

© 1989 А. В. Волкова, М. Б. Пестова

О РЕЗУЛЬТАТАХ АКУСТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИУРЕТАНОВ

Обнаружены осцилляции акустических характеристик ПУ медицинского назначения в слабых магнитных полях.

Для тонких слоев проводящих материалов, в отличие от толстых, в слабых магнитных полях наблюдали осцилляции ряда физических величин, чувствительных к состоянию электронов [1], в том числе наблюдали и осцилляции скорости УЗ [2].

В работе [1] высказывалось суждение, что в слабых магнитных полях должны наблюдаться магнитоосцилляционные эффекты для любых проводников. Там же предполагалось, что их в перспективе можно использовать для изучения состояния электронов в проводящей фазе внутри твердых тел, например для изучения состояния электронов на границах структурных неоднородностей. Согласно представлениям, развиваемым в работе [3], в тонких слоях полимерных диэлектриков возможны области, находящиеся в проводящем состоянии, вследствие чего свойства тонких слоев полимеров также отличаются от свойств толстых слоев.

Принимая во внимание работы [1–3], представляло интерес экспериментально исследовать акустические свойства тонких слоев полимерных диэлектриков в зависимости от индукции **B** слабого магнитного поля, параллельного их поверхности.

Для решения поставленной задачи измеряли характеристики распространения УЗ импульсов поперек тонких слоев ПУ, тщательно очищенного от примесей.

ПУ получали на основе политетрафениленэфиргликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и смеси N-метилдиэтаноламина и воды.

Пленки ПУ получали из раствора свободным поливом его на стекло. Толщина образцов изменялась в пределах 30–90 мкм. Для изменения электронной конфигурации на атоме третичного азота в ПУ пленки выдерживали в 100%-ном растворе СН₃I в течение 1 сут, а также в водном растворе гепарина. После выдерживания пленок в растворах их промывали и высушивали. Цвет пленок, выдержанных в растворах, отличался от цвета пленок ПУ, не выдержанных в растворе, что, согласно работе [4], свидетельствует об изменении квантовых состояний электронов.

На установке, описанной в работе [5], реализующей УЗ-импульсный метод сравнения фаз сигналов, проводили измерения скорости *C* передачи энергии УЗ импульсов. УЗ-импульсы возбуждались от датчиков для продольных УЗ-волн с собственной частотой 3 МГц. Образцы зажимались буферными стержнями из дюралиюминия.

До постановки опытов важно было оценить погрешность измерений *C* для исследуемых тонкопленочных объектов с применением выбранного метода исследования. С этой целью проводили контрольные опыты.

Измерения *C* в буферных стержнях без образца между ними показали независимость *C* от **B**.

На одной и той же пленке полиарилата проводили семь независимых измерений *C* при 25°. Перед каждым измерением пленку запово устанавливали между стержнями. Максимальное отклонение экспериментальных значений *C* относительно среднего составило ±25% при толщине пленки 20 мкм и 15% при толщине пленки 90 мкм.

Если пленка полиарилата толщиной 20 мкм не вынимали из акустической ячейки при измерении зависимости *C* от **B**, то разброс значений *C* находился в пределах 8% (рис. 1).

Изучение погрешности измерения температурной зависимости *C*(*T*) проводили для образца ПУ толщиной 20 мкм, синтезированного на основе полибутиленгликольадипината, 4, 4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. В интервале температур 20–100° максимальный разброс значений *C* не превышал 0,25% (рис. 2).

Проведенные контрольные эксперименты показывают, что для пленок полимеров толщиной 20 мкм погрешность измерения *C* во всех случаях не превышала ±2%. Увеличение толщины пленок приводит к снижению погрешности.

Для дополнительного контроля привлекали метод интегральной оценки сигнала. В этом методе операция сравнения фаз сигналов не применяется. Сигнал, принятый приемником, детектируется, и измеряется площадь *S* продетектированного сиг-

