

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ

І. ПРОЧНОСТЬ И ПРЕДЕЛ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ  
ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

*М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский,  
В. И. Козин*

#### Введение

Действие излучения высокой энергии на полимеры изучалось в многочисленных работах, и в настоящее время в этой области установлен ряд закономерностей. В частности, известно, что причиной наблюдаемых в результате облучения изменений строения и механических свойств полимеров являются химические реакции, инициированные в основном радикалами, образующимися под действием излучения. Поэтому наблюдаемые радиационные повреждения полимеров необратимы, т. е. не могут быть устранины или ослаблены путем отжига, как это имеет, например, место в случае металлов, стекол, графита и т. п.

Механические свойства полимеров очень чувствительны к радиационным изменениям их структуры (сшивание, деструкция и др.). Если учесть также, что с практической точки зрения наиболее важно действие облучения именно на механические свойства, становится понятным, почему в большинстве работ изучалась именно эта сторона вопроса.

Во всех такого рода работах сравниваются механические свойства облученных образцов со свойствами исходных, необлученных, причем исследование первых производится через более или менее длительный промежуток времени после прекращения облучения. Наряду с этим представляет значительный интерес совершенно не изученный вопрос о механических свойствах полимеров непосредственно в процессе облучения. Если эти свойства окажутся существенно иными, чем наблюдаемые после облучения, то это может иметь прямое практическое значение для эксплуатации деталей из полимерных материалов, несущих механическую нагрузку в интенсивных полях излучения. Исследование механических свойств в процессе облучения важно и для понимания механизма процессов, проходящих в облучаемом образце.

Для металлов известны опыты по крипу под облучением (см. обзор [1]). Наблюдаемые в этих опытах эффекты невелики и плохо воспроизводимы. Опыты такого же рода для полимеров до сих пор не производились.

В настоящей работе изложены результаты первых исследований этого вопроса. При этом обнаружены обратимые радиационно-механические эффекты, т. е. значительные изменения механических свойств полимеров под облучением, пропадающие после его прекращения.

#### Методика экспериментов

Исследовались прочность, предел вынужденной эластичности  $\sigma_v$  и скорость крипа. Предел вынужденной эластичности  $\sigma_v$  определялся, как на-

пряжение, соответствующее максимуму на кривой растяжения ( $\sigma - \varepsilon$ ), аналогичное пределу текучести металлов (см. [3]).

Работу производили в охлаждаемых водой вертикальных каналах № 1 и № 2 экспериментального ядерного реактора на обыкновенной воде и обогащенном уране [2].

Канал № 1 проходил через активную зону реактора, № 2 — через отражатель вблизи активной зоны. Энергетическая доза, получаемая образцами, была измерена нами нестационарным калориметрическим методом по начальной скорости нагрева дозиметрических образцов. Сведения о потоках нейтронов в этом канале приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные о потоках нейтронов и о дозах в канале № 1 при работе реактора на мощности 2 Мвт

Потоки нейтронов		Мощность дозы для различных материалов	
тепловых	быстрых	полиметилметакрилата и поливинилхлорида	полиэтилена
$10^{18} \cdot 1/\text{см}^2\text{сек}$	С энергией от 1 до 2,5 $M_{\text{эв}} = 0,7 \cdot 10^{18} \cdot 1/\text{см}^2\text{сек}$ С энергией выше 2,5 $M_{\text{эв}}$ $0,3 \cdot 10^{18} \cdot 1/\text{см}^2\text{сек}$	$165 \pm 10 \text{ Мерад/час}$ или $46000 \text{ рад/сек}$	$200 \pm 10 \text{ Мерад/час}$ или $56000 \text{ рад/сек}$

В канале № 2 мощность дозы была приблизительно в два раза меньше. При работе реактора на других мощностях дозу принимали пропорциональной мощности.

Для предотвращения разогрева прибора и образцов излучением опыты проводили в канале, заполненном водой, что обеспечивало необходимый отвод тепла. Температура опытов лежала в пределах от 20 до  $60^\circ$  и могла регулироваться интенсивностью циркуляции воды в системе охлаждения реактора. Температура внутри образцов при облучении отличалась от температуры воды в канале менее чем на  $1^\circ$ , что было установлено как расчетом, так и прямым измерением при помощи термопары, введенной внутрь образца.

