

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НА ХАРАКТЕР ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ СЕТКИ

Г. П. Ушаков, Ю. А. Гущо, Ю. С. Лазуркин, В. С. Казаков

Как известно, основным процессом, происходящим в полиэтилене под действием ионизирующих излучений, является радиационное спшивание. В ряде работ исследовалось влияние температуры при облучении на ход радиационно-химических изменений, в частности на выход спшивок [1, 2, 3, 4]. Установлено, что при облучении полиэтилена разной степени кристалличности [5, 6] выход спшивок мало изменяется. Даже при переходе к облучению аморфного полиэтилена этот выход возрастает всего в $\sim 1,6 - 1,7$ раза [3, 4].

Радиационное спшивание является одним из методов подавления кристаллизации полимера. На примере силиконового каучука и резины было показано [7], что при спшивании наблюдается уменьшение степени кристалличности и снижение температуры плавления кристаллов вплоть до получения некристаллизующегося полимера. Данные о влиянии радиационного спшивания на температуру плавления кристаллов полиэтилена противоречивы; наблюдалось как ее снижение с ростом дозы [8], так и практическое постоянство [8, 10].

Причина этого может заключаться в различии температур, при которых производилось облучение. При облучении в кристаллическом и аморфном состоянии образующаяся сетка, несмотря на примерно одинаковую среднюю густоту, может иметь различный характер и по-разному влиять на температуру плавления кристаллов.

Задачей настоящей работы и было выяснение этого вопроса.

Экспериментальная часть

а) Облучение и исследование образцов. Промышленный полиэтилен низкого давления (ПНД) был облучен различными дозами (от 150 до 1625 Мерад) в реакторе [11]. Образцы полиэтилена имели форму лопаточек с длиной рабочей части 15 мм и толщиной 2 мм. Облучение проводилось в атмосфере гелия в тонкостенных алюминиевых контейнерах с внутренним диаметром 32 мм. Облучение образцов проходило или в кристаллическом состоянии при 45—50°, или в аморфном, расплавленном состоянии при 130—160°. Образцы, облучавшиеся в расплаве, были предварительно (для создания в них редкой сетки) облучены при 50° небольшой дозой — 20—30 Мерад. Такие «зашитые» образцы сохраняли потом свою форму при облучении их в расплаве. Температура в процессе облучения контролировалась при помощи термопары медь — константан. Получаемая образцами интегральная доза измерялась при помощи метода нестационарной калориметрической дозиметрии [12] с точностью до $\pm 7\%$.

Как известно, в полиэтилене (особенно низкого давления) при облучении в кристаллическом состоянии образуются долгоживущие радикалы, концентрация которых со временем по разным причинам постепенно падает. Поэтому для исключения каких-либо изменений свойств облученных образцов при хранении последние, спустя некоторое время после прекращения облучения, подвергались в том же контейнере постепенному

нагреву до 150°. При переходе к расплавленному состоянию свободные радикалы давали небольшую дополнительную спивку [2]¹. После прогрева в течение одного часа при 150° контейнер с образцами медленно охлаждался до комнатной температуры. Затем при помощи описанных ранее методик получались начальные участки кривых растяжения при малой скорости деформирования при различных температурах [13, 14]; из этих кривых определялся модуль упругости. При температурах выше температуры плавления для облученных образцов он практически не отличался от равновесного высокоэластического модуля. Кроме того, были получены термомеханические кривые (при вдавливании пуансона сечением 1 мм^2 грузом 0,5 кг при скорости нагрева 0,5 $\text{град}/\text{мин}$ и времени приложения нагрузки при каждой температуре 30 сек.). Из них была определена температура плавления $T_{\text{пл}}$, а для некоторых образцов и температура стеклования T_c .

б) Результаты измерений. Средние интегральные дозы, полученные образцами ПНД при облучении их в кристаллическом состоянии, были равны 150, 550, 1075, 1225 и 1625 Мерад (таблица). Образцы ПНД, облученные в расплаве, получили дозы 215 и 650 Мерад .

