АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 38 1992 Вып. 3

УДК 534.22

© 1992 г. А.В. Волкова, М.А. Горбунов, Е.С. Ревина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ПАРАМЕТРЫ ПРОХОЖДЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ИМПУЛЬСОВ

Приведены результаты исследования по прохождению ультразвуковых импульсов (УЗИ) через тонкие пленки политетрафторэтилена, зажатые буферными стержнями из дюралюминия. Использовались пленки толщиной меньше длины волны ультразвуковых продольных волн. Установлено, что время прохождения УЗИ через исследуемую систему зависит от состояния носителей зарядов в пленке, которое по результатам механоэмиссионного анализа, известным из литературы, изменяется при изменении толщины пленки. Сделан вывод о необходимости учета состояния носителей заряда в ловушках при интерпретации акустических измерений на полимерах.

Установлено влияние толщины h пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) на параметры прохождения ультразвуковых импульсов (УЗИ). Отмечена корреляции наблюдаемых изменений с изменениями заряда Q на пленках полимеров, регистрируемых методами механоэмиссии.

Методами механоэмиссии выявлено, что по мере увеличения пленки полимера заряд Q на ней возрастает, достигая затем насыщения [1]. Авторы [1] полагают, что образование Q на полимерной пленке связано с эмиссией носителей заряда НЗ из контактирующего с полимером тела. При контакте полимера с другими телами, по их мнению, НЗ заполняют глубокие ловушки в энергетическом спектре электронов полимера. На наличие глубоких ловушек в полимерах и возможность их заполнения при различных технологических операциях, в том числе связанных с получением пленок, указывают также многочисленные электрофизические и оптические исследования [2–4]. В результате этих исследований сложилось представление о пленках полимеров как об электретах с неопределенными параметрами, состояние НЗ в которых может существенно изменяться при нагревании образца [2–4].

С другой стороны, установлено, что параметры УЗИ в низкомолекулярных соединениях существенно зависят от состояния НЗ в исследуемых объектах [5, 6]. Однако до настоящего времени в области акустики полимеров интерпретация экспериментальных результатов проводится, как правило, на базе предположительных заключений об изменении подвижности различных атомных групп ([7] и др.). Обычно эти предположения не проверяются прямыми методами исследования структуры материала и его электронных свойств.

В серии работ авторов [4] доказано, что даже в процессах молекулярной динамики, связанной с увеличением подвижности атомных групп, имеют место изменения в состоянии НЗ в полимере – происходит рекомбинация НЗ в ловушках. На изменение состояния НЗ в ловушках при релаксации атомных групп в материале указывает и другая группа исследований, относящаяся к изучению фликер-шума [8]. Исследования олигомеров [9] также указывают на возможность влияния состояния НЗ в материале на параметры прохождения УЗИ в области температур T_p релаксации атомных групп. Предпринятое в [10, 11] исследование структуры и электронных свойств образцов полимеров, в которых возбуждали продольные волны, выявили, что наблюдаемые в эксперименте изменения акустических параметров, в частности увеличение скорости прохожде-

ния волн, происходят не только на фоне структурных изменений в образце, но и на фоне перераспределения НЗ по состояниям, локализованным вблизи границ разрешенных зон энергетических спектров электронов молекул.

Таким образом, имеется значительное количество экспериментальных данных, указывающих на необходимость пересмотра традиционных представлений, сложившихся в области акустики полимеров [7]. Согласно этим представлениям полимер – это объект, для которого можно пренебречь влиянием НЗ на параметры распространения волн и считать, что разброс результатов эксперимента на образцах различных геометрических размеров связан исключительно с ошибками экспериментов, но не с изменением свойств самого образца при изменении его геометрических размеров. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача экспериментального изучения образцов полимера различной толщины, изученных ранее в работе [1] методами механоэмиссии, и обсуждения возможной связи наблюдаемых изменений параметров прохождения УЗИ с НЗ в ловушках.

