

# Эмиссия отрицательных и положительных ионов при разрыве полимеров

© В.А. Закревский, В.А. Пахотин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.pakhotin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2009 г.)

Зарегистрирована эмиссия отрицательных и положительных ионов при разрыве пленочных образцов полимеров в высоком вакууме. Исследованы временные характеристики эмиссии с разрешением по времени до  $1 \mu\text{s}$  при варьировании размеров и скорости растяжения образцов полиэтилентерефталата, поликапролактама, поливинилиденфторида, полиимида, политетрафторэтилена. Канетика эмиссии на последних стадиях растяжения связана с особенностями прорастания магистральной трещины в полимерах разного типа. Обсуждаются возможные механизмы ионной эмиссии.

## 1. Введение

Исследование процессов, протекающих при прорастании магистральной трещины, представляет значительный интерес для физики разрушения полимеров. В литературе есть данные о скорости распространения магистральных трещин в полимерах. С помощью методов ИК-спектроскопии и измерения теплового излучения удалось оценить уровень механических напряжений и степень разогрева полимера в области трещины [1,2].

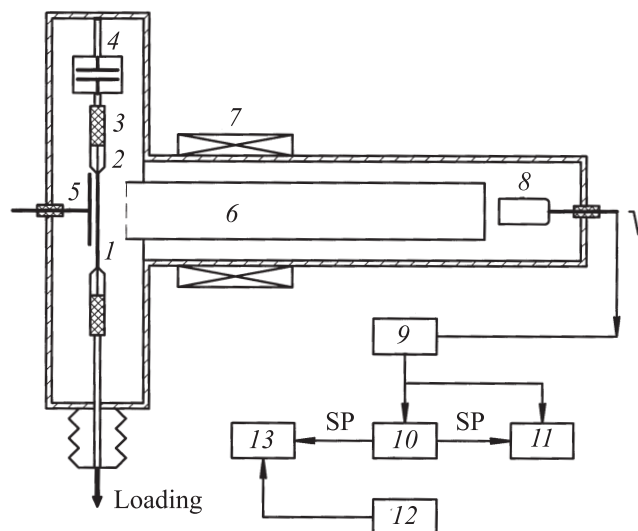
В настоящей работе изучались закономерности механоэмиссии заряженных частиц. В процессе деформирования и разрушения полимеров в вакууме наблюдается эмиссия электронов и положительных ионов [3–7]. В этих работах основное внимание уделялось исследованию эмиссии заряженных частиц на предразрывных стадиях нагружения образцов, хотя сообщалось и о всплеске эмиссии в момент разрыва образца. Относительно малое время прорастания магистральной трещины (разрыва образца) требует применения быстродействующей многоканальной электронной аппаратуры, которая до недавнего времени была малодоступна. Только одна группа исследователей использовала многоканальные временные анализаторы с микросекундным разрешением [5]. Однако их исследования ограничивались в основном наполненными полимерами, разрушение которых происходит по межфазным границам и приводит к длительной послеэмиссии, для регистрации которой не требуется быстродействующая аппаратура.

Основной целью настоящей работы является исследование эмиссии заряженных частиц, возникающей при разрыве полимеров в вакууме с использованием виртуальной измерительной аппаратуры с разрешением по времени до  $1 \mu\text{s}$ .

## 2. Экспериментальная установка и методика измерений

Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1. Растяжение образца 1 осуществлялось в камере,

изготовленной из нержавеющей стали, при давлении  $\leq 10^{-7}$  Торр и комнатной температуре. Объектами исследования были промышленные пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиимида ПМ-1 (ПИ), поликапролактама (ПКЛ), поливинилиденфторида (ПВДФ), политетрафторэтилена (ПТФЭ). Образцы имели форму двусторонней лопатки и устанавливались в камере с помощью металлических зажимов 2 и изолирующих втулок 3. Ширина рабочей части образцов составляла 1, 1,8 и 4 мм. Пленки ПЭТФ и ПКЛ имели толщину  $75 \mu\text{m}$ , ПИ —  $40 \mu\text{m}$ , ПВДФ —  $35 \mu\text{m}$ , ПТФЭ —  $20 \mu\text{m}$ . Деформирование образцов проводилось при комнатной температуре с постоянной скоростью 9,84 и 25 мм/с. Растягивающая сила измерялась блоком 12 с использованием емкостного датчика нагрузки 4.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — образец, 2 — зажим, 3 — изолирующая втулка, 4 — датчик нагрузки, 5 — электрод, 6 — пролетная труба, 7 — постоянный магнит, 8 — детектор частиц, 9 — усилитель-формирователь импульсов, 10 — интенсивметр, 11 — временный анализатор, 12 — блок выделения сигнала датчика нагрузки, 13 — измеритель нагрузки.