Влияние облучения на температуры плавления и стеклования и высокоэластический модуль полиэтилена

Материал	Номер образца	Температура при облучении, °С	Доза, Мерад	Температура плавления, $T_{\text{пл}}$, °С		Снижение температуры плавления ΔT , °С	Температура стеклования, T_c , °С	Высокоэластический модуль, E_∞ ($\text{кг}/\text{см}^2$)	Среднее значение молекулярных звеньев между узлами, н.
				из кривых модуля упругости—температура	из термомеханических кривых				
Полиэтилен низкого давления (ПНД)	1	—	0	135	136	—	—28	—	—
	2	45—50	150±10	126—127	—	10	—	48	76
	3	45—50	550±40	118	—	18—19	—	164	21
	4	50	1075±75	122	122	13—14	—	350	11
	5	50	(1075+150) 1225±85	115	—	21—22	—	400	9,7
	6	50	(1075+550) 1625±115	122	123	13—14	—	530	7,7
	7	160	215±15	83	—	53	—18	106	35
	8	130—140	650±40	не кристаллизуется		—6	290	13	—
	9	50	1075±75*	127—128	126	8—10	—	358	—
Полиэтилен высокого давления (ПВД)	10	—	0	—	112	—	—	—	—
	11	50	570±40	—	108—109	3—4	—	180	21
	12	45—50	1075±75	—	111—112	0—1	—	—	—

* Образец испытан без предварительного прогрева.

Температурная зависимость модуля упругости E и высокоэластического модуля E_∞ для всех исследованных образцов полиэтилена приведена на рис. 1. Каждая кривая получена при помощи одного образца.

С ростом температуры происходит вначале падение модуля упругости (до определенной температуры), а потом его рост.

Исключение составляет исходный, необлученный образец № 1, модуль упругости которого при т. пл. 135° практически обращается в нуль, так как материал переходит в вязкотекучее состояние. Падение модуля упругости обусловлено вначале размягчением, переходом аморфных об-

¹ Однако в образцах, имеющих достаточно густую сетку (доза 600 Мерад и выше), свободные радикалы, как показал контроль, оставались и после прогрева.

ластей полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (образцы № 3, 4, 5, 6 и 7), а затем уменьшением степени кристалличности. Изменение модуля упругости образца № 8 вызвано одним только размягчением, так как в нем кристаллизация полностью подавлена сеткой.

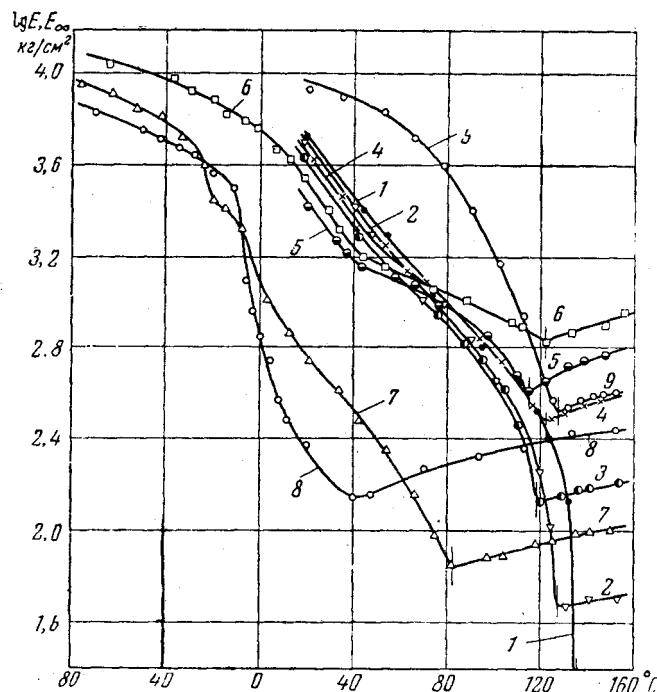


Рис. 1. Зависимость модуля упругости и высокоэластического модуля от температуры для ПНД

Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

После того как кристаллы в образцах полностью расплавятся при $T_{\text{пл}}$, падение E с повышением температуры сменяется его ростом.

