

УДК 541.64:539.3

## О МЕХАНОЭМИССИИ ПОЛИМЕРОВ

*B. A. Закревский, B. A. Пахотин*

Зарегистрирована электронная эмиссия при одноосном растяжении в вакууме с постоянной скоростью полиэтилена, полиэтилентерефталата и полиуретанового каучука. Установлено, что энергия межмолекулярных взаимодействий равна десяткам электрон-вольт. Высказано предположение, что эмиссия возникает вследствие появления сильных электрических полей при растрескивании поверхностного слоя полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию эмиссии, возникающей при деформировании полимеров. Первое сообщение о регистрации межмолекулярной эмиссии при ступенчатом растяжении гуттаперчи появилось более 10 лет назад [1], однако с тех пор публикаций на эту тему, насколько нам известно, не появлялось. Поэтому цель работы состояла в том, чтобы выявить распространенность этого явления, оценить энергию эмиттируемых частиц и попытаться установить взаимосвязь межмолекулярной эмиссии с процессами разрушения полимеров.

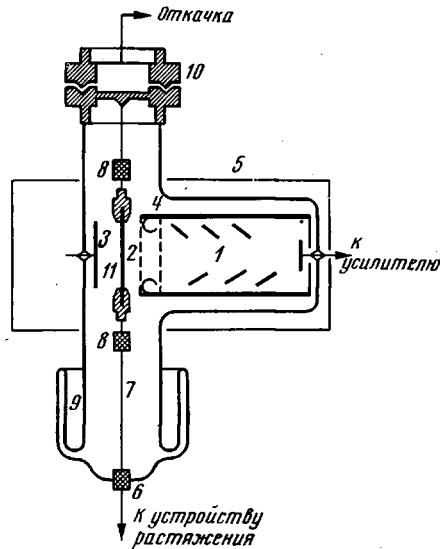


Рис. 1. Вакуумная часть экспериментальной установки:

1 — вторичноэлектронный умножитель; 2 — сетка; 3 — дополнительный электрод; 4, 5 — экраны; 6 — вакуумное уплотнение; 7 — стальная проволока; 8 — изолирующие вставки; 9 — азотная ловушка; 10 — металлический фланец; 11 — образец

дополнительного электрода можно было вводить в прибор источник электронов на основе трития. Для передачи поступательного движения использовали простое вакуумное уплотнение — стальную проволоку диаметром 0,3 мм, проходящую через

объектами исследования служили полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиуретановый каучук СКУ-ПФ. ПЭ и ПЭТФ использовали в виде пленок промышленного производства толщиной 200 и 25 мкм соответственно. Одноосное растяжение образцов производили с постоянной скоростью в вакууме при давлении  $10^{-6}$  тор.

Схема измерения интенсивности межмолекулярной эмиссии была подобна описанной в [2]. Детектором электронов служил вторичноэлектронный умножитель жалюзиевого типа ВЭУ-1А, сигнал с которого через разделительный конденсатор и катодный повторитель подавался на широкополосный усилитель УИС-2. После усиления импульсы напряжения подавали на амплитудный дискриминатор АДД-1, служащий для отсечения аппаратурных шумов, и далее на интенсиметр ИСС-3. Регистрирующим прибором служил электронный потенциометр ЭПП-09. Питание динодной системы умножителя ВЭУ-1А осуществляли от высоковольтного выпрямителя ВС-22.

Вакуумный прибор представлял собой стеклянную колбу с двумя шлифами для ввода умножителя и дополнительного электрода (рис. 1). При настройке измерительной схемы через второй шлиф вместо

отверстие того же диаметра и сальник с вакуумной замазкой в латунном блоке, впаянном в коваровое кольцо.

Вакуумный прибор помещали в электростатический экран. Входное окно умножителя закрывали сеткой, соединенной с экраном, окружающим умножитель. Сетка и дополнительный электрод образовывали плоский конденсатор, в котором находился образец. Наличие сетки позволяло избежать ошибок при регистрации медленных частиц, а также при измерениях кривых задержки с целью определения энергетического спектра эмиссии. Эти ошибки могли быть обусловлены неоднородностью электрического поля из-за сложной формы управляющего электрода умножителя ВЭУ-1А. Экраны, сетка и управляющий электрод умножителя находились под нулевым потенциалом относительно земли. При измерении интенсивности механоэмиссии на дополнительный электрод подавали отрицательный потенциал, при измерении кривых задержки – положительный. Для регистрации нагрузки использовали емкостный датчик мембранныго типа [3]. Измерение во времени приложенной к образцу нагрузки записывали самописцем ПДС-О21.