Для изучения выбраны пленки ПТФЭ типа Ф-4КО ГОСТ 24222-80.

К исследованию полимеров широко привлекаются две группы методов – контактные и связанные с возбуждением собственных колебаний образца на устройствах типа крутильных маятников. При выборе метода исследования было отдано предпочтение первой группе методов исследования. Причина этого заключалась в том, что контактные методы, как известно, более чувствительны к наличию мелких дефектов в образце [12]. А поскольку НЗ локализуются на мелких дефектах структурного или химического происхождения, то, следовательно, в этом случае можно более надежно зарегистрировать эффекты, связанные с НЗ. Кроме того, как следует из работы [1], количество НЗ в ловушках полимера при контакте полимера с другим материалом может возрасти и, следовательно, эффекты, обусловленные НЗ в ловушках, могут стать более заметными в акустических измерениях, использующих контактные методы.

В известных случаях применения контактных методов исследования полимеров отдавалось предпочтение образцам с $h > \lambda$, где λ – длина волны УЗ в безграничной среде. Предполагается, что при $h \ll \lambda$ имеют место отклонения измеряемых значений скорости C волн и их поглощения Γ от скорости и поглощения упругих волн известных типов лишь вследствие ошибок эксперимента [7]. Такое заключение, на наш взгляд, требует экспериментального обоснования, так как в образцах, имеющих $h \ll \lambda$, кроме изменений амплитуды и фазы сигнала, поступающего на приемник УЗИ, вызванных факторами, вносящими ошибки в измерения, возможны изменения амплитуды и фазы сигнала, обусловленные изменениями состояния носителей заряда в ловушках.

Вследствие взаимодействия УЗИ с НЗ в ловушках образца принципиально не исключена трансформация упругих волн из одних видов в другие, увеличение скорости C_y упругих волн или какие-либо другие эффекты, которые приводят к отклонению измеренных значений скорости C и поглощения Γ УЗИ из известных значений C_y и Γ_y, характерных для толстых слоев материала. До поставления эксперимента полагали, что если измеренные C и Γ отклоняются от известных значений C_y и Γ_y, характерных для толстых слоев материалов с $h > \lambda$, но они не связаны со случайными погрешностями измерений, то в эксперименте следует ожидать качественной повторяемости наблюдаемого эффекта для различных образцов, согласия с другими независимыми методами по положению наблюдаемых эффектов, если эти эффекты относятся к температурам T релаксационных процессов. В случае связи наблюдаемых эффектов с НЗ в ловушках образца величина этих эффектов на образцах с различным значением Q должна быть различна.

Исходя из изложенной гипотезы ставился эксперимент, в котором УЗИ формировали от пьезодатчиков для продольных волн с собственной частотой 0,66 МГц. На датчики подавали видеоимпульс длительностью $< 0{,}1$ мкс. Пленки ПТФЭ зажимали буферными стержнями из дюралюминия. УЗИ проходил по направлению толщины пленки. Аналогичными пьезодатчиками принимали УЗИ, прошедший через систему буферные стержни – образец. Чтобы оценить время τ задержки сигнала в образце, использовали второй акустический путь – линию сравнения с дистиллированной водой между пьезо-

датчиками. В линии сравнения использовали такие же пьезодатчики, как и в исследуемой линии с образцом между буферными стержнями. Расстояние между датчиками в линии сравнения изменяли до тех пор, пока не наблюдалось совмещения вершин первых полуволн сигналов, поступивших на осциллограф с исследуемой линии и с линии сравнения. По расстоянию, при котором имело место совмещение вершин первых полуволн сигналов, измеренному оптическим компаратором, и скорости УЗИ в дистиллированной воде, заполняющей линию сравнения, определяли сначала время τ_0 задержки УЗИ в буферных стержнях без образца между ними, а затем время τ_1 задержки сигнала в системе буферные стержни – образец. По разности $\tau = \tau_1 - \tau_0$ и h образца оценивали величину $C = h/\tau$. Эта величина по своему физическому смыслу совпадает с C_y при одном и том же механизме передачи энергии УЗИ в толстых и в тонких слоях. Как отмечено выше, предположение о едином механизме передачи энергии УЗИ в толстых и в тонких слоях, содержащих различное количество НЗ в ловушках, вызывало сомнение. Потому измеренное значение C названо эффективным значением скорости УЗИ.

