерина по нержавеющей стали, а на рис. 11 – график зависимости площади основания

глицериновой капли от времени с тремя спадающими участками перистальтики, что свидетельствует о том, что это перемещение происходит в три шага.

На рис. 12 – кадры движения капли глицерина вверх по наклонной плоскости.

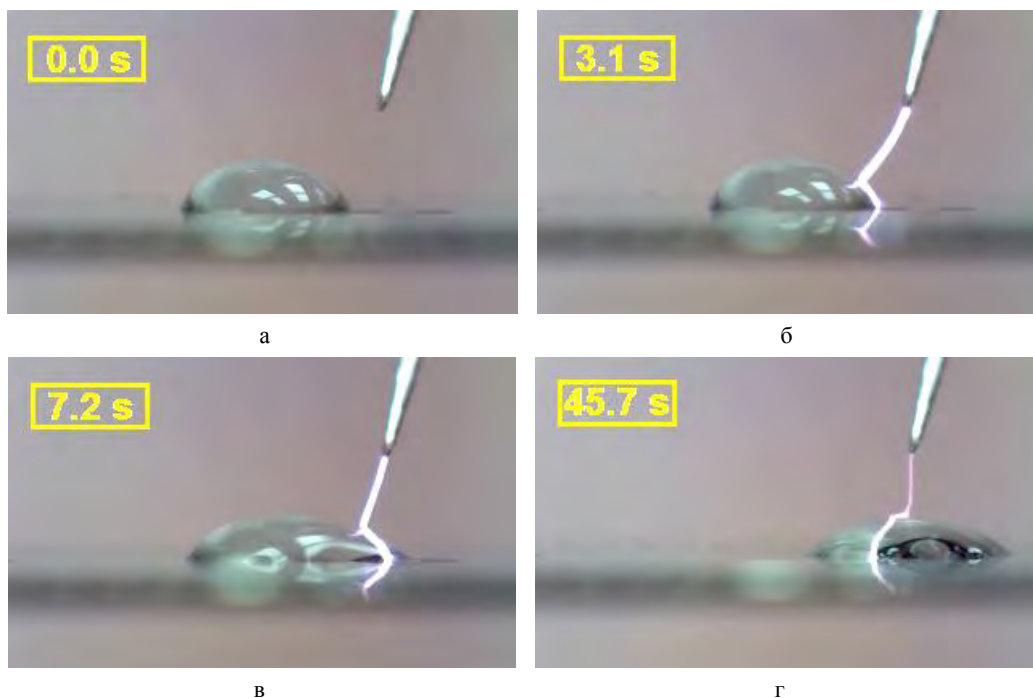


Рис. 9. Последовательность кадров, демонстрирующих перемещение капли воды по поверхности нержавеющей стали (вид сбоку): а – начальное состояние; б – в момент времени 3,1 с; в – в момент времени 7,2 с; г – в момент времени 45,7 с

