

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ

II. ПОЛЗУЧЕСТЬ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ И РЕЗИН В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ В ЯДЕРНОМ РЕАКТОРЕ

М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский

В предыдущей статье [1] была описана методика измерений механических свойств полимерных материалов в процессе облучения в ядерном реакторе и приведены результаты опытов по влиянию излучения на прочность полиметилметакрилата (ПММА) и предел вынужденной эластичности (σ_y) поливинилхлорида (ПВХ). В настоящей статье приводятся данные о крипе (ползучести под постоянной нагрузкой) под облучением ряда твердых пластиков и резин.

Крип в поливинилхлориде в процессе облучения. Описанные в предыдущих разделах эффекты, в особенности обратимое снижение σ_y при облучении, показывают, что временное изменение состояния полимера, вызванное облучением, столь велико, что заметно сказывается на его механических свойствах.

Особенно больших эффектов можно ожидать при изучении релаксационных свойств тела, например крипа в процессе облучения. Необходимо, однако, отметить следующее. В том случае, когда образец находится под нагрузкой в поле излучения, на наблюдаемый нами крип влияют: 1) появление необратимых изменений в образце под действием накапливающейся интегральной дозы облучения и 2) обратимые изменения, существующие в образце только в процессе облучения (исчезающие спустя короткое время после его прекращения). Нашей целью было обнаружение и измерение этих обратимых изменений. Для этого мы параллельно с опытами во время облучения систематически проводили опыты с контрольными образцами, получившими различные дозы. При этом следует учесть, что необратимые изменения могли иметь у разных полимеров различный знак (как ускорение, так и замедление крипа), что облегчало разделение эффектов. Кроме того, для выявления обратимых эффектов оказался полезным прием включения и выключения облучения в пределах одного опыта по крипу (см. [1]). Как указано там же, начальные деформации образцов измерялись нами не точно. Этим объясняется некоторый разброс в величине начальных удлинений. В некоторых случаях мы для наглядности строили кривые $\varepsilon(t)$, смешая их (при одинаковых напряжениях) к одному начальному удлинению.

Наиболее подробно был исследован крип в непластифицированном поливинилхлориде. Изучалась зависимость скорости крипа под облучением от напряжения и интегральной дозы, полученной образцом. В опытах вне поля облучения была исследована также зависимость скорости крипа облученных образцов ПВХ от напряжения и температуры.

На рис. 1 изображены кривые крипа под напряжением 0,5 кГ/мм²: 1 — крип в процессе облучения интенсивности 46 000 рад/сек; $T = 52^\circ$. За 30 мин. материал получил дозу 83 Мерад; 2, 3, 4 — крип вне поля излучения; 2 — необлученный материал, $T = 56^\circ$; 3 — материал, полу-

чивший дозу 50 *Мерад*, $T = 56^\circ$; 4 — то же 250 *Мерад*, $T = 58^\circ$. На рис. 2 — кривые крипа под напряжением 1 $\text{kG}/\text{мм}^2$. Кривые 1, 2, 3 и 4 — кривые в процессе облучения интенсивности 46 000 *рад/сек*. 1 — образец нагружен через 1—2 мин. после начала облучения, $T = 57—60^\circ$; 2 и 3 — образцы нагружены через 10 и 15 мин. после начала облучения соответственно, т. е. получили предварительно дозы 28 и 42 *Мерад*, $T = 55—58^\circ$; 4 — образец нагружен через 50 мин. после начала облучения (доза 140 *Мерад*); 5, 6 и 7 — кривые вне поля излучения, $T = 58—60^\circ$; 5 — необлученный образец, 6 и 7 — образцы, получившие 50 и 250 *Мерад* соответственно.