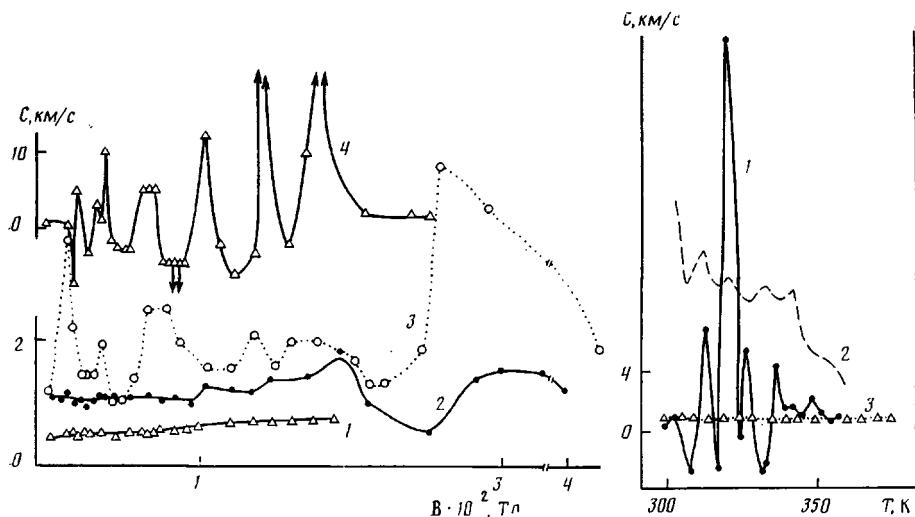


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости волн от индукции магнитного поля для пленок поли-арилата толщиной 20 мкм (1), ПУ толщиной 80 мкм (2), ПУ толщиной 50 мкм, выдержанного в растворе гепарина (3), ПУ толщиной 30 мкм, выдержанного в растворе CH_3I (4)

Рис. 2. Зависимость скорости волн (1, 3) и площади сигнала (в условной шкале), поступившего на приемник (2), от температуры для ПУ толщиной 30 мкм, выдержанного в растворе CH_3I (1, 2), и для контрольного образца (3)

нала [6], которая зависит от фазы и амплитуды суммарного пакета колебаний, принятого приемником. Изучив таким образом возможности экспериментальной установки, проводили измерения C на образцах ПУ, выбранных для постановки экспериментов.

Для необработанной пленки ПУ обнаружена слабая зависимость $C(B)$. В области высоких значений B наблюдали лишь две осцилляции с амплитудой, отличающейся от значения 1,1 км/с в пределах 50–60 %.

Для пленки ПУ, выдержанной в водном растворе гепарина, появлялись экстремумы C в области малых B ; кроме того, общая высота экстремумов C существенно возрастала: различие максимальных и минимальных значений C доходило до 380 %.

Выдерживание пленки ПУ в растворе CH_3I приводило к появлению осцилляций на зависимости $C(B)$ с амплитудой $>1000\%$. В этом случае наблюдали не только экстремально высокие значения $C > 11$ км/с, но и отрицательные значения C (рис. 1). Физически это означает, что в присутствии образца УЗ-импульс достигал приемника за более короткое время, чем в отсутствие образца.

Интересные результаты были получены при исследовании зависимости $C(T)$ для пленок ПУ, выдержанных в растворе CH_3I . Зависимость $C(T)$ также носила осциллирующий характер (рис. 2), причем амплитуда осцилляций в десятки раз превосходила погрешность измерений. Интегральная оценка сигнала выявила наличие осцилляций и на зависимости $S(T)$, причем положение экстремумов на зависимостях $C(T)$ и $S(T)$ примерно совпадало.

Для образца, выдержанного в CH_3I , но имеющего толщину в 5 раз большую, высота экстремумов уменьшалась, а тонкая структура спектра $C(T)$ не разрешалась.

Экстремумы в области разрыва водородных связей наблюдали ранее и для образцов ПУ толщиной на 2 порядка больше, чем исследуемые, если эти образцы выводились из состояния равновесия за счет поглощения ими сравнительно высокой дозы γ -облучения [7].

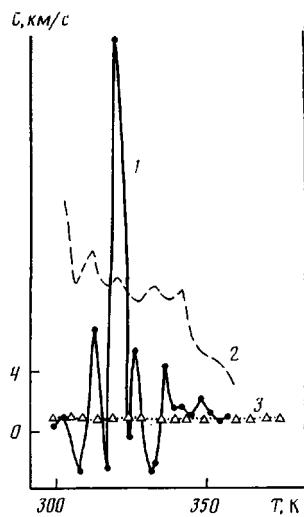


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости волн от индукции магнитного поля для пленок поли-арилата толщиной 20 мкм (1), ПУ толщиной 80 мкм (2), ПУ толщиной 50 мкм, выдержанного в растворе гепарина (3), ПУ толщиной 30 мкм, выдержанного в растворе CH_3I (4)

Рис. 2. Зависимость скорости волн (1, 3) и площади сигнала (в условной шкале), поступившего на приемник (2), от температуры для ПУ толщиной 30 мкм, выдержанного в растворе CH_3I (1, 2), и для контрольного образца (3)

нала [6], которая зависит от фазы и амплитуды суммарного пакета колебаний, принятого приемником. Изучив таким образом возможности экспериментальной установки, проводили измерения C на образцах ПУ, выбранных для постановки экспериментов.