Кроме величины C измеряли значение Г исследуемых образцов так, как это делают для продольных УЗ волн в толстых образцах – по первой полуволне сигнала, поступившего на приемник УЗИ.

Погрешности измерений C с учетом ошибок, возникающих при измерении h и τ, зависели от h. При изменении h от 20 до 200 мкм они находились в пределах 1–10%. Примерно в тех же пределах находились ошибки в измерении Г. Однако кроме отмеченных погрешностей могли наблюдаться изменения фазы и амплитуды первой полуволны сигнала, поступившего на приемник УЗИ, причины которых неизвестны, так как особенности распространения УЗИ в образцах с $h \ll \lambda$, имеющих глубокие уровни захвата для НЗ; частично заполненные НЗ при произвольном распределении НЗ по образцу, и в условиях возможной рекомбинации НЗ в ловушках, по-видимому, детально не исследованы. Поэтому непременное отнесение этих измерений амплитуды и фазы сигнала к случайным ошибкам эксперимента было поставлено под сомнение и результаты эксперимента тщательно анализировались.

В эксперименте установлено, что с увеличением h пленок ПТФЭ и соответственно по мере накопления на них Q величина Г уменьшалась сначала более существенно, а затем слабо (рис. 1). Особенно слабо изменялись значения Г при $h > 500$ мкм. Это значение h коррелировало с тем значением h пленок ПТФЭ, начиная с которых величина Q переставала изменяться существенно в экспериментах, выполненных методами механоэмиссии [1].

Величина C для пленок с $h > 500$ мкм приближалась к значениям C_y в ПТФЭ, приведенным в [7] для частоты измерений 2 МГц. По результатам измерений [7] C_y ПТФЭ составляет при 25 °С 1,5 км/с при плотности 2,2 г/см^3. В наших измерениях на пленках с $h \simeq 1$ мм значение C составляло 1,6 км/с. При уменьшении частоты измерений, согласно [7], величина C_y возрастает. При частоте 200 Гц значение C_y ПТФЭ 7,5 км/с, что несколько превосходит значение C_y дюралюминия, которое составляет 6,4 км/с. Плотность дюралюминия 2,8 г/см^3 [5].

При значении h пленок ПТФЭ, меньших 150 мкм, для которых, согласно [1], величина Q сравнительно невелика, значения не совпадали со значениями C_y и осциллировали при изменении h образца. При этом могли наблюдаться значения C, меньшие нуля. Для пленок с такими значениями C величина τ_1 была меньше τ_0. В тех же случаях, когда для тонких пленок ПТФЭ наблюдали положительные значения C, они могли отличаться от значений C_y из-за того, что τ_1 было меньше, чем время задержки продольных УЗ волн. Таким образом, для всех тонких образцов наблюдался один и тот же эффект – сокращение времени прохождения УЗИ через образец, но он был выражен в различной степени в зависимости от толщины образца.

Чтобы выяснить с чем связан механизм уменьшения τ_1 в тонких образцах: с погрешностями измерений или с взаимодействием УЗИ с НЗ в материале, исследовали пленки ПТФЭ при $T \simeq T_p$. Если эффект уменьшения τ_1 при сокращении толщины образца связан с НЗ в ловушках, то при $T \simeq T_p$ он должен быть выражен еще более сущест-