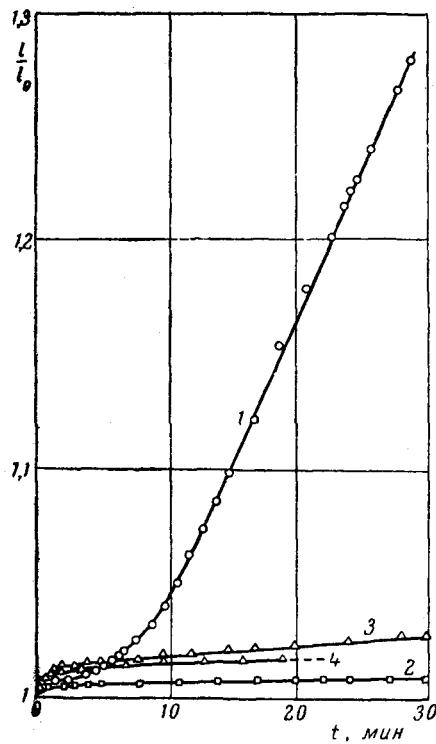


Рис. 1. Крип в поливинилхлориде под напряжением 0,5 $\text{kG}/\text{мм}^2$

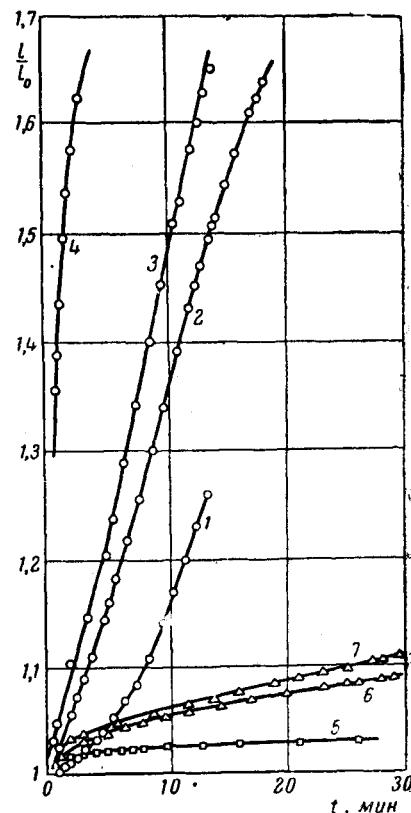


Рис. 2. Крип в поливинилхлориде под напряжением 1 $\text{kG}/\text{мм}^2$

Эффект обратимого увеличения скорости крипа очень велик и растет с ростом интегральной дозы, получаемой образцом перед началом крипа. Видно также, что скорость крипа необратимо увеличивается в результате облучения. Эффект при большем напряжении оказался относительно слабее. Так, при той же температуре, под напряжением 2 $\text{kG}/\text{мм}^2$ скорость крипа в материале, получившем дозу 28 *Мерад*, велика и вне поля облучения, и обратимый эффект увеличения скорости здесь относительно невелик. Для количественной оценки эффектов нам пришлось ввести не вполне определенное понятие скорости крипа de/dt (1/сек). Эта скорость на самом деле непостоянна, и выбранные нами величины соответствовали некоторому среднему значению скорости крипа на наиболее характерном участке кривой. Данные сведены в таблицу и изображены на рис. 3.

Кривая 1 — скорость крипа в процессе облучения интенсивность 46 000 *рад/сек*. Доза, полученная ко времени оценки скорости крипа,

40—50 Мерад; 2 — скорость крипа вне поля облучения в образцах, получивших дозу 50 Мерад; 3 — скорость крипа в необлученных образцах.

Кроме описанных, были проведены длительные опыты по крипу в процессе облучения. Например, образец, находившийся 140 мин. (доза 390 Мерад) в поле излучения под напряжением $\sigma = 0,6 \text{ кГ/мм}^2$, разорвался, удлинившись на 85%.

Скорости крипа в ПВХ ($d\varepsilon/dt \cdot 10^5 \text{ 1/сек}$)

Напряжение $\sigma, \text{кГ/мм}^2$	Крип		
	вне поля излучения		в поле излучения ¹
	необлученный материал	облученный материал	
0,5	0,1—0,3	1	22
1	1,1	3,3	71—75
3	1,9—6,5	33—70	75—150

¹ К моменту измерения скорости крипа интегральная доза достигала 40—50 Мерад.