Для необработанной пленки ПУ обнаружена слабая зависимость $C(B)$. В области высоких значений B наблюдали лишь две осцилляции с амплитудой, отличающейся от значения 1,1 км/с в пределах 50–60 %.

Для пленки ПУ, выдержанной в водном растворе гепарина, появлялись экстремумы C в области малых B ; кроме того, общая высота экстремумов C существенно возрастала: различие максимальных и минимальных значений C доходило до 380 %.

Выдерживание пленки ПУ в растворе CH_3I приводило к появлению осцилляций на зависимости $C(B)$ с амплитудой $>1000\%$. В этом случае наблюдали не только экстремально высокие значения $C > 11$ км/с, но и отрицательные значения C (рис. 1). Физически это означает, что в присутствии образца УЗ-импульс достигал приемника за более короткое время, чем в отсутствие образца.

Интересные результаты были получены при исследовании зависимости $C(T)$ для пленок ПУ, выдержанных в растворе CH_3I . Зависимость $C(T)$ также носила осциллирующий характер (рис. 2), причем амплитуда осцилляций в десятки раз превосходила погрешность измерений. Интегральная оценка сигнала выявила наличие осцилляций и на зависимости $S(T)$, причем положение экстремумов на зависимостях $C(T)$ и $S(T)$ примерно совпадало.

Для образца, выдержанного в CH_3I , но имеющего толщину в 5 раз большую, высота экстремумов уменьшалась, а тонкая структура спектра $C(T)$ не разрешалась.

Экстремумы в области разрыва водородных связей наблюдали ранее и для образцов ПУ толщиной на 2 порядка больше, чем исследуемые, если эти образцы выводились из состояния равновесия за счет поглощения ими сравнительно высокой дозы γ -облучения [7].

Форма зависимости $C(B)$ для ПУ, выдержанного в растворе CH_3I , по-силу пикообразный характер, как в случае гигантских квантовых осцилляций в металлах. Последовательность значений $1/B$, на которую приходились экстремумы на зависимости $C(B)$, не была периодической. Полученные результаты прямо доказывают, что в ПУ существует магнитоосцилляционный эффект. Его основное отличие от наблюдавшихся в металлах [8] заключается в том, что в ПУ он выражен на 5–6 порядков сильнее.

Так как сам по себе магнитоосцилляционный эффект можно наблюдать лишь при наличии свободных или квазиводных электронов в материале, то полученные результаты следует рассматривать как согласующиеся с гипотезой, высказанной в работе [3]. Можно предположить, что движение свободных электронов приводит к появлению слабых внутренних магнитных полей, а проявление температурных осцилляций C , имеющих те же характерные признаки, что и магнитные осцилляции (высокие значения C и отрицательные C), можно интерпретировать как следствие температурной зависимости внутренних магнитных полей. Расщепление спектральных линий на зависимости $C(T)$, на наш взгляд, связано со спиноным расщеплением энергетических уровней свободных электронов в тонких пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкин М. С. // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 3. С. 409.
2. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. М., 1986. С. 220.
3. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
4. Mott H. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 1. С. 41.
5. Волкова А. В. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 8. С. 57.
6. Смирнов А. Д. Импульсная измерительная ультразвуковая аппаратура. М., 1967. С. 119.
7. Волкова А. В., Горбунов М. А., Страхов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. Б. № 8. С. 566.
8. Beletski V. J., Korolyuk A. P., Obolenski M. A., Khotkevich V. J. // Solid. State Commun. 1970. V. 8. № 16. Р. 1249.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
06.03.89

УДК 541.64:539.2

© 1989 Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, В. П. Малин

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Исследовано изменение структуры и физических свойств ряда полимерных пленочных диэлектриков (ПЭНП, ПС и ПЭТФ) под действием оксидов азота. С течением времени воздействия оксидов азота количество азотсодержащих групп в полимерах вначале растет, а затем достигает насыщения. Электрическая прочность коррелирует с количеством появившихся азотсодержащих групп: в зависимости от вида полимера после выдержки 8–12 ч в среде оксидов азота величина электрической прочности возрастает на 10–30%. В то же время механическая прочность практически не изменяется. Изменения тангенса угла диэлектрических потерь, удельного объемного сопротивления и диэлектрической проницаемости незначительны.

В настоящее время накоплен обширный материал по нитрованию низкомолекулярных органических соединений [1]. В то же время значительный интерес представляет собой нитрование оксидами азота полимерных диэлектриков, используемых в качестве электрической изоляции, посколь-