Растяжение образцов во всех трех случаях (для ПЭ, ПЭТФ и СКУ-ПФ) производили со скоростью 9,84 мм/сек. Эмиссионные характеристики разных образцов одного и того же полимера могут несколько отличаться друг от друга. На рис. 2, а пунктиром показана также кривая изменения нагрузки при растяжении образца. Момент разрыва образца во всех случаях отмечен вертикальной стрелкой. Как видно из рис. 2, интенсивность эмиссии  $I$  с ростом деформации вначале быстро возрастает, достигает максимума ( $I_{\max} \sim 10^3$  имп/сек), а затем спадает практически до нуля. Вблизи разрыва наблюдается новый всплеск эмиссии (сигнал, регистрируемый в момент разрыва, может содержать паразитную составляющую, связанную с недостаточной жесткостью установки). Сопоставление кривых  $I(t)$  с диаграммой растяжения (рис. 2, а) показывает, что интенсивность эмиссии максимальна на стадии быстрого роста нагрузки, т. е. на стадии упрочнения.

Для определения энергетического спектра эмиттируемых частиц был использован метод задерживающего поля. Следует отметить, что при приложении к дополнительному электроду задерживающего потенциала форма кривых  $I(t)$  не меняется, уменьшается лишь интенсивность эмиссии. Все точки на кривых задержки (рис. 2, г–е) получены усреднением данных для пяти-шести образцов. Видно, что при деформировании полимеров эмиттируются частицы с энергиями в десятки электрон-вольт. В результате было установлено, что наиболее вероятные энергии для ПЭ, ПЭТФ и СКУ-ПФ равны 40, 25 и 10 эв соответственно.

Результаты этих опытов показывают также, что деформируемые полимеры эмиттируют отрицательно заряженные частицы. Для выяснения вопроса, являются ли они электронами или отрицательными ионами, проводили опыты по растяжению полимеров в магнитном поле, силовые линии которого были перпендикулярны плоскости, образованной осью образца и умножителя. Поле создавали электромагнитом с магнитопроводом из железа АРМКО, имеющим зазор 60 мм. По нашим оценкам, сделанным с учетом полученных данных об энергиях частиц и геометрии прибора, пучок электронов должен полностью отклоняться от входного окна умножителя магнитным полем с напряженностью 100 э. Оказалось, что при приложении поля такой напряженности сигнал на выходе умножителя отсутствует. Этот факт однозначно свидетельствует об электронной природе механоэмиссии полимеров.

Большие величины энергий механоэлектронов указывают на наличие вблизи от поверхности полимеров электрических полей, разгоняющих электроны, ибо трудно представить, что при деформировании полимеров протекают процессы, элементарные акты которых сопровождаются выделением энергии  $\sim 1000$  ккал/моль. Поля могут создаваться разноименно заряженными микрообластями, возникающими при деформировании полимеров. Если разноименно заряженные области окажутся вблизи друг от друга, то напряженность электрического поля может оказаться достаточной для вырываания электронов. Известно, что полевая (или автоэлектронная) эмиссия наблюдается при напряженности поля  $E \sim 10^7$  в/см [4]. Поэтому при

разности потенциалов  $U=25$  в (что соответствует наиболее вероятной энергии механоэлектронов из ПЭТФ) расстояние между заряженными микробластиами должно быть  $d=U/E'=25/10=250$  Å.

Эти представления находятся в полном соответствии с данными работ [5, 6], в которых методом электронно-микроскопического декорирования наблюдалось изменение электрического рельефа поверхности растягиваемого в вакууме ПЭТФ. В этих работах обнаружено, что уже на начальных стадиях деформирования ( $\epsilon=15-20\%$ ) происходит перераспределение