Для проверки, не влияет ли ионизированная облучением вода на механические свойства образцов, были поставлены контрольные опыты с образцами поливинилхлорида (ПВХ), покрытыми слоем каучука (резиновый клей) толщиной 0,1 м.м., исключавшим доступ воды к образцу. Эти опыты показали полное отсутствие влияния воды на прочность ПВХ. Тем не менее, во всех случаях контрольные измерения вне реактора проводили тоже в воде.

Все детали приборов, предназначенные для работы внутри реактора, были выполнены из технически чистого алюминия. Через несколько суток после опытов активность прибора падала до безопасного уровня и появлялась возможность извлечения образцов и подготовки новых опытов. Образцы представляли собой двойные лопатки с сечением рабочей части  $2 \times 2 \text{ м.м}$  и длиной 10—50 м.м.

Устройство прибора для измерения крипа ясно из рис. 1. Прибор представлял собой трубу  $50 \times 55 \text{ м.м}$  и длиной около 5 м. В нижней, рабочей части трубы на уровне середины активной зоны реактора располагали испытываемые образцы (4 шт.), присоединяемые к алюминиевым тягам. Удлинение образца измеряли по перемещению верхнего конца тяги при помощи шкалы и отсчетного микроскопа или индикатором часового типа. Точность отсчета удлинений в опытах по крипу твердых ма-

териалов колебалась (в разных опытах) от 0,002 до 0,02 мм, в опытах по крипу резин составляла  $\sim 0,2\text{--}0,3$  мм.

Указанные для твердых образцов цифры не относятся к измерению начального (упругого) удлинения образцов, так как большая длина прибора не позволяла нам сделать его достаточно жестким. Мгновенные деформации прибора при нагружении не сказывались, однако, на измерении скорости

крипа, что было проверено специальными опытами. Большая длина прибора приводила также к тому, что в моменты, следующие за погружением прибора в реактор, вследствие изменения температур тяг и сте-

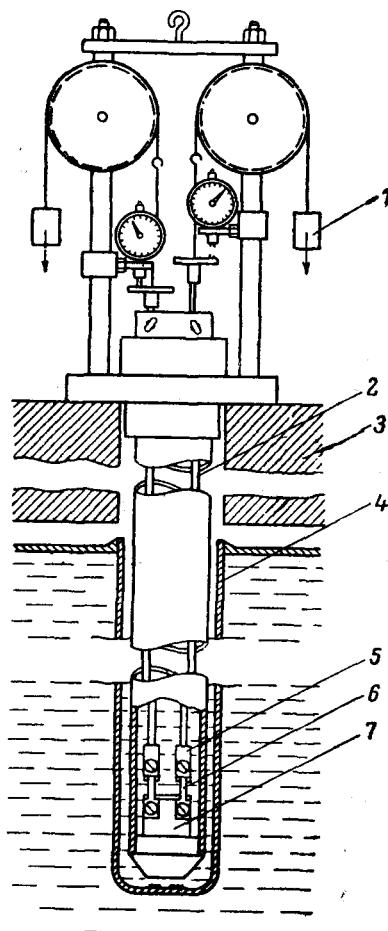


Рис. 1. Схема прибора для изучения ползучести полимеров в процессе облучения.

1 — груз, 2 — течи, 3 — защита реактора, 4 — канал реактора, 5 — верхний зажим, 6 — образец, 7 — нижняя пробка с зажимами

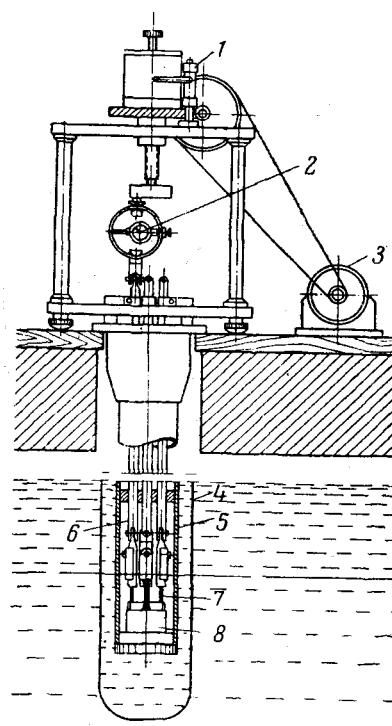


Рис. 2. Схема прибора для снятия кривой  $\sigma$ — $\epsilon$  в процессе облучения.

