

Таким образом, выражения (4) – (6) позволяют рассчитать дисперсию $\bar{\sigma}^2$ функции распределения dc/dx через моменты экспериментально регистрируемой интерференционной кривой $\delta(x)$, не проводя ее графического квазинтегрирования и дифференцирования. Таким образом получены темные точки на рис. 2.

Предлагаемый путь расчета $\bar{\sigma}^2$ с использованием выражений (4) – (6) приводит к тем же результатам, что и известный путь использования соотношений (1) – (3), по крайней мере в области $2c/a > 1,5$. При этом, однако, значительно сокращается объем вычислений и увеличивается (как это следует из рис. 2) точность определения $\bar{\sigma}^2$.

Подобный путь обработки диффузионных и седиментационных диаграмм может быть полезным и при использовании иных интерференционных систем регистрации сдвигового типа, например систем Бригдаля и Бейтельшахера [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нefедов П. П., Lavrenko P. N. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 36.
2. Лебедев А. А. // Тр. Государственного оптического института. 1931. Вып. 53. Т. 5. С. 1.
3. Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
4. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 6. С. 1249.
5. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимеры. Л., 1986. С. 76.
6. Френкель С. Я., Lavrenko P. N. // Рефрактометрические методы химии/Под ред. Б. В. Иоффе. Гл. XV. Л., 1983. С. 293. 294.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4.X.1988

TREATMENT OF ASYMMETRIC DIFFUSIONAL AND SEDIMENTATIONAL SHIFT INTERFEROGRAMS

Lavrenko P. N., O. atova O. V.

Summary

The method of calculation of the dispersion of asymmetric distribution curves for the concentration gradient of macromolecules in the region of sedimentational and diffusional boundaries on the basis of shift interferometer diagrams is proposed.

УДК 541(64+18):546.212

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФЛУКТУАЦИИ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – ПЭТФ

Магунов А. Н.

Описан рефракционный метод измерения краевых углов во всех точках периметра смачивания капли жидкости, нанесенной на поверхность прозрачного материала. Приведены экспериментальные результаты изучения флюктуаций угла в системе вода – ПЭТФ. Функция распределения краевого угла не обладает пространственной стационарностью, огибающая пространственного спектра имеет вид f^{-b} (f – частота, $b \sim 1$). Обсуждена связь полуценного спектра краевых углов со спектром работы адгезии и характером неоднородности ПЭТФ-пленки.

Измерение краевого угла смачивания жидкостью твердой поверхности – один из немногих экспериментальных методов оценки поверхностной энергии [1, 2]. Особенностью используемых способов определения угла [3] является нелокальный характер измерений: периметр смачивания длиной порядка нескольких мм характеризуется обычно одним значением угла, что не всегда соответствует действительности, так как величина угла может флюктуировать от точки к точке периметра. Флюктуации обусловлены случайными неоднородностями структуры и химического состава поверхности [1, 4]. Ввести в модели для расчета поверхностной энергии [5, 6] всевозможные типы гетерогенности реальной поверхности, очевидно, сложнее, чем поставить эксперимент так, чтобы измерять необходимые параметры локально. При этом неизбежной становится статистическая интерпретация смачиваемости.

В данной работе изучали флуктуации краевого угла на поверхности ПЭТФ-пленки. Угол определялся в 360 точках периметра смыкания. Построены функции распределения и спектры пространственных частот краевого угла, отражающие степень и характер неоднородности поверхности.

Капля жидкости на поверхности твердого тела может выполнять роль не только исследовательского зонда, но и линзы в системе оптической регистрации углов на периметре смыкания. Если параллельный пучок света падает на каплю по нормали к ее основанию и преломляется в каждой точке поверхности, то наибольшее угловое отклонение от первоначального направления испытывают лучи, падающие на каплю вблизи периметра смыкания. На экране, помещенном на пути пучка, расходящегося после фокуса капли, наблюдается световая картина с отчетливым периметром, форма которого характеризует краевые углы во всех точках периметра капли. Между точками периметра смыкания и периметра рефракционной картины существует однозначное соответствие. Измерив расстояние, на которое отклонился свет от первоначального положения, в достаточно большом числе точек экрана, и вычислив углы в соответствующих точках периметра смыкания, можно получить пространственное распределение краевых углов вдоль линии трехфазного контакта [7].

