

DOI: 10.18721/JPM.11210

УДК 53.539.4; 53.537.58

ЭМИССИЯ ИОНОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

В.А. Пахотин¹, В.А. Закревский¹, Н.Т. Сударь², А.А. Апасеев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Российская Федерация

Приводятся результаты исследования эмиссии заряженных частиц при разрыве пленочных образцов полимеров в высоком вакууме. Закономерности эмиссии ионов на последних стадиях растяжения связаны с особенностями прорастания магистральной трещины. Проведен расчет траекторий движения ионов в трещине. Установлено, что в эксперименте регистрируются ионы, вылетевшие с поверхности образца в вершине растущей трещины. Сделаны оценки размера эмитирующей области и уровня эмиссионного тока. Обсуждаются механизмы образования низкомолекулярных ионов при разрушении полимеров.

Ключевые слова: эмиссия; ион; механоэмиссия; ионизация макромолекул; трещина

Ссылка при цитировании: Пахотин В.А., Закревский В.А., Сударь Н.Т., Апасеев А.А. Эмиссия ионов при разрушении полимеров // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 2. С. 106 – 118. DOI: 10.18721/JPM.11210

THE ION EMISSION DURING THE FRACTURE OF POLYMERS

V.A. Pakhotin¹, V.A. Zakrevskii¹, N.T. Sudar², A.A. Apaseyev²

¹ Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation;

² Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The results of the study of charged particle emission in the course of the rupture of polymer film samples in the high vacuum have been presented. Regularities of ion emission at the last stages of the stretching are associated with peculiarities of the main crack's intergrowing. Calculations of ion-motion trajectories within the crack were carried out. It was established that the ions emitted from the crack tip on the sample surface were recorded experimentally while the crack growing. The emitting region size and the emission current level were estimated. Mechanisms of formation of low-molecular ions during polymer fracture were discussed.

Key words: emission, ion, mechanoemission, ionization of macromolecules, crack

Citation: V.A. Pakhotin, V.A. Zakrevskii, N.T. Sudar, A.A. Apaseyev, The ion emission during the fracture of polymers, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 11 (2) (2018) 106 – 118. DOI: 10.18721/JPM.11210

Введение

Экспериментальное и теоретическое изучение процессов, протекающих при прорастании магистральной трещины в полимерах, продолжительное время привлекает внимание исследователей [1 – 7]. Изуче-

нию теплофизических характеристик растущей трещины посвящены работы [1 – 3]. В статье [1] представлена физическая модель разогрева полимера вблизи вершины трещины и описаны эксперименты, результаты которых хорошо согласуются с пред-



сказаниями теории. В полиметилметакрилате изменение температуры со временем обусловлено последовательностью стадий растяжения и разрыва полимерных цепей в микрообластях размером около 130 мкм, расположенных на пути движения трещины [2]. Влияние тепла, выделяющегося при вязкопластическом сдвиге, на прочность полимера рассмотрено в работе [3]. Исследованию скорости прорастания магистральной трещины посвящены работы [4, 5]; при этом в [4] показана роль деформационного упрочнения в процессе распространения макроскопической трещины в полиолефинах. Экспериментально методом скоростной киносъемки установлено, что неравномерное движение трещины в пластине полиметилметакрилата наблюдается как при квазистатических, так и при импульсных воздействиях [5]. Методом оптической интерферометрии исследованы зоны разрушения в вершине трещины стеклообразных полимеров и показано, что размеры этой зоны могут составлять десятки микрон [6]. Вместе с тем вопрос о природе прочности полимеров остается актуальным, и для исследования процессов, протекающих при их разрушении (в частности, на молекулярном уровне), необходимо привлекать новые методики.

Деформирование и разрушение полимеров в вакууме сопровождается эмиссией (механоэмиссией) заряженных частиц (электронов и ионов). Эмиссия электронов при деформировании полимеров изучена достаточно подробно [7 – 9]. Исследованию механоэмиссии ионов уделялось гораздо меньше внимания. В работах [9 – 13] исследовалась эмиссия заряженных частиц как на предразрывных стадиях нагружения образцов, так и во время разрыва. В [9] исследования ограничивались в основном наполненными полимерами, разрушение которых происходит по межфазным границам, и после разрыва образца приводит к длительной постэмиссии положительных ионов. Эмиссия положительных ионов при деформировании полиэтилена на предразрывной стадии зарегистрирована в опытах, описанных в статьях [10, 11]. В работе [12] сообщается об обнаружении эмиссии как

положительных, так и отрицательных ионов при прорастании магистральной трещины в пленках ряда полимеров. Эмиссия положительных ионов также обнаружена в процессе разрушения аутогезионных соединений аморфных полимеров, сформированных при температурах ниже температуры стеклования объема [13].

В работах [8, 14, 15] было показано, что в механически напряженных полимерах, вследствие снижения энергии ионизации растянутых макромолекул, возможен переход электронов в глубокие ловушки с последующим распадом ослабленных межатомных связей в образовавшихся положительных макроионах. Можно полагать, что наблюдаемая механоэмиссия катионов связана с указанным разделением зарядов и с разрывом межатомных химических связей в напряженных макромолекулах. Предполагается [12], что образование анионов обусловлено тем, что в полимерах электроны могут захватываться атомными группами с положительным сродством к электрону. В работе [16] методом ЭПР показано, что при разрушении полипропилена в шаровой мельнице при 77 К, электроны захватываются молекулами акцептора (тетрацианоэтилен), специально введенного в объем полимера. Это свидетельствует о том, что часть электронов в областях, где протекает разрушение, прилипает к нейтральным молекулам с образованием отрицательных ионов.

