

УДК 541.64 : 539.2 : 537.531

**ВЛИЯНИЕ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

***Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин***

Известно, что основными процессами, происходящими в полимерах при облучении, являются деструкция и спивание макромолекул, что в свою очередь приводит к изменению их структуры и физико-механических свойств [1—3]. Если изменения физико-механических свойств полимеров под действием облучения изучены сравнительно полно, то данные о влиянии облучения на кристаллическую и надмолекулярную структуру полимеров ограничены [1, 4—11].

Согласно [1], при облучении полиэтилена (ПЭ) размер кристаллитов уменьшается, а параметры элементарной ячейки не изменяются. В то же время, по данным [4, 9, 11], при облучении ПЭ наблюдается увеличение размеров элементарной ячейки и даже фазовый переход [11]. При облучении других полимеров [5, 8, 10] каких-либо изменений в параметрах кристаллической решетки и размерах кристаллитов отмечено не было. Исходя из этого, авторы приходят к выводу, что основные изменения при облучении кристаллических полимеров происходят в аморфных областях [1, 8, 10]. Однако в ряде работ [1, 6, 11] показано, что при больших дозах облучения, как правило, разрушаются кристаллиты.

Изменение надмолекулярной структуры кристаллических полимеров при облучении почти не изучалось. Нам известна лишь одна работа [10], в которой отмечается неизменность большого периода в капроне при облучении его дозой до 500 *Mрад*.

Ранее нами было показано, что при облучении блочных образцов поливинилиденфторида (ПВФ<sub>2</sub>) в вакууме и на воздухе дозой 1000 *Mрад* значительно снижается его степень кристалличности (с 46 до 13—20%) и увеличиваются размеры элементарной ячейки [12].

Цель данной работы — дальнейшее изучение структурных изменений, происходящих в ПВФ<sub>2</sub> под действием  $\gamma$ -облучения.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования служили образцы ПВФ<sub>2</sub> молекулярного веса более  $3 \cdot 10^5$  в виде порошка и таблеток, полученных методом горячего прессования. Изучали как неориентированные, так и ориентированные образцы. В зависимости от условий полимеризации [13] и последующей обработки [14] ПВФ<sub>2</sub> имеет различную кристаллическую структуру. Характеристика исследованных образцов дана в табл. 1.

Образцы облучали при 20° на воздухе  $\gamma$ -излучением Со<sup>60</sup> дозами от 10 до 1000 *Mрад* при мощности дозы 275 *рад/сек*. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре Y-140 «Хильгер» на отражение для неориентированных образцов и на просвет для ориентированных (Cu K $\alpha$ , сцинтиляционный счетчик). Малоугловое рассеяние рентгеновых лучей измеряли на установке, описанной ранее [13]. Там же приведены методики обработки экспериментальных данных.

Таблица 1

Характеристика образцов ПВФ<sub>2</sub>, подвергнутых облучению  $\gamma$ -Со<sup>60</sup>

Образец, №	Вид образца	Условия обработки	Форма кристаллитов
1	Порошок	—	$\alpha_a$
2	»	—	$\beta$
3	Таблетка	Прессование под давлением 100 кГ/см <sup>2</sup> , 200°	$\alpha_b$
4	Ориентированный образец 3	300%, 100°	$\beta$
5	»	300%, 130°	$\alpha_a + \beta$
6	»	300%, 160°	$\alpha_a + \beta$ (мало)