Были проделаны также опыты по выяснению зависимости скорости крипа в облученных образцах от напряжения и температуры. Приводим некоторые результаты этих опытов:

1) Скорость крипа в облученном материале под напряжением $\sigma = 0,5$ и 1 кГ/мм^2 резко растет с температурой, начиная с $48—50^\circ$, а в необлученном материале — с 56° .

2) Скорость крипа при $\sigma = 2 \text{ кГ/мм}^2$ в образце, получившем дозу 250 Мерад, очень велика ($\varepsilon \sim 280 \cdot 10^{-6} \text{ 1/сек}$) при $T = 57—58^\circ$.

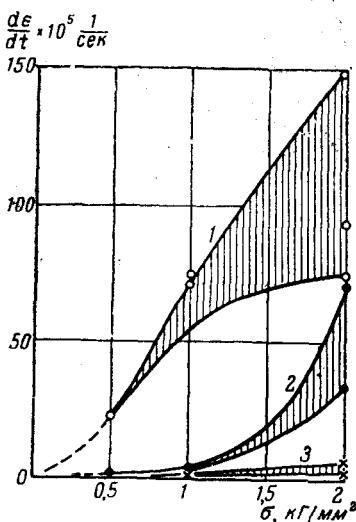
Опыты по обнаружению обратимого ускорения крипа в других полимерах. Для выяснения вопроса, в какой степени обнаруженный эффект зависит от индивидуальных особенностей строения полимеров, в частности от их радиационной стойкости, необходимо было обследовать ряд полимеров различной структуры:

а) Были проделаны опыты по крипу в нецлассифицированном полистироле, аналогичные по методике опытам с ПВХ. В реакторе они проводились при интенсивности облучения 36 000 рад/сек при температуре $51—52^\circ$ и напряжении 1 кГ/мм^2 . Полистирол при этой температуре обнаруживает очень малую скорость крипа как в обычных условиях, так и под облучением, что затрудняло получение точных результатов ($d\varepsilon/dt \sim (0,1—1) \cdot 10^{-6} \text{ 1/сек}$).

Тем не менее в полистироле также обнаруживается обратимое ускорение крипа под облучением в $1,5—3$ раза, т. е. заметно меньше, чем у поливинилхлорида. Кроме того, наблюдается очень небольшое необратимое снижение скорости крипа после получения интегральной дозы $\sim 85 \text{ Мерад}$.

Рис. 3. Зависимость скорости крипа в поливинилхлориде от напряжения (приближенные данные)

Сравнение скоростей крипа в поле излучения и вне его затрудняется обычно тем, что образцы, находясь в разных условиях, за одинаковое



время удлиняются по-разному, а удлинение, независимо от других факторов, вызывает обычно уменьшение скорости крипа.

В связи с этим мы часто применяли следующий прием исследования обратимых эффектов. Облучение быстро (за время порядка десятка секунд) выключалось (остановкой реактора или подъемом прибора на 2—3 м) или включалось (опусканием прибора до рабочего положения). При этом на кривых крипа $\varepsilon(t)$ почти во всех случаях наблюдались резкие изломы, соответствующие изменению скорости крипа в несколько раз. Изломы не наблюдались лишь в тех случаях, когда скорость крипа перед выключением облучения была настолько малой, что ее изменение почти не регистрировалось нашими приборами.

