

28. В. К. Сахаров. Диссертация, Москва, 1967.
29. Б. Р. Бергелсон, В. П. Машкович. В кн. «Engineering Compendium on Radiation Shielding». Vol. I. Shielding Fundamentals and Methods. Berlin, Heidelberg, New York. Springer-Verlag, 1968, p. 497.
30. Г. М. Бозин и др. «Атомная энергия», 24, 76 (1968).
31. Д. Л. Бродер, С. А. Козловский, В. В. Левин, В. С. Кызьюров, К. К. Попков, А. А. Сметанин, Kernenergie, 11 (1968).
32. Д. Л. Бродер, З. С. Кондрашова, А. В. Кудрявцева, Н. П. Маркелов, В. В. Левин, В. П. Поливанский. Там же, 11, 77 (1968).
33. Д. Л. Бродер, В. Н. Миронов, К. К. Попков. Там же, 11, 61 (1968).
34. Б. П. Булатов, Б. А. Ефименко, В. Г. Золотухин, В. А. Климанов, В. П. Машкович. Альbedo γ -излучения. М., Атомиздат, 1968.
35. А. А. Викторов, В. П. Машкович. «Атомная энергия», 24, 276 (1968).
36. С. Ф. Дегтярев и др. Там же, 24, 370 (1968).
37. С. Ф. Дегтярев и др. Там же, 24, 372 (1968).
38. В. Г. Золотухин, В. А. Климанов, О. И. Лейпунский, В. П. Машкович, В. К. Сахаров, Б. Н. Сеницын, С. Г. Цыпин. Прохождение ионизирующих излучений через неоднородности в защите. Под ред. О. И. Лейпунского, В. П. Машковича. М., Атомиздат, 1968.
39. Д. Л. Бродер и др. Биологическая защита судовых реакторов. Л. «Судостроение», 1964.
40. Ю. А. Казанский и др. Физические исследования защиты реакторов. Под ред. С. Г. Цыпина. М., Атомиздат, 1966.
41. F. Kruger, U. Michaels. Kernenergie, 8, 137 (1965).
42. А. И. Лейпунский и др. В кн. «Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. (Женева, 1958)». Докл. советских ученых. Т. 2, М., Атомиздат, 1959, стр. 245.
43. В. П. Машкович, С. Г. Цыпин. «Атомная энергия», 11, 251 (1961).
44. В. П. Машкович, В. К. Сахаров, С. Г. Цыпин. В сб. «Вопросы физики защиты реакторов». Под ред. Д. Л. Бродера и др. М., Атомиздат, 1963, стр. 182.
45. В. П. Жарков, Е. А. Панов. «Атомная энергия», 20, 344 (1966).
46. А. П. Веселкин и др. В сб. «Вопросы физики защиты реакторов». Под ред. Д. Л. Бродера и др. М., Атомиздат, 1963, стр. 229.
47. Биологическая защита ядерных реакторов. Пер. сангл. под ред. Ю. А. Егорова. М., Атомиздат, 1965.
48. В. В. Павлов. В сб. «Вопросы дозиметрии и защиты от излучений». Вып. 3. Под ред. В. И. Иванова. М., Атомиздат, 1964, стр. 89.
49. A. Simon, C. Clifford. Nucl. Sci. and Engng, 1, 103 (1956).
50. J. Doux et al. Там же, II, 362 (1961).
51. N. Shoemaker, G. Huddleston. Там же, 18, 113 (1964).
52. D. Collins. Trans. Amer. Nucl. Soc., 5, 306 (1962).
53. A. Tsuru. J. Nucl. Sci. and Engng, 2, 406 (1965).
54. Green and Troost Transaction of Amer. Nucl. Soc., 5, 217 (1962).

Экспериментальные вопросы радиационного материаловедения полимеров

Ф. А. МАХЛИС

УДК 678.01:539.12.04

Развитие атомной науки и техники, предоставив в распоряжение исследователей мощные источники различных типов излучений, привело вместе с тем к возникновению нового научного направления — радиационной химии полимеров. Одна из основных задач в этой области — исследование поведения полимеров при воздействии на них ядерных излучений, направленное на разработку радиационно-стойких материалов.

В последние годы в связи с освоением космического пространства появилась необходимость создания полимерных материалов, способных удовлетворить еще более жесткие требования. Если ранее основной интерес представляло воздействие на полимеры ядерных излучений или иногда ядерных излучений и повышенных температур (реакторная техника), то сейчас возник вопрос о действии наряду

с этими факторами высокого вакуума, ультрафиолетового излучения, низких температур и высокоагрессивных сред. При этом главной особенностью современных задач является не изучение влияния каждого из этих факторов в отдельности, а рассмотрение всех или большей части указанных воздействий одновременно.