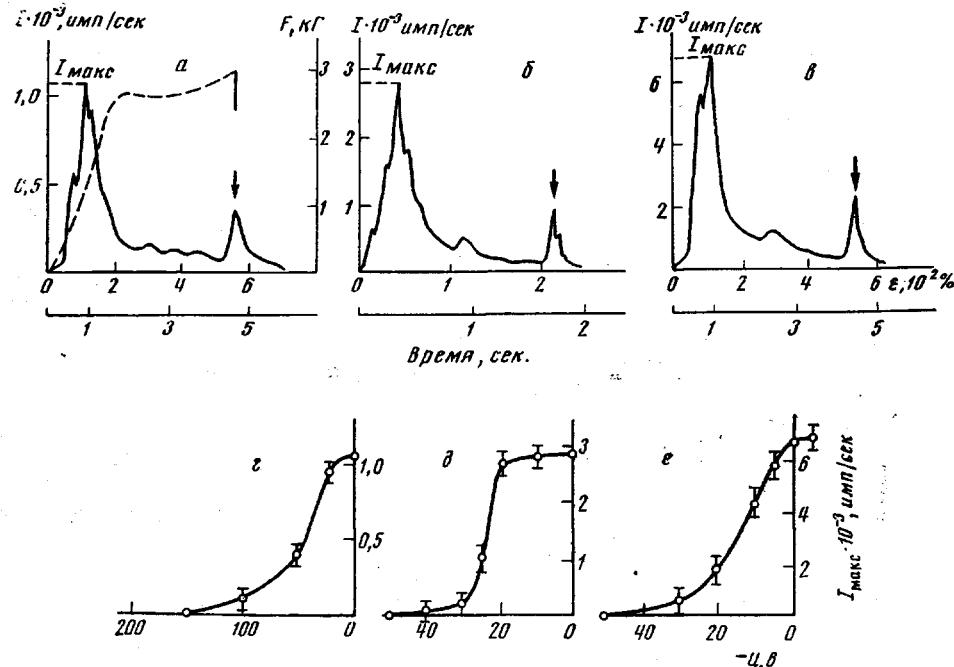


Рис. 2. Механоэмиссия при растяжении (а-е) и кривые задержки (з-е) ПЭ (а, з); ПЭТФ (б, д) и СКУ-ПФ (в, е)

электрических зарядов, характеризующееся появлением системы заряженных полос длиной 1 мкм, параллельных друг другу. Авторы [5, 6] полагают, что заряды скапливаются на «берегах» поверхностных трещин, образующихся при деформировании поверхностных слоев полимера. При этом существенно, что расстояние между «берегами» трещины, как это следует из электронно-микроскопических снимков, равно нескольким сотням ангстрем. Следовательно, можно полагать, что механоэмиссию, наблюданную при деформировании полимеров, следует рассматривать как разновидность автоэлектронной эмиссии вследствие возникновения сильных электрических полей при растрескивании поверхности полимера. Эти электрические поля появляются в результате перераспределения электрических зарядов, присутствующих на поверхности исходных нерастянутых пленок полимера. Плотность зарядов на поверхности нерастянутой пленки ПЭТФ составляет, согласно [5, 6],  $\sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Перераспределение зарядов и образование заряженных полос на поверхности деформируемого полимера связано, по-видимому, с действием механических напряжений. Наличие структурной неоднородности в полимерах приводит к неравномерному распределению напряжений в растягиваемых образцах. В результате образуются области повышенных напряжений, в которых макромолекулы могут нести нагрузки, сравнимые с разрывными [7]. Такими перенапряженными областями в аморфно-кристаллических полимерах являются аморфные участки. Нагруженные химические

связи обладают сродством к электрону [8], вследствие чего целые напряженные области должны заряжаться отрицательно за счет миграции электронов (перераспределение зарядов). Зарождение и рост трещин происходит именно в таких перенапряженных областях. Разрыв перенапряженных проходных макромолекул, связывающих кристаллические (фибрillы или ламели в сферолитах) и аморфные области, приводит к образованию трещин с разной плотностью зарядов на «берегах». Следует сказать, что «прилипание» электронов к напряженным связям ускоряет разрыв этих связей под действием механических усилий [8].

Таким образом, эмиссия на начальных стадиях деформирования отражает процесс образования трещин в поверхностных слоях полимера, а всплеск эмиссии перед разрывом связан, по-видимому, с прорастанием магистральной трещины. Поэтому механоэмиссию можно рассматривать как перспективный метод исследования механизма деформирования и разрушения полимеров. Существенно при этом, что механоэмиссия позволяет получать данные о состоянии поверхности полимера, играющей, как можно полагать, определяющую роль в развитии процесса разрушения.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 XI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, 151, 130, 1963.
2. В. П. Мелехин, Сб. трудов Уральск. пед. ин-та, Свердловск, 1969, № 177, стр. 90.
3. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Т. П. Санфирова, Ж. теорет. физики, 23, 933, 1953.
4. Р. Фишер, Х. Нойман, Автоэлектронная эмиссия полупроводников, «Наука», 1971, стр. 13.
5. А. Н. Стрелецкий, Диссертация, 1972.
6. А. Н. Стрелецкий, Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., В15, 8, 1973.
7. В. И. Веттегренъ, Диссертация, 1970.
8. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Ф. Степанов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А11, 2577, 1969.