На рис. 1 значения $T_{\text{пл}}$ образцов № 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 9 указаны вертикальными черточками в местах излома температурной зависимости модуля упругости. Все образцы, как это видно из рис. 1, делятся на две группы: № 2, 3, 4, 5, 6 и 9, для которых с ростом дозы $T_{\text{пл}}$ мало изменяется, и № 7 и 8, для которых наблюдается резкий сдвиг кривых модуля влево. Первые облучались при 45–50°; вторые — при 130–160°. Для образца № 7 наблюдается сильное снижение $T_{\text{пл}}$; для образца № 8 перелом кривой модуля при 40° обусловлен уже не кристаллизацией, а, как показал контрольный опыт, стеклованием. Этот образец при комнатной температуре подобен жесткой резине ($E \sim 230 \text{ кГ/см}^2$). Кристаллизация в нем полностью подавлена. Для образцов из другой партии, облученных при 130–140° дозой 550–600 Мрад, еще наблюдалась при длительном хранении следы кристаллизации (по помутнению), причем температура плавления лежала в районе 25–30°.

Температуры ($T_{\text{пл}}$) и (T_c) для ряда образцов (см. табл.) были определены также из термомеханических кривых. На рис. 2 приведены некоторые из этих кривых. По вертикальной оси отложена деформация вдавливания штанги в делениях индикатора. Для кривых 1, 5 и 6 шкала деформаций расположена слева, для кривых 2, 3 и 4 — справа (одно деление равно 0,002 м.м.). Стрелки у кривых 2 и 5 обозначают нагрев, а у кривых 3 и 6 — охлаждение.

Температура плавления (и кристаллизации) определялась точкой пе-

рессечения продолжений участков *a* и *b* (кривая 2, рис. 2). Такое определение $T_{пл}$ давало в случае больших доз практическое совпадение с определением ее по точке излома модуля. Сравнение кривых плавления и кривых кристаллизации свидетельствует о наличии значительного температур-

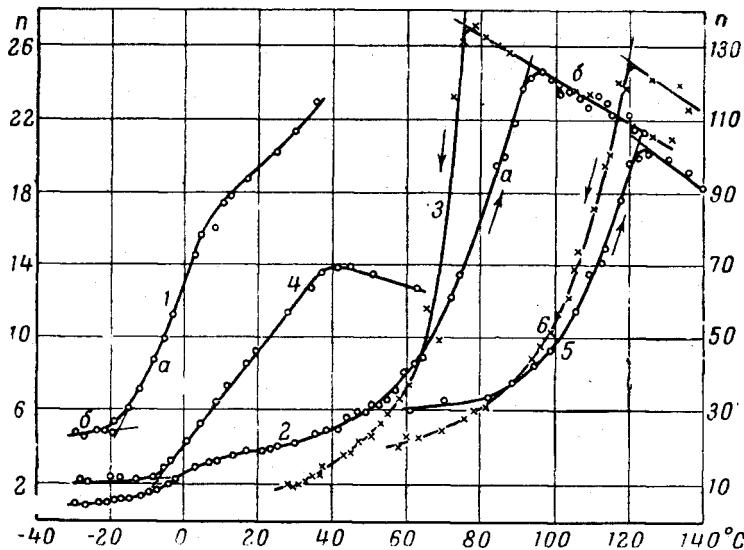


Рис. 2. Термомеханические кривые облученных образцов ПНД:

1 — образец, облучавшийся в расплаве при 160° , доза 215 Меград (начальный участок кривой 2), $T_c = -18^{\circ}$; 2 — полная кривая для того же образца, нагревание, $T_{пл} = 93^{\circ}$; 3 — тот же образец, охлаждение, $T_{кр} = 75^{\circ}$; 4 — образец, облученный в расплаве при $130-140^{\circ}$, доза 650 Меград, $T_c = -6^{\circ}$; 5 — образец, облученный в кристаллическом состоянии при 50° , доза 1075 Меград, нагревание $T_{пл} = 122^{\circ}$; 6 — тот же образец, охлаждение, $T_{кр} = 120^{\circ}$

ного гистерезиса кристаллизации для полиэтилена, облученного в расплаве (215 Меград, кривые 2 и 3, рис. 2, $T_{пл} - T_{кр} = 18^{\circ}$). Для полиэтилена, облученного в кристаллическом состоянии (1075 Меград, кривые 5 и 6), гистерезис практически отсутствует. Такой образец не удается закалить быстрым охлаждением; кристаллизация идет в нем очень быстро¹.