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а и б приведены дифрактограммы исходных и облученных дозой 1000 Мрад порошков ПВФ<sub>2</sub>, имеющих различную кристаллическую структуру (образцы 1 и 2). Видно, что интенсивность рефлексов низкоупорядоченной  $\alpha$ -формы ( $\alpha_a$ ) и положение их существенно не изменяются. Рефлексы после облучения становятся более четкими (рис. 1, а). Выявляется рефлекс (010), который характерен для высокоупорядоченной  $\alpha$ -формы ( $\alpha_b$ ), образующейся при кристаллизации ПВФ<sub>2</sub> из расплава [15, 16]. Переход  $\alpha_a \rightarrow \alpha_b$  происходит также и при длительном отжиге образцов ПВФ<sub>2</sub> с  $\alpha_a$ -структурой вблизи температуры плавления  $T_{пл}$ . Ранее было показано [13], что образование кристаллитов  $\alpha_a$ -формы при полимеризации в неполярной среде связано с тем, что часть мономерных единиц присоединяется к растущей полимерной цепи в положении, отвечающем конформации I (*транс* — *транс*). Такие участки цепей могут входить в кристаллическую решетку  $\alpha$ -формы, образуя в ней дефекты, искажая тем самым порядок внутри  $\alpha$ -кристаллитов. При температуре вблизи  $T_{пл}$  за счет увеличения подвижности мономерных звеньев становятся возможными повороты вокруг С—С-связей, в результате чего участки цепей, имеющие конформацию I, могут перестраиваться в стабильную конформацию II (*TGTG'*). Вероятно, при  $\gamma$ -облучении происходит радиационный отжиг, действие которого аналогично рассмотренному выше термическому отжигу. Уменьшение полуширины рефлексов (рис. 1, а) указывает на некоторый рост кристаллитов при облучении в направлениях, перпендикулярных длине цепи.

Аналогичная картина наблюдается и при облучении порошка ПВФ<sub>2</sub>, содержащего  $\beta$ -кристаллиты, с той лишь разницей, что изменения здесь еще более заметны. Из рис. 1, б видно, что наряду с уменьшением полуширины основного рефлекса (110), (200) увеличивается его интенсивность и одновременно заметно уменьшается интенсивность аморфного гало, а сам рефлекс на 5—6' (в 2θ) смещается в сторону больших углов.

На рис. 1, в приведены дифрактограммы исходного образца 3 и этого же образца после облучения его различными дозами. С увеличением дозы облучения постепенно снижается интенсивность рефлексов, рефлексы размываются и смещаются в сторону меньших углов 2θ. Изменения в дифракционной картине наиболее заметны при дозах больше 100 Мрад и скаживаются сильнее на рефлексах (010) и (110). При облучении дозой 500 Мрад исчезает рефлекс (010), интенсивность рефлекса (110) снижается наполовину и он смещается на 22' (в 2θ), тогда как рефлекс (200) — всего на 14'. Такое смещение рефлексов соответствует увеличению периодов элементарной ячейки  $\alpha$ -кристаллитов:  $a$  — от 9,60 до 9,73 Å и  $c$  — от 5,00 до 5,11 Å. При дозе 1000 Мрад исчезает рефлекс (110), сильно размывается и ослабляется рефлекс (200), что свидетельствует о почти полном разрушении  $\alpha$ -кристаллитов в направлении кристаллографии.