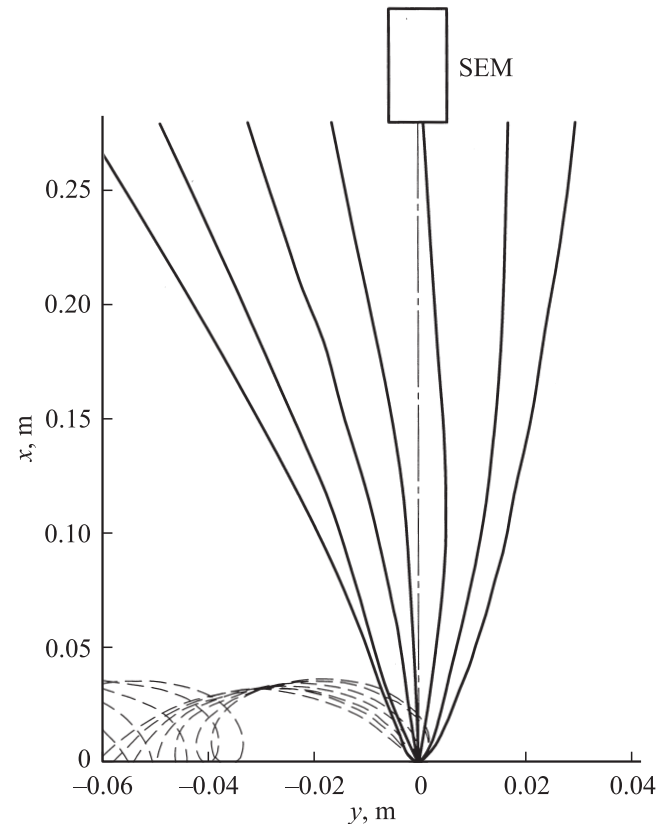
Детектором частиц 8 служил вторично-электронный умножитель ВЭУ-6 с заземленным катодом. Выделение ионной компоненты в токе отрицательно заряженных частиц осуществлялось с помощью магнитного поля, создаваемого двумя постоянными магнитами 7 плоской формы. В центральной области между магнитами индукция поля составляла 0.036 Т. Магнитное поле не влияло на работу ВЭУ-6, поскольку он был расположен на расстоянии  $L = 0.28$  м от образца. В месте расположения детектора частиц индукция, создаваемая магнитами, составляла приблизительно  $2.7 \cdot 10^{-5}$  Т, что меньше индукции геомагнитного поля. Такое поле не влияет на работу ВЭУ [8].

Для обеспечения эффективной работы детектора частицы ускорялись в промежутке между изолированным электродом 5 и заземленной сеткой, установленной на входе дрейфового пространства (пролетной трубы) 6. Для этого на электрод 5 подавался потенциал 1000 В, знак которого совпадал со знаком заряда регистрируемых частиц. Расстояние между электродом и сеткой составляло 20 мм. Настройка системы регистрации частиц осуществлялась с использованием прямонакального вольфрамового термокатода, гальванически связанного с электродом. Известно, что такой термокатод является источником не только электронов, но и ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [9]. Было установлено, что в указанной геометрии магниты не влияют на интенсивность ионной эмиссии термокатода. Поскольку в установке реализован лишь один канал регистрации, при испытании одного образца возможна регистрация частиц только одного знака заряда.

Регистрация эмиссии проводилась в режиме счета импульсов. Импульсы с детектора частиц подавались на усилитель-формирователь импульсов 9, в котором они усиливались и нормировались по амплитуде. Далее импульсы направлялись одновременно на интенсивметр 10 и временной анализатор 11. Интенсивметр служил для записи эмиссии в течение всего времени растяжения образца. Временное окно интенсивметра составляет 1 мс, поэтому регистрируемая им интенсивность в определенный момент времени соответствует числу частиц за 1 мс. Временной анализатор имел 1024 канала и использовался для записи эмиссии только во время разрыва образца, но с более высоким разрешением. Минимальная ширина временного окна каждого канала анализатора составляла 1 мкс, поэтому он позволял осуществлять запись числа импульсов, поступающих на его вход каждую микросекунду, в течение 1 мс, т.е. в течение времени, сопоставимого со временем прорастания магистральной трещины. Интенсивметр, анализатор, средства их настройки и регулировки, а также средства визуализации временных зависимостей, в том числе диаграммы нагружения образца, реализованы в виде виртуальных приборов на базе персонального компьютера с соответствующим программным обеспечением.