В этих условиях решающее значение приобретают вопросы постановки радиационно-химического эксперимента. При этом пренебрежение какими-либо на первый взгляд несущественными факторами может привести к неправильной интерпретации экспериментальных данных и к ошибочным выводам.

В настоящей работе сделана попытка сконцентрировать внимание на некоторых методически наиболее существенных особенностях постановки и выполнения экспериментальных ра-

бот, связанных с изучением радиационной стойкости полимерных материалов.

При решении задач радиационного материаловедения обычно приходится рассматривать широкий круг инженерно-физических вопросов, связанных с использованием достаточно мощных источников излучения. Здесь необходимо выбрать тип и источник излучения, разработать радиационную установку, обеспечить заданные распределения поглощенной энергии в объекте, учесть радиационный разогрев облучаемого материала и др. Однако эта группа задач является достаточно общей для радиационноматериаловедческих исследований и лишь ограниченно зависит от облучаемого вещества. Значительная часть указанных вопросов развита в последние годы А. Х. Брегером с сотрудниками и выделялась в самостоятельное направление, называемое радиационнохимическим аппаратостроением [1].

Эти вопросы, а также результаты работ по радиационному разогреву полимеров [2, 3] здесь не рассматриваются, к тому же собственно радиационной химии полимеров посвящено несколько монографий [4—11]. Ниже приведены лишь некоторые экспериментальные результаты, наиболее достоверно подтверждающие основные положения, сформулированные в настоящей работе.

Влияние кристалличности полимера

Отметим некоторые особенности механизма влияния кристалличности на ход радиационнохимических превращений [12, 13].

1. Наличие кристаллических областей (как и поперечных сшивок) ограничивает подвижность сегментов цепи в аморфных областях, что ингибирует процесс рекомбинации свободных радикалов в этих областях.

2. Свободные радикалы, образовавшиеся под действием излучения в кристаллических областях, могут удерживаться там в течение длительного времени. При повышении температуры до точки плавления кристаллитов эти радикалы высвобождаются, приводя к протеканию послерадиационных процессов. Дополнительный нагрев после облучения увеличивает структурирование и уменьшает деструкцию в кристаллических областях полимера.

3. Участие свободных радикалов, захваченных в кристаллических областях полимера, в дальнейших химических реакциях может быть сенсibilизировано повышением температуры, механическими напряжениями, набуха-

нием и диффузией реакционноактивных веществ (кислорода и пр.) в образец. Это обстоятельство особенно существенно в тех случаях, когда облучение проводится в вакууме или инертной среде, а дальнейшее хранение и испытания образцов осуществляются на воздухе. Более подробно указанный эффект будет рассмотрен ниже.

4. При облучении кристаллических полимеров более предпочтительными являются процессы, связанные с разрывом С—Н-связей, а не С—С-связей. Это вызвано способностью атома водорода диффундировать через кристаллит в отличие от стремления радикалов, образованных при разрыве С—С-связей, к рекомбинации. При облучении кристаллических полимеров влияние эффекта клетки особенно велико. Действительно, низкая подвижность цепей способствует рекомбинации их разорванных концов, а диффузия к месту разрыва посторонних молекул, способных прореагировать с этими активными концами, затруднена. Поэтому при облучении кристаллических полимеров наблюдается локализация процесса преимущественно у поверхности кристаллитов.

5. При облучении полимеров, кристаллиты которых имеют ламеллярную структуру (например, полиэтилен и найрит), в кристаллических областях образуются преимущественно внутримолекулярные, а в аморфных — межмолекулярные химические связи. По этой причине растворимость, физико-механические свойства и последующая кристаллизруемость полимеров, облученных в аморфном или закристаллизованном состоянии, существенно отличаются.

6. Упорядоченность молекулярной структуры полимера оказывает некоторое влияние на соотношение процессов структурирования и деструкции при облучении. Степень сшивания натурального каучука, облученного в растянутом состоянии, оказалась в два раза выше, чем в случае аморфного образца [14]. Если же растяжение образца недостаточно для заметной кристаллизации, то происходит некоторое увеличение деструкции. По-видимому, вероятность сшивания увеличивается при достижении высокой ориентации в достаточно растянутом образце, когда молекулярные цепи располагаются близко друг к другу.

