

УДК 534.29:532.28

УПРУГОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ
В ВОДЕ

М. Г. Сиротюк

Показано, что стабильное существование парогазовых пузырьков в воде объясняется упругостью адсорбированной на поверхности пузырьков пленки поверхностноактивных веществ, которая обладает прочностью $\sim 130 \text{ кг/см}^2$.

Как известно, реальная кавитационная прочность жидкостей значительно ниже теоретически возможной. Это объясняется находящимися в жидкостях стабильными парогазовыми пузырьками. Эксперименты [1] показывают, что стабильное существование пузырьков связано с постоянно присутствующими в жидкостях следами поверхностноактивных веществ, которые, адсорбируясь на поверхностях раздела в виде мономолекулярных пленок, понижают поверхностную энергию.

Известно, что молекулы поверхностноактивных веществ ориентированы на поверхности так, что полярная группа молекулы обращена к полярной поверхности (например водной), а углеводородная — к воздуху. Образуется молекулярный часток, толщина которого тем больше, чем длиннее углеводородная цепь.

При небольших количествах поверхностноактивных веществ, молекулы в адсорбированном слое подвижны, поэтому такой слой можно рассматривать, как двухмерный газ. Газообразная поверхностная пленка стремится расширяться по поверхности и, следовательно, обладает давлением расширения или боковым давлением. Это боковое давление $\Delta\sigma$ действует против поверхностного натяжения воды и обуславливает его понижение.

Величину $\Delta\sigma$ можно определить из уравнения, полученного Фрумкинским [2],

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_{\infty} \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right) - \frac{k}{s^2}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура, s — поверхность, занятая молекулами адсорбированного вещества, k — коэффициент, характеризующий взаимное притяжение молекул поверхностноактивных веществ, $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{c + k_1}$ — адсорбция (c — средняя величина концентрации растворенного вещества; при $c \rightarrow \infty$, $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, k_1 — постоянная, характерная для каждого вещества).

В большинстве случаев предельная адсорбция не превышает величину $\Gamma_{\infty} \simeq 6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ [3]. Приняв $\Gamma \simeq 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2$ и полагая слагаемое k/s^2 в выражении (1) близким к нулю, что можно сделать для недлинных углеводородных цепей и малых концентраций [3], получим при $T = 293^\circ \text{ К}$, $\Delta\sigma \simeq 7 \text{ дин/см}$.

Несмотря на небольшую величину $\Delta\sigma$, поверхностные пленки обладают высокой устойчивостью, которая проявляется в способности раствора, обра-

зующего пленку, легко и быстро изменять свое поверхностное натяжение, что указывает на «упругость» поверхностных слоев.

Гиббс [4] рассматривает изменение пограничного натяжения при изменении величины площади s , занятой на поверхности активным веществом, определяя его как упругость e пограничного слоя $e = d\sigma s / ds$. При определении e Гиббс принимает, что между поверхностью слоя и прилегающими к нему элементами объема слоя всегда существует равновесие, так как возникающие в слое нарушения при изменении его площади мгновенно ликвидируются. Исходя из этого условия, Левич [5] получил значение e из величин, определяющих равновесное состояние системы. Для малых заполнений поверхности, упругость нерастворимой пленки оказалась равной

$$e = RT\Gamma. \quad (2)$$

Подставив в формулу (2) принятые выше величины, получим $e \simeq \simeq 7$ дин/см, т. е. $\Delta\sigma \simeq e$. Это неудивительно, поскольку выражение (2) аналогично уравнению Гиббса [3], записанному в виде $Gc = RT\Gamma$, где $G = -d\sigma / dc$ — поверхностная активность, определяющая способность вещества понижать поверхностное натяжение.

Косвенные эксперименты [5] говорят о том, что адсорбированные слои обладают весьма большой поверхностной прочностью. Прочность адсорбированного слоя поверхностноактивных веществ на пузырьке радиуса R можно определить из выражения для напряжений E , возникающих в тонкостенной сферической оболочке, подверженной давлению P_c [6]

$$E = \frac{P_c R}{2h}, \quad (3)$$

где h — толщина стенки.

Подставляя сюда вместо величины P_c кавитационную прочность воды P_k на пузырьковых зародышах радиуса R , измеренную экспериментально или вычисленную, например, из выражения [7]

$$P_k = P - P_{\text{II}} + \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(2\sigma/R)^3}{P - P_{\text{II}} + 2\sigma/R}} \quad (4)$$

(здесь P_{II} — давление насыщенных паров жидкости), получим прочность адсорбированного слоя поверхностноактивных веществ.

Образование пузырьков, связанное, в основном, с капельным падением в воздухе, происходит при нормальном атмосферном давлении, поэтому под величиной P в выражении (4) следует понимать избыточное давление.