Измерения проводились следующим образом. После включения растягивающего устройства и системы реги-

страции плата интенсивметра генерирует синхроимпульс (SP), который включает временной анализатор в режим ожидания. Запуск анализатора осуществлялся первым эмиссионным импульсом. В настоящей работе, как уже отмечалось, основное внимание уделялось изучению процессов, инициированных прорастанием трещины. Поэтому необходимо было исключить возможность запуска анализатора импульсами на предразрывной стадии. Поскольку интенсивность эмиссии в момент разрыва значительно выше интенсивности на начальных стадиях нагружения образца, уменьшив чувствительность установки, можно регистрировать сигналы только при прорастании магистральной трещины. Уменьшение чувствительности происходит при увеличении расстояния между источником эмиссии и детектором. Выбранное значение расстояния  $L$  между образцом и детектором обеспечивало уменьшение регистрируемой интенсивности ионной эмиссии на предразрывных стадиях до  $\sim 1$  imp/s и уверенную регистрацию эмиссии при разрыве образца. С целью полного исключения преждевременного запуска анализатора эмиссионными импульсами, появляющимися до разрыва, во временном



**Рис. 2.** Расчетные траектории движения отрицательных ионов (сплошные линии) и электронов (штриховые линии), вылетающих под углом  $\alpha$  к плоскости образца, в плоскости, перпендикулярной силовым линиям магнитного поля. По порядку справа налево кривые соответствуют  $\alpha = 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135^\circ$ . Масса иона 100 а.е.м., начальная энергия 50 eV, тянущее напряжение 1000 В.

анализаторе была предусмотрена возможность задержки запуска. Задержка запуска анализатора составляла 1–5 импульсов и уточнялась исходя из опыта. При этом возможна потеря нескольких полезных импульсов. Интенсивность эмиссии при разрыве образца достаточно высока, поэтому такая потеря незначительна.

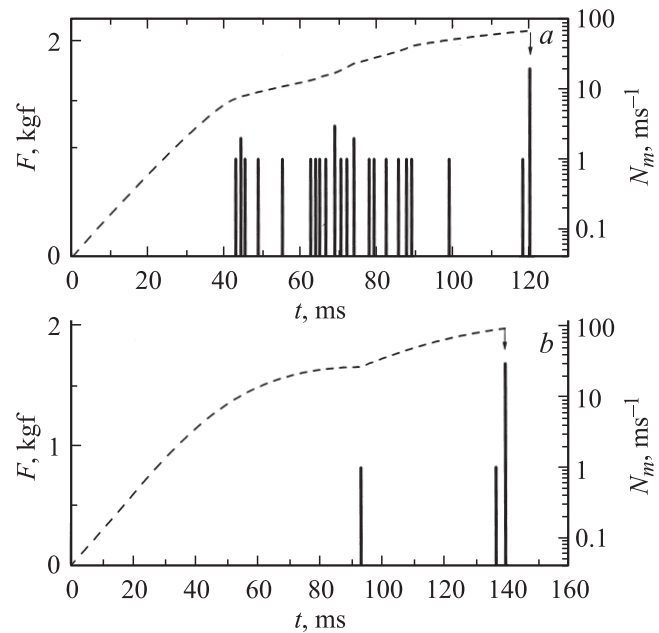
При исследовании эмиссии отрицательных ионов преждевременный запуск анализатора может быть обусловлен также и электронами. Отсечка электронной составляющей производилась путем приложения магнитного поля. На рис. 2 представлены расчетные траектории движения отрицательных однозарядных ионов (сплошные линии) и электронов (штриховые линии) в плоскости, перпендикулярной силовым линиям магнитного поля, вылетающим под различными углами к плоскости образца. Справа налево кривые соответствуют углам вылета 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135°. Масса иона 100 а.е.м., начальная энергия частиц 50 эВ, тянущее напряжение 1000 В. При изменении энергии частиц в диапазоне 0–100 эВ их траектории изменяются слабо. Ионы с массой < 100 а.е.м. попадают в детектор при меньших углах вылета. Таким образом, магнитное поле позволяло устранить сигнал эмиссии электронов, когда это требовалось. Из рис. 2 также видно, что только небольшая доля ионов попадает в детектор из-за пространственной расходимости их траекторий.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Типичная зависимость эмиссии отрицательных частиц от времени при деформировании пленки ПКЛ изображена на рис. 3 (*a* — без магнитного поля, *b* — в магнитном поле). Ширина образца — 1.8 мм. Скорость растяжения 25 мм/с. Штриховая линия — нагрузка на образец  $F$ ; вертикальные линии — число импульсов, регистрируемых за 1 мс,  $N_m$ ;  $t$  — время. Стрелкой отмечен момент разрыва. Для других полимеров наблюдаются подобные зависимости  $N_m(t)$ . Как видно, до разрыва при наличии магнитного поля испускаются отдельные отрицательные ионы (электроны не попадают в умножитель). Число отрицательно заряженных частиц, испускаемых в момент разрыва, практически не зависит от того, приложено магнитное поле или нет. Данный факт указывает на то, что эмитируются отрицательные ионы.