По-видимому, положительные ионы эмитируются в виде низкомолекулярных фрагментов молекул. В работе [17], где изучали нагруженную цепочку атомов методом молекулярной динамики и использовали потенциал Морзе для описания межатомного взаимодействия, было установлено, что натянутая цепочка атомов распадается после освобождения на несколько фрагментов в результате распространения волны релаксации. Цепочка состояла из сорока атомов и натягивалась с силой, равной 0,99 от предела прочности межатомной связи. Первый разрыв цепочки был связан с суперпозицией импульсов растяжения – набегающего и отраженного от закрепленного конца. Распад оторвавшихся фрагментов

происходил в результате отражения волн от образовавшихся свободных концов и их интерференции.

Полимер вблизи растущей трещины нагревается до температуры $T = 500$ К [18, 19], а по данным работ [20, 21] – до $T > 1000$ К. Термодеструкция полиэтилентерефталата происходит с достаточно высокой скоростью при температуре $T \approx 560$ К [22]. Эмиссия ионов может быть обусловлена термодесорбцией низкомолекулярных фрагментов молекул с поверхности полимера.

Настоящая работа посвящена измерению интенсивности эмиссии ионов, возникающей при разрыве полимерных пленок различной толщины в вакууме, расчетам траекторий движения ионов. Наше исследование имеет целью определить возможности регистрации эмиссии ионов из трещины, а также оценить размеры эмитирующей области и уровня эмиссионного тока.

Методика эксперимента

Объектами исследования были промышленные пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиимида ПМ-1 (ПИ). Образцы имели форму двусторонней лопатки и закреплялись в вакуумной камере с помощью металлических зажимов и изолирующих втулок. Ширина рабочей части образцов составляла 1,0; 1,8 и 8 мм, а ее длина – 5 мм. Пленки ПЭТФ имели толщину 20 и 100 мкм, ПИ – 40 мкм. Деформирование образцов проводилось при комнатной температуре с постоянной скоростью 25 мм/с (образцы не имели надреза). Растяжение образцов осуществлялось в камере, изготовленной из нержавеющей стали, при давлении остаточных газов не более 10^{-7} мм рт. ст. и при комнатной температуре.

Измерение интенсивности эмиссии производилось в режиме счета частиц с использованием вторично-электронного умножителя ВЭУ-6 с заземленным катодом. Умножитель был расположен на расстоянии $L = 0,28$ м от образца, чтобы обеспечить возможность создания магнитного поля между образцом и детектором частиц. Поперечное магнитное поле создавалось

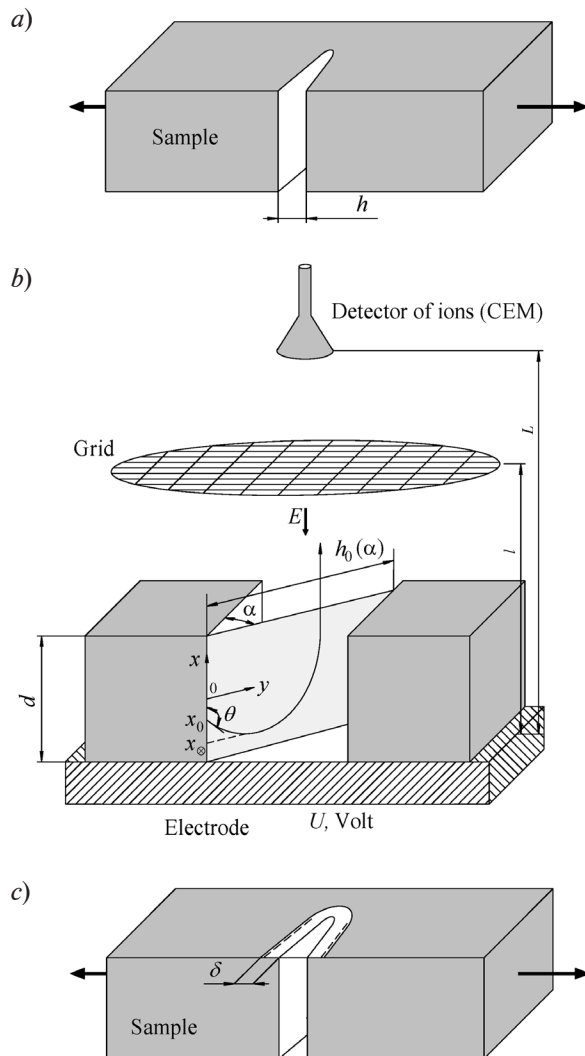


Рис. 1. Схемы, иллюстрирующие разрушение образца и эмиссию ионов из трещины в полимере: *a* – растягиваемый образец с магистральной трещиной; *b* – расположение элементов установки и параметры траектории ионов; *c* – эмитирующая область шириной δ на поверхности пленки

при измерении механоэмиссии двумя постоянными магнитами плоской формы для того, чтобы выделить ионную компоненту в потоке отрицательно заряженных частиц путем отклонения электронов этим полем.

В центральной области между магнитами индукция поля составляла 0,036 Тл.

Для обеспечения отбора эмиссионного тока частицы ускорялись в промежутке между изолированным электродом и заземлен-



ной сеткой, установленной на входе дрейфового пространства (пролетной трубы). Для этого на электрод подавался потенциал в 1000 В, знак которого совпадал со знаком заряда регистрируемых частиц. Расстояние между электродом и сеткой составляло $l = 22$ мм (рис. 1, *b*). Поскольку в установке был реализован лишь один канал регистрации, то при испытании одного образца была возможность регистрировать частицы только какого-либо одного знака заряда. Импульсы с детектора частиц усиливались и направлялись одновременно на интенсиметр с разрешением 1 мс и временной анализатор с разрешением 1 мкс. Интенсиметр, анализатор, средства их настройки и регулировки, а также средства визуализации временных зависимостей, в том числе диаграммы нагружения образца, реализованы на базе персонального компьютера с соответствующим программным обеспечением. Экспериментальная установка и система регистрации эмиссии более подробно описаны в статье [12]. Для определения истинной длительности и характера эмиссии при разрыве образца параллельно проводилась регистрация сигнала временным анализатором с разрешением 1 мкс, запускаемым импульсами, соответствующими зарождению магистральной трещины.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Типичная зависимость эмиссии отрицательных частиц от времени t при деформировании пленки ПИ представлена на рис. 2. Такая эмиссия регистрировалась по числу импульсов J_m , генерированных за 1 мс.