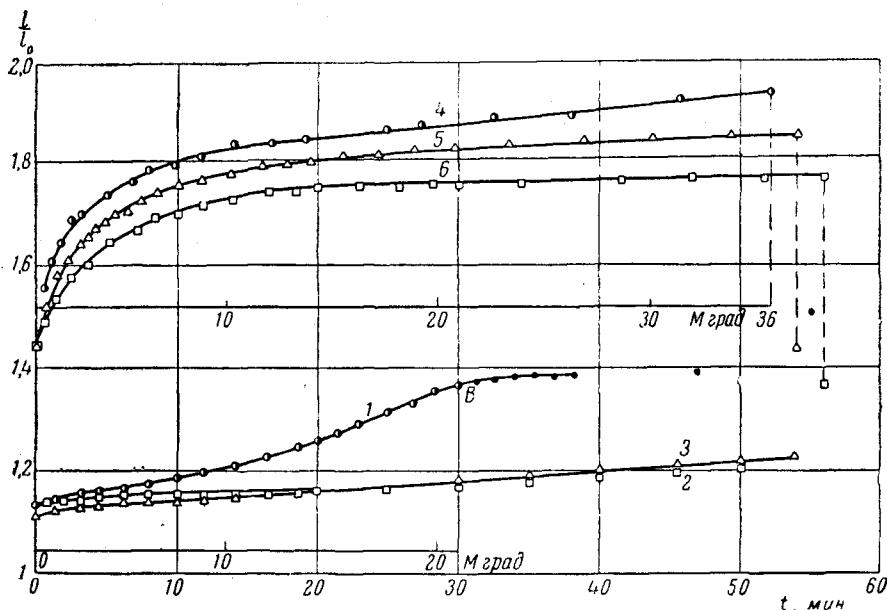


Рис. 4. Крип в пластифицированном поливинилхлориде

Быстрое изменение скорости крипа в момент изменения интенсивности облучения можно принять за количественную меру обратимого эффекта, так как в малой (± 1 —2 мин.) окрестности точки излома мы имеем дело практически с одним и тем же образцом (интегральная доза, удлинение, температура и т. д. за это время меняются очень мало).

б) Пластифицированный поливинилхлорид (с 16,6% диоктилфталата). Опыты проводили при двух температурах, 25 и 61°, т. е. ниже и выше температуры стеклования ($\sim 38^\circ$) при напряжениях 1,03 и 0,25 кГ/мм² соответственно.

Интенсивность применявшегося облучения 12 000 рад/сек. Результаты опытов изображены на рис. 4. Кривые 1, 2, 3 — $T = 25^\circ$, напряжение $\sigma = 1,03 \text{ кГ/мм}^2$; 1 — крип в процессе облучения интенсивности 12 000 рад/сек. Через 30 мин. после начала крипа реактор был остановлен (на рисунке отмечено пунктиром); 2 и 3 — крип вне поля излучения; 2 — необлученный образец; 3 — облученный образец, получивший дозу 22 Мрад; 4, 5 и 6 — $T = 61^\circ$, напряжение $\sigma = 0,26 \text{ кГ/мм}^2$; 4 — крип в поле излучения интенсивности 12 000 рад/сек; 5 и 6 — крип вне поля излучения, 5 — необлученный образец, 6 — образец, получивший дозу 21 Мрад. Пунктир — сокращение образцов после разгрузки. Из рисунка видно, что при $T = 25^\circ$ имеет место сильное обратимое ускорение крипа под облучением. Выключение облучения приводит к уменьшению скорости крипа в 4 раза

в течение 1 минуты. Необратимый эффект при этом очень невелик. При температуре 61° , когда образец резиноподобен, характер кривых иной. Вслед за упругой деформацией в течение 5–10 мин. скорости крипа довольно велики и близки друг к другу по величине как в условиях облучения, так и без него. В дальнейшем скорость крипа, в процессе облучения, становится в несколько раз выше, чем вне поля облучения. Скорости крипа при $t = 40$ мин. примерно таковы:

Кривая 4 (в процессе облучения) $d\varepsilon/dt = 4 \cdot 10^{-5}$ 1/сек. Кривая 5 (необлученный материал) $d\varepsilon/dt = 0,65 \cdot 10^{-5}$ 1/сек. Кривая 6 (материал, получивший 21 Мерад) $d\varepsilon/dt = 1,4 \cdot 10^{-5}$ 1/сек (5 и 6 — вне поля облучения).