Графики, подобные изображенным на рис. 3, *b*, были получены и при регистрации положительных ионов. В этом случае на электрод подавался положительный потенциал, и соответствующее тормозящее электрическое поле задерживало отрицательные частицы.

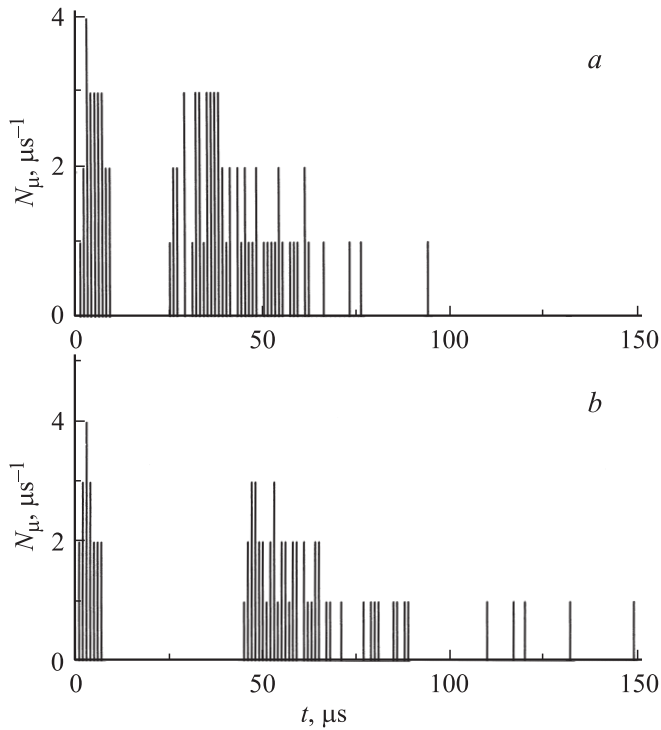
Таким образом, впервые было установлено, что при разрыве полимеров испускаются как положительные, так и отрицательные ионы. Как видно из рис. 3, эмиссионный всплеск при разрыве имеет длительность  $\leq 1$  мс. Для определения истинной длительности и характера эмиссии при разрыве образца параллельно проводилась ре-



**Рис. 3.** Эмиссия отрицательных частиц при деформировании ПКЛ. *a* — без магнитного поля, *b* — в магнитном поле. Толщина образца 75  $\mu\text{m}$ , ширина 1.8 мм. Скорость растяжения 25 мм/с. Штриховая линия —  $F$  (нагрузка на образец), вертикальные линии —  $N_m$  (число импульсов, регистрируемых за 1 мс). Стрелкой отмечен момент разрыва.

гистрация сигнала временным анализатором с шириной окна в 1  $\mu\text{s}$ , запускаемым импульсами, соответствующими зарождению магистральной трещины.

Результаты этих измерений для ПЭТФ, ПИ представлены на рис. 4, 5, на которых верхние графики (*a*) характеризуют зависимость интенсивности  $N_\mu$  эмиссии положительных ионов от времени, а нижние (*b*) — отрицательных ионов. Подобные эмиссионные диаграммы получены для ПКЛ, ПВДФ и ПТФЭ. У образцов ПЭТФ шириной 4 мм длительность эмиссии в среднем равна 100  $\mu\text{s}$ . Полагая, что возникновение эмиссии связано с прорастанием трещины, получим, что скорость ее распространения в этом полимере равна  $\approx 40$  м/с. Этот результат согласуется с данными работ [2,10]. Авторы [2] оценили скорость трещины в разрываемом образце ПЭТФ, исходя из длительности переднего фронта импульса ИК-излучения, возникающего при распространении трещины. Получено, что скорость трещины в ПЭТФ равна 40 м/с. Измерение скорости распространения трещины при растяжении с постоянной скоростью образцов полимеров с помощью высокоскоростной кинесъемки проводилось в [10]. Установлено, что для полиэтилена эта скорость равна  $\approx 40$  м/с. С уменьшением ширины образцов длительность эмиссии также уменьшается. Так, для образцов шириной 1.8 мм длительность эмиссии в 2–2.5 раза меньше, чем для образцов шириной 4 мм. Эти данные позволяют сделать вывод, что наблюдаемая эмиссия ионов происходит только при движении трещины.



**Рис. 4.** Эмиссия положительных (*a*) и отрицательных (*b*) ионов при разрыве ПЭТФ. Толщина образца  $75\ \mu\text{m}$ , ширина  $4\ \text{mm}$ . Скорость растяжения  $9.84\ \text{mm/s}$ .  $N_\mu$  — число импульсов, регистрируемых за  $1\ \mu\text{s}$ .