Стрелками отмечены моменты разрыва. Для других полимеров наблюдались подобные зависимости $J_m(t)$. Как видно, при наличии магнитного поля, до момента разрыва пленки испускаются лишь отдельные отрицательные ионы (электроны не попадают в умножитель). Число же отрицательно заряженных частиц, испускаемых в момент разрыва, практически не зависит от того, приложено магнитное поле или нет. Этот факт указывает на то, что при прорастании трещины эмитируются отрицательные ионы, а электронная компонента эмиссии отсутствует.

Графики, подобные изображенным на рис. 2, *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, при разрыве полимеров испускаются как положительные, так и отрицательные ионы. Как видно на рис. 2, эмиссионный всплеск при разрыве имеет длительность не более 1 мс.

Результаты определения истинной длительности и характера эмиссии при разрыве образцов пленок ПЭТФ различной толщи-

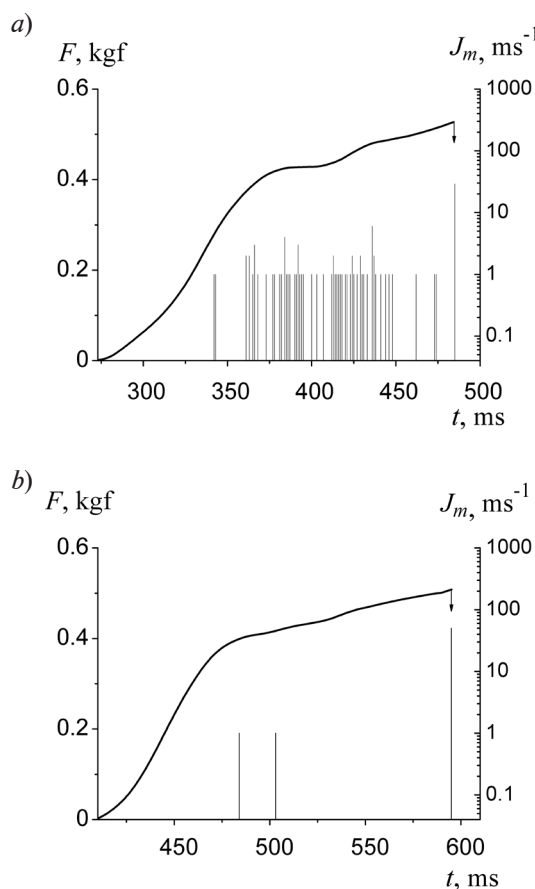


Рис. 2. Кинетика нагрузки F на образце пленки полиимида (линии со стрелками) и динамика эмиссии отрицательных частиц из образца при его растяжении (число импульсов J_m , регистрируемых за 1 мс – вертикальные отрезки), в отсутствие магнитного поля (*a*) и при его наложении (*b*).

Толщина образца – 40 мкм, ширина – 1,8 мм. Скорость растяжения 25 мм/с

ны, проводимые параллельно с экспериментами, описанными выше (см. рис. 2), представлены на рис. 3. Здесь изображена зависимость интенсивности J_μ эмиссии отрицательных ионов от времени. Как видно, интенсивность эмиссии для образцов, толщина которых отличается в пять раз, одинакова. Различаются только длительность эмиссии и соответственно общее число зарегистрированных ионов, поскольку образцы имеют разную ширину. С увеличением ширины образцов длительность эмиссии возрастает. Так, для образцов шириной 8 мм длительность эмиссии втрое больше, чем для образцов шириной 1 мм. Также хорошо видны паузы в эмиссии, число которых возрастает с увеличением ширины образца. Как показано в работе [12], резкое снижение интенсивности эмиссии ионов связано с торможением магистральной трещины. Время возникновения и длительность пауз эмиссии определяются физико-механическими свойствами полимера.

Эти результаты подтверждают вывод, сделанный ранее в работе [12]; в ней было показано, что наблюдаемая эмиссия ионов происходит только при движении трещины. Там же была предложена методика расчета эмиссионного тока с учетом площади поперечного сечения образца. С помощью предложенной методики была определена интенсивность эмиссии, которая была в хорошем согласии с результатами опытов.

Теперь рассмотрим наблюдавшееся в настоящей работе (см. рис. 3) отсутствие зависимости интенсивности ионной эмиссии от толщины пленки.

Расчет коэффициента выхода ионов из трещины

Для расчета тока эмиссии ионов необходимо определить коэффициент выхода ионов из трещины. Как следует из наших экспериментов, эмиссия ионов безинерционно следует за движением трещины. Об этом, в частности, свидетельствует быстрое начало и завершение паузы в интенсивности эмиссии, которые можно видеть на рис. 3. Эмиссия наблюдается уже в первые микросекунды после начала разрыва образца (старт прорастания магистральной трещи-

ны). За время $t_0 = 1$ мкс при скорости растяжения $V_d = 25$ мм/с края трещины разойдутся на расстояние $h = V_d t_0 = 0,025$ мкм. Поскольку за каждую микросекунду при прорастании трещины эмитируется приблизительно одно и то же число ионов, будем считать, что расстояние между стенками трещины вблизи ее вершины равно $h = 0,025$ мкм. В работе [12] была определена скорость распространения трещины в ПЭТФ, величина которой составила