Рассмотрим две схемы, отличающиеся взаимным расположением источника света, капли и подложки.

Схема 1. Пучок света распространяется со стороны прозрачной подложки и преломляется в капле с краевым углом θ и показателем преломления n . Экран находится на расстоянии D от основания капли. Линейное отклонение света x в плоскости экрана выражается соотношением

$$x = D \operatorname{tg}[\operatorname{arc sin}(n \sin \theta) - \theta] \quad (1)$$

Возможность получения картины на экране ограничена условием $n \sin \theta < 1$, в противном случае свет вблизи периметра смыкания падает на границу раздела жидкость – воздух под углом, превышающим угол полного внутреннего отражения, и оказывается «запертым» внутри капли. Из формулы (1) выразим θ в явном виде

$$\theta = \operatorname{arctg} A (n \sqrt{A^2 + 1} - 1)^{-1}, \quad A = x/D$$

Схема 2. Элементы расположены в следующем порядке: осветитель – капля – подложка – экран. В этом случае линейное отклонение x в плоскости экрана имеет вид

$$x = DB(1 - B^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad B = \sin \theta (\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} - \cos \theta) \quad (2)$$

Выражение (2) не учитывает смещения луча из-за прохождения сквозь подложку с показателем преломления, отличающимся от показателей преломления жидкости и воздуха. Для плоскопараллельной подложки поправка легко вычисляется. Для системы вода – ПЭТФ с краевым углом $\theta \approx 60^\circ$, $n=1,33$ (вода), $n_1=1,5$ (ПЭТФ-пленка), смещение $\Delta x \approx 0,18h$, где h – толщина пленки. При $h \leq 100$ мкм поправка несущественна.

В случае, если подложка и жидкость капли имеют одинаковые показатели преломления и, кроме того, пространство между подложкой и экраном заполнено той же самой жидкостью (изорефрактивной), выражение для нахождения угла упрощается, и смещение отсутствует во всем диапазоне углов $0-90^\circ$ и любой толщине подложки

$$\theta = \operatorname{arctg} An(n - \sqrt{A^2 + 1})^{-1}, \quad A = x/D$$

Возможность регистрации флуктуаций угла вдоль периметра смыкания определяется величиной $dx/d\theta$, которая является мерой чувствительности линейного отклонения к изменению угла. Ниже приведены значения $dx/d\theta$ (в числителе – для схемы 1, в знаменателе – для схемы 2) для $D=0,3$ м, $n=1,33$.

θ°	3	5	10	20	30	40	60	80
$dx/d\theta$,	1,7	1,7	1,7	2,3	2,5	5,0	–	–
мм·град $^{-1}$	1,7	1,7	1,7	1,9	2,2	2,6	4,6	13,6

Если погрешность измерения x равна $\delta x = \pm 0,5$ мм, то максимальная погрешность определения угла (при $\theta \leq 20^\circ$) в обеих схемах составляет $\delta\theta = \pm 0,3^\circ$. С увеличением угла или расстояния D погрешность уменьшается.

Для полимерной пленки точность определения угла ограничена двумя причинами: непараллельностью и неплоскостью поверхностей пленки. Если, например, толщина пленки изменяется на $\pm(3-5)$ мкм при расстоянии между точками измерения ~ 1 см, точность измерения углов не может быть лучше, чем $\pm(0,03-0,05)^\circ$. При проведении измерений с очень высокой точностью ($\delta\theta < 0,1^\circ$) необходим специальный анализ неплоскости и разнотолщины (например, методом микропрерывистой интерферометрии).