Участок кривой 2 (рис. 2), лежащий в области температур ниже 0° , отражает переход аморфных областей кристаллического полиэтилена из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Этот участок в большем масштабе показан кривой 1. $T_c = -17^{\circ}$ ².

Высокоэластический модуль, определяемый из кривых растяжения при 150° , растет вначале линейно с дозой. Его изменение с дозой приведено на рис. 3. Кривая 1 относится к ПНД, облученному в расплаве, кривая 2 — к облученному в кристаллическом состоянии.

Плотность сетки оценивалась по равновесному модулю с использованием известной формулы

$$E_\infty = 7kTZ,$$

где E_∞ — равновесный модуль упругости; Z — число узлов в 1 см^3 . Отсюда³

¹ Для образцов, облученных меньшими дозами (150 и 550 Меград), гистерезис еще наблюдается. Значения $T_{пл}$, определенные из термомеханических кривых и из кривых модуля, несколько различаются.

² T_c определялась точкой пересечения продолжений участков *a* и *b* (кривые 1 и 4).

³ В зависимости от численного коэффициента в формуле (I), стр. 1516 (значение которого лежит между 7 и 3) получаются различные значения n . Однако, их вообще следует рассматривать как грубо приближенные, так как согласно работе [18], упругость спирального полиэтилена сильно отличается от чисто энтропийной.

$$n = \frac{\rho N}{2ZM_{\text{зв}}} = \frac{\rho N k T}{2E_{\infty} M_{\text{зв}}} , \quad (I)$$

где n — среднее число мономерных звеньев между узлами сетки; ρ — плотность полимера при $T = 423^{\circ}\text{K}$, $M_{\text{зв}} = 28$ — молекулярный вес звена цепи полиэтилена.

В случае полиэтилена $n = 4,5 \cdot 10^3 \rho/E_{\infty}$. Поскольку средняя плотность сетки пропорциональна модулю, то об эффективности сшивания обычно судят по величине равновесного модуля.

В случае облучения ПНД в расплаве при $130-160^{\circ}$ процесс сшивания идет примерно в 1,5 раза эффективнее, чем при облучении в кристаллическом состоянии при $45-50^{\circ}$. Это находится в удовлетворительном согласии с данными работ [1, 4].

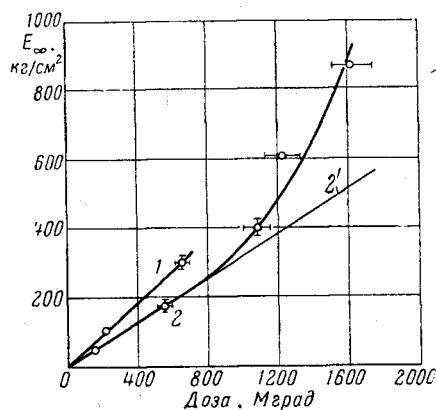


Рис. 3. Зависимость высокомодульной части высокомодульной сетки от дозы:

1 — облучение в расплаве при $130-160^{\circ}$;
2 — облучение в кристаллическом состоянии при $45-50^{\circ}$.

Отклонение кривой 2 от линейности происходит при дозах $\sim 800-900$ Мерад и обусловлено не ускорением сшивания, а увеличением модуля за счет энергетического фактора [15]. Поэтому для ориентировочной оценки плотности сетки за пределами линейной зависимости высокоэластического модуля от дозы мы продолжили в сторону больших доз линейный участок кривой 2 (на рис. 3 это отмечено тонкой линией 2').

В таблице приведены вычисленные средние значения n .