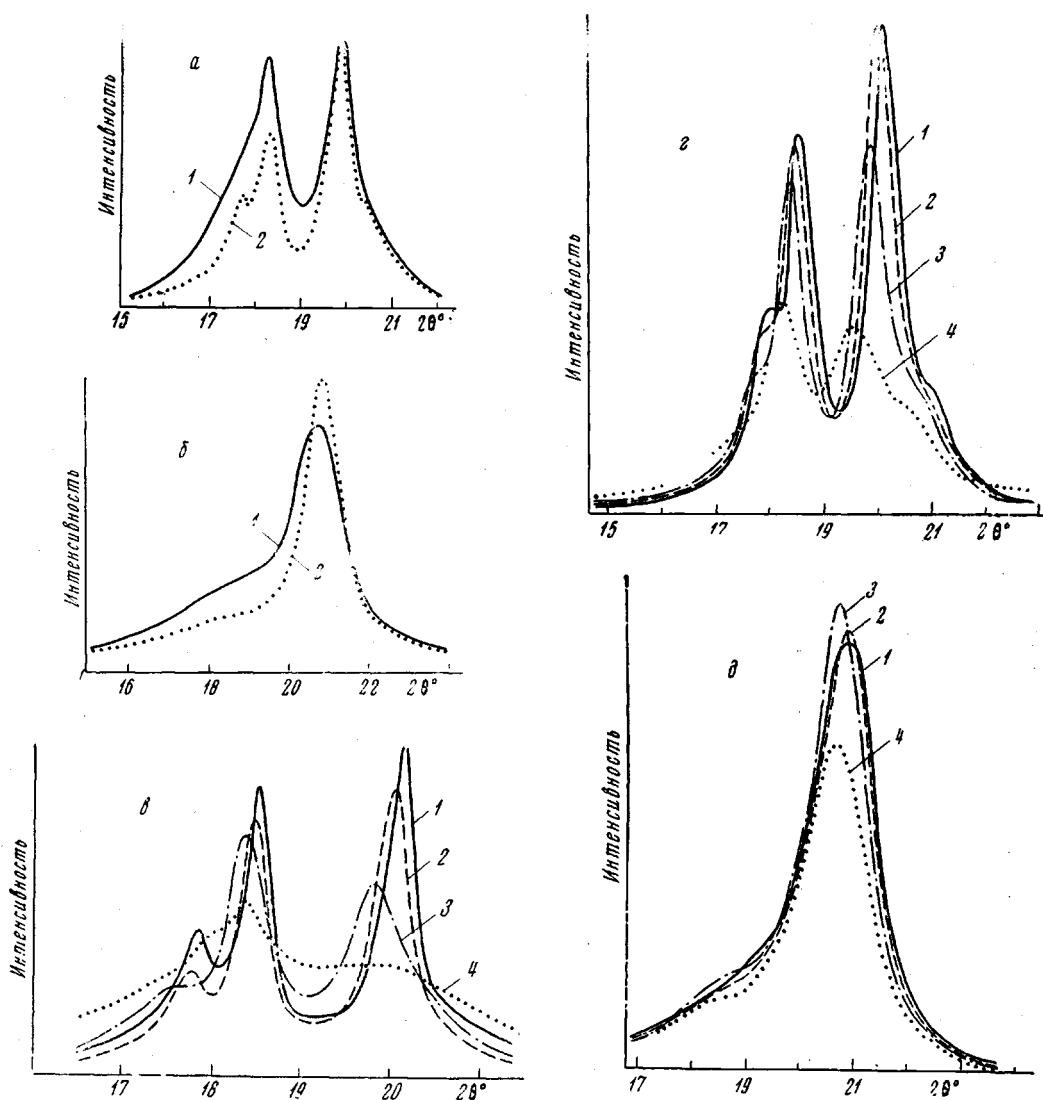


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (а); 2 (б); 3 (в); 6 (е) и 4 (д)  $\alpha$ -формы с основными рефлексами (010), (200) и (110) (а, в, е) и  $\beta$ -формы — (110), (200) (б, д) при дозах облучения 0 (1); 100 (2); 500 (3); 1000 Мрад (4)

ческой оси в при сохранении некоторого порядка в направлении оси  $a$ . Ранее было показано [12], что ИК-спектр таких образцов близок к спектру аморфного ПВФ<sub>2</sub> (расплава).

Таким образом, влияние  $\gamma$ -облучения на кристаллическую структуру ПВФ<sub>2</sub> проявляется по-разному в зависимости от его состояния: образцы, закристаллизованные из расплава, значительно менее стойки к радиационному воздействию, чем исходные порошки, не подвергавшиеся какой-либо термической обработке. Причина такого различия полностью не ясна, однако можно предположить, что разрушение структуры полимера происходит не столько за счет первичного акта воздействия  $\gamma$ -квантов, сколько за счет вторичных процессов, связанных с взаимодействием с макромолекулами выбитых электронов и атомов, ионизированных атомов, радикалов и т. д. В более пористой среде порошкообразного ПВФ<sub>2</sub> вероятность взаимодействия этих вторичных частиц или активных центров макромолекул меньше, чем в блочных образцах, что, возможно, и приводит к меньшему радиационному разрушению полимера. С другой стороны, наблюдаемое

различие в поведении блочных образцов и порошка ПВФ<sub>2</sub> при облучении на воздухе, по-видимому, связано с различным влиянием кислорода. Порошки, поверхность которых во много раз больше, чем блочного образца, легче взаимодействуют с кислородом воздуха, что может привести к ускорению деструкции [2]. Уменьшение молекулярного веса полимера облегчает рекристаллизацию разорванных цепей и способствует росту кристаллитов. В результате действие облучения оказывается аналогичным действию отжига. В блочных образцах ПВФ<sub>2</sub> из-за недостатка кислорода, по-видимому, преобладает спшивка, которая приводит к заметным изменениям кристаллической структуры полимера [11] и, в конечном счете, к разрушению кристаллитов.