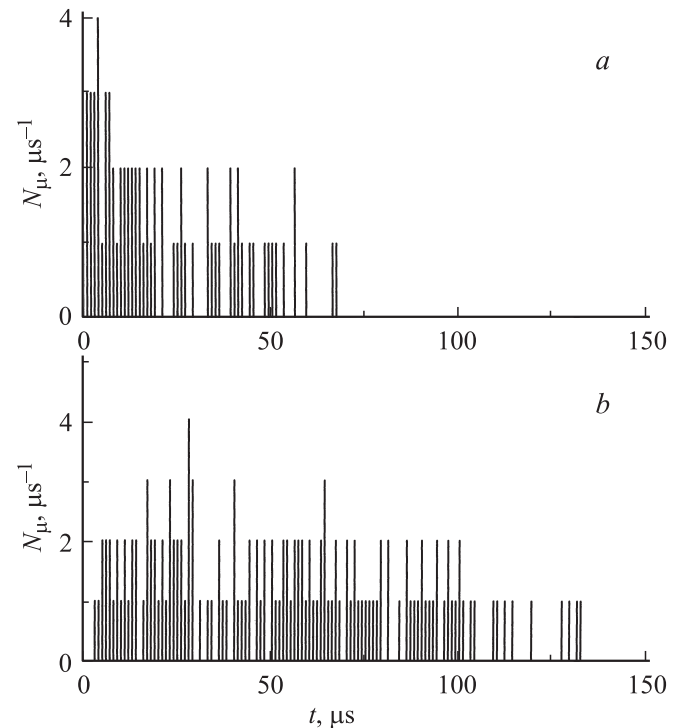
Ранее в работах [4,11,12] была установлена взаимосвязь механоэмиссионных явлений с процессом разрыва макромолекул и предложен ионизационный механизм разрыва химических связей в напряженных полимерах. Показано, что в механически напряженных полимерах вследствие снижения энергии ионизации растянутых макромолекул возможен переход электронов в глубокие ловушки с последующим распадом ослабленных связей в образовавшихся положительных макроионах. Представляется естественным связывать наблюдаемую ионную механоэмиссию с указанным разделением зарядов и, следовательно, с разрывом межатомных химических связей в напряженных макромолекулах. Именно к такому выводу пришли авторы работ [6,7], в которых наблюдалась эмиссия положительных ионов.

Наблюдение при деформировании и разрушении полимеров низкомолекулярных положительных и отрицательных ионов свидетельствует о фрагментации макромолекул после их разрыва. Известно, что полимерный материал на стенках растущей трещины нагревается до  $500\ \text{K}$  [13]. Поэтому можно предположить, что образование низкомолекулярных продуктов является следствием термодеструкции макромолекул. Однако, согласно [14], термодеструкция ПЭТФ с достаточно высокой скоростью происходит при более высоких температурах. Термостойкость ПТФЭ, ПИ превышает термостойкость ПЭТФ. Тем не менее низкомолекулярные фрагменты макромолекул возникают и в этих полимерах. Образование

низкомолекулярных ионов наблюдается и в процессе деформирования (на предразрывной стадии нагружения) образцов, где разогрев материала существенно ниже, чем при прорастании трещины. Вместе с тем полностью отрицать возможность термодеструкции нельзя, поскольку могут быть локальные разогревы материала, когда температура заметно превышает  $500\ \text{K}$ . На это указывают и сами авторы [13].

В литературе обсуждался механизм деструкции, связанный с релаксацией упругой энергии после разрыва напряженных участков полимерных цепей. Отметим, что, поскольку в условиях быстрого прорастания трещины молекулы разрываются, когда нагрузка на связях близка к теоретической прочности связей, запасенная энергия в напряженном фрагменте может достигать очень большой величины, равной  $n \cdot D/4$  [15], где  $D$  — энергия диссоциации связи,  $n$  — число связей в фрагменте. При  $D = 3.5\ \text{eV}$  и  $n = 100$  запасенная упругая энергия равна приблизительно  $90\ \text{eV}$ . В работе [16] методом молекулярной динамики показано, что при растяжении со скоростью  $(0.05-0.1) \cdot v_s$  ( $v_s$  — скорость звука) цепочки из  $50-100$  атомов, межатомное взаимодействие в которой описывается потенциалом Морзе, происходит деструкция цепочки с образованием низкомолекулярных продуктов.

Рассмотрим возможные пути образования отрицательных ионов. В принципе ионы могут возникать в процессе распада макромолекул вследствие диссоциативного захвата электрона [17]. Однако этот процесс требует значительной энергии электрона ( $> 1\ \text{eV}$ ), поэтому в



**Рис. 5.** Эмиссия положительных (*a*) и отрицательных (*b*) ионов при разрыве ПИ. Толщина образца  $40\ \mu\text{m}$ , ширина  $4\ \text{mm}$ . Скорость растяжения  $9.84\ \text{mm/s}$ .