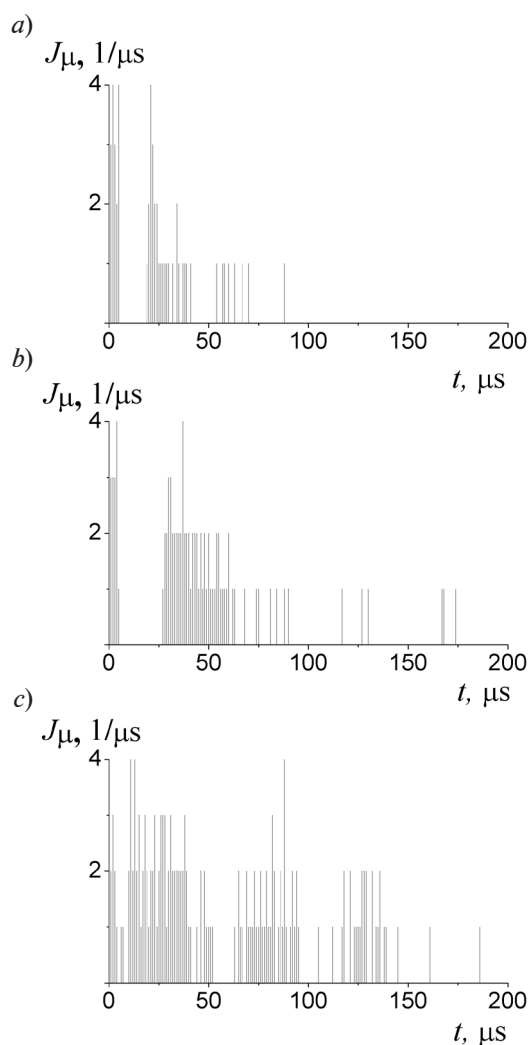


Рис. 3. Динамика интенсивности эмиссии отрицательных ионов (J_μ – число импульсов, регистрируемых за 1 мкс) при прорастании трещины в образцах ПЭТФ с разными значениями толщины d и ширины B : $a - d = 100$ мкм, $B = 1,0$ мм; $b - d = 20$ мкм, $B = 1,8$ мм; $c - d = 20$ мкм, $B = 8$ мм. Скорость растяжения пленок – 25 мм/с



$V_c = 40$ м/с (при расчете использовали длительность ионной эмиссии). Таким образом, за каждую микросекунду трещина должна продвигаться на 40 мкм (см. рис. 1, *a, b*).

Чтобы выяснить, регистрируются ли ионы, вылетевшие со стенок трещины, были рассчитаны все возможные траектории ионов, вылетевших с различных точек стенки трещины и под разными углами. Поскольку траектория вылета иона лежит в плоскости, проходящей через векторы начальной скорости и напряженности электрического поля, трехмерную задачу можно свести к двумерной путем перебора траекторий ионов, лежащих в указанных плоскостях. С этой целью решалось уравнение движения иона в плоскости, параллельной вектору \mathbf{E} и составляющей угол α со стенкой трещины. В результате решения получено уравнение для траектории частицы в прямоугольных координатах x, y с началом координат в точке $(d/2, 0)$ (см. рис. 1, *b*):

$$x(y) = x_0 + y \operatorname{ctg} \theta + \frac{y^2}{4 \sin^2 \theta} \frac{qE}{W}, \quad (1)$$

где x_0 – начальная координата вылета, θ – угол между вектором начальной скорости частицы и осью x , q – единичный заряд, $E = U/l$ – напряженность тянущего электрического поля (U – потенциал электрода, l – расстояние между электродом и сеткой), $W = kT$ – начальная энергия частицы (k – постоянная Больцмана).

Далее определяли число частиц N_e , покинувших трещину. Обозначим общее число эмитированных частиц через N_s , которое выражается как

$$N_s = n_x n_\theta n_\alpha, \quad (2)$$

где числа n равны числу точек, взятых для расчета по соответствующим координатам. Диапазоны изменения чисел n по координатам x_0 и θ очевидны.

Наибольшее значение угла α определяется скоростью движения трещины V_c :

$$\operatorname{tg} \alpha_m = \frac{2h}{V_c t_0} = \frac{2V_d}{V_c}. \quad (3)$$

Вылетевшими из трещины будем считать те ионы, траектории которых не пере-

секают противоположную стенку трещины и поверхность электрода. Поэтому первым условием для определения числа вылетевших из трещины ионов является следующее: $x(h_0) > d/2$. Вторым будет условие для точки поворота: $x_\infty > -d/2$. С учетом этих условий, для относительного числа вылетевших ионов будет справедлива формула

$$\eta_e(\alpha, \theta) = \frac{1}{N_s} \sum_1^{n_x} \Phi \left\{ \left[x[h_0(\alpha)] - \frac{d}{2} \right] \right\} \times \Phi \left[x_\infty(\theta) + \frac{d}{2} \right], \quad (4)$$

где Φ – функция единичного скачка, и

$$x_\infty(\theta) = x_0 - \frac{dW}{Uq} \cos \theta, \quad (5)$$

$$h_0 \alpha = \frac{V_d \cdot t_0}{\sin \alpha}. \quad (6)$$

Тогда коэффициент выхода ионов из трещины можно определить как

$$\eta = \frac{1}{N_s} \sum_1^{n_\alpha} \sum_1^{n_\theta} \eta_e(\alpha, \theta). \quad (7)$$

Результаты расчетов значений для $n_x = n_\theta = n_\alpha = 800$ представлены на рис. 4, где изображены угловые зависимости коэффициента выхода ионов. Видно, что трещину могут покинуть в основном ионы, вылетающие под острым углом к поверхности стенки трещины. Заметное влияние на $\eta_e(\alpha, \theta)$ оказывает начальная энергия ионов, в то время как тянущее поле влияет слабо. При проведении экспериментов обычно используется потенциал $U = 1000$ В, при этом значение η_e составляет примерно 10^{-5} . Вылет ионов под скользящими углами энергетически не выгоден вследствие притяжения иона к своему изображению. Но, как видно, и при углах, приближающихся к $\pi/2$, ионы не могут быть вытянуты из трещины даже при тепловой начальной скорости. Кроме того, между стенками трещины, вследствие неравномерного распределения образовавшихся на них зарядов, могут возникать электрические поля, направленные