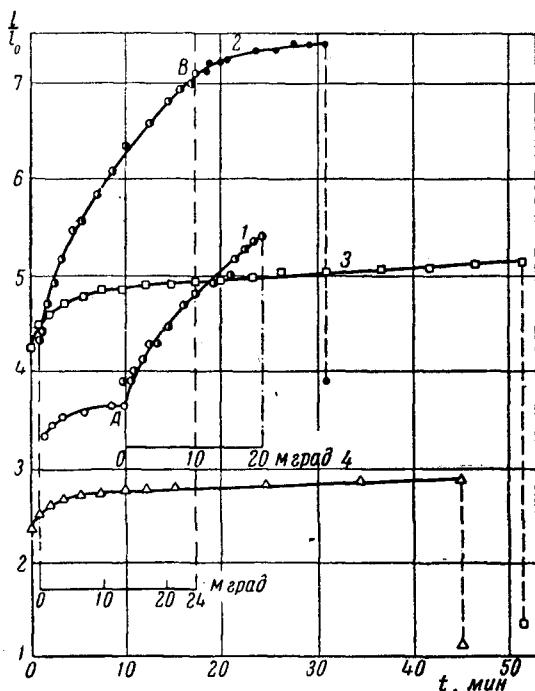


Рис. 5. Крип в резине на основе натурального каучука. $T = 42^\circ$, напряжение $16,7 \text{ кГ/см}^2$, интенсивность облучения $23\,000 \text{ рад/сек}$

велик эффект обратимого ускорения на кривой 1 (без облучения), скорость крипа становится очень малой ($d\varepsilon/dt = 10 \cdot 10^{-5}$ 1/сек) включение облучения (за время порядка 1 мин.) вызывает рост скорости крипа до значения $\sim 240 \cdot 10^{-5}$ 1/сек.

Резина на основе НК под облучением, как известно, спивается (см. [2]). Необратимые изменения механических свойств (повышение модуля и уменьшение скорости крипа) от дозы 84 Мерад видны из сравнения кривых 3 и 4.

г) Резина на основе нитрильного каучука СКН-18 ($T = -48^\circ$) принадлежит, как и предыдущая, к числу резин, спивающихся под облучением.

На рис. 6 (кривая 1 — крип в реакторе) видны резкие изменения скорости крипа в моменты A и B (включение облучения).

В точке A скорость крипа от значения $d\varepsilon/dt < 8 \cdot 10^{-5}$ 1/сек возрастает до значения $\sim 200 \cdot 10^{-5}$ 1/сек; в точке B — падает от значения $25 \cdot 10^{-5}$ 1/сек до значения $\varepsilon < 5 \cdot 10^{-5}$ 1/сек. Видно необратимое возрастание модуля. За время крипа под облучением образец получил дозу 33 Мерад; кривые 2 и 3 — крип вне поля излучения, 2 — необлученный образец, 3 — образец, получивший дозу 84 Мерад.

в) Резина на основе натурального каучука НК ($T_c \approx -62^\circ$) (рис. 5). Кривая 1 — образец был нагружен вне поля облучения. Через 10 мин. после начала крипа (точка A) прибор был введен в активную зону реактора (образец до нагружения облучался и получил дозу 27 Мерад); 2 — крип в процессе облучения. Перед нагружением образец получил дозу 4 Мерад. Через 17 мин. после начала крипа (точка B) реактор был остановлен. К этому моменту образец получил дозу 27 Мерад; 3 и 4 — крип вне поля облучения; 3 — необлученный образец; 4 — образец, получивший дозу 48 Мерад.

В опытах, проведенных в реакторе, видны резкие изменения скоростей крипа в моменты включения или выключения облучения. Особенно

Такая же серия опытов была проделана с резиной на основе этого же каучука с наполнителем. Результаты этих опытов очень похожи на приведенные на рис. 6.

Аналогичные эффекты наблюдаются в резине на основе силиконового каучука.