твердых телах он маловероятен. Авторы [18] считают, что в полярных полимерах механоанионы образуются в результате гетеролитического распада C–C-связи в основной цепи макромолекулы. По сравнению с гомолитическим распадом связи распад на ионы требует дополнительной энергии, равной разности энергий ионизации и сродства к электрону свободных радикалов, составляющей величину в несколько eV [4,19]. По этой причине гетеролиз не может быть основным процессом образования ионов при разрыве полимеров. В полимерах электроны могут захватываться атомными группами с положительным сродством к электрону. По-видимому, часть электронов в областях, где протекает разрушение, прилипает к нейтральным атомам с образованием отрицательных ионов. При деформировании полимеров на предразрывной стадии основной вклад в ток отрицательных частиц вносят электроны. Это следует из сравнения рис. 3, *a* и *b*. В момент разрыва (при прорастании магистральной трещины), т. е. когда имеет место локализации процесса разрушения, доля ионной составляющей в токе отрицательных частиц становится определяющей, на что указывает слабое влияние магнитного поля на интенсивность эмиссии в момент разрыва образца (рис. 3). Следовательно, в условиях локализации разрушения увеличивается вероятность захвата электронов нейтральными фрагментами макромолекул, по-видимому вследствие увеличения концентрации продуктов распада напряженных полимерных цепей. Времена жизни для автораспадных состояний отрицательных ионов сложных молекул, образованных в результате прилипания электронов к соответствующим молекулам, определяются числом колебательных степеней свободы для этих молекул и составляют десятки микросекунд [20]. Поэтому большая часть отрицательных ионов достигает детектора частиц.

Как видно из рис. 4, 5, регистрируемая интенсивность ионной эмиссии составляет  $1-4 \mu\text{s}^{-1}$ . Примем, что при разрыве пленки разрываются все макромолекулы, проходящие через поперечное сечение образца (случай предельно ориентированного полимера). Тогда концентрация разрывов  $N = S_m^{-1}$ , где  $S_m$  — площадь поперечного сечения молекулы. Если рассматривать эмиссию ионов как термодесорбцию низкомолекулярных фрагментов с поверхности полимера, то для интенсивности эмиссии  $J$  с единицы площади справедливо уравнение [21]

$$J = \nu N e^{-\varphi/kT},$$

где  $\nu$  — частотный фактор,  $N$  — концентрация ионов на поверхности,  $\varphi$  — энергия активации (энергия отрыва),  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Для отрыва иона от поверхности полимера необходимо сообщить ему энергию, превышающую энергию взаимодействия заряда с наведенными диполями. Энергия, необходимая для удаления единичного заряда  $e$  от поверхности диэлектрика, равна [22]

$$\varphi \approx \frac{\varepsilon - 1}{16\pi\varepsilon_0(\varepsilon + 1)} \frac{e^2}{x_0},$$

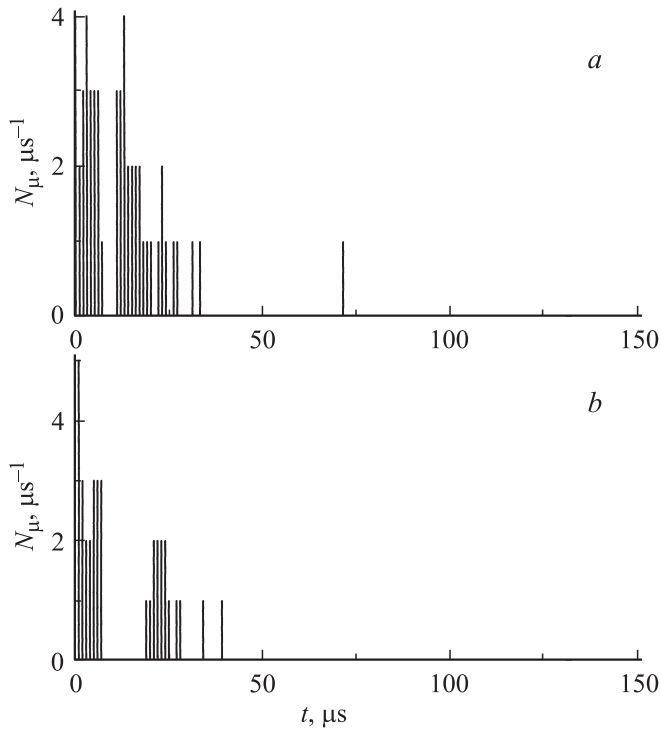
где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная. При

$x_0 \approx 0.15 \text{ nm}$  и  $\varepsilon = 3$   $\varphi \approx 1.2 \text{ eV}$ . Для сравнения с экспериментальными данными необходимо оценить число ионов  $N_\mu$ , покидающих поверхность за  $1 \mu\text{s}$ . Очевидно, что  $N_\mu = J \cdot 10^{-6} \cdot S_\mu$ ,  $S_\mu$  — площадь, образующаяся при движении трещины за  $1 \mu\text{s}$ . Получим, что для пленки толщиной  $75 \mu\text{m}$ , шириной  $4 \text{ mm}$  при  $S_m = 0.25 \text{ nm}^2$ ,  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$   $N_\mu \approx 10^5$ .