Особый интерес представляет влияние облучения на кристалличность полимеров. Кристалличность большинства полимеров в результате облучения уменьшается, что связано с преобладанием процессов радиационного структурирования. Образовавшиеся поперечные связи

приводят к возникновению в материале внутренних напряжений, которые препятствуют рекристаллизации после облучения при повышенных температурах. Если же рекристаллизация осуществляется, то восстанавливаются лишь наиболее крупные кристаллиты. В случае воздействия излучения с высокой ЛПЭ возможен и непосредственный разрыв кристаллитов [15]. После облучения в закристаллизованном состоянии способность полимера к последующей рекристаллизации в значительной степени сохраняется.

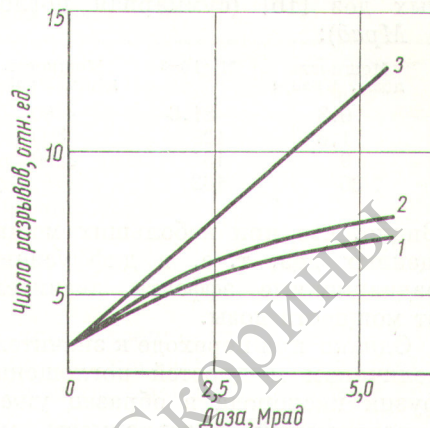
В некоторых случаях кристалличность после облучения возрастает. Примером может служить облучение тефлона на воздухе, приводящее к интенсивной деструкции материала.

Влияние кислородсодержащей среды

Вклад радиационного окисления в процессы, приводящие к ухудшению свойств полимерных материалов при облучении, трудно переоценить. Поэтому понятен огромный интерес исследователей как к сугубо теоретическим аспектам радиолитиза полимеров в атмосфере кислорода, так и к прикладным вопросам изменения свойств полимерных материалов и изделий из них при облучении в тех же условиях.

Радиационное окисление осуществляется как за счет кислорода воздуха, диффундирующего в толщу полимерного образца, так и благодаря кислороду, растворенному в материале. По-видимому, сначала процесс идет с использованием растворенного кислорода, а по мере его израсходования увеличивается вклад в радиационное окисление кислорода воздуха. Это обстоятельство подтверждается данными Вейла [16], который исследовал действие γ -излучения на полипропилен. На рисунке приведена зависимость числа разрывов цепи от поглощенной дозы для полипропилена, облученного в вакууме, азоте и воздухе. Видно, что в начальной стадии облучения радиационный эффект мало зависит от окружающей среды, однако по мере израсходования растворенного кислорода различие между разрушением полипропилена, облученного одинаковыми дозами в вакууме и воздухе, резко возрастает.

Преобладание процесса структурирования или деструкции полимеров в некоторых случаях определяется наличием или отсутствием кислорода при облучении. В большинстве случаев присутствие кислорода при облучении приводит к интенсификации деструкции, однако



Зависимость числа разрывов цепи от поглощенной дозы для полипропилена, облученного в вакууме (1), азоте (2), воздухе (3).

иногда (например, для полиметилметакрилата [17]) деструктивные процессы ингибируются кислородом. Чарльзби [18] предполагает, что одной из причин повышенной стабильности полимера в отсутствие кислорода является то обстоятельство, что разрыв связи в главной цепи полимера может восстановиться и тем самым начальное повреждение устраняется.

Примером может быть интенсивное гелеобразование при облучении поливинилхлорида в вакууме и отсутствие геля в воздушной среде [19]. Аналогично, при облучении изотактического полипропилена в вакууме нерастворимая фракция образуется при дозе более 30 Mrad, а при облучении в воздухе протекает интенсивная деструкция [20].

При облучении любых образцов полистирола в вакууме или достаточно толстых его образцов в воздухе, когда скорость диффузии кислорода в образец мала, этот полимер преимущественно структурируется. Однако в случае тонких пленок полистирола, облучаемых в воздушной среде, преобладает деструкция [21].

Решающее значение радиационного окисления наглядно видно из многочисленных данных о влиянии мощности поглощенной дозы на изменение структуры и свойств полимеров, облучение которых проводилось в воздушной среде. Степень этого влияния показана в дальнейшем изложении на двух примерах.

Ниже приведены величины среднего молекулярного веса полипропилена, облученного в воздухе при различных мощностях поглощен-

ных доз [16] (суммарная поглощенная доза 5 *Мрад*):

Мощность дозы, <i>Мрад/ч</i>	$M \times 10^{-3}$	Мощность дозы, <i>Мрад/ч</i>	$M \times 10^{-3}$
0,3	81,6	60	131
1,3	128	300	128
9	134	3000	125
30	132		

Видно, что при небольших мощностях поглощенных доз, т. е. в диффузионной области, радиационные эффекты значительно зависят от мощности дозы.