1 — приспособление для записи деформаций, 2 — динамометр, 3 — электромотор с редуктором, 4 — канал реактора, 5 — стени прибора, 6 — тяга, 7 — образцы, 8 — нижняя пробка

нок, становились заметными температурные деформации (они могли достигать нескольких сотых миллиметра и, по-видимому, чувствовались в опытах по крипу твердых материалов).

Для измерения прочности и  $\sigma_b$  в первых опытах применяли еще более простой прибор, рассчитанный на загрузку 12 образцов с их последовательным разрывом от руки и с измерением усилия по кольцевому динамометру. В дальнейшем этот прибор был заменен разрывной машиной на 150 кг [3], переделанной применительно к условиям работы в реакторе. При помощи этой машины (рис. 2), установленной на крышке реактора, производились измерения для 4 образцов. Образцы подсоединяли длинными тягами поочередно к динамометру, укрепленному на поворотной

муфте, после чего производили снятие кривой растяжения (сила — удлинение) при заданной скорости растяжения.

**Измерение прочности полиметилметакрилата.** Нами были измерены значения прочности  $\sigma_{xp}$  полиметилметакрилата (ПММА<sup>1</sup>), находящегося в поле излучения (46 000 рад/сек) через различное время после начала облучения, т. е. была получена зависимость прочности облучаемого материала от интегральной дозы. Для контроля провели серию измерений прочности после прекращения облучения, также в зависимости от интегральной дозы (облучение и измерения в воде при той же температуре). На рис. 3 приведены результаты усреднения данных нескольких опытов (на каждую точку от 2 до 25 измерений). При усреднении образцы, получившие различные дозы, объединяли в группы, интервал доз в каждом случае указан на рисунке пунктиром.

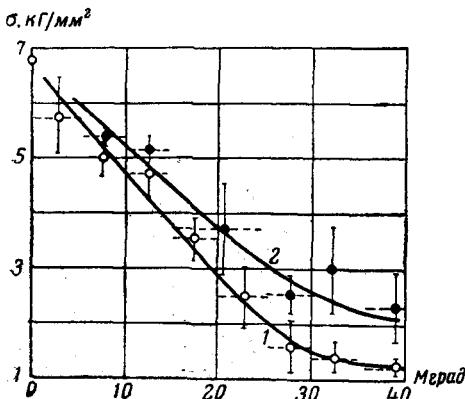


Рис. 3

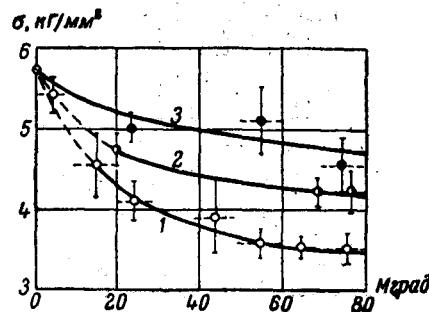


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость прочности полиметилметакрилата от интегральной дозы.  
1 — прочность, измеренная в процессе облучения; 2 — прочность облученных образцов, измеренная после прекращения облучения.

Интенсивность облучения 46 000 рад/сек. Температура опытов 48—52°

Рис. 4. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_v$  поливинилхлорида от интегральной дозы.

С ростом интегральной дозы наблюдается сильное падение прочности образцов, испытанных как в процессе облучения, так и после его прекращения. Это объясняется интенсивной деструкцией полиметилметакрилата под облучением (см. [5]). При этом, однако, видно, что прочность образцов, получивших равные дозы, выше в том случае, когда материал испытывается после прекращения облучения. Количественно оценить эффект в данном случае оказалось трудно из-за большого разброса значений прочности, свойственного облученному полиметилметакрилату, однако существование эффекта не вызывает сомнений.

**Измерение предела вынужденной эластичности поливинилхлорида.** Вторым исследованным материалом явился непластифицированный поливинилхлорид (ПВХ). При температуре наших опытов (50—55°) этот материал не обнаруживает хрупкого разрушения. Перед разрывом в образце проходит вынужденно-эластическая деформация, остаточные удлинения составляют 5—6 %. Измеряли предел вынужденной эластичности  $\sigma_v$  и остаточные удлинения образцов (последние — после извлечения образцов из прибора).