Значительный интерес представляет изучение структурных изменений при облучении ориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub>, так как образцы, растянутые при различных температурах, имеют различную кристаллическую структуру (табл. 1), а это дает возможность сравнить влияние  $\gamma$ -облучения на каждую из кристаллических форм ПВФ<sub>2</sub>. На рис. 1, *г* и *д* приведены дифрактограммы образцов 4 и 6, полученные съемкой в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Как видно из рис. 1, *г*, изменения интенсивности основных экваториальных рефлексов  $\alpha$ -формы сходны с изменениями, наблюдаемыми при облучении неориентированных блочных образцов (рис. 1, *в*). Смещение рефлексов (110) и (200) происходит в той же степени, однако интенсивность их в случае ориентированных образцов уменьшается менее заметно. Даже при облучении дозой 1000 *Мрад* указанные рефлексы хорошо выявлены, что позволило количественно оценить изменение соответствующих межплоскостных расстояний. Межплоскостное расстояние  $d_{110}$  увеличилось от 4,44 до 4,58 Å, а  $d_{200}$  — от 4,80 до 4,90 Å. Межплоскостное расстояние  $d_{110, 200}$  кристаллической решетки  $\beta$ -формы (рис. 1, *д*) при той же дозе облучения увеличивается с 4,30 до 4,36 Å, что меньше соответствующих изменений в кристаллитах  $\alpha$ -формы. Как видно из рис. 1, *в*, интенсивность рефлексов  $\alpha$ -формы при облучении снижается быстрее, чем рефлексы  $\beta$ -формы, размытие рассматриваемых рефлексов так же более существенно для  $\alpha$ -формы. Все это позволяет сделать вывод о том, что, по крайней мере, в направлении, перпендикулярном растяжению, кристаллиты  $\beta$ -формы более устойчивы к  $\gamma$ -облучению, чем кристаллиты  $\alpha$ -формы.

На рис. 2 показано изменение меридиональных рефлексов кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм при облучении. Видно, что облучение образцов дозой выше 100 *Мрад* приводит к снижению интенсивности меридиональных рефлексов как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -формы, а также к увеличению их полуширины. Рефлекс (001)  $\beta$ -формы (рис. 2, *а*) не изменяет своего положения на дифрактограмме, в то время как рефлекс (002) $\alpha$  (рис. 2, *б*) с увеличением дозы облучения смещается в сторону больших углов. Особенно наглядно относительное смещение этого рефлекса видно на дифрактограмме, полученной с образца 5, содержащего кристаллиты обеих форм (рис. 2, *в*). При облучении дозой 1000 *Мрад* соответствующее этому рефлексу межплоскостное расстояние  $d_{002}$  уменьшается от 2,328 до 2,315 Å.

Таким образом, облучение блочных образцов ПВФ<sub>2</sub> (как неориентированных, так и ориентированных) приводит к существенным изменениям размеров элементарной ячейки. Если в исходном состоянии периоды элементарной ячейки кристаллитов  $\alpha$ -формы равны:  $a = 9,60$ ,  $b = 5,00$ ,  $c = 4,655$  Å [16], то после облучения дозой 1000 *Мрад* они составляют:  $a = 9,80$ ,  $b = 5,20$ ,  $c = 4,63$  Å. Соответственно плотность  $\alpha$ -кристаллитов уменьшается от 1,89 до 1,78 г/см<sup>3</sup>. Период идентичности с кристаллитами  $\beta$ -формы вдоль оси цепи при облучении не изменяется, а расширение элементарной ячейки в двух других кристаллографических направлениях значительно меньше, чем соответствующие изменения в кристаллитах  $\beta$ -формы ( $a$  увеличивается от 8,60 до 8,72 Å,  $b$  — от 4,97 до 5,04 Å, плотность кристаллитов уменьшается от 1,925 до 1,875 г/см<sup>3</sup>).