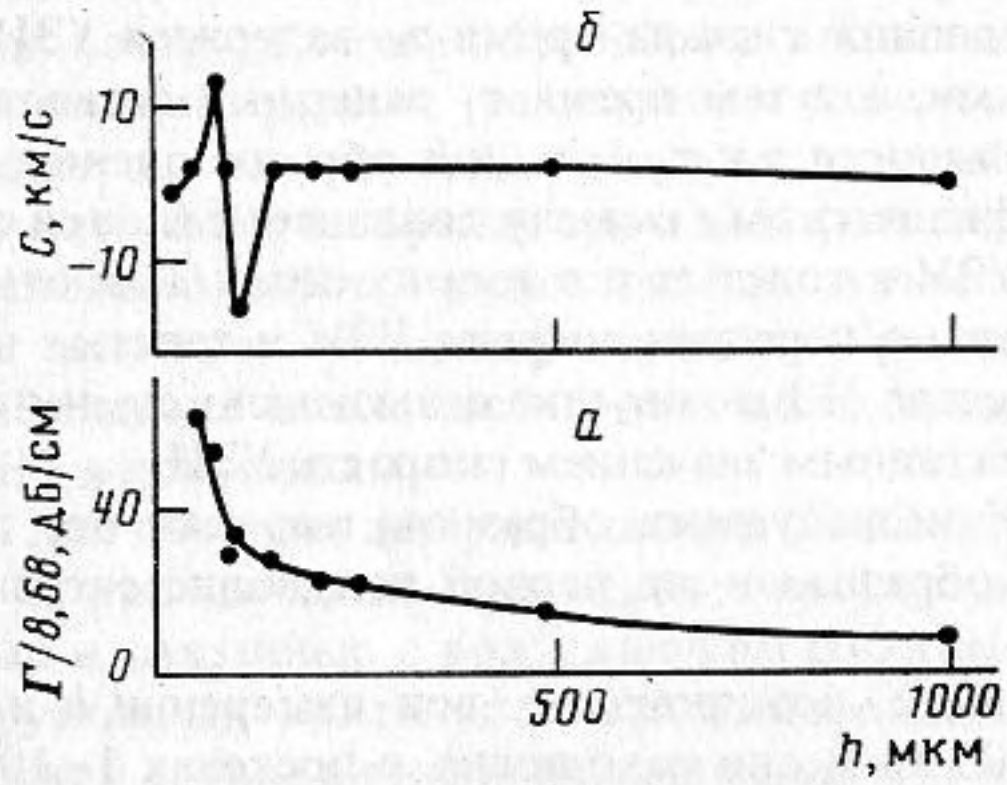

Рис. 1

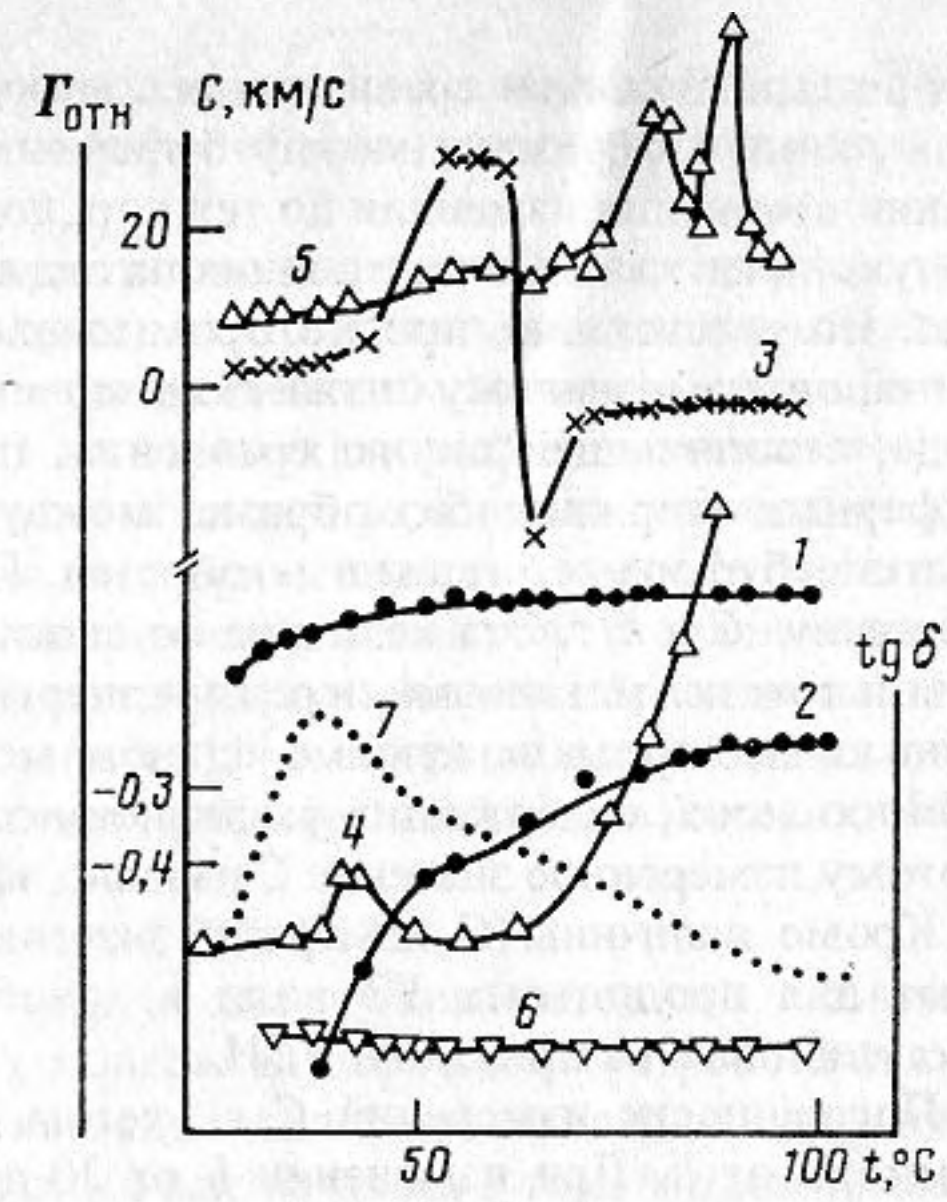

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость характеристик прохождения УЗИ через пленки ПТФЭ от толщины пленки: *а* – поглощение, *б* – скорость

Рис. 2. Температурные зависимости скорости (*1–3*), поглощения (*4–6*) УЗИ и тангенса угла механических потерь (*7*) для пленок ПТФЭ различной толщины: *1* – 15; *2, 4* – 50; *3, 5* – 200; *6* – 1000 мкм; *7* – толщина образца авторами [3] не указана

венно, так как при T_p, согласно [2–4, 8, 9], имеют место микрофлуктуации в распределении НЗ и изменения их состояния.

По литературным сведениям [13] в ПТФЭ имеется максимум тангенса угла механических потерь tgδ (рис. 2), свидетельствующий о наличии в материале релаксационного процесса при $T_p \simeq 36\,^{\circ}$C. Как видно из рис. 2, по форме максимума tgδ трудно заключить, состоит ли этот максимум из нескольких накладывающихся друг на друга или это один широкий максимум с асимметричными крыльями.

В наших экспериментах по изучению зависимостей Г от T для пленок ПТФХ с разными h в области существования широкого максимума tg$\delta(T)$ наблюдали несколько процессов, интенсивность которых зависела от толщины пленки.

На зависимостях C от T сравнительно толстых пленок ПТФЭ при $T \simeq T_p$ наблюдали осцилляции C. В измерениях [1], выполненных на этих же пленках, регистрировался достаточно большой заряд. Амплитуда осцилляций C при T_p была велика. Как видно из рис. 2, для пленок ПТФЭ с $h \simeq 200$ мкм значения C при T_p изменялись примерно от 20 км/с до -20 км/с. Такие осцилляции нехарактерны для скорости упругих волн, распространяющихся в образцах, в которых микрофлуктуации НЗ в ловушках не выражены. Обычно для образцов, в которых существенное развитие микрофлуктуаций НЗ в ловушках отсутствует, наблюдают плавное уменьшение C_y по мере повышения T образца. Значения C_y для всех известных полимеров и твердых тел менее 12 км/с [5, 7].