Однако при переходе к значительно большим величинам мощностей поглощенных доз диффузия кислорода в образец уже не является определяющей и зависимость молекулярного веса от мощности дозы отсутствует, т. е. процесс перемещается в кинетическую область. Некоторое снижение молекулярного веса при больших мощностях поглощенных доз связано с радиационным разогревом образца. Смещение процесса в кинетическую область достигается также использованием для облучения очень тонких пленок, т. е. устранением возможных диффузионных задержек.

При исследовании зависимости изменения свойств полиэтилена, поликапролактама, полипропилена и поливинилхлорида от мощности поглощенной дозы было показано, что при облучении в вакууме эта зависимость отсутствует. В то же время при облучении в воздушной среде вязкость и прочность на разрыв значительно зависят от мощности дозы (исследовались мощности доз от 380 до 10^3 *рад/ч* [18]).

Приведенные выше примеры достаточно убедительно показывают необходимость учета радиационного окисления при испытаниях полимерных материалов.

В заключение укажем, что, вопреки часто встречающемуся мнению, результаты измерений увеличения веса облученных полимерных образцов за счет присоединения кислорода воздуха не могут служить достаточно достоверными данными для оценки степени радиационного окисления. При интерпретации таких экспериментов следует учитывать уменьшение веса образца, обусловленное одновременным процессом газовой выделения.

Послерadiационные эффекты

В большинстве случаев радиационнохимические превращения полимеров изучаются на предварительно облученных образцах. При этом, если условия, в которых проводятся

испытания, отличаются от условий облучения, то возможно значительное изменение структуры и свойств материала в результате химических реакций, интенсивно протекающих после прекращения облучения. Аналогичные превращения могут происходить также при хранении образцов в период между облучением и измерениями. Пренебрежение этими послерadiационными эффектами может привести к совершенно неправильным выводам о действии излучения на структуру и свойства облученного материала.

Основной причиной послерadiационных изменений являются реакции свободных радикалов, реакционная способность которых ранее была значительно уменьшена из-за структурных особенностей полимера. Наличие высоких концентраций захваченных свободных радикалов в кристаллических областях полимеров достаточно подробно показано с помощью метода ЭПР. Поскольку в высококристаллических аморфных полимерах подвижность молекулярных сегментов значительно ограничена, то образованные при действии излучения свободные радикалы также могут аккумулироваться в матрице полимера. При облучении полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, в них могут накапливаться значительные концентрации свободных радикалов, а также низкомолекулярных продуктов радиолиза, которые не могут диффундировать из полимерной матрицы при этой температуре.

При воздействии любых факторов, увеличивающих подвижность сегментов, а также при доступе к захваченным свободным радикалам кислорода или других активных молекул (в том числе высвободившихся продуктов радиолиза) эти радикалы становятся реакционноспособными и вызывают значительные послерadiационные изменения. По-видимому, некоторые послерadiационные изменения возможны и при помещении облученного образца полимера в растворитель, когда захваченные в кристаллических областях свободные радикалы могут реагировать с молекулами растворителя, а также взаимно рекомбинировать. Если будет происходить это явление, то оно может значительно исказить истинное соотношение процессов деструкции и сшивания, вызванных облучением полимера; это обстоятельство особенно важно, если облучение полимера проводилось в вакууме и кислород имел доступ к образцу в период между облучением и измерением золь-фракции или непосредственно во время измерений.

В большинстве практически важных случаев послерадиационные эффекты сенсбилизируются повышением температуры после облучения или помещением образца, облученного без доступа кислорода, в кислородсодержащую среду. Наличие послерадиационных превращений показано при исследовании спектров ЭПР облученных полимеров (см., например, работы [22—24]), а также при изучении изменения физических и физико-механических свойств облученных полимерных образцов [16, 19, 25, 26].

Так, Вейл показал, что структура и механические свойства облученного полипропилена при хранении изменяются [16]. При этом направленность и величина изменений зависят от условий хранения (время, температура, среда, мощность дозы). Хранение облученных образцов на воздухе при температурах до 100° С приводит к деструкции полимера и ухудшению механических свойств. При более высоких температурах преобладает поперечное сшивание полимера, которое достигает максимума при ~120° С.