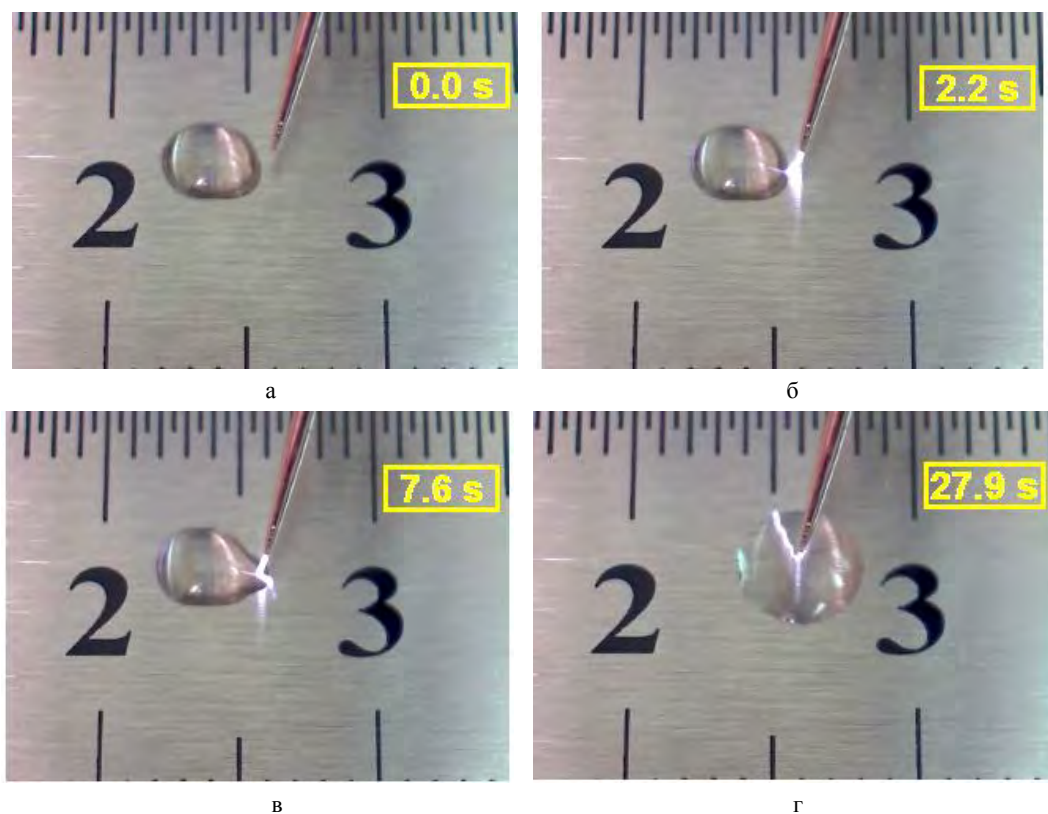


Рис. 10. Последовательность кадров, демонстрирующих перемещение капли глицерина по поверхности нержавеющей стали (вид сверху): а – начальное состояние; б – в момент времени 2,2 с; в – в момент времени 7,6 с; г – в момент времени 27,9 с

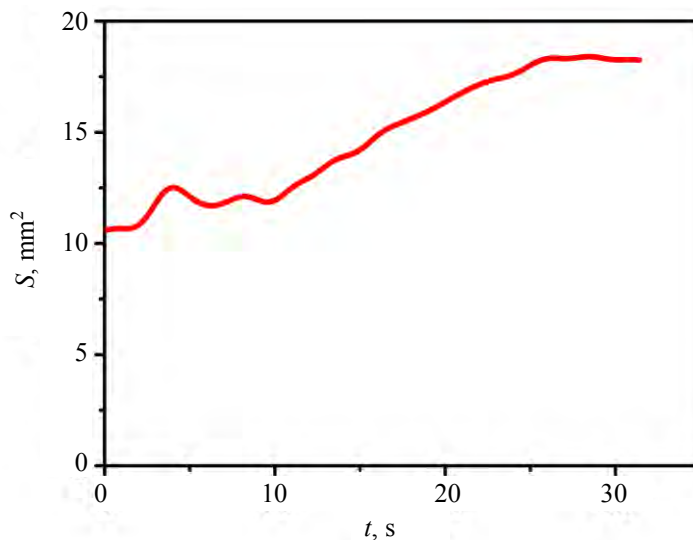


Рис. 11. График зависимости площади основания капли от времени в процессе ее движения по нержавеющей стали