Не все ионы достигают детектора. При условии изотропного испускания доля частиц, попадающих в детектор, равна отношению площади входного окна детектора  $S_d$  к площади сферы, имеющей радиус  $L$ :  $S_d/4\pi L^2 \approx 10^{-4}$ . Таким образом при указанных выше предположениях на выходе детектора можно зарегистрировать до  $10 \text{ ion}/\mu\text{s}$ , что хорошо согласуется с экспериментом. Это совпадение не следует переоценивать, поскольку неопределенность величин  $x_0$  и  $\nu$  может заметно влиять на результат. На интенсивность эмиссии могут влиять следующие обстоятельства. Во-первых, не все молекулы, проходящие через поперечное сечение образца, должны разрываться при образовании трещины. Часть из них может вырываться из берегов трещины без разрыва. Во-вторых, не каждый разрыв макромолекул может приводить к последующей фрагментации их обрывков. Отметим в связи с этим, что данные работы [16] относятся к одиночным молекулам, а не к молекулам в объеме полимера, испытывающим взаимодействие с соседями. В-третьих, величина  $\nu$  может быть меньше  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [21]. И наконец, в-четвертых, не известна точно энергия отрыва из-за неопределенности в величине  $x_0$ .

В связи с тем что пространственная расходимость траекторий ионов снижает регистрируемую интенсивность приблизительно на четыре порядка, следует подчеркнуть, что в случае расположения детектора в непосредственной близости от образца интенсивность эмиссии составила бы  $10^{10}-10^{11} \text{ imp/s}$  в течение времени прорастания трещины. Это может существенно упростить технику регистрации механоэмиссии.

Исследование закономерностей ионной эмиссии позволило получить новые данные об особенностях развития магистральных трещин в различных полимерах. На рис. 4, 5 обращает на себя внимание наличие паузы (прерывания) эмиссии ионов для ПЭТФ. Также имеются паузы в эмиссии у ПКЛ и ПВДФ. В эмиссионных характеристиках ПИ и ПТФЭ такие паузы отсутствуют. Прорастание магистральной трещины в значительной степени зависит от надмолекулярной структуры полимера, сформировавшейся к моменту разрыва образца. В вершине трещины развиваются большие механические напряжения, вызывающие ориентационные процессы, которые могут приводить к упрочнению полимера, затуплению вершины трещины и уменьшению скорости ее движения. Известны случаи значительного торможения трещины [19,23]. Пока нет количественной связи между параметрами движения трещины и интенсивностью механоэмиссии. Тем не менее ясно, что торможение трещины соответствует уменьшению интенсивности деструкционных процессов и локального



**Рис. 6.** Эмиссия положительных (*a*) и отрицательных (*b*) ионов при разрыве ПЭТФ. Толщина образца  $75\ \mu\text{m}$ , ширина  $1\ \text{mm}$ . Скорость растяжения  $25\ \text{mm/s}$ .

разогрева. Эти факторы понижают вероятность выхода заряженных частиц, что проявляется в уменьшении регистрируемой интенсивности эмиссии. С течением времени нагружения напряжение на неразорванной части образца возрастает, в результате чего создаются условия для возобновления движения трещины. При этом эмиссия возобновляется и продолжается до полного разрыва образца. Интересно отметить, что в некоторых случаях через определенное время после торможения первичной трещины появлялась новая (вторичная) трещина, разрывающая образец. Этот факт прямо указывает на упрочнение материала перед первичной трещиной. На рис. 6 приведена зависимость  $N_\mu(t)$  для образца ПЭТФ шириной  $1\ \text{mm}$ . Видно, что по сравнению с образцом шириной  $4\ \text{mm}$  (рис. 4) длительность паузы уменьшилась в 3–4 раза, скорее всего, из-за более быстрого возрастания напряжения на неразорванной части образца. Таким образом, полученные данные еще раз ясно указывают на связь эмиссионных явлений с процессом разрушения полимеров (в рассматриваемом случае — с процессом прорастания трещины).