Существование послерадиационных эффектов обязательно следует учитывать при исследовании одновременного влияния вакуума и излучения на полимеры. Если при этом нет других показаний, то измерения на облученных образцах целесообразно проводить в вакууме или инертной среде. Правомерность этого утверждения может быть подтверждена экспериментально. Геймер [27] установил, что в результате доступа воздуха в кристаллический полипропилен, предварительно облученный в вакууме, происходит интенсивная деструкция полимера.

Авторы работы [19] нашли, что если растворимость облученного в вакууме поливинилхлорида определяется в присутствии воздуха, то гелеобразование отсутствует; напротив, при растворении полимера без доступа кислорода происходит интенсивное структурирование. Это явление подтверждается тем обстоятельством, что если в откачанную ампулу с облученным поливинилхлоридом ввести воздух, то измерения с помощью метода ЭПР показывают интенсивное взаимодействие свободных радикалов с кислородом [49]. Полиэтилен, структурирующийся при облучении в атмосфере азота при 25° С, претерпел значительное послерадиационное сшивание, будучи нагрет до 150° С [28]. Образцы полиэтилена, облученные в тех же условиях, после помещения в кислород подверглись интенсивному окислению.

Испытания резин на основе каучука «Вайтон В»

Таблица 1

Условия испытаний	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %
Контрольный образец (без облучения, воздух) . . .	93	157
Облученные образцы:		
воздух	73	18,5
вакуум	100	33,2

Соблюдение тождественности условий облучения, хранения и последующих испытаний полимерных образцов крайне необходимо при решении задач радиационно-космического материаловедения. В качестве примера приведем результаты измерения прочности на разрыв и удлинения резины на основе каучука «Вайтон В», облученной в ядерном реакторе в вакууме $3 \cdot 10^{-7}$ и воздухе при поглощенной дозе 90 *Мрад* [29] (табл. 1).

Действие высокого вакуума и ядерных излучений

При исследовании одновременного действия высокого вакуума и ядерных излучений на полимеры постановка эксперимента должна быть принципиально различной в зависимости от цели работы. Представляется целесообразным выделить две группы исследований.

Радиационнохимические исследования. Обеспечение высокого вакуума в этих работах в большинстве случаев связано со стремлением исключить влияние кислорода при облучении. Экспериментальные образцы помещаются в стеклянные или металлические контейнеры (ампулы), которые вакуумируются и передаются на облучение. Однако устранение возможности радиационного окисления не является единственным следствием вакуумирования. Действительно, скорость диффузии низкомолекулярных продуктов радиолиза из образца зависит от давления окружающей среды. Будучи оставленными в образце, эти низкомолекулярные вещества, дополнительно возникшие в процессе облучения, способны вызвать побочные химические реакции. Поскольку равновесное соотношение между долей продуктов радиолиза, осевших в образце, и той частью, которая покинула образец, зависит от очень большого числа факторов (объем ампулы, объем и поверхность образца, мощность дозы, температура и т. п.), то однозначная интерпретация

эксперимента и возможность сопоставления результатов различных экспериментов крайне затруднительны. Это обстоятельство представляется особо существенным в многокомпонентных полимерных системах, например в резинах.

Испытания инженерных полимерных материалов, предназначенных для использования в условиях одновременного действия вакуума и ядерных излучений. Здесь с самого начала создание высокого вакуума является самоцелью, так как необходимо воссоздать условия эксплуатации испытываемого материала. Так, если изучается поведение полимеров в условиях космического вакуума, то использование относительно небольших вакуумированных сосудов может привести к значительным ошибкам. Действительно, в отличие от облучения в ампулах в космическом вакууме частица вещества, однажды покинувшая поверхность полимерного изделия, уже не способна возвратиться назад. Необходимое условие проведения таких испытаний — использование достаточно больших вакуумированных объемов и поддержание постоянного вакуума во время облучения с помощью непрерывной откачки.

Удаление из образца захваченных газов и низкомолекулярных фракций полимера не приводит к серьезному изменению свойств материала. Поэтому весьма распространенные исследования весовых потерь полимеров в высоком вакууме совершенно недостаточны для того, чтобы оценить работоспособность полимерного изделия в условиях, близких к космическим. Отметим также, что скорость потери веса полимерными образцами при облучении в вакууме сильно зависит от мощности дозы и температуры [30].

При испытаниях полимеров, которые предназначены для использования в вакуумированных отсеках приборов, находящихся в поле ядерного излучения, возможно применение обычных стеклянных (металлических) ампул. Однако при предварительном выборе полимерных материалов для дальнейших исследований необходимо иметь в виду возможность коррозии оборудования под действием агрессивных газов, выделяющихся при облучении галогенсодержащих полимеров в вакууме.