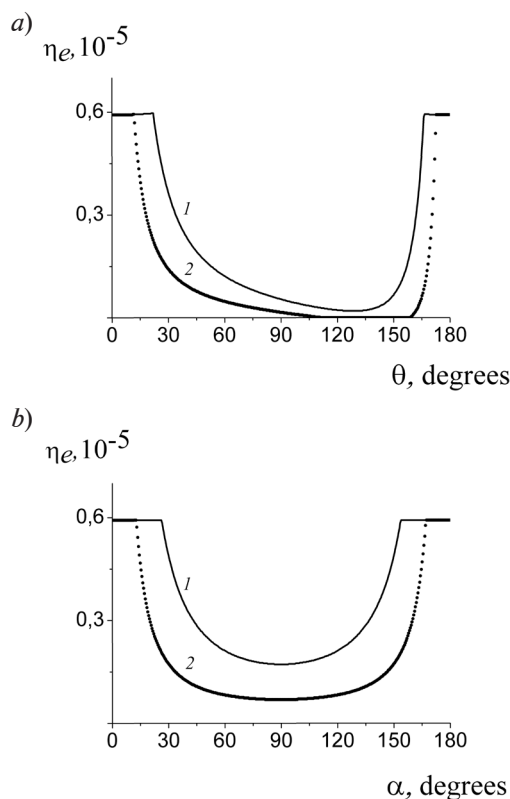


Рис. 4. Расчетные угловые зависимости коэффициентов выхода ионов из трещины $\eta_e(\theta)$ (a) и $\eta_e(\alpha)$ (b) при фиксированных значениях второго угла: $\alpha = 0,52^\circ$ (1), $0,97^\circ$ (2) (a) и $\theta = 0,52^\circ$ (1), $0,97^\circ$ (2) (b). Потенциал электрода $U = 1$ кВ, начальная энергия ионов $W = kT$, $T = 580$ К

перпендикулярно стенкам, которые при любой их направленности препятствуют вылету заряженных частиц из трещины. Если поле разгоняет ион, то он с большой вероятностью попадет на противоположную стенку. Тормозящее же поле создает дополнительный потенциальный барьер, препятствующий эмиссии иона с поверхности стенки трещины.

Несмотря на выбор благоприятных условий вылета ионов из трещины, полученное расчетное значение коэффициента выхода оказалось очень малым: $\eta \approx 0,01$.

Для корректной оценки интенсивности эмиссии ионов из трещины необходимо значение интенсивности, рассчитанное в работе [12] и составляющее 10 ион/мкс, умножить на величину η . Таким образом,

можно заключить, что регистрация ионов из трещины детектором, который расположен на расстоянии $L = 0,28$ м от образца, практически невозможна. Следовательно, при разрыве полимера нами зарегистрировались в основном частицы, вылетевшие с поверхности образца в вершине трещины.

Расчет интенсивности ионной эмиссии и оценка размера эмитирующей области

Поскольку интенсивные процессы разрушения макромолекул и выделения тепла протекают в основном в области вершины трещины, можно утверждать, что там же возникает и эмиссия ионов. Известно, что при развитии трещины интенсивные процессы разрушения, деформирования и разогрева протекают в области толщиной несколько десятков микрон [6].

Рассмотрим, в какой мере наши данные соответствуют этим представлениям. Обозначим через δ ширину эмитирующей области полимера, прилегающей к краю трещины (см. рис. 1, c). Предположим, что каждый разрыв макромолекулы дает один низкомолекулярный фрагмент (ион). Если рассматривать эмиссию ионов как термодесорбцию низкомолекулярных фрагментов с поверхности полимера, то для интенсивности эмиссии J справедливо следующее уравнение [23]:

$$J = \nu \cdot N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right), \quad (8)$$

где ν – частотный фактор, N_0 – число образовавшихся ионов, ϕ – энергия активации (энергия отрыва иона).

Будем считать, что ионы вылетают только из слоя толщиной, приблизительно равной диаметру макромолекулы ($\phi = 1$ нм), с поверхности, обращенной к детектору. Для оценки величины N_0 предположим, что эмиссия происходит из объема полимера ΔV , образуемого за время Δt при движении трещины со скоростью V_c :

$$\Delta V = 2V_c \Delta t \phi \delta.$$

Для отрыва иона от поверхности полимера необходимо сообщить ему энергию, превышающую энергию взаимодействия заряда с наведенными диполями. Энергия,



необходимая для удаления единичного заряда q от поверхности диэлектрика, выражается следующим образом [24]:

$$\varphi \approx \frac{\varepsilon - 1}{16\pi\varepsilon_0(\varepsilon + 1)} \frac{q^2}{y}, \quad (9)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрика, ε_0 — электрическая постоянная, y — среднее расстояние между электрическим зарядом и поверхностью.

При условии изотропного испускания, доля частиц K , попадающих в детектор, равна отношению площади входного окна детектора S_d к площади сферы, имеющей радиус L :

$$K = \frac{S_d}{4\pi L^2}. \quad (10)$$

Оценка концентрации разрывов макромолекул, сделанная в работе [25] для ориентированных (в 5,5 раза) полимеров, дала значение $n \approx 10^{25} \text{ м}^{-3}$. В наших экспериментах неориентированные образцы разрывались приблизительно при двукратном удлинении. Дополнительно в вершине трещины развивается пластическая деформация, достигающая в ПЭТФ 60% [26]. Поэтому можно допустить, что при разрушении исследуемых нами образцов полимеров, концентрация разрывов макромолекул была того же порядка. Тогда величина $N_0 = n\Delta V$ и в детектор попадет только $N_0 K$ ионов. Приравнивая эту величину к регистрируемому значению N_μ (число ионов, эмитированных за 1 мкс), получим для δ выражение

$$\delta = \frac{N_\mu}{2nv\Delta tV_c l_0 K} \cdot \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right). \quad (11)$$

Как следует из данных, представленных на рис. 2 и 3, регистрируемая интенсивность ионной эмиссии составляет $1 - 4 \text{ мкс}^{-1}$. Поэтому при $\Delta t = 1 \text{ мкс}$, $y \approx 0,1 \text{ нм}$, $\varepsilon = 3$, $v = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и температуре $T = 580 \text{ К}$ (начало процесса термодеструкции ПЭТФ [22]), получим значение $\delta \approx 20 \text{ мкм}$. Оно позволяет заключить, что область разрушенного материала вблизи поверхности разрыва простирается на де-

сятки микрон вокруг трещины. Следовательно, при прорастании магистральной трещины, на поверхности образца образуется узкая зона разрушения, примыкающая к ее краям.