На рис. 4 изображены результаты измерений  $\sigma_v$ , проведенных в процессе облучения при интенсивностях облучения 46 000 и 16 000 рад/сек (соответственно — кривые 1 и 2) в зависимости от полученной ими к

<sup>1</sup> Серийный материал с 6 % дибутилфталата.

моменту испытания интегральной дозы. Кривая 3 — зависимость  $\sigma_b$  от интегральной дозы, снятая в обычных лабораторных условиях после прекращения облучения. Температура опытов 50—56°. Каждая точка на рис. 4 получена усреднением по нескольким образцам. Рисунок показывает, что наряду с необратимым снижением при росте интегральной дозы (кривая 3) наблюдается обратимое снижение  $\sigma_b$ , существующее только во время облучения. Величина снижения примерно пропорциональна интенсивности облучения (см. рис. 5). По вертикальной оси отложены значения  $\sigma_b$  образцов, получивших одинаковые интегральные дозы (20 Мерад — для кривой 1 и 80 Мерад — для кривой 2), но находящихся в момент испытания в поле излучения, интенсивность которого в единицах  $10^3$  рад/сек указаны на горизонтальной оси.

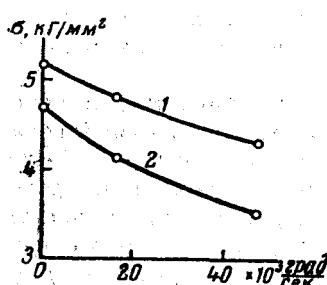


Рис. 5

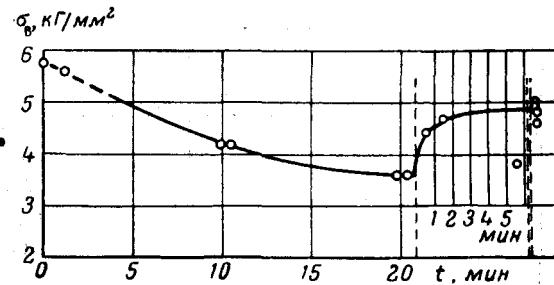


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_b$  поливинилхлорида, находящегося в поле излучения, от интенсивности

Рис. 6. Исчезновение эффекта обратимого снижения  $\sigma_b$  поливинилхлорида после прекращения облучения

В результате того, что величина  $\sigma_b$  ПВХ измеряется со значительно меньшим разбросом, чем  $\sigma_{xp}$  ПММА, оказалось возможным измерить эффект точнее и получить также данные об исчезновении обратимого снижения  $\sigma_b$  после прекращения облучения.

Прекращение облучения в этом случае осуществлялось выключением циркуляции воды в первичном контуре охлаждения реактора. При этом срабатывало устройство аварийной защиты, — и реактор останавливался. Через 20—30 сек. после остановки интенсивность излучения падала не менее чем в 20 раз, а температура образцов не более чем на 5°, что само по себе не могло привести к росту  $\sigma_b$  больше чем на 7—10%. Результаты одного из таких опытов изображены на рис. 6. Момент прекращения облучения показан пунктиром. Левая часть кривой (светлые точки) —  $\sigma_b$ , измеренное во время облучения; правая часть кривой (черные точки) — то же после прекращения облучения. Справа от двойного пунктира —  $\sigma_b$ , измеренное спустя несколько суток после прекращения облучения. Доза, полученная ПВХ к моменту прекращения облучения, 58 Мерад. Видно, что за время менее 1 мин. после выключения облучения величина  $\sigma_b$  растет на 25—30%, приближаясь к значению  $\sigma_b$  облученного материала, испытываемого спустя длительное время после облучения и при температуре образцов при включенном реакторе.

Обратимое снижение  $\sigma_b$  в поле излучения приводит, как показывает опыт, к большому обратимому росту разрывных удлинений образцов под облучением. Нами измерялись остаточные удлинения испытанных образцов после извлечения их из реактора. Результаты измерений сведены в табл. 2.

На рис. 7 приведены полные кривые растяжения образцов ПВХ, полученные на разрывной машине (рис. 2). Температура 30°, скорость

растяжения  $1,67 \cdot 10^{-2}$  1/сек; 1 — необлученный образец, растяжение без облучения; 2 — образец, получивший к началу растяжения дозу 28 Мерад, к концу растяжения — 29,7 Мерад.