Изменение $T_{\text{пл}}$ в зависимости от дозы изображено на рис. 4. Кривая 1 относится к ПНД, облученному в кристаллическом состоянии, а кривые 2 и 2' — к ПНД, облученному в расплаве. Следует обратить внимание на то, что большие дозы для ПНД (образцы № 5 и 6) были получены в два приема. Первоначально образцам были даны дозы 150 и 550 Мерад; после этого образцы были прогреты по режиму, описанному выше. Спустя некоторое время, часть из этих облученных образцов была вновь подвергнута облучению и получила еще дополнительную дозу, равную 1075 Мерад.

Прогрев после первого облучения мог отразиться на формировании сет-

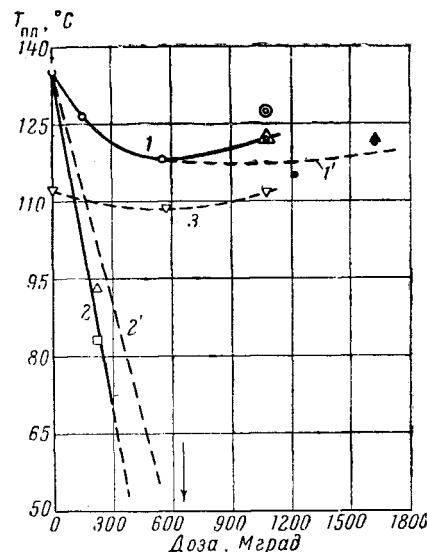


Рис. 4. Изменение температуры плавления $T_{\text{пл}}$ с дозой:

1 — и 1' — ПНД, облучение в кристаллическом состоянии при $45-50^{\circ}\text{C}$; 2 — ПНД, облучение в расплаве при $130-160^{\circ}$; 2' — приведенная к 50° кривая 2 (пояснение см. в тексте); 3 — ПВД, облучение в кристаллическом состоянии при $45-50^{\circ}$.

ки при повторном облучении. Возможно, что поэтому черные точки не ложатся на продолжение кривой 1 (пунктирная кривая 1'). Двойная

Светлая точка относится к непрогретому образцу № 9. Снижение температуры плавления ΔT для облученных образцов дано в таблице.

При сравнении кривых 1 и 2 следует учесть, что различная скорость снижения $T_{пл}$ с дозой в результате облучения в расплаве и в кристаллическом состоянии частично обусловлена разной эффективностью спшивания при 160° и при $45-50^\circ$. Если ввести поправку на это, то вместо кривой 2 получится кривая 2', которую и следует сравнивать с кривой 1.

На рис. 4 стрелкой указана доза (650 Мерад), при которой образцы ПНД, облученные в расплаве, не кристаллизуются¹. Ожидать, что образцы будут кристаллизоваться при более низкой температуре не приходится, так как сильный рост их модуля упругости с понижением температуры свидетельствует об уменьшении подвижности цепей. Для этих образцов в интервале от 40 до -20° наблюдается процесс стеклования.

Основные исследования нами были проведены на ПНД; однако для сравнения были облучены, но только в кристаллическом состоянии и образцы ПВД (таблица, образцы № 11 и 12). Для них изменение $T_{пл}$ с дозой изображено кривой 3, рис. 4.

Обсуждение полученных результатов

Изложенные результаты показывают, что образующаяся при облучении сетка по-разному влияет на свойства полимера в зависимости от условий, в которых шло ее образование — в кристаллическом или аморфном полимере.

В области доз до 250 Мерад при одинаковой средней плотности сетки температура плавления снижается в случае облучения в расплаве в 2—5 раз сильнее, чем при облучении в кристаллическом состоянии. При дальнейшем увеличении дозы это расхождение сильно увеличивается.

Облучение в расплаве дает уже при дозе $\sim 550-600 \text{ Мерад}$ образцы, температура плавления которых лежит в области комнатных температур. В то же время образцы, облученные такой же дозой в кристаллическом состоянии, по-прежнему сохраняют высокую температуру плавления ($T_{пл} = 118^\circ$).