Обсуждение результатов исследования

Как следует из сравнения рис. 2, a и b , при деформировании полимеров основной вклад в ток отрицательных частиц на предразрывной стадии вносят электроны. В момент разрыва (при прорастании магистральной трещины), т. е. при 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. Выше было отмечено, что заряды в полимере образуются противоположно заряженными парами, поэтому число положительных ионов равно числу электронов. Не все ионы и электроны эмитируются с поверхности нагретого полимера. Интенсивность эмиссии положительных и отрицательных ионов одинакова. Электроны, которые могли бы эмитироваться, не регистрируются при прорастании трещины. Следовательно, в условиях локализации разрушения вероятность захвата электронов нейтральными фрагментами макромолекул увеличивается практически до единицы, 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 [27]. Поэтому заметная часть отрицательных ионов, вылетающих при распространении трещины, достигает детектора частиц. Захват электронов молекулами может происходить как в конденсированной, так и в газовой фазе. Прилипание электронов к молекулам в конденсированной фазе облегчено в силу увеличения возможных путей передачи энергии, обусловленных вза-

имодействием молекул. Поэтому сечение прилипания электрона к молекулам в конденсированной фазе значительно больше, чем в случае свободных молекул. Кроме того, облегчается переход из автораспадных в стабильные состояния, поскольку избыток энергии при переходе иона из автораспадного в стабильное состояние расходуется на возбуждение колебательных степеней свободы молекулы. Известно также, что сечение прилипания электрона к колебательно возбужденной молекуле значительно выше, чем к молекуле в основном состоянии. Следовательно, рост температуры при разрушении полимера и связанное с этим колебательное возбуждение молекул ведут к росту сечения и константы скорости прилипания электрона. Важным обстоятельством является то, что в процессе прилипания электронов к поверхностным молекулам полимера перераспределение энергии может облегчать десорбцию отрицательного иона [27].

Процессы прилипания электронов к атомным системам носят резонансный характер и протекают в интервале энергий электронов от десятков мэВ до единиц эВ. В условиях наших экспериментов – при напряжении $U = 1000$ В и расстоянии между сеткой и электродом 22 мм (см. рис. 1, *b*), электроны приобретают необходимую энергию уже вблизи поверхности полимера, где будет иметь место наибольший выход летучих продуктов [28]. По этой причине возможно прилипание электронов к молекулам и в газовой фазе. В этом случае, вследствие уменьшения числа возможных путей оттока энергии, ион может «не успеть» автостабилизироваться и распадется. Но, как правило, сложные электроотрицательные молекулы имеют стабильные отрицательные ионы.

Использование нового ионного источника, роль которого выполняет разрушаемый полимер, может дать возможность исследовать отрицательные ионы, которые невозможно создать с помощью традиционных ионных источников, используемых в масс-спектрометрии отрицательных ионов, где

ограничивающим фактором является давление паров исследуемого вещества [29].

Заключение

В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований показано, что при разрыве полимеров источниками ионов являются эмиссионные области вблизи вершины магистральной трещины. Эти области имеют ширину приблизительно 20 мкм и длину, определяемую скоростью распространения трещины. Выход ионов из глубины трещины составляет менее 1 %, вследствие чего площадь поперечного сечения образца слабо влияет на интенсивность эмиссии. Кинетика эмиссии ионов при разрыве образца полимера отражает особенности процесса прорастания макротрещины, которые зависят от свойств конкретного полимера.

Метод механоэмиссии ионов оказывается чрезвычайно продуктивным и позволяет получить новую информацию о характеристиках процессов, протекающих при разрушении полимеров.

Для уточнения механизмов эмиссии ионов большой интерес представляет измерение вольтамперных характеристик эмиссии, поскольку образование отрицательных ионов имеет резонансный характер. С целью развития представлений об исследуемом явлении в дальнейшем планируется также провести измерения в двухканальном режиме по синхронной регистрации противоположно заряженных частиц и их массовый анализ с помощью специального быстродействующего времяпролетного масс-спектрометра.