Растяжение под облучением (интенсивность 23 000 рад/сек), 3 — облученный образец, получивший дозу 32 Мерад, растяжение без облучения. Точность измерения деформаций была недостаточной для того, чтобы сделать однозначные заключения об изменении модуля упругости под облучением. Изменения  $\sigma_0$  и разрывного удлинения велики и хорошо заметны.

Вслед за опытами, в которых обнаружилось существование временных изменений под облучением прочности и предела вынужденной эластичности полимеров, было начато систематическое исследование других механических релаксационных свойств под облучением.

Результаты опытов по ползучести полимеров под постоянной нагрузкой в процессе облучения изложены в следующей статье. Там же проведено предварительное обсуждение обнаруженных явлений.

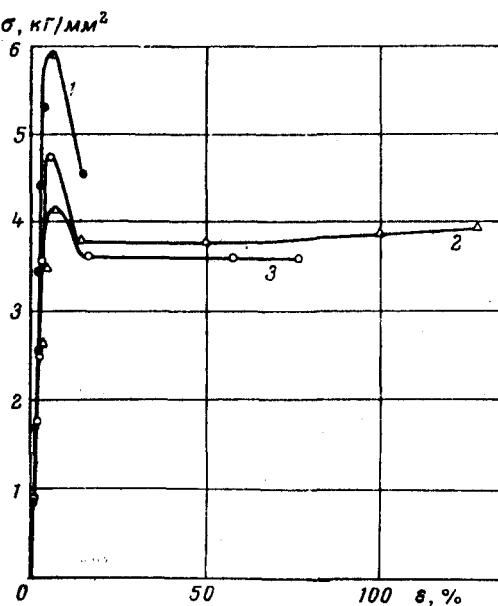


Рис. 7. Кривые растяжения непластифицированного поливинилхлорида

лучения изложены в следующей статье. Там же проведено предварительное обсуждение обнаруженных явлений.

Таблица 2

Остаточные удлинения образцов ПВХ

Характеристика образцов	ε остаточное (среднее по 8–10 измерениям), %
Необлученные образцы	6
Образцы, испытываемые в процессе облучения (интенсивность 46 000 рад/сек) и получившие к моменту испытания дозы 55–80 Мерад	105
Образцы, получившие дозы 55–80 Мерад, но испытываемые через длительное время после прекращения облучения	18

Выводы

1. Разработаны приборы, позволяющие изучать механические свойства полимеров в процессе облучения в ядерном реакторе типа ВВР. При максимальной мощности реактора мощность дозы достигала 46 000–56 000 рад/сек.
2. Измерялись прочности полиметилметакрилата и предел вынужденной эластичности непластифицированного поливинилхлорида.
3. Наряду с известными радиационно-химическими необратимыми эффектами, обусловленными процессами спшивания и деструкции, обна-

ружены обратимые эффекты снижения прочности и предела вынужденной эластичности во время облучения. После прекращения облучения эти величины снова возрастают.

Поступила в редакцию  
15 X 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Глен, Успехи физ. наук, 60, 446, 1956.
2. Экспериментальный ядерный реактор на обыкновенной воде и обогащенном уране, сб.: Реакторостроение и теория реакторов, М., 1956, стр. 91.
3. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физ., 21, 267, 1957.
4. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фирейский, В. И. Козин, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.
5. Ф. Бовей. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Изд. ин. лит., М., 1959.

INVESTIGATION INTO THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS  
UNDERGOING IRRADIATION. I. THE STRENGTH AND ULTIMATE  
FORCED ELASTICITY OF SOLID POLYMERS IN THE PROCESS OF IRRADIATION  
IN A NUCLEAR REACTOR

*M. A. Mokul'skii, Yu. S. Lazurkin, M. B. Fireiskii, V. I. Kozin*

S u m m a r y

This study has been devoted to an investigation into the mechanical properties of materials being irradiated in a nuclear reactor. A description has been made of the apparatus for the measurement of the strength, yield value and the creep of the materials. The strength of polymethylmethacrylate and the ultimate forced elasticity of polyvinylchloride have been determined. A reversible decrease in the values of these quantities under irradiation has been revealed.