Для тонких пленок ПТФЭ, у которых в измерениях [1] регистрировали малые значения Q, свидетельствующие о наличии в пленках как заполненных, так и незаполненных НЗ ловушек, наблюдали зависимости C от T, близкие к экспоненциальным. Значения C этих пленок во всем исследованном диапазоне T были меньше нуля. Форма зависимости C от T тонких пленок воспроизводилась при различных значениях h. Для примера на рис. 2 приведены зависимости C от T пленок с $h \simeq 15$ и 50 мкм. Как видно из рисунка, они отличались лишь величиной C.

При толщинах пленок ПТФЭ, больших 500 мкм, согласно измерениям [1], величи-

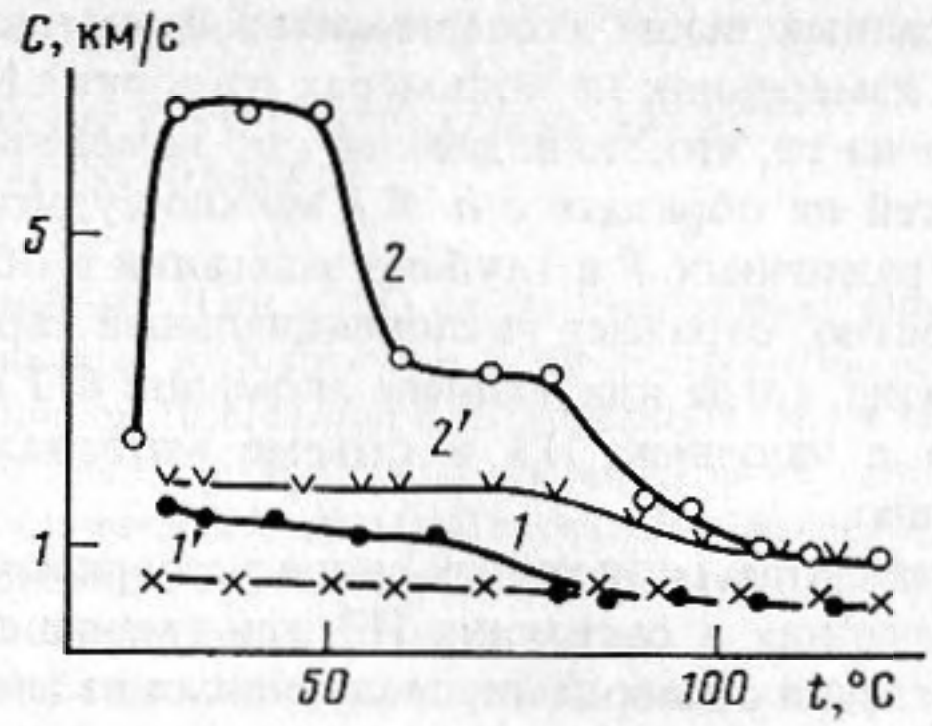

Рис. 3. Температурная зависимость скорости передачи энергии УЗИ в пленках ПТФЭ типа Ф-4Д (*1,1'*) и в смесях порошков ПТФЭ с 10% АА, обработанных под давлением 2 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией на 1000° (*2,2'*) при толщине образцов ~ 200 мкм. *1, 2* – первый нагрев образцов, *1', 2'* – повторный нагрев

на Q переставала зависеть от h. В экспериментах по изучению C от T для этих пленок ПТФЭ наблюдали слабые изменения C при повышении T (кривая *6*, рис. 2).

Таким образом, форма зависимости C от T, как и форма зависимости Г от T, существенно изменялась при изменении Q на пленках ПТФЭ, обусловленных изменениями толщины пленки. Отклонения C от C_y имели место в условиях, когда в образце было возможно туннелирование НЗ и развитие микрофлуктуаций в ансамблях НЗ в ловушках из-за наличия свободных ловушек. В таких условиях возможно взаимодействие НЗ и УЗИ. По этой причине сделать однозначное заключение относительно связи механизма наблюдаемых отклонений C от C_y лишь с погрешностями эксперимента не представлялось возможным.