Исследование явления механоэмиссии имеет как чисто научное значение для физики прочности полимеров, так и важное прикладное значение для разработки различных датчиков физических полей, поскольку процесс ионизации напряженных макромолекул может влиять на работу различных электронных устройств [30, 31].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Грант № 18-08-00401 А.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Chen Y.T., Liu K.X.** Crack propagation in viscoplastic polymers: Heat generation in near-tip zone and viscoplastic cohesive model // *Appl. Phys. Lett.* 2015. Vol. 106. No. 6. P. 061908.
2. **Зархин Л.С., Маневич Л.И.** Теплофизика трещины, распространяющейся в полиметилметакрилате // *Высокомолекулярные соединения.* 2010. Т. 52. № 9. С. 1615–1622.
3. **Estevez R., Basu S., van der Giessen E.** Analysis of temperature effects near mode I cracks in glassy polymers // *Int. J. Fract.* 2005. Vol. 32. No. 3. Pp. 249–273.
4. **Deblieck R.A.C., van Beek D.J.M., Remerie K., Ward I.M.** Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network // *Polymer.* 2011. Vol. 52. No. 14. Pp. 2979–2990.
5. **Смирнов И.В., Судьенков Ю.В.** Исследование динамики трещин в пластинах полиметилметакрилата при квазистатических и динамических нагрузках // *Журнал технической физики.* 2011. Т. 81. № 12. С. 114–117.
6. **Döll W.** Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones // *Kausch H.-H. (Ed.) Crazing in polymers. Advances in polymer science.* Vol. 52/53. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983. Pp. 105–168.
7. **Поляков А.М., Кротова Н.А.** Исследование интенсивности эмиссии механоэлектронов при отрыве и деформации пленок полимеров // *Доклады Академии наук СССР.* 1963. Т. 151. № 1. С. 130–133.
8. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Механизм механоэмиссии полимеров // *Физика твердого тела.* 1978. Т. 20. № 2. С. 371–377.
9. **Dickinson J.T., Donaldson E.E., Park M.K.** The emission of electrons and positive ions from fracture of materials // *J. Mat. Sci.* 1981. Vol. 16. No. 10. Pp. 2897–2908.
10. **Fuhrmann J., Scherer G.H., Hofmann R.** Exoemission of polymers induced by deformation and fracture: Description of the experimental method and preliminary results on polyethylene // *Polymer Commun.* 1986. Vol. 27. No. 6. Pp. 164–166.
11. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Эмиссия положительных ионов при растяжении полиэтилена // *Сб. научн. трудов. Тверь: Изд. Твер. гос. ун-та,* 2001. Вып. 7. С. 112–115.
12. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Эмиссия отрицательных и положительных ионов при разрыве полимеров // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. № 6. С. 1083–1089.
13. **Voiko Yu.M., Zakrevskii V.A., Pakhotin V.A.** Chain scission upon fracture of autoadhesive joints formed from glassy poly(phenylene oxide) // *J. Adhesion.* 2014. Vol. 90. No. 7. Pp. 596–606.
14. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Автоионизационный механизм разрыва химических связей в макромолекулах // *Высокомолекулярные соединения. А.* 1981. Т. 23. № 3. С. 658–662.
15. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Ионизационные процессы при разрушении полимеров // *Механика композитных материалов.* 1981. № 1. С. 139–142.
16. **Sakaguchi M., Kinpara H., Hori Y., Shimada S., Kashiwabara H.** Ionic products from the mechanical fracture of solid polypropylene // *Polymer.* 1984. Vol. 25. No. 7. Pp. 944–946.
17. **Мелькер А.И., Михайлин А.И., Кузнецова Т.Е.** Дробление ангармонической цепочки атомов // *Механика композитных материалов.* 1979. № 4. С. 720–723.
18. **Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савостин А.А., Томашевский Э.Е.** Экзотермические эффекты при разрыве полимеров // *Физика твердого тела.* 1975. Т. 17. № 1. С. 111–117.
19. **Егоров Е.А., Жиженков В.В., Безладнов С.Н., Соколов И.А., Томашевский Э.Е.** Локальные экзотермические эффекты при разрушении полиэтилентерефталата. Температурный профиль нагретой зоны // *Высокомолекулярные соединения. А.* 1980. Т. 22. № 3. С. 582–588.
20. **Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P.** Temperature measurements of the gaseous emission during the fracture of polystyrene: a determination of the fracture energy and fracture surface temperature // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1994. Vol. 32. No. 4. Pp. 779–784.
21. **Зархин Л.С.** Энергетика низкомолекулярных продуктов механического разрушения полиметилметакрилата // *Высокомолекулярные соединения. А.* 2006. Т. 48. № 10. С. 1833–1848.
22. **Мадорский С.** Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. С. 287.
23. **Вудраф Д., Делчар Т.** Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 358 с.
24. **Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.** Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. С. 164.
25. **Годовский Ю.К., Папков В.С., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е., Слонимский Г.Л.** Энергетические эффекты, связанные с процессом разрушения полимеров // *Физика твердого тела.* 1971. Т. 13. № 8. С. 2289–2294.
26. **Кауш Г.** Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, 440 с.
27. **Илленбергер Е., Смирнов Б.М.** Прилипающие электрона к свободным и связанным молекулам // *Успехи физических наук.* 1998. Т. 168.

Вып. 7. С. 731–766.

28. **Регель В.Р., Муинов Т.М., Поздняков О.Ф.** Применение метода масс-спектрометрии для исследования механического разрушения полимеров // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 9. С. 2468–2473.

29. **Туктаров Р.Ф.** Медленный распад отрицательных молекулярных ионов фторфуллеренов в процессе автоотщепления электронов // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 7. С. 564–568.

30. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Влияние

механоиндуцированных ионизационных процессов в полимерных диэлектриках на шумы кабельных датчиков физических полей // Радиотехника и электроника. 2013. Т. 58. № 1. С. 62–68.

31. **Закревский В.А., Пахотин В.А.** Собственные шумы буксируемой кабельной совмещенной приемной антенны и оценка возможности ее использования в качестве датчика сейсмических волн // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2015. Т. 8. № 4. С. 61–66.

Статья поступила в редакцию 05.04.2018, принята к публикации 09.04.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПАХОТИН Владимир Александрович – доктор технических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
v.pakhotin@mail.ioffe.ru

ЗАКРЕВСКИЙ Владимир Александрович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194021, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
v.zakrevsky@mail.ioffe.ru

СУДАРЬ Николай Тобисович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы прикладной физики и космических технологий Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sudar53@mail.ru

АПАСЕЕВ Алексей Александрович – студент Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
aapaseev@bk.ru

REFERENCES

[1] **Y.T. Chen, K.X. Liu**, Crack propagation in viscoplastic polymers: Heat generation in near-tip zone and viscoplastic cohesive model, Appl. Phys. Lett. 106 (6) (2015) 061908.

[2] **L.S. Zarkhin, L.I. Manevich**, Thermophysics of a crack propagating in poly(methylmethacrylate), Polymer Sci. Ser. A. 52 (9) (2010) 942–948.

[3] **R. Estevez, S. Basu, E. van der Giessen**, Analysis of temperature effects near mode I cracks in glassy polymers, Int. J. Fract. 32 (3) (2005) 249–273.

[4] **R. Deblieck, D.J.M. van Beek, K. Remerie, I.M. Ward**, Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network, Polymer. 52 (14) (2011) 2979–2990.