Рассмотрим теперь влияние  $\gamma$ -облучения на размеры кристаллитов. Выше уже отмечалось, что при облучении образцов ПВФ<sub>2</sub> происходит размытие экваториальных и меридиональных рефлексов. По размытию рефлекса (002)  $\alpha$ -формы блочных неориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub> установлено, что средняя величина кристаллитов в направлении цепей при

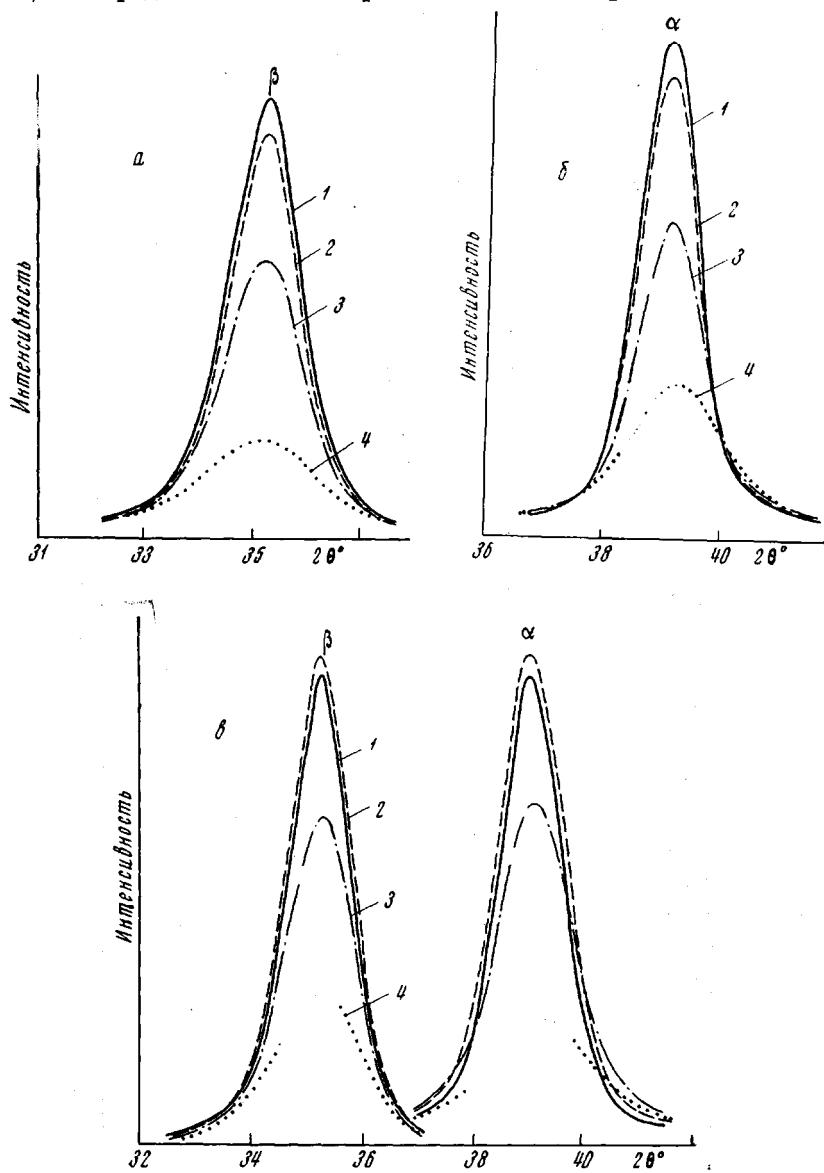


Рис. 2. Дифрактограммы образцов 4 (a); 6 (б) и 5 (с) с рефлексами (001)  $\beta$  и (002)  $\alpha$ . Пояснения кривых см. рис. 1

облучении дозой 1000 Мрад уменьшается приблизительно в 2 раза (от 90 до 40—45 Å). Определение размеров  $\alpha$ -кристаллитов в направлениях, перпендикулярных оси макромолекул, затруднено вследствие перекрывания рефлексов и наложения на них аморфного гало. Тем не менее приблизительные расчеты, проведенные по дифрактограммам рис. 1, б, показали, что при облучении дозой 500 Мрад размеры кристаллитов в направлении оси  $a$  уменьшаются со 160 до 120 Å. Судя по размытию рефлексов (010) и (110), уменьшение размеров кристаллитов в направлении оси  $b$  еще более существенно.