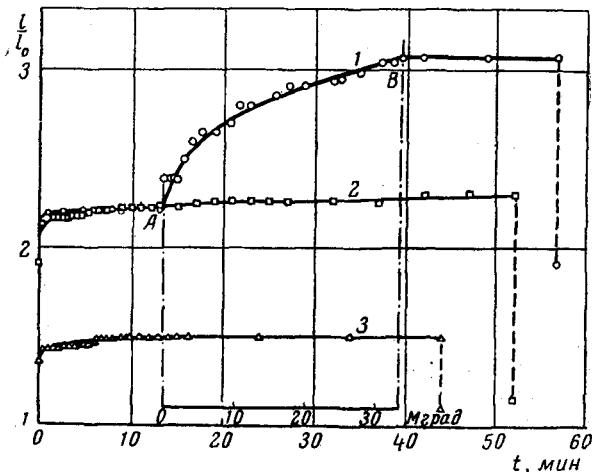


Рис. 6. Крип в резине на основе нитрильного каучука СКН-18. $T = 45^\circ$, напряжение $9,5 \text{ кГ/см}^2$, интенсивность облучения $23\,000 \text{ рад/сек}$

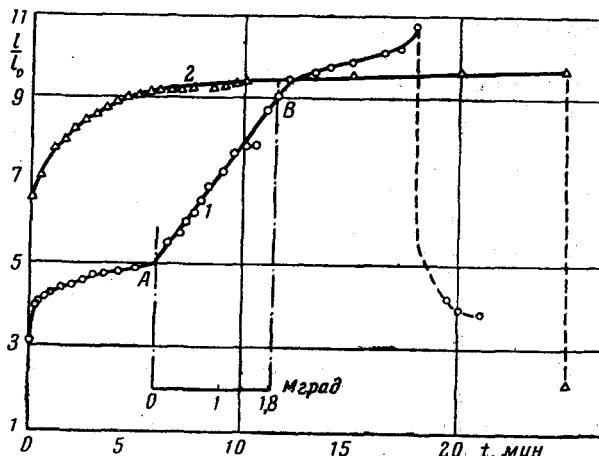


Рис. 7. Крип в резине на основе полизобутилена. $T = 20^\circ$, напряжение $6,6 \text{ кГ/см}^2$, интенсивность облучения 5800 рад/сек

д) Резина на основе полизобутилена ($T_c = 65^\circ$) (рис. 7). Этот каучук под облучением претерпевает, как известно, сильную деструкцию (см. [2]) (в отличие от описанных выше спивающихся резин) и при дозах в несколько десятков Мерад превращается в вязкую жидкость. Кривая 1 — крип в реакторе. Точка А — включение облучения, В — выключение. За время крипа под облучением образец получил дозу $1,8 \text{ Мерад}$; 2 — крип вне поля излучения в материале, получившем дозу $2,5 \text{ Мерад}$.

Скачки скорости крипа составляют в точке А — от значения $160 \cdot 10^{-5}$ до $1100 \cdot 10^{-5} \text{ 1/сек}$; в точке В — от $1100 \cdot 10^{-5}$ до $\sim 220 \cdot 10^{-5}$.

После прекращения облучения этот образец испытывался еще несколько раз, и скорость крипа в нем не обнаруживала существенных изменений.

Итак, во всех обследованных резинах различной структуры наблюдается большое обратимое увеличение скорости крипа в поле облучения независимо от направления необратимых изменений механических свойств резины в результате облучения.

Кроме опытов по крипу в полимерах, нами были проведены опыты по релаксации механических напряжений при постоянной деформации, для которых была использована машина для растяжения (см. [1]). При этом, как и следовало ожидать на основании опытов по крипу, было найдено обратимое ускорение релаксации напряжений в полимерах под облучением.