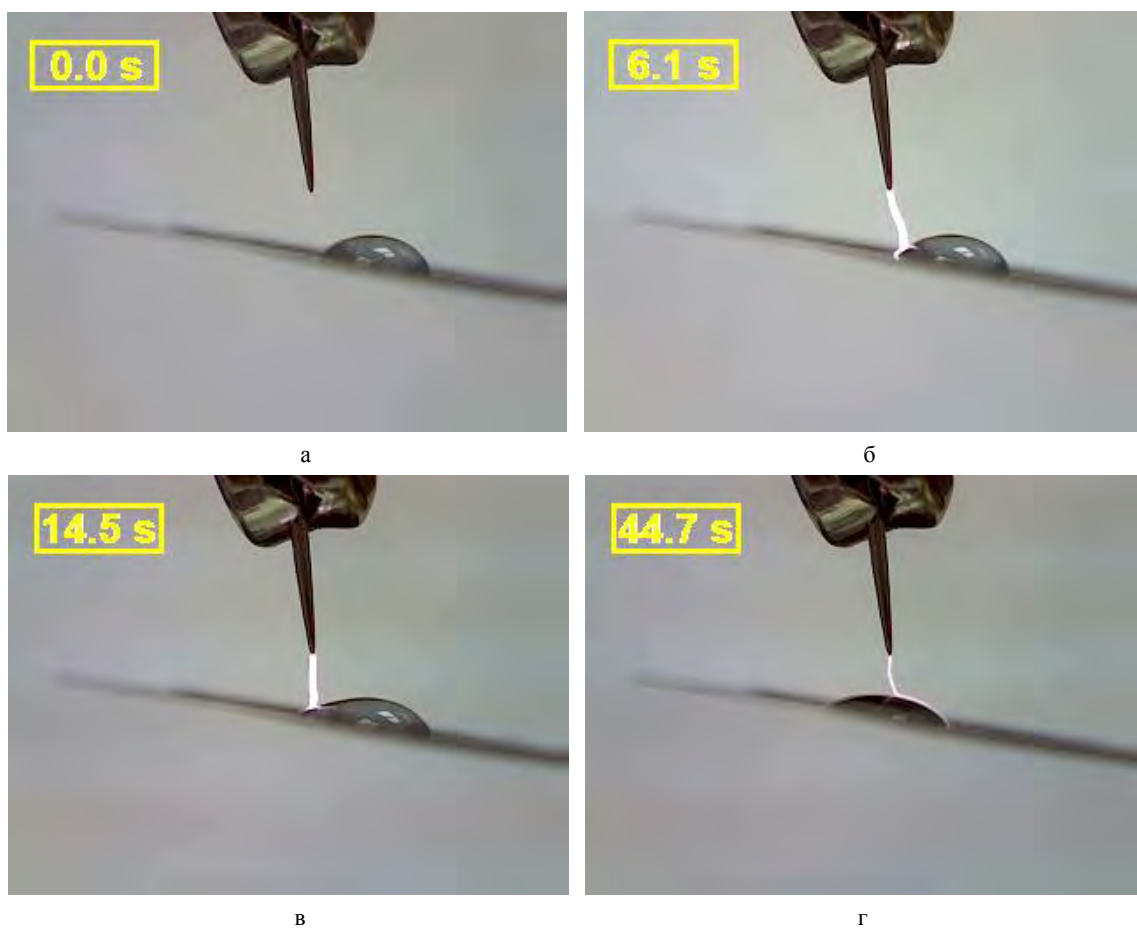


Рис. 12. Последовательность кадров, демонстрирующих перемещение капли глицерина по наклонной поверхности нержавеющей стали (вид сбоку): а – начальное состояние; б – в момент времени 6,1 с; в – в момент времени 14,5 с; г – в момент времени 44,7 с

В итоге, в третьей серии экспериментов был зарегистрирован новый эффект смачивания, заключающийся в перистальтическом перемещении капли вдоль поверхности под действием плазмы электрического разряда.

4. Вывод

Сформулируем главный вывод нашей работы: низкотемпературные плазмы электрических разрядов при контакте с жидкостями оказывают на них дей-

стве, сходное с действием сурфактантов. Благодаря этому в жидкостях могут наблюдаться новые КЭ и эффект смачивания.

Предполагаемые области применения найденных эффектов могут быть связаны, например, с экологией или с микрогидродинамикой капель при производстве лекарств. Например, замена химических сурфактантов низкотемпературной плазмой воздуха, инертных газов, азота или других неопасных газов может оказаться в будущем приемлемым решением экологической проблемы, связанной с загрязнением воды.

Литература

1. Rust D., Wildes S. Surfactants. A market opportunity study update. Omni Techn. Int., Ltd. 2008.
2. De Gennes P. G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena. Drops, bubbles, pearls, waves. Springer-Verlag, NY. 2004.
3. Mugele F. J.-C., Baret, J. Phys.: Cond. Matt., 2005, Vol. 17, R705–R774.
4. Mugele F., Duits M., van den Ende D. Adv. Colloids and Interface Sci., 2010, Vol. 161, 115–123.
5. Fan S.-K., Yang H., Wang T.-T., Hsu W. Lab Chip 2007, Vol. 7, 1330–1335.
6. Ozbay B. N., Losacco J. T., Cormack R., Weir R., Bright V. M., Gopinath J. T., Restrepo D., Gibson E. A. Opt. Lett., 2015, Vol. 40, 2553–2556.
7. Chung P. M., Talbot L., Touryan K. J. Electric probes in stationary and flowing plasmas: theory and application. Springer-Verlag, NY. 1975.
8. Shukla P. K., Mamun A. A. Introduction to dusty plasma physics. IoP, Bristol and Philadelphia. 2002.

9. Aronov D., Molotskii M., Rosenman G. App. Phys. Lett., 2007, Vol. 90, 104104.
10. Koopal L. K. Adv. Colloids and Interface Sci., 2012, 179–182, 29–42.
11. Aronov D., Molotskii M., Rosenman G. Phys. Rev. B, 2007, Vol. 76, 035437.
12. Virgilio V. Di, Bermejo S., Castañer L. Langmuir, 2011, Vol. 27, 9614–9620.
13. Fedirchuk I. I., Nedybaliuk O. A., Vergun L. Yu., Orlovskaya S. G., Shkoropado M. S. Problems Atomic Sci. Techn. Series: Plasma Physics, 2015, № 1, 239–242.
14. Teh S.-Y., Lin R., Hung L.-H., Lee A. P. Lab Chip, 2008, Vol. 8, 198–220.
15. Daniel S., Chaudhury M. K., de Gennes P. G. Langmuir, 2005, Vol. 21, 4240–4248.
16. Sumino Y., Magome N., Hamada T., Yoshikawa K. Phys. Rev. Lett., 2005, Vol. 94, 068301.
17. Ito Y., Heydari M., Hashimoto A., Konno T., Hirasawa A., Hori S., Kurita K., Nakajima A. Langmuir, 2007, Vol. 23, 1845–1850.
18. Chamakos N. T., Karapetsas G., Papathanasiou A. G. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2016, Vol. 511, 180–189.
19. Linke H., Alemán B. J., Melling L. D., Taormina M. J., Francis M. J., Dow-Hygelund C. C., Narayanan V., Taylor R. P., Stout A. Phys. Rev. Lett. 2006, Vol. 96, 154502.
20. Cira N. J., Benusiglio A., Prakash M. Nature, 2015, Vol. 519, 446–450.
21. Chaudhury M. K., Whitesides G. M. Science, 1992, Vol. 256, 1539–1541.
22. Chapman G. J. Exp. Biol., 1950, Vol. 27, 29–39.