Кроме различного влияния на $T_{пл}$ наблюдается и различное влияние на степень кристалличности (отвечающую комнатной температуре). Сетка, образованная в расплаве и характеризуемая $n \sim 12-13$ (доза $\sim 650 \text{ Мерад}$), полностью подавляет способность ПНД к кристаллизации; такая же сетка, образованная при облучении кристаллического ПНД (доза $\sim 900-1000 \text{ Мерад}$), снижает его кристалличность до $\sim 25-30\%$. При дозах 150 и 550 Мерад получаются значения кристалличности соответственно 60—65 и 40—45% (исходная кристалличность $\sim 80\%$). Практически полного подавления кристаллизации ПНД при облучении в районе $45-50^\circ$ можно ожидать лишь при дозах, превышающих 1700 Мерад .

Данные настоящей работы позволяют разобраться в тех противоречивых выводах, которые встречаются в литературе по влиянию облучения на кристаллизационные свойства полиэтилена, в частности на $T_{пл}$.

В работе [9] приведены результаты исследований воздействия излучения ядерного реактора на плотность и температуру плавления ПВД. В работе отмечается, что $T_{пл}$ остается постоянной до высокой степени спшивания, лишь потом она слегка понижается. В другой работе того же автора [8], наоборот, показано, что излучение реактора снижает $T_{пл}$ ПВД по линейному закону почти до комнатной, если полиэтилен получил дозу

¹ Это было проверено контрольными опытами, в которых сравнивалась температурный ход модуля при отогреве медленно и быстро охлажденных образцов. Кристаллизация, если бы она имела место, проявлялась бы в увеличении модуля упругости закаленного образца в районе несколько выше T_{ct} с последующим его падением при плавлении [7]. Степень кристалличности определялась по полному изменению удельного объема при фазовом переходе.

9,5 котельных единиц (что соответствует ~ 475 Мерад). Данные нашей работы для ПВД, облученного в кристаллическом состоянии при 45—50°, показывают, что $T_{\text{пл}}$ остается практически неизменной вплоть до дозы 1075 Мерад (рис. 4, кривая 3).

Хотя у нас нет сейчас соответствующих данных, но на основании результатов для ПНД можно ожидать, что при облучении ПВД в расплаве или при температуре, близкой к точке плавления, может быть получено такое же сильное снижение $T_{\text{пл}}$ как и для ПНД.

Нам представляется наиболее вероятным, что противоречия в данных различных измерений были вызваны тем, что в одних случаях облучение происходило в кристаллическом состоянии, а в других — в расплаве. Что касается разных видов излучения [8] (электроны, излучение реактора), то это, вероятно, играло второстепенную роль.

Таким образом, можно считать установленным, что различие в фазовом состоянии полиэтилена при облучении приводит к существенным различиям в температуре плавления и степени кристалличности облученного полимера при одинаковой средней густоте образованной облучением сетки. Можно предположить, что это связано с различием в характере сетки.

Рассмотрим этот вопрос несколько подробнее. Исходя из известных в настоящее время данных, можно принять, что выходы реакции радиационного сшивания в кристаллической и аморфной фазах полиэтилена приблизительно одинаковы. Это подтверждается одинаковой скоростью сшивания и одинаковым выходом радикалов для образцов полиэтилена разной степени кристалличности [5, 6]¹, а также малым изменением выхода сшивок (в $\sim 1,5$ —2 раза) при повышении температуры облучения от комнатной до 150°.

Следовательно, вопрос сводится к рассмотрению характера, структуры радиационной сетки в аморфном и кристаллическом полимере и влияние этой структуры на процесс кристаллизации. Схематически можно представить себе следующую картину.

В аморфном изотропном полиэтилене сшивки фиксируют неупорядоченное расположение цепей и затрудняют кристаллизацию полимера. В спицом полимере при его охлаждении из расплава получается, по стерическим причинам, меньшая степень кристалличности и возникают более мелкие кристаллические области, что приводит к понижению температуры плавления. В том же направлении действуют напряжения, возникающие в аморфной фазе при кристаллизации. В спицом полимере, при прочих равных условиях, эти напряжения выше, чем в неспицом. В результате при облучении расплава температура плавления кристаллов понижается, причем тем сильнее, чем больше густота сетки. При некоторой, достаточно большой густоте сетки кристаллизация вообще становится невозможной из-за стерических препятствий.