Обсуждение [результатов]

Приведенные в настоящей статье и в [1] экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании в полимерах обратимых радиационно-механических эффектов. Последние заключаются в том, что полимеры, находящиеся в поле излучения, обнаруживают обратимые изменения механических свойств: у твердых полимеров снижаются предел вынужденной эластичности и прочность, ускоряются процессы крипа и релаксации напряжений; у резин наблюдается ускорение крипа и релаксации.

Естественно заключить, что и другие механические свойства (например, динамический модуль) тоже будут обратимо изменяться при помещении материала в поле излучения. Полученные в настоящее время данные не позволяют сделать окончательных выводов о природе этих изменений, однако некоторые общие соображения о свойствах вещества под облучением целесообразно обсудить.

В процессе облучения в веществе появляется большое количество различных образований — электронов, ионов, возбужденных молекул, свободных радикалов и т. д. Процессы, происходящие с этими образованиями, и определяют те изменения, которые мы наблюдаем. Если продукты реакций достаточно стабильны, их накопление может быть замечено и после прекращения облучения. Нестабильные образования могут быть замечены в опытах, проводимых во время облучения. Оценим стационарную концентрацию разорванных связей, существующую под облучением интенсивности $50\,000 \text{ rad/сек}$ или $3 \cdot 10^{18} \text{ эв/г·сек}$. Зададимся выходом радикалов 50 на 100 эв (это превышает величину выхода для подавляющего большинства органических веществ (см. [2])). Примем также явно завышенное значение для среднего времени жизни радикалов 10 сек. Тогда стационарное количество радикалов в грамме облучаемого вещества составит $1,5 \cdot 10^{19}$. Казалось бы, механические свойства вещества не могут сколько-нибудь заметно измениться от того, что разорвано такое малое число связей (порядка 10^{-4} от общего числа связей).

Действительно, равновесный модуль упругости такого вещества будет отличаться от модуля необлучаемого вещества примерно на такую же долю, т. е. ничтожно мало. Фактически, как показано в [5], концентрация свободных радикалов в веществе под облучением еще на много порядков ниже. Однако постоянное возникновение разрывов в веществе под облучением может существенно ускорить релаксационный процесс. Оценим это на такой модели. Будем считать, что разрыв излучением одной химической связи в образце эквивалентен (по влиянию на механические свойства) образованию полости с размерами порядка межатомных расстояний. Если к образцу длины L и сечения S приложена постоянная растягивающая сила F , то образование такой полости приведет к увеличению деформации $\epsilon_0 = \Delta L/L$ на величину $\delta \epsilon \approx \epsilon_0(v/V)$, где v — объем по-

лости, а V — объем образца; $V/v = N$ — число атомов в образце. Если в секунду происходит n разрывов, то деформация будет расти со скоростью $d\varepsilon/dt \approx \varepsilon_0 (n/V)$.

Задавшись численными значениями $\varepsilon_0 = 0,01$, $N = 10^{23}$ (при массе образца 1 г) и $n = 3 \cdot 10^{-18} \cdot 0,5 = 1,5 \cdot 10^{18}$, получим $d\varepsilon/dt \approx 1,5 \cdot 10^{-7}$ сек $^{-1}$. Это на 2—4 порядка меньше, чем наблюдавшееся нами значение скорости крипа в твердых пластиках под облучением. Так как нами было принято завышенное значение выхода радикалов, можно считать, что в действительности эффект ускорения крипа облучением за счет разрыва химических связей будет еще меньше, и наблюдавшийся эффект этим механизмом объяснить трудно. Приведенная оценка не учитывает того, что в высокомолекулярных веществах разрыв одной химической связи может, в принципе, быть значительно эффективнее, чем образование полости атомных размеров. Однако некоторый медленный крип, вызванный облучением, должен наблюдаться даже согласно этому механизму. Неясен вопрос о дальнейшей судьбе разрывов, образованных излучением. В соответствии с данными наших опытов, они в основном должны рекомбинировать, приводя к образованию структуры, не отличающейся заметно от первоначальной (свойства образцов после кратковременного облучения могут очень мало отличаться от исходных, хотя в процессе облучения отличались сильно).