[5] **I.V. Smirnov, Yu.V. Sud'nikov**, Crack

dynamics in polymethyl methacrylate plates under quasi-static and dynamic loading, Techn. Phys. 56 (12) (2011) 1811–1814.

[6] **W. Döll**, Optical interference measurements and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones, In: Kausch H.-H. (ed.) Crazing in Polymers, Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg, 52/53 (1983) 105–168.

[7] **A.M. Polyakov, N.A. Krotova**, An investigation of mechanoelectron emission intensity when polymer films are torn off and deformed, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 151 (1) (1963) 130–133.

[8] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Mechanism of polymer mechanoemission, Phys. of the Solid State 20 (2) (1978) 371–377.

[9] **J.T. Dickinson, E.E. Donaldson, M.K. Park**,



The emission of electrons and positive ions from fracture of materials, *J. Mat. Sci.* 16 (10) (1981) 2897–2908.

[10] **J. Fuhrmann, G.H. Scherer, R. Hofmann**, Exoemission of polymers induced by deformation and fracture: Description of the experimental method and preliminary results on polyethylene, *Polymer Communications.* 27 (6) (1986) 164–166.

[11] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Emissiya polozhitelnykh ionov pri rastyazhenii polietilena [Emission of positive ions during polyethylene tension], *Collection of sci. papers (in Russian)*, Tver State University, Tver, (7) (2001) 112–115.

[12] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Emission of negative and positive ions at rupture of polymers, *Phys. of the Solid State.* 52 (6) (2010) 1155–1161.

[13] **Yu.M. Boiko, V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Chain scission upon fracture of autoadhesive joints formed from glassy poly(phenylene oxide), *J. Adhesion.* 90 (7) (2014) 596–606.

[14] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Autoionization mechanism of the rupture of chemical bonds in macromolecules, *Polymer Sci., Ser. A.* 23 (3) (1981) 741–746.

[15] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Ionizatsionnyye protsessy pri razrushenii polimerov [Ionization processes in the polymers' rupture], *Mechanics of Composite Materials.* (1) (1981) 139–142.

[16] **M. Sakaguchi, H. Kinpara, Y. Hori, et al.**, Ionic products from the mechanical fracture of solid polypropylene, *Polymer.* 25 (7) (1984) 944–946.

[17] **A.I. Melker, A.I. Mikhaylin, T.E. Kuznetsova**, Drobniye anharmonicheskoy tseppochki atomov [Breaking the anharmonic atomic chain], *Mechanics of Composite Materials.* (4) (1979) 720–723.

[18] **E.A. Yegorov, V.V. Zhizhenkov, A.Ya. Savostin, et al.**, Exothermal effects during polymer fracture, *Phys. of the Solid State.* 17 (1) (1975) 111–117.

[19] **E.A. Yegorov, V.V. Zhizhenkov, S.N. Bezladnov, et al.**, Local exothermal heats of polyethylene terephthalate (pet) decomposition. The temperature profile in the heated zone, *Polymer Sci., Ser. A.* 22(3) (1980) 643–658.

[20] **J.T. Dickinson, L.C. Jensen, S.C. Langford, R.P. Dion**, Temperature measurements of the gaseous emission during the fracture of polystyrene: A determination of the fracture energy and fracture

surface temperature, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 32 (4) (1994) 779–784.

[21] **L.S. Zarkhin**, Energetics of low-molecular-mass products of mechanical fracture of poly(methyl methacrylate), *Polymer Sci. Ser. A.* 48 (10) (2006) 1086–1097.

[22] **S.L. Madorsky**, Thermal degradation of organic polymers, National Bureau of Standards Washington, D.C., Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc. New York . London . Sydney, 1964.

[23] **D.P. Woodruff, T.A. Delchar**, Modern techniques of surface science, *Solid State Sci. Series*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.

[24] **L.N. Dobretsov, M.V. Gomoyunova**, Emission electronics, Transl. by I. Schechtman, Ed. by Y. Freundlich, T. Kom, Israel Program for Sci. Transl., 1971.

[25] **Yu. K. Godovskiy, V.S. Papkov, A.I. Slutsker, et al.**, Energetic effects bound up with the polymer's rupture process, *Phys. of the Solid State.* 13 (8) (1971) 2289–2294

[26] **H.-H. Kausch**, *Polymer fracture*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Helderberg, New York, 1987.

[27] **E. Illenberger, B.M. Smirnov**, Electron attachment to atomic systems, *Phys. Usp.* 41 (4) (1998) 651–658.

[28] **V.R. Regel, T.M. Muinov, O.F. Pozdnyakov**, Primeneniye metoda mass-spektrometrii dlya issledovaniya mekhanicheskogo razrusheniya polimerov [An application of mass-spectrometry to studies in the mechanical polymer failure], *Phys. of the Solid State.* 4 (9) (1962) 2468–2473.

[29] **R.F. Tuktarov**, Slow decay of negative molecular fluorofullerene ions in the electron autodetachment process, *JETF Letters.* 90 (7) (2009) 515–518.

[30] **V.A. Zakrevskii, V.A. Pakhotin**, Effect of mechanically induced ionization processes in polymer insulators on the noise of cable sensors of physical fields, *J. Commun. Techn. Electronics.* 58 (1) (2013) 56–61.

[31] **V.A. Zakrevskiy, V.A. Pakhotin**, The intrinsic noise of towed cable combined receiving antenna and evaluation of possibilities of its use as a sensor seismic waves, *Fundamental and Applied Hydrophysics.* 8(4) (2015) 61–66.

Received 12.12.2017, accepted 14.12.2017.

THE AUTHORS

PAKHOTIN Vladimir A.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation

v.pakhotin@mail.ioffe.ru

ZAKREVSKII Vladimir A.

Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences

26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation

v.zakrevsky@mail.ioffe.ru

SUDAR Nikolay T.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

sudar53@mail.ru

APASEYEV Aleksey A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

aapaseev@bk.ru