Чтобы проверить связь механизма наблюдаемых в эксперименте отклонений C от C_y с наличием в образцах НЗ, не принимающих участия в образовании химических связей, проводили опыты с модельными образцами.

Известно, что в ПТФЭ типа Ф-4Д имеются электроны, не принимающие участия в образовании химических связей [14]. Количество таких электронов увеличивается при введении в ПТФЭ акриламида (АА), а также при обработке материалов под высоким давлением в сочетании со сдвиговой деформацией [15].

Исследование зависимости C от T пленок исходного ПТФЭ, пленок ПТФЭ, обработанных под давлением, а также смесей порошков ПТФЭ и АА, обработанных под давлением, позволило установить следующее: зависимости C от T пленок ПТФЭ до и после их обработки под давлением при h пленки около 200 мкм мало отличались от зависимостей C_y от T. Однако на зависимостях C от T смеси порошков ПТФЭ с 10% АА, обработанных под давлением, при той же h слоя наблюдали экстремум (рис. 3). Он был расположен при $T \simeq T_p$. Так как условия постановки эксперимента были одинаковы, а образцы различались содержанием НЗ, не принимающих участия в образовании химических связей, то имело смысл отнести наблюдаемые изменения формы $C(T)$ зависимостей не к погрешностям измерений, а к особенностям прохождения УЗИ в образцах с различным количеством НЗ, не являющихся свободными.

Известно, что на количество НЗ в ловушках могут оказывать влияние различные физические воздействия [2–4, 8], в частности отжиг материала. При отжиге материала изменяется количество структурных дефектов, на которые способны туннелировать электроны с атомов, не принимающих участие в образовании химических связей. Следовательно, если механизм отклонения C от C_y связан с НЗ, то в одинаковых условиях постановки опытов величина C окажется различной для отожженных и неотожженных образцов. В эксперименте наблюдали уменьшение C в отожженных образцах пленок ПТФЭ и смесей порошков ПТФЭ с 10% АА, обработанных под давлением (рис. 3). Этот результат наряду с повторяемостью формы кривой $C(T)$ для образцов с малыми Q, совпадением температур аномалий формы $C(T)$ с T_p образцов, имеющих достаточно большую величину Q, и с корреляцией измерений C от h и прямых измерений Q от h указывает на связь наблюдаемых в эксперименте отклонений C от C_y с НЗ в ловушках.

Таким образом, совокупность имеющихся в литературе сведений и результаты

описанных выше экспериментов свидетельствуют о необходимости учета в акустических измерениях на полимерах состояния НЗ в ловушках. С другой стороны, они указывают на то, что, по-видимому, по изменениям величины C и формы $C(T)$ и $\Gamma(T)$ зависимостей на образцах с $h \ll \lambda$ можно судить о наличии НЗ в ловушках, их устойчивости при различных T и глубине залегания в образце. Экспоненциальная зависимость C от T, вероятно, отражает экспоненциальный характер распределения НЗ вблизи поверхности образца, тогда как наличие аномалии $C(T)$ при $T \simeq T_p$, на наш взгляд, может быть связано с наличием НЗ в объеме материала, в частности на релаксирующих атомных группах.