Периметр рефракционной картины на экране увеличен по отношению к периметру смыкания, коэффициент увеличения $K = |(x/r) - 1|$, где r – радиус основания капли. При $n=1,33$, $D=0,3$ м, $r=2$ мм и $\theta=60^\circ$ увеличение в схеме 2 составляет $K=73$. Размер рефракционной картины на экране позволяет проводить измерения в большом количестве точек. Разрешающая способность смыкания, в которой воз-

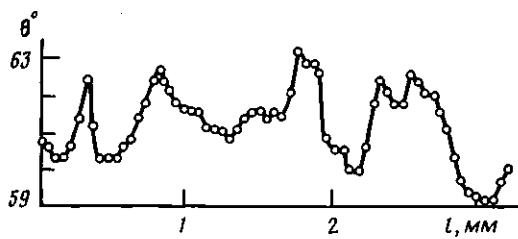


Рис. 1. Зависимость краевого угла от координаты

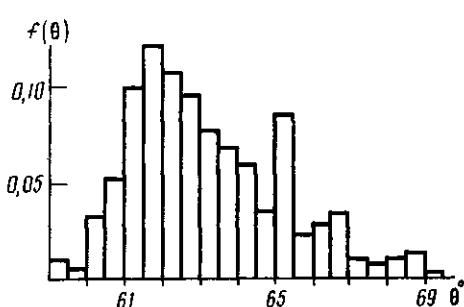


Рис. 2. Плотность распределения угла

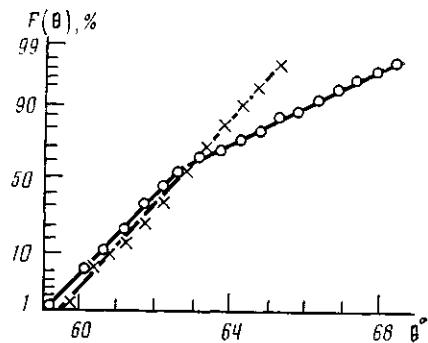


Рис. 3. Функции распределения углов для двух капель

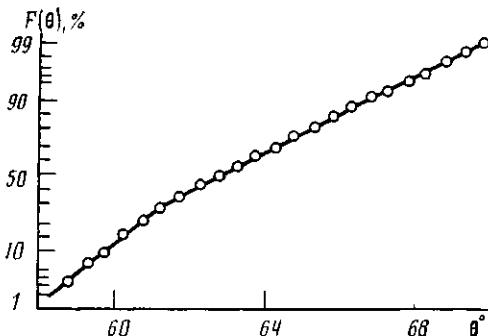


Рис. 4. Функция распределения массива 1440 углов для 4 капель

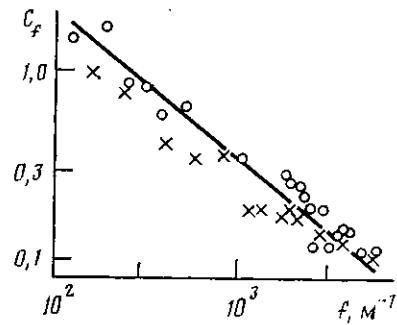


Рис. 5. Пространственный спектр углов для двух капель. Амплитуда $C(f)$ выражена в градусах

можно независимое определение угла, выражается величиной

$$R = K(\Delta L)^{-1},$$

где ΔL – минимальное расстояние между точками периметра рефракционной картины при измерении. Возьмем для оценки $\Delta L=1$ мм, тогда $R=7 \cdot 10^4$ м⁻¹. В случае линейного периметра смачивания $K=1$ разрешающая способность намного меньше при том же значении краевого угла.

Определение углов смачивания в системе вода – ПЭТФ проводили по схеме 2. Использовали промышленную ПЭТФ-пленку толщиной $h \approx 80$ мкм и дистиллированную воду. Источник света – лазер ЛГ-78 ($\lambda=0,63$ мкм, $W \approx 1$ мВт). Для капли с радиусом основания $r \approx 2$ мм определяли 360 значений краевого угла в точках, отстоящих друг от друга на градус полярного угла. Линейное расстояние между соседними точками на периметре смачивания $\Delta l \approx 35$ мкм, что соответствует расстоянию между точками на периметре рефракционной картины $\Delta L = K\Delta l \approx 2,5$ мм.