Необходимость проведения совместных испытаний. При выборе полимеров для использования в условиях одновременного воздействия высокого вакуума и ядерных излучений часто исходят из распространенного мнения о том, что отсутствие кислорода при облучении способно лишь улучшить свойства материала.

Облучение резин в вакууме и воздухе

Резина	Условия эксперимента	Давление, мм рт. ст.	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %
На основе бутадиен-нитрильного каучука	Воздух	760	184	685
	Вакуум	10 ⁻⁵	184	700
	Воздух + излучение	760	152	390
	Вакуум + излучение	5·10 ⁻⁶	14	450
На основе неопренового каучука	Воздух	760	219	426
	Вакуум	10 ⁻⁵	235	405
	Воздух + излучение	760	194	265
	Вакуум + излучение	5·10 ⁻⁶	13	215

Основываясь на этом допущении, иногда отказываются от проведения более сложных совместных испытаний и используют результаты облучения в воздушной среде. Такой вывод крайне ошибочен.

В качестве примера приведем результаты облучения (19 Мрад, 27° С) резин на основе нитрильного и неопренового каучуков в воздухе и постоянно поддерживаемом вакууме [31] (табл. 2).

Результаты испытаний кажутся парадоксальными — прочности обоих каучуков после облучения в вакууме уменьшились более чем на порядок по сравнению с облучением в воздухе.

Эти данные можно было бы подвергнуть сомнению, если бы они качественно не подтверждались результатами работы Кассола и Бонанни [32].

В этой работе также изучались резины на основе указанных каучуков, однако в отличие от работы [31] облучение проводилось в вакуумированных и воздухом наполненных ампулах, а также и в свободной воздушной среде. Как и в работе [31], прочность резины из нитрильного каучука, облученной в вакууме, оказалась намного ниже, чем резины, облучавшейся в воздухе. Однако эта разница не столь огромна, как в работе [31], что, по-видимому, связано с отсутствием постоянно поддерживаемого вакуума. В пользу этого предположения говорят также и результаты, полученные при облучении резины в запаянной ампуле, заполненной воздухом. Облучение резины на основе каучука «Вайтон А» в указанных условиях

[32] подтвердило известные данные о деструктурирующем влиянии кислорода воздуха на этот материал.

Действие ядерных излучений и повышенных температур

Изменение свойств полимерного материала в результате одновременного действия излучения и повышенных температур не может быть предсказано на основании отдельных испытаний. Свойства материала, подвергнутого такому одновременному воздействию, могут оказаться как улучшенными, так и ухудшенными по отношению к свойствам, полученным при последовательном действии тех же факторов (или лишь одного из них). Какая-либо аддитивность эффектов, вызываемых этими двумя воздействиями, отсутствует. Направленность изменения свойств при одновременном воздействии повышенных температур и ядерных излучений может быть лишь крайне приближенно оценена из сопоставления тенденций полимера к структурированию и деструкции при раздельном действии. При этом следует учитывать мощность дозы, среду, добавки и другие условия облучения.

Так, Кемпбелл [33] изучал изменение электрической прочности в ряде полимерных изоляторов при одновременном и раздельном действии излучений и повышенных температур. Некоторые его результаты представлены в табл. 3.

Видно, что при одновременном действии повышенных температур и излучений на два

первых полимера их электрическая прочность резко возрастает по отношению к действию одной лишь повышенной температуры, причем эффект увеличивается с ростом поглощенной дозы. В случае же политетрафторэтилена одновременное воздействие приводит к значительному ухудшению материала.

Действие ядерных излучений и низких температур

Облучение полимеров при криогенных температурах широко применяется при физико-химических исследованиях с целью получения информации о механизмах реакций. Наряду с этим большой практический интерес, особенно для космической техники, имеет изучение поведения полимерных материалов в условиях одновременного действия ядерных излучений и низких температур.

Ввиду незначительного числа работ по изменению физико-механических свойств полимеров в этих условиях могут быть сделаны лишь качественные оценки [34—37].

В результате облучения полимерного образца при криогенных температурах в нем накапливается высокая концентрация свободных радикалов, реакционная способность которых подавлена малой подвижностью молекулярных сегментов. Последующее повышение температуры приведет к практически одновременной реакции свободных радикалов, аккумулярованных в образце за все время облучения. Это означает, что измерение физических и механических свойств полимерных материалов, предназначенных для использования при низких

Одновременное и раздельное действие излучений и повышения температуры на полимерные материалы

Таблица 3

Материал	Температура, °C	Мощность дозы, Mr/ч	Тепловое старение без облучения		Тепловое старение после облучения		Одновременное действие излучения и температуры	
			время *, ч	доза, Mr	время *, ч	доза, Mr	время *, ч	
Полиэфир	200	0,02	} 3160 {	125	2640	25	1 260	
		0,40		—				—
Поливинилформаль	180	0,09	} 280 {	—	240	900	10 000	
		0,500		210				—
Политетрафторэтилен	270	0,015	} > 10 000 {	25	12	1,2	60	
	180	0,014		—		—	1,5	105
	13	0,015		—		—	34	2 280

* Время до повреждения.