С другой стороны, известно, что при не слишком высоких температурах процесс механической релаксации протекает обычно без разрыва химических связей. Молекулярные перегруппировки, ответственные за релаксацию, связаны с активационными процессами. Соответствующие энергии активации U составляют несколько электронвольт на грамм. Процессы с такой большой (по сравнению с kT) энергией активации могут идти лишь за счет наличия в веществе при любой температуре некоторого, относительно очень малого числа сильно возбужденных («горячих») молекул, обладающих энергией больше U . Энергия излучения, передаваясь веществу порциями порядка десятка электронвольт, расходуется на возбуждение молекул. Возбужденные молекулы растрачивают энергию возбуждения, в основном путем безызлучательной передачи энергии соседним молекулам. Процесс делокализации энергии в твердом теле занимает очень малое время ($10^{-13} \cdot 10^{-12}$ сек.). Однако при рассматриваемых интенсивностях облучения стационарная концентрация молекул с повышенной энергией, превосходящей энергию активации, может все же сильно превышать обычную «тепловую» их концентрацию (особенно для больших значений энергии активации). Это может быть причиной ускорения релаксационного процесса облучением, причем механизм ускорения не связан с разрывом химических связей с необратимыми изменениями свойств вещества¹. В работе [6] он был нами условно назван «физическим», в отличие от «химического», основывающегося на разрывах химических связей. Подробно он рассматривается в работе одного из авторов [3]. Оценки, приведенные в ней, дают тот же порядок величины скорости крипа под облучением, что и оценки на основе химического механизма. Однако в отличие от последних, эти оценки являются не завышенными, а заниженными (возможно, на несколько порядков). Согласно этому механизму, релаксация, конечно, будет ускоряться облучением и в низкомолекулярных веществах. Нами начаты соответствующие опыты.

Кроме механической релаксации, естественно ожидать ускорения и других кинетических процессов: диффузии, электрической поляризации, многих химических реакций и др.

¹ Возможно, что этот механизм сможет объяснить и результаты опытов Ю. С. Зуева [4], наблюдавшего ускорение деформации резин при освещении, при отсутствии необратимых химических изменений.

Авторы приносят благодарность Н. В. Звонову за предоставление необходимых условий для экспериментов на реакторе, а также механикам И. Ф. Ермакову и К. К. Щербо за помощь в проведении опытов.

Выходы

Изучена ползучесть поливинилхлорида (непластифицированного и пластифицированного), полистирола и ряда резин в процессе облучения в ядерном реакторе. Применен прием, исключающий влияние необратимых изменений структуры образцов на скорость ползучести.

Обнаружен эффект обратимого изменения механических свойств в процессе облучения. Скорость ползучести возрастает скачком при включении облучения и падает после прекращения последнего. Эффект увеличивается с ростом интенсивности облучения. Наблюдается также обратимое изменение скорости релаксации напряжения. Обсужден механизм найденного эффекта.

Поступила в редакцию
15 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Козин, Высокомолек. соед., 2, 103, 1960.
2. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. Изд. ин. лит., М., 1959.
3. М. А. Мокульский, Высокомолек. соед., 2, 119, 1960.
4. Ю. С. Зуев, Докл. АН СССР, 82, 935, 1952.
5. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
6. М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, М. Б. Фивейский, В. И. Козин, Докл. АН СССР, 125, 1007, 1959.

INVESTIGATION INTO THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS UNDERGOING IRRADIATION. II. CREEP OF SOLID POLYMERS AND RUBBERS IN THE PROCESS OF IRRADIATION IN A NUCLEAR REACTOR

M. A. Mokul'skii, Yu. S. Lazurkin, M. B. Fiveiskii

S u m m a r y

In the paper the results are presented of experiments on the creep of various polymers during irradiation. As in the case strength and ultimate forced elasticity measurements reversible change in the mechanical properties has been revealed. The rate of creep increases sharply in the process of irradiation and falls after its termination.