Краевые углы рассчитывали по формуле (2) на ЭВМ, использовали алгоритм деления отрезка пополам. Для $D=0,16$ м и $\theta \approx 60^\circ$ чувствительность $dx/d\theta \approx 3,2$ мм·град⁻¹. Погрешности $dx = \pm 0,3$ мм и $d\theta = (dx/d\theta)^{-1} dx \approx \pm 0,1^\circ$.

На рис. 1 приведена зависимость $\theta(l)$ для отрезка, равного $\sim 1/6$ длины периметра смачивания (l – координата вдоль периметра, отсчет от произвольной точки); на рис. 2 – дифференциальная функция распределения $f(\theta)$ (плотность вероятности), построенная для одной капли в виде гистограммы; на рис. 3 – интегральные

функции распределения $F(\theta)$ (накопленная вероятность) для двух капель; на рис. 4 – функция $F(\theta)$ для массива из 1440 углов (для 4 капель, расположенных на расстоянии 3–5 см друг от друга). Графики $F(\theta)$ даны в гауссовых координатах: масштаб по оси ординат преобразован таким образом, чтобы нормальное распределение имело вид прямой [8].

Проведено разложение функции $\theta(l)$ в ряд Фурье $\theta(l)=\theta_0+\sum_n C(f_n) \cos$

$nkl + \alpha_n$, где $k=2\pi f_1$; f_1 – волновое число (m^{-1}) пространственного колебания наибольшей длины равное $(2\pi r)^{-1}$; $0 \leq l \leq 2\pi r$; α_n – фаза гармоники. На рис. 5 показана спектральная плотность $C(f_n)$ функции $\theta(l)$ для двух капель.

Наиболее вероятной причиной флуктуаций краевого угла является пространственная неоднородность поверхности энергии полимера. Незначительность вклада геометрических неоднородностей – волнистости и шероховатости – подтверждается тем, что обработка поверхности растворителями (CCl₄, ацетон) приводит к изменениям величины и характера флуктуаций, хотя при этом геометрия поверхности сохраняется.

Краевые углы на разных участках периметра устанавливаются в некоторой степени независимо, в соответствии с локальными значениями параметров, входящих в закон Юнга. Статистические характеристики (среднее значение и дисперсия) работы адгезии $\bar{\theta}$ и $(\Delta\theta)^2$ и краевого угла $\bar{\theta}$ и $(\Delta\theta)^2$ связаны соотношениями [9]

$$\frac{\sqrt{(\Delta W)^2}}{W} = \operatorname{tg} \frac{\theta_0}{2} \sqrt{(\Delta\theta)^2}$$

$$\bar{\theta} = \theta_0 - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \theta_0 (\Delta\theta)^2$$

Здесь θ_0 – величина угла на однородной поверхности, для которой работа адгезии на любом участке имеет одинаковое значение \bar{W} , равное среднему значению работы адгезии в пределах основания капли на исследуемой неоднородной поверхности. Ниже в качестве примера приведены значения $\bar{\theta}$, $\sqrt{(\Delta\theta)^2}$, $\sqrt{(\Delta W)^2/W}$ для четырех капель.

$\bar{\theta}^\circ$	63,2	62,7	63,9	60,9
$\sqrt{(\Delta\theta)^2}^\circ$	2,1	1,4	3,0	1,9
$[\sqrt{(\Delta W)^2/W}] \cdot 10^2$	2,2	1,5	3,3	2,0

Таким образом, массив углов, представленный графически на рис. 1, может быть описан двумя величинами $\bar{\theta}$ и $(\Delta\theta)^2$, что позволяет исключить избыточную информацию. Функция распределения угла на поверхности ПЭТФ-пленки не воспроизводится от участка к участку (рис. 3), т. е. является пространственно «нестационарной»: заметные изменения свойств поверхности происходят и на расстояниях, значительно превосходящих размер капли. При объединении массивов углов для нескольких капель функция распределения становится более устойчивой и приближается к нормальному закону с большой дисперсией распределения. Согласно записанным выше соотношениям, это означает, что неоднородность $\sqrt{(\Delta W)^2/W}$ возрастает по мере увеличения исследуемой площади.