температурах, должно проводиться только таким образом, чтобы не происходило размораживание образца в период времени между облучением и испытаниями. Какое-либо пренебрежение этим требованием может привести к совершенно неправильным выводам.

По-видимому, ухудшение свойств полимера, подвергнутого совместному действию излучения и низких температур, будет менее ярко выражено, чем в случае облучения того же полимера при комнатной температуре. Это подтверждается экспериментальными результатами авторов работы [34], которые изучали механические свойства некоторых полимерных материалов в условиях, когда облучение и испытания при криогенных температурах проводились без промежуточного нагрева. Так, прочность на разрыв фторполимера Kel-F-81 в результате облучения азотом 100 Мрад при температуре жидкого азота практически не изменилась, а при температуре жидкого водорода значительно уменьшилась. Однако это уменьшение вызвано не действием температуры, а высокой реакционной способностью окружающей среды (водорода).

Описание экспериментальных результатов

Результаты исследований изменения свойств полимерных материалов, выполненные различными авторами, часто значительно отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что при описании экспериментальных результатов обычно указывают лишь общепринятые наименования материалов, опуская некоторые важные характеристики структуры, которые могут отличаться при переходе от одной партии материала к другой. В случае резин, содержащих большое число ингредиентов, суммарные различия могут быть еще более существенны. Сравнение различных экспериментальных результатов часто бывает затруднено из-за недостаточно полного описания условий эксперимента в части облучения и последующих испытаний.

Особенно часто отсутствуют сведения об основных свойствах полимера (кристалличность, молекулярный вес, плотность, соотношение между компонентами сополимеров), способах приготовления образцов (смешение, отпрессовка, степень вулканизации), возможности влияния излучения на показания машин и приборов при испытаниях во время облучения.

Поступил в Редакцию 3/IX 1967 г.
В окончательной редакции 21/III 1969 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Брегер и др. Основы радиационно-химического аппаратостроения. М., Атомиздат, 1967.
2. Ф. А. Махлис. «Атомная энергия», 25, 209 (1968).
3. Ф. А. Махлис и др. В сб. «Тезисы докладов Совещания по радиационному модифицированию полимеров (декабрь 1968 г.)». М., «Наука», 1968.
4. А. Чарльзби. Ядерные излучения и полимеры. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Т. С. Никитина и др. Действие ионизирующих излучений на полимеры. М., Госхимиздат, 1959.
6. Ф. Бовей. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
7. Р. Болт, Дж. Керролл. Действие радиации на органические материалы. М., Атомиздат, 1965.
8. А. Своллоу. Радиационная химия органических соединений. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Дж. Спиккс, Р. Вудс. Введение в радиационную химию. М., Атомиздат, 1967.
10. Мощная радиационная техника. Под ред. С. Джефферсона. М., Атомиздат, 1967.
11. Радиационная химия полимеров. М., «Наука», 1966.
12. Т. Кawai et al. Philos. Mag., 12, 657, 673, 687, 699 (1965); 14, 1123 (1966).
13. Ф. А. Махлис и др. В сб. «Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР» (секция «Радиационная химия»)». М., Атомиздат, 1968.
14. D. Roberts, L. Mandelkern. J. Amer. Chem. Soc., 80, 1289 (1958).
15. W. Slichter, E. Mandell. J. Phys. Chem., 62, 334 (1958).
16. R. Vale. AERE-R4725 (1964).
17. L. Wall, D. Brown. J. Phys. Chem., 61, 129 (1957).
18. А. Чарльзби. В сб. «Радиационные эффекты в физике, химии и биологии». М., Атомиздат, 1965.
19. Kuri Zenichiro et al. J. Phys. Chem., 43, 570 (1960).
20. F. Rybnikar et al. Plaste und Kautschuk, 10, 324 (1963).
21. P. Alexander, D. Toms. J. Polymer Sci., 22, 343 (1956).
22. R. Florin et al. J. Polymer Sci., A1, 1521 (1963).
23. H. Fischer et al. J. Polymer Sci., A1, 2109 (1968); Kolloid Z. und Polymere, 195, 129 (1964).
24. S. Ohnishi et al. J. Polymer Sci., A1, 625 (1963).
25. Н. А. Нечитайло и др. «Пластические массы», № 7, 7 (1965).
26. L. Franks. J. Polymer Sci., B2, 581 (1964).
27. D. Geumer. Makromol. Chem., 99, 152 (1966).
28. E. Lawton et al. J. Polymer Sci., 33, 257, 277 (1958).
29. O. Hill et al. ASTM Spec. Techn. Publ., No. 363 (1964).
30. O. Hill, R. Johnston. Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 7, No. 3 (1962).
31. W. Lucas. ASTM Spec. Techn. Publ., No. 363 (1964).