Результаты описанных выше экспериментов C УЗИ, свидетельствующие о возможных изменениях в состоянии НЗ при уменьшении h образцов и их температуры, находятся в согласии с выводами, следующими из электрофизических измерений на полимерах [2, 3, 16].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В.А. Жорину за предоставление образцов, обработанных под давлением, а также В.Г. Никольскому и И.А. Чабан за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ревина Е.С., Волович В.И.* Влияние размерного эффекта на электризацию и механоэмиссию электронов при трении скольжения полимеров в вакууме: Тез. докл. XI Всесоюз. симпоз. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Т. I. 11–14 сентября 1990. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, С. 156.
2. Электреты / Под редакцией Сесслера Г. М.: Мир, 1983. 486 с.
3. *Лущейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 183 с.
4. *Никольский В.Г., Бубен Н.Я.* Радиотермолюминесценция органических соединений // Докл. АН СССР. 1960. Т. 134. № 1. С. 134–136.
5. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Под редакцией Голяминой И.П. М.: Сов. энциклопедия. 1979. 400 с.
6. *Кочнева Н.С., Васильев Б.П.* Определение параметров ловушек в CdS по кривым температурной зависимости усиления звука // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. Вып. 8. С. 1650–1652.
7. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
8. *Коган Ш.М.* Низкочастотный токовый шум со спектром $1/f$ в твердых телах // Успехи физ. наук. 1985. Т. 145. Вып. 2. С. 285–328.
9. *Бердыев А.А., Троицкий В.М., Язлиева Г.Б.* Фликер-шум в стеклах по данным ультразвуковых измерений. XI Всесоюз. акуст. конф. Программа конференции. М.: АКИН, 1991. С. 20.
10. *Волкова А.В., Домкин В.С., Демина А.И., Страхов В.В., Каган Г.И., Васильев Б.В.* О свойствах термообработанного полиуретана // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25. Б. № 11. С. 860–862.
11. *Волкова А.В., Горбунов М.А., Страхов В.В.* Акустические свойства облученных полиуретанов // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26 Б. № 8. С. 570–572.
12. *Adams R.D., Gawley P.* Vibration techniques in nondestructive testing // Res. Techn. Non-destruct. Test. V. 8. L. 1985. P. 303.
13. *Турлей С.Г., Кесккула Х.* Изучение множественных переходов в полимерах динамическим механическим методом // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968. С. 86–108.
14. *Матвеев В.К., Клиншпонт Э.Р., Сурнин В.А., Кирюхин В.К., Милинчук В.К.* О влиянии радиационно-химических и радиационно-физических превращений в политетрафторэтилене на его диэлектрические свойства // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 3. С. 648–651.
15. *Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С., Овчинников А.А.* О возможном механизме аномально высокой проводимости тонких пленок диэлектриков // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1386–1390.
16. *Смирнова С.Г., Григоров Л.Н., Галашина Н.М., Ениколопян Н.С.* Зависимость сопротивления сверхтонких слоев полипропилена от их толщины // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176–181.

Владимирский государственный
педагогический институт
Московский областной педагогический
институт

Поступила в редакцию
08.07.91

A.V. Volkova, M.A. Gorbunov, E.S. Revina

STUDY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILM THICKNESS EFFECT ON ULTRASONIC PULSE PASSAGE

There is an opinion that the effect of charge carriers in the traps (CCT) on the parameters of ultrasonic pulse (USP) passage may be ignored. Within the framework of such approach to the interpretation of experimental results obtained by the contact ultrasonic effect, the difference in USP propagation for the samples of one and the same material of different thickness is related presumably to the errors of an experiment (in the case if the thickness is less than the wavelength of ultrasonic longitudinal waves). The proof of applicability of this approach to the interpretation of an experiment was not offered. The statement under consideration contradicted the studies conducted by methods other than the ultrasonic method.

The authors have used a contact ultrasonic method for investigation of the USP passage through polytetrafluoroethylene (PTFE) films which were investigated formerly by the method of a mechanical emission analysis.

Comparison of the dependence of USP passage through PTFE films on their thickness and temperature with the well known results of the film study by the method of mechanical emission and based on the analysis of the scale–model experiments results where the state of charge carriers in the traps varied by means of a physical–chemical modification, resulted in the following conclusion: changes in USP passage through the buffer rods/sample system with the sample thickness variation are connected with CCT state changes occurring in the technological processes of the film preparation.

The experimental study of PFTE films resulted in an opinion that contact ultrasonic methods might be used for obtaining of reliable and objective information about CCT of material thin layers.