Одночастичная функция распределения не содержит информации о взаимном расположении краевых углов разной величины, т. е. о пространственном упорядочивании углов. Такой характеристикой является спектр пространственных частот, в особенности, когда вид спектра достаточно прост. В спектре краевых углов для одной капли выявляется следующее свойство: амплитуда гармоник растет с уменьшением частоты (рис. 5). Это подтверждает вывод об увеличении неоднородности при увеличении размера исследуемой поверхности, так как каждой гармонике спектра соответствует характерное расстояние между точками, в которых измеряется угол. Вместе с тем отдельные составляющие спектра, по-видимому, не имеют физического смысла и не могут быть выделены экспериментально как реально существующие гармонические колебания. Разложение в спектр позволяет представить массив данных в таком виде, из которого следует, что в среднем более заметные отличия углов наблюдаются при увеличении расстояния между точками измерения.

Огибающая полученного спектра может быть аппроксимирована выражением

$$C(f) \approx af^{-b}$$

Здесь a и b – постоянные, $b \approx 1$. Такой спектр аналогичен хорошо известному в радиофизике спектру фликкер-шума. Однако в случае временного шума время наблюдения любой составляющей в 10^3 – 10^4 раз превышает ее период, и спектр представляется средним значением мощности на каждой частоте. В нашем случае вследствие ограниченной длины периметра смачивания интервал, на котором определяется амплитуда гармоники, превышает ее пространственный период лишь в 1–100 раз, что приводит к значительным флуктуациям амплитуд. Это неустранимый недостаток метода. Тем не менее для различных капель (рис. 5) именно вид огибающей является сохраняющимся признаком. Константы a и b могут, видимо, служить характеристикой поверхности. Спектр краевых углов связан со спектром работы адгезии, если углы определяются в равновесных условиях. Подставив в выражение за-

кона Дюпре $W = \sigma(1 + \cos \theta)$ разложение функции $\theta(l)$, получим после преобразований

$$W(l) = \sigma(1 + \cos \theta_0) - \sigma \sin \theta_0 \sum_n C(f_n) \cos(nkl + \alpha_n)$$

где $\theta_0 = \arccos(\bar{W}/\sigma - 1)$.

Таким образом, спектр работы адгезии просто и однозначно определяется спектром углов, отличаясь от него только множителем. Этот вывод относится к той области пространственных частот, в которой краевые углы на периметре одной капли не закоррелированы под действием поверхностного натяжения жидкости. Очевидно, корреляция растет с увеличением частоты, и углы отличаются все меньше по мере сближения точек измерения, однако частотно-контрастная характеристика смачиваемости в настоящее время неизвестна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Женн П. Ж. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 619.
2. Рудой В. М., Озарев В. А. Современные физические методы исследования полимеров. М. 1982. С. 209.
3. Neumann A. W., Good R. J. // Surf. and Coll. Sci. 1979. V. 11. № 9. P. 31.
4. Сумм Б. Д., Горюков Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 1976. С. 64.
5. Ван-Креелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 95.
6. Аскадский А. А., Метеосиян М. С., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.
7. Магунов А. Н. А. 1260752 СССР // Б. И. 1986. № 36. С. 163.
8. Худсон Д. Статистика для физиков. М., 1970. С. 93.
9. Магунов А. Н. // Тез. докл. IV науч.-техн. конф. «Вакуумные покрытия-87» Ч. 2. Рига, 1987. С. 22.

Институт микроэлектроники
АН СССР

Поступила в редакцию
10.X.1988.

THREE-DIMENSIONAL FLUCTUATIONS OF CONTACT ANGLES IN THE WATER — PETP FILM SYSTEM

Magunov A. N.

Summary

The refraction method of measuring of contact angles in all the points of wetting perimeter of the liquid drop disposed onto the surface of a transparent material is described. The experimental results on angle fluctuations for the water — PETP film system are presented. The distribution function of the contact angle is shown not to have the three-dimensional stationarity, the envelope of the three-dimensional spectrum has the f^{-b} form (f is a frequency — min^{-1} , $b \sim 1$). The relation of the obtained spectrum of contact angles with the surface energy spectrum and the character of heterogeneity of a PETP film are discussed.