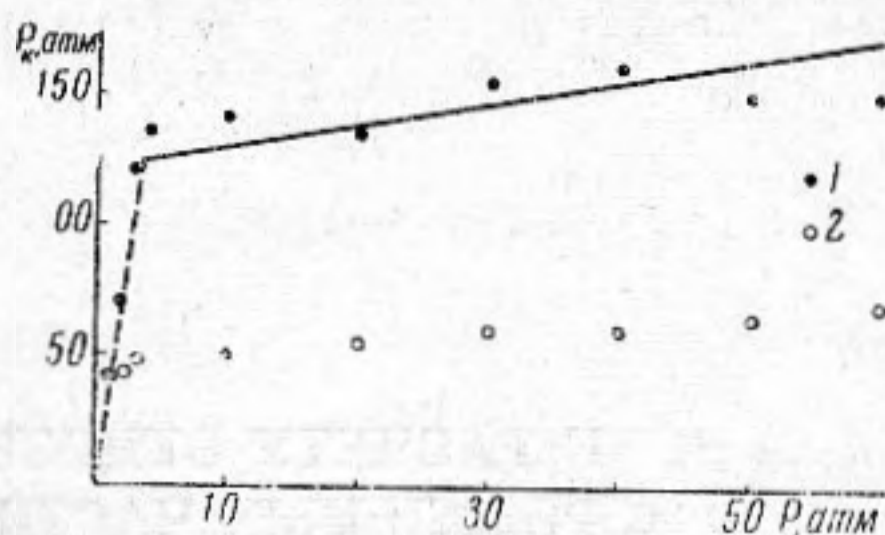
Вычисления, произведенные по формуле (3) с учетом выражения (4), для R , лежащих в пределах от 10^{-6} см до 10^{-3} см при $\sigma = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta\sigma = 68$ дин/см и $h \simeq 2 \cdot 10^{-7}$ см (среднее значение толщины адсорбированной пленки [3]), показывают, что величина $E \simeq 130$ кг/см².

Для проверки полученных результатов обычная отстоявшаяся дистиллированная вода, содержащая стабильные парогазовые пузырьки, была подвергнута сжатию; при этом измерялся порог кавитации в воде, подверженной давлению и воде сразу после снятия давления.

С ростом гидростатического давления, вследствие сжатия и диффузии газа в пузырьках, радиусы последних должны уменьшаться до тех пор, пока пузырьки полностью не сожмутся. В дальнейшем радиусы пузырьков меняться уже не смогут. В этом случае $R = h + \delta$, где δ — радиус оставшейся группы молекул газа (воздуха). Если считать, что эти группы состоят из нескольких десятков или сотен молекул, то порядок величины δ будет равен h , т. е. $R \approx 2h$, тогда $E \approx P_k$.

При временном приложении гидростатического давления, после его снятия, в результате упругости адсорбированной пленки радиусы пузырьков должны возвратиться к первоначальному размеру.

Эксперименты проводились в фокусирующем концентраторе аналогичном описанному в работе [8], представлявшем собой сплошной алюминиевый шар со сферической полостью в центре, которая заливалась исследуемой водой. Кавитация возникала в фокальной зоне небольшого радиуса вдали от стенок. Снаружи шар был оклеен пьезоэлектрической мозаикой и возбуждался на частоте ~ 500 кГц, соответствовавшей одной из гармоник собственной частоты. Статическое давление создавалось сжатым воздухом. Порог кавитации определялся по появлению кавитационного шума [9], воспринимаемого небольшим пьезоэлементом, приклеенным к поверхности концентратора.



На фигуре показаны результаты экспериментов, являющиеся средними величинами для пяти измерений. По оси абсцисс отложено гидростатическое давление P (изменение времени приложения давления от 2 сек до 10 мин практически не сказывалось на величине порога кавитации); по оси ординат — порог кавитации P_k . Кривая 1 относится к измерениям при наличии статического давления, 2 — к воде, в которой статическое давление убиралось перед проведением измерений.

Как видно из фигуры, небольшое увеличение гидростатического давления (до ~ 4 атм) приводит к резкому росту порога кавитации от величины ~ 42 атм, что соответствует, как это следует из формулы (4) $R \simeq \simeq 1,3 \cdot 10^{-6}$ см, до величины ~ 125 атм, что является следствием уменьшения их радиусов (штриховая линия); дальнейшее увеличение гидростатического давления мало сказывается на величине порога кавитации. Это последнее обстоятельство можно объяснить тем, что стенки пузырька, образованные мономолекулярной пленкой поверхностноактивных веществ, сомкнуты. При этом $R \simeq 2h = \text{const} \simeq 4 \cdot 10^{-7}$ см. Сплошная прямая на фигуре соответствует расчету, произведенному для этого случая. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся около расчетной прямой. Кроме того, в этом случае $P_k \approx E \approx 130$ кг/см², что соответствует прочности пленки поверхностноактивных веществ, рассчитанной по формуле (3).

Об упругости пузырьков свидетельствует тот факт, что после снятия гидростатического давления, кавитационная прочность воды возвращается приблизительно к первоначальной величине, т. е. радиусы пузырьков изменяются незначительно (кружочки на фигуре).

Автор благодарит В. В. Рябухина за помощь в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Сиротюк. Стабилизация газовых пузырьков в воде. Акуст. ж., 1970, 16, 2, 286—290.
2. А. Н. Фрумкин. Тр. Хим. ин-та им. Карпова, М., 1926, 4, 57. (Цитировано по [3]).
3. С. М. Липатов. Физико-химия коллоидов. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
4. В. Гиббс. Термодинамические работы. М., Гостехиздат, 1950.
5. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
6. С. П. Тимошенко. Сопротивление материалов, т. 2. М., «Наука», 1965.
7. М. Г. Сиротюк. Экспериментальные исследования ультразвуковой кавитации. В кн. «Физика и техника мощного ультразвука», т. 2. «Мощные ультразвуковые поля». М., «Наука», 1968.
8. М. Г. Сиротюк. Фокусирующий концентратор ультразвука из твердого материала. Акуст. ж., 1962, 8, 1, 124—128.
9. E. A. Neppiras, J. Parrot. Noise measurements relating to the threshold and intensity cavitation. Proc. 5 Intern. Congr. Acoust., Liege, 1965, D 51.