Наиболее детально были изучены изменения размеров кристаллитов обеих форм при облучении в направлении оси *c*. Наличие двух порядков отражения от плоскости (001)  $\beta$ -кристаллитов (рис. 2, *a*) позволило оценить искажение кристаллической решетки в этих кристаллитах. Как и в случае необлученных ориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub> [13], искажение здесь не превышает 1 %. Следовательно, размытие рентгеновских рефлексов вызвано в основном уменьшением размеров кристаллитов. Результаты расчета размеров кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы вдоль цепи ( $L_\alpha$  и  $L_\beta$ ) ориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub> приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Некоторые характеристики надмолекулярной структуры образцов ПВФ<sub>2</sub>, растянутых на 300% при различных температурах в зависимости от дозы облучения**

Образец, №	Доза, Мрад	<i>d</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>k</i> , %	<i>l</i> , Å	<i>a</i> , Å	$\frac{L_\beta}{\text{Å}}$	$\frac{L_\alpha}{\text{Å}}$
4	0	116	104	61,5	40	61	64	—
	10	116	103	61	40	63	66	—
	100	111	99	60,5	39	60	63	—
	500	102	90	60	36	54	57	—
	1000	95	81	59	33	48	43	—
5	0	131	117	61	46	71	74	78
	10	130	116	61	45	71	73	77
	100	127	113	61	44	68	67	69
	500	115	102	61	40	62	58	60
	1000	109	95	59	39	56	48	40
6	0	165	147	62	56	91	—	103
	10	163	145	62	55	90	—	97
	100	160	143	60,5	56	87	—	90
	500	145	127	59	52	75	—	73
	1000	120	—	—	—	—	—	50

Кривые рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами этими же образцами представлены на рис. 3. С увеличением дозы облучения более 100 Мрад интенсивность малоуглового рефлекса уменьшается, а сам рефлекс смещается в сторону больших углов и размывается, причем сильнее со стороны больших углов. Указанные изменения наиболее заметны в образце, растянутом при 160° и содержащем в основном  $\alpha$ -кристаллиты (рис. 3, *в*). Результаты обработки малоугловых кривых по методике Цванкина [17] приведены в табл. 2. Видно, что большой период *d* при облучении дозой 1000 Мрад уменьшается на 18% в образце 4, содержащем  $\beta$ -кристаллиты, и на 27% в образце 6, содержащем  $\alpha$ -кристаллиты. Уменьшение *d* идет за счет уменьшения как величины аморфных прослоек, так и самих кристаллитов, в результате чего степень кристалличности *k*, рассчитанная из малоугловых данных, при облучении уменьшается незначительно. В то же время степень кристалличности, рассчитанная по рентгенограммам в больших углах (рис. 1, *в*) и из измерений плотности [12], при облучении дозой 1000 Мрад уменьшается в несколько раз. Последнее, правда, относится к неориентированным образцам ПВФ<sub>2</sub>, однако сравнение рентгенограмм рис. 1, 2 показывает, что и для ориентированных образцов (за исключением рис. 1, *д*) при облучении также наблюдается существенное уменьшение интенсивности как экваториальных, так и меридиональных рефлексов. Без учета изменения дефектности кристаллитов это соответствовало бы значительному уменьшению степени кристалличности. Из табл. 2 видно, что размеры кристаллитов вдоль оси вытяжки, рассчитанные из малоугловых данных и из размытия меридиональных рефлексов, хорошо совпадают между собой; следовательно, резкое уменьшение ин-