Характерной чертой ионной эмиссии, возобновляющейся после паузы, является то, что ее интенсивность уменьшается со временем. Это обстоятельство, несомненно, связано с разогревом материала при прорастании трещины, т.е. с тем, что температура полимера со временем повышается и распространение трещины по мере ее движения все в большей степени становится обусловленным развитием релогических процессов

(проскальзыванием макромолекул) и в меньшей степени связанным с разрывом макромолекул. Отсюда следует, что предположение об активизации ускорения разрушения по мере движения трещины, высказанное в [13], не выполняется.

Выше отмечалось, что при испытании ПИ и ПТФЭ эмиссионные паузы не наблюдались. Ясно, что эмиссионные характеристики различных полимеров определяются их упруго-пластическими свойствами. ПИ и ПТФЭ отличаются от других исследованных полимеров высокой термостойкостью и неспособностью переходить в высокоэластическое состояние [24,25]. Поэтому ориентационные процессы в вершине трещины в этих полимерах малоинтенсивны, что позволяет трещине распространяться без резкого торможения. В результате разрыв образцов ПИ и ПТФЭ сопровождается непрерывной эмиссией ионов. Исследование механоэмиссии позволяет, таким образом, получать данные о пластичности полимеров.

На основании изложенного можно сделать вывод, что механоэмиссия является информативным методом исследования механических свойств полимеров.

С целью развития представлений об исследуемом явлении в дальнейшем будут проведены измерения в двухканальном режиме по синхронной регистрации противоположно заряженных частиц и их массовый анализ с помощью специального быстродействующего времяпролетного масс-спектрометра.

## 4. Заключение

Проведенные эксперименты показывают, что при разрушении полимеров в вакууме происходит эмиссия как положительных, так и отрицательных ионов. Интенсивность эмиссии ионов разного знака приблизительно одинакова.

Кинетика эмиссии ионов отражает процесс прорастания макротрещины, который зависит от свойств конкретного полимера. Полимеры можно разделить на две группы, характеризующиеся наличием или отсутствием паузы в эмиссии ионов. Резкое уменьшение интенсивности эмиссии ионов связано с торможением магистральной трещины. Время возникновения и длительность паузы определяются физико-механическими свойствами полимера.

Используя эмиссию ионов, можно получить новую информацию о характеристиках быстрых процессов, протекающих при разрушении полимеров, исследование которых ранее было затруднено.

## Список литературы

- [1] В.Е. Корсуков, В.И. Веттегрень, И.И. Новак, А.Е. Чмель. Механика полимеров **4**, 621 (1972).
- [2] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, А.Я. Савостин, Э.Е. Томашевский. ФТТ **17**, 111 (1975).
- [3] А.М. Поляков, Н.А. Кротова. ДАН СССР **151**, 130 (1963).

- [4] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. ФТТ **20**, 371 (1978).
- [5] J.T. Dickinson, E.E. Donaldson, M.K. Park. J. Mat. Sci. **16**, 2897 (1981).
- [6] J. Fuhrmann, G.H. Scherer, R. Hofmann. Polymer Commun. **27**, 164 (1986).
- [7] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. Сб. науч. тр. Твер. гос. ун-та 7, 112 (2001).
- [8] М.Р. Айнбунд, Б.В. Поленов. Вторично-электронные умножители и их применение. Энергоатомиздат, М. (1981). 140 с.
- [9] Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация. Наука, М. (1969). 432 с.
- [10] A.M. Bueche, A.V. White. J. Appl. Phys. **27**, 980 (1956).
- [11] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. Высокомолекуляр. соединения А **23**, 658 (1981).
- [12] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. Механика композит. материалов *1*, 139 (1981).
- [13] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, С.Н. Безладнов, И.А. Соколов, Э.Е. Томашевский. Высокомолекуляр. соединения А **22**, 582 (1980).
- [14] С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. Мир, М. (1967). 328 с.
- [15] Э.Е. Томашевский. ФТТ **12**, 3202 (1970).
- [16] Л.С. Зархин, С.В. Шеберстов, Н.В. Панфилович, Л.И. Маневич. Успехи химии **58**, 644 (1989).
- [17] А.А. Полякова. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. Химия, М. (1983). 248 с.
- [18] M. Sakaguchi, H. Kinpara, Y. Hori, S. Shimada, H. Kashiwabara. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **26**, 1307 (1988).
- [19] H.H. Kausch. Polymer fracture. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1987). 456 p.
- [20] Е. Илленбергер, Б.М. Смирнов. УФН **168**, 731 (1998).
- [21] Д. Вудраф, Т. Делчар. Современные методы исследования поверхности. Мир, М. (1989). 568 с.
- [22] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. Наука, М. (1966). 564 с.
- [23] В.Р. Регель, А.М. Лексовский, У. Болибеков. Механика полимеров *2*, 247 (1972).
- [24] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Наука, Л. (1983). 328 с.
- [25] Справочник по пластическим массам. Химия, М. (1975). Т. 1. 448 с.