32. C. Cassola, A. Bonanni. Rubber Age., 95, 414 (1964).
 33. F. Campbell. IEEE Trans. Sci., NS-11, 123 (1964).
 34. E. McKannan, B. Gause. J. Spacecraft and Rockets, 2, 558 (1965).
 35. E. Smith. Advances Cryog. Engng. Vol. 11. N.Y., Plenum Press, 1966, p. 478.
 36. C. Funk, C. Dixon. Trans. Amer. Nucl. Soc., 9, 406 (1966).
 37. W. Welleff. Advances Cryog. Engng. Vol. 11, N.Y., Plenum Press, 1966, p. 486.

К сведению авторов

Авторы, направляющие свои рукописи в журнал «Атомная энергия», должны руководствоваться следующими требованиями:

1. Тексты и иллюстративные материалы представляются в трех экземплярах в окончательно отработанном для печати виде.

Содержание статьи должно быть изложено с предельной ясностью и краткостью. Следует избегать повторения данных таблиц и графиков, а также представления численных результатов в виде таблиц и графиков одновременно.

2. Объем обзорных статей, как правило, не должен превышать 20—22 стр., оригинальных статей—10—12 стр., аннотаций депонированных статей—2 стр., писем в редакцию—5 стр. машинописного текста (включая рисунки с подписями, таблицы и библиографию).

3. К статьям и письмам в редакцию должны быть приложены рефераты, составленные по правилам реферативных журналов с четко сформулированной целью и результатами работы.

4. Статьи и рисунки должны быть подписаны всеми авторами. К рукописи необходимо приложить точный адрес, номер телефона, фамилию, полное имя и отчество авторов.

5. Названия всех работ, присылаемых в редакцию, должны быть переведены на английский язык, фамилии и инициалы авторов даны в английской транскрипции. Кроме того, рефераты к статьям должны быть переведены на английский язык (в строгом соответствии с русским рефератом).

6. Цитируемая литература приводится в конце работы общим списком с указанием:

а) для журнальных статей: инициалов и фамилий авторов, названия журнала, номера тома (подчеркнуть) или выпуска, страницы и года (в круглых скобках);

б) для книг: инициалов и фамилий авторов, полного названия книги, места издания, изда-

тельства и года издания; для иностранных книг указываются также данные русского перевода;

в) для статей в сборниках: инициалов и фамилий авторов статьи, название сборника, инициалов и фамилии составителя или редактора сборника, части, выпуска, места издания, издательства, года и страницы.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

7. Текст рукописей должен быть напечатан на машинке через два интервала по 28—29 строк на одной стороне листа с полями не уже 4 см; рукописные вставки не допускаются.

8. Оформление текста (написание формул, выделение греческих и латинских, строчных и прописных букв, сокращение слов и т. д.) производится в соответствии с общими правилами, принятыми для научно-технических журналов. Трудно различимые в рукописном обозначении буквы и знаки должны быть пояснены на полях.

9. Прилагаемые к тексту таблицы должны быть пронумерованы по порядку: каждая таблица должна иметь заголовок.

10. Рисунки должны быть выполнены черной тушью на бумаге размером 15×20 см; фотографии должны иметь контрастные изображения, размер фотографии 12×18 см.

11. Подписи к рисункам прилагаются на отдельном листе. В тексте должны быть ссылки на рисунки.

12. Редакция посылает автору только одну корректуру, которую необходимо вернуть в предельно короткий срок.

КАК ПРАВИЛО, В ЖУРНАЛЕ МОЖЕТ БЫТЬ НАПЕЧАТАНО НЕ БОЛЕЕ ДВУХ ПУБЛИКАЦИЙ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ АВТОРА В ГОД.

Рукописи, не соответствующие этим требованиям, не рассматриваются. Отклоненные статьи не возвращаются.