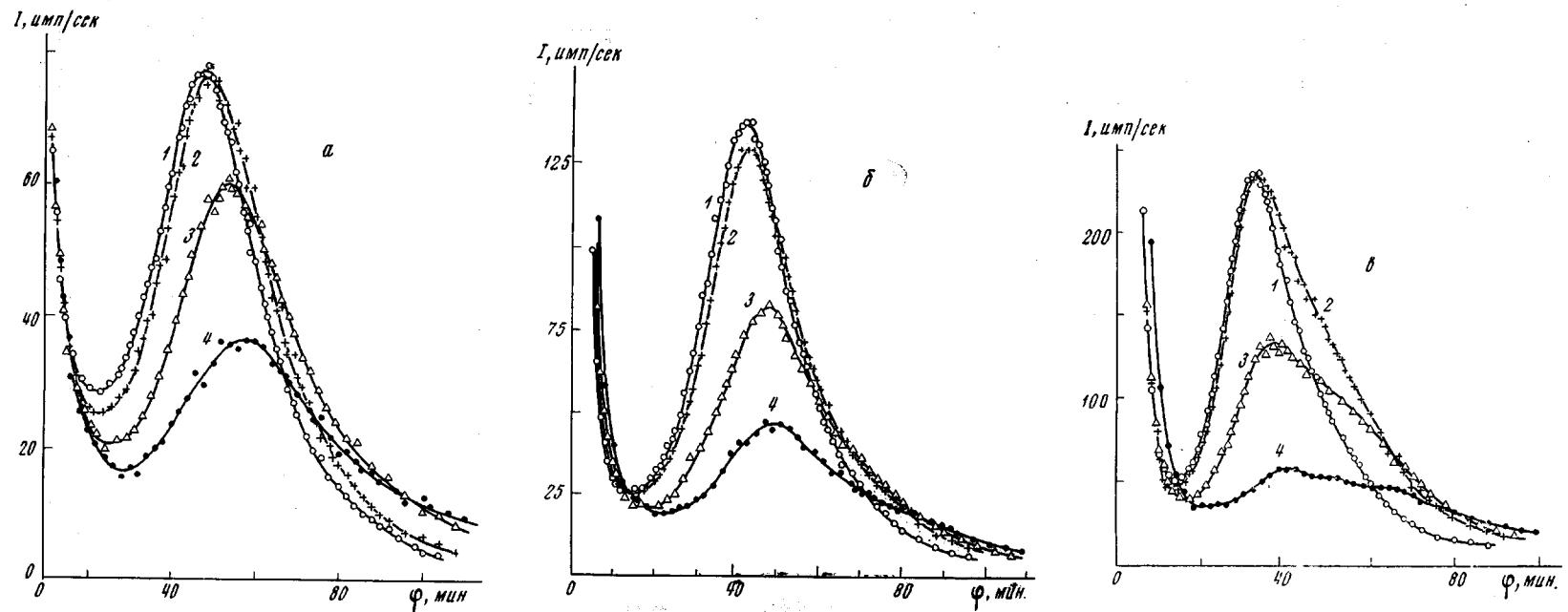


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей образцами 4 (а), 5 (б) и 6 (в) после облучения дозами 0 (1), 100 (2), 500 (3) и 1000 Мрад (4)

тенсивности меридиональных рефлексов при облучении образцов ПВФ<sub>2</sub> большими дозами связано в первую очередь с концентрацией в кристаллитах локальных дефектов типа искажений первого рода [18]. Тот факт, что общий фон на рентгенограммах ориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub> рис. 1 и 2 при этом заметно не возрастает, связан, по-видимому, с наблюдаемым уменьшением плотности вещества в результате интенсивного отрыва как отдельных атомов, так и более крупных частей макромолекул [2]. Об этом свидетельствует также значительное количество летучих продуктов, образующихся при облучении ПВФ<sub>2</sub>, а также некоторое уменьшение периода идентичности с  $\alpha$ -кристаллитами. Последнее можно объяснить уменьшением при облучении валентных углов углеродного скелета конформации II и образованием двойных С—С-связей за счет отрыва боковых атомов цепи, главным образом атомов водорода.

Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при  $\gamma$ -облучении ПВФ<sub>2</sub> дозами больше 100 Мрад происходят структурные изменения не только в аморфных, но и в кристаллических областях.

Отмеченная выше более высокая стойкость кристаллитов  $\beta$ -формы ПВФ<sub>2</sub> к  $\gamma$ -облучению согласуется с данными [19], по которым монокристаллы  $\gamma$ -формы ПВФ<sub>2</sub> более устойчивы под электронным пучком по сравнению с кристаллитами  $\alpha$ -формы. Такое различие в радиационной стойкости различных кристаллических форм ПВФ<sub>2</sub> в первую очередь, по-видимому, связано с их конформационным строением. Конформации цепей в  $\beta$ — $\gamma$ -формах очень близки между собой [20] и представляют плоский ( $\beta$ ) или несколько смещенный от плоскости ( $\gamma$ ) зигзаг. По одну сторону углеродного скелета расположены атомы фтора, по другую — водорода. Каждый атом фтора контактирует с атомом водорода соседней цепи. Конформация цепей в  $\alpha$ -кристаллитах свернутая, типа *цис* — *транс* или *TGTG'* [16], так что вдоль цепи чередуются пары атомов фтора и водорода.