Иначе обстоит дело при облучении полимера в кристаллическом состоянии. Здесь сшивки играют двойственную роль. Во-первых, они приводят к разрушению кристаллической структуры в непосредственной близости от места сшивки, поскольку химическому мостику (С—С-связь) отвечает гораздо меньшее расстояние между цепями, чем в кристалле. Это ведет к уменьшению кристалличности, размельчению кристаллов, снижению $T_{\text{пл}}$ и, в конце концов (при достаточно больших дозах), к полной аморфизации полимера. Во-вторых, и это представляется наиболее существенным, мостики, поскольку они возникают между параллельно ориентированными цепями, в целом фиксируют эту молекулярную упорядоченность в объемах кристаллов. Эта точка зрения прямо подтверждается опытами по двойному лучепреломлению в сферолитах облученного полиэти-

¹ У нас в лаборатории А. С. Лесковым получено также, что закаленные и отожженные образцы полиэтилена высокого давления, обладающие при низкой температуре разной степенью кристалличности, также дают одинаковый выход радикалов при облучении при 77° К.

лена [16]. Здесь было показано, что локальная упорядоченность, отвечающая той ориентации цепей, которая существовала в кристаллической фазе (в сферолитах), сохраняется и после нагревания до значительно более высоких температур, чем $T_{пл}$, когда кристаллы полностью расплавлены.

Сшивки, фиксирующие локально ориентированную структуру полиэтилена, должны повышать температуру плавления кристаллов, подобно тому, как ориентация резин из натурального, силиконового [17] или хлоропренового каучука приводит к повышению температур плавления кристаллов на несколько десятков градусов¹.

Таким образом, даже такое схематическое рассмотрение² приводит к выводу, что при спшивании кристаллического полимера должно наблюдаться: а) падение кристалличности за счет мостиков, возникающих как в аморфных, так и в кристаллических областях; б) падение $T_{пл}$ за счет действия тех же мостиков; в) рост $T_{пл}$ за счет фиксации упорядоченного параллельного расположения цепей. Последние две причины, действуя совместно, и приводят к немонотонному ходу $T_{пл}$ с дозой — медленному падению $T_{пл}$ вначале, стабилизации и к некоторому повышению при дальнейшем возрастании дозы (см. рис. 4, кривые 1 и 3). Еще одно обстоятельство подтверждает изложенную точку зрения. Для кристаллизации предварительно ориентированных (локально) областей полимера не нужны значительные молекулярные перегруппировки. Этим объясняется большая скорость кристаллизации полиэтилена, облученного в кристаллическом состоянии, трудность его закалки и отсутствие гистерезиса кристаллизации при сравнительно густой сетке. При больших дозах уцелевшие кристаллы имеют очень малые размеры [8], и если, несмотря на это, их $T_{пл}$ все же высока, это можно приписать стабилизирующему, «сжимающему», действию окружающей их сплошной аморфной фазы.

Опыты по влиянию спшивания на кристаллизацию полидиметилсилоксана, проведенные ранее [7], находятся в согласии с описанными выше опытами с полиэтиленом при его облучении в расплаве. Мы предполагаем, что облучение полидиметилсилоксана в кристаллическом состоянии даст значительно более слабое снижение $T_{пл}$ с ростом густоты сетки.

В заключение отметим, что описанные закономерности следует учитывать в работах по радиационной модификации кристаллических полимеров.

Выводы

1. Опыты по облучению в ядерном реакторе показали, что кристаллизационные свойства облученного полиэтилена в сильной степени зависят от фазового состояния его во время облучения.

2. При облучении в расплаве (130—160°) наблюдается быстрое снижение $T_{пл}$ с увеличением густоты сетки и падение кристалличности. При облучении в кристаллическом состоянии (45—50°) вначале наблюдается некоторое (значительно меньшее, чем в первом случае) снижение $T_{пл}$, затем ее постоянство и некоторый рост. Степень кристалличности падает при увеличении густоты сетки значительно медленнее, чем при облучении в расплаве.

3. Обнаруженные эффекты могут объясняться различным характером сетки, образующейся в аморфном и кристаллическом полимере. В аморфном полимере сетка фиксирует неупорядоченное состояние цепей, снижает кристалличность и $T_{пл}$. Сшивки, образующиеся в кристаллическом полимере, помимо снижения кристалличности и $T_{пл}$, одновременно повышают $T_{пл}$ оставшихся кристаллов, так как фиксируют локальную

¹ Это обусловлено понижением энтропии аморфной фазы при ее ориентации, что уменьшает скачок энтропии ΔS при кристаллизации и ведет к повышению температуры плавления $T_{пл} = \Delta H / \Delta S$.

² Мы не останавливаемся здесь на различии свойств кристаллических образцов, прогретых и не прогретых после облучения.

упорядоченность полимерных цепей. Этот эффект в известной степени аналогичен эффекту повышения $T_{\text{пл}}$ резин при их ориентации. В целом получается немонотонное изменение $T_{\text{пл}}$ с дозой.

4. В работах по радиационной модификации кристаллизующихся полимеров следует учитывать влияние фазового состояния при облучении на физические свойства облученного полимера.

Поступила в редакцию
10 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Black, *Nature*, **175**, 305, 1956.
2. И. Н. Шэн-кан, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **122**, 254, 1958.
3. M. Dole, T. F. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2919, 1959.
4. A. Charlesby, W. H. T. Davison, *Chem. and Ind.*, **8**, 223, 1957.
5. A. Charlesby, E. Arnim, L. Callaghan, *Int. J. Appl. Radiat. Isotop.*, **3**, 226, 1958.
6. F. B. Waddington, *J. Polymer Sci.*, **31**, 221, 1958.
7. Ю. С. Лазуркин, Г. П. Ушаков, *Атомная энергия*, **4**, 275, 1958.
8. A. Charlesby, L. Callaghan, *Phys. a. Chem. Solids*, **4**, 306, 1953.
9. A. Charlesby, M. Ross, *Proc. Roy. Soc.*, **5217**, 122, 1953.
10. M. Dole, W. H. Howard, *J. Phys. Chem.*, **61**, 137, 1957.
11. Ю. Г. Николаев, *Реакторостроение и теория реакторов. Сб. докладов советских учёных на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955*, стр. 91.
12. М. Б. Фивейский, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский, *Атомная энергия*, 1960, № 10.
13. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, *Ж. техн. физики*, **21**, 267, 1951.
14. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, М., 1954; Ю. С. Лазуркин, Г. П. Ушаков, *Механические свойства резин в твёрдом состоянии. Отчет ин-та физ. проблем*, 1953.
15. М. В. Волькенштейн, *Конфигурационная статистика полимерных цепей*, М., 1959, гл. 8.
16. C. F. Hammer, W. W. Brandt, W. L. Peticolas, *J. Polymer Sci.*, **24**, 291, 1957.
17. E. L. Warrick, *J. Polymer Sci.*, **27**, 19, 1958.
18. P. J. Flory, C. A. Hoeve, A. Ciferri, *J. Polymer Sci.*, **34**, 337, 1959.

EFFECT OF THE PHASE STATE OF POLYETHYLENE DURING IRRADIATION ON THE NATURE OF THE NETWORK FORMED

G. P. Ushakov, Yu. A. Guscho, Yu. S. Lazurkin, V. S. Kazakov

S u m m a r y

The effect of the phase state of polyethylene during irradiation on the nature of the network formed has been investigated. For equal mean densities of the network, its influence on the melting point T_m and on the degree of crystallinity of the irradiated polymer differs sharply for networks formed on irradiation of polyethylene in the crystalline or amorphous states. On irradiating polyethylene in the crystalline state ($45-50^\circ\text{C}$) the network formed secures the ordered arrangement of the chains in the crystalline formations (spherulites). In addition to breaking down the crystals and lowering the degree of crystallinity such a network enhances the stability of the remaining smaller crystals. Therefore T_m of polyethylene with such a network diminishes little and not monotonously with the dose (network density). The network formed on irradiating polyethylene in the melt ($130-160^\circ\text{C}$) lowers the T_m with the dose much faster and completely inhibits crystallization at considerably lower doses than in the case of irradiation in the crystalline state; stiff, rubber-like materials being produced.