### Выходы

1. Облучение на воздухе блочных (неориентированных и ориентированных) образцов ПВФ<sub>2</sub> при дозах более 100 Мрад приводит к постепенному разрушению их кристаллической структуры. Размеры кристаллитов уменьшаются, увеличиваются искажения первого рода и периоды элементарных ячеек. При дозе 1000 Мрад периоды ячейки кристаллитов  $\alpha$ -формы увеличиваются:  $a$  — на 2,1,  $b$  — на 4%,  $\beta$ -формы ( $a$  и  $b$ ) — на 1,4%. Период идентичности с  $\alpha$ -кристаллитами при этом уменьшается на 0,5—0,6%.

2. Облучение на воздухе порошков ПВФ<sub>2</sub> вплоть до дозы 1000 Мрад не разрушает кристаллическую решетку как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -формы и вызывает радиационный отжиг.

3. Изменения надмолекулярной структуры ориентированных образцов ПВФ<sub>2</sub> при облучении также начинаются при дозах больше 100 Мрад. При дозе 1000 Мрад большой период в образцах с  $\alpha$ -структурой уменьшается на 27, с  $\beta$ -структурой — на 18%.

4. Образцы ПВФ<sub>2</sub>, содержащие  $\beta$ -кристаллиты, более устойчивы к разрушению под действием  $\gamma$ -облучения, чем образцы, кристаллизующиеся в  $\alpha$ -форме. Высказаны некоторые предположения о причинах различной радиационной стойкости различных кристаллических форм, а также порошков и блочных образцов ПВФ<sub>2</sub>.

Поступила в редакцию  
4 XII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.

3. Сб. Радиационная химия полимеров, под ред. В. Л. Карпова, изд-во «Химия», 1969.
4. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Phys. Chem., **62**, 334, 1958.
5. H. Busch, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **186**, 97, 1963.
6. M. Mogi, K. Doi, J. Appl. Phys. Japan, **3**, 112, 1964.
7. M. Ураба, Т. Рукуда, М. Такаянаги, Кюсю дайгаку когаку сюсю, Technol. Repts Kyishu Univ., **37**, 364, 1965.
8. С. Л. Добрецов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, Механика полимеров, 1966, 945.
9. Т. Арамаки, М. Такаянаги, Кюсю дайгаку когаку сюсю, Technol. Repts Kyushu Univ., **40**, 850, 1967.
10. Х. Акимбеков, С. Н. Каримов, Б. Н. Нарзуллаев, А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1968, 173.
11. Н. Кіо, Р. Інграш, Makromolek. Chem., **118**, 45, 1968.
12. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., **A12**, 1880, 1970.
13. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Л. А. Асланян, М. П. Мленик, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., **A12**, 1654, 1970.
14. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **A12**, 1254, 1970.
15. Е. Л. Гальперин, С. С. Дубов, Е. В. Волкова, М. П. Мленик, Л. А. Булыгина, Высокомолек. соед., **8**, 2033, 1966.
16. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., **A11**, 1432, 1969.
17. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
18. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 189.
19. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Н. И. Никонорова, С. Н. Титенская, Высокомолек. соед., **B14**, 37, 1972.
20. Е. Л. Гальперин, Б. П. Камынин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., **B12**, 555, 1970.

---

### INFLUENCE OF $\gamma$ -RADIATION ON THE STRUCTURE OF POLY(VINYLDENE FLUORIDE)

*B. P. Kosmyntin, E. L. Gal'perin*

#### Summary

The changes in the crystalline and supermolecular structures of poly(vinylidene fluoride) ( $\text{PVF}_2$ ) have been studied as affected by the  $\gamma$ -radiation dose. Upon irradiation of starting  $\text{PVF}_2$  powders with a dose equal to up to 1000 Mrad, its crystal lattice spacings do not change significantly, whereas irradiation of block samples, both non-oriented and oriented, results in considerable changes in the unit cell ( $\alpha$  and  $\beta$  forms). Simultaneously the long period and the size of crystallites undergo changes, and the crystalline and supermolecular structures of  $\text{PVF}_2$  break up. Some suggestions are made about the reasons of different radiation resistance of various crystalline forms and powders of  $\text{PVF}_2$ .

---