

УДК 541(15+64):539.2

## ИЗМЕНЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА, ВЫЗВАННЫЕ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ (ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ)

Берштейн В. А., Егоров В. М., Егорова Л. М., Сироткина  
В. А., Сирота А. Г.

Методом ДСК измерена теплоемкость при 100–430 К линейного и разветвленного ПЭ, подвергнутых облучению быстрыми электронами (5–700 Мрад). Исследованы изменения в различных элементах неупорядоченных областей (четырех областях релаксации) и радиационная устойчивость кристаллитов ПЭ. Показано специфическое влияние облучения в каждом случае, обусловленное превалированием сшивания участков цепей с достаточной сегментальной подвижностью и превалированием процессов деструкции в условиях «подавленной» подвижности. Обнаружена резко выраженная зависимость радиационной устойчивости кристаллитов ПЭ от его предыстории. При рекристаллизации ПЭ, аморфизированного облучением, наблюдали образование кристаллитов минимально возможного размера, близкого к длине статистического сегмента Куна.

Исследованию изменений в структуре и свойствах полимеров, в особенности ПЭ, под влиянием ионизирующих излучений посвящено много работ [1–5]. Однако их результаты весьма неоднозначны, и по некоторым принципиальным вопросам высказываются противоположные точки зрения.

Так, имеются мнения о протекании радиационно-химического сшивания макромолекул равновероятно в аморфной части и кристаллатах, преимущественно в кристаллатах или преимущественно в неупорядоченной области [2]; опыты на монокристаллах ПЭ [6] и наблюдаемая зависимость процесса сшивания от степени кристалличности  $\kappa$  [2] свидетельствуют в пользу последней точки зрения. Наряду с данными о резком снижении  $\kappa$  в ПЭ при облучении вплоть до полной аморфизации [1] имеются опыты, указывающие лишь на небольшое уменьшение  $\kappa$  после облучения до достижения дозы 1000 Мрад [7], практическую ее неизменность после облучения до 150 [4], 400 [8] и 600 Мрад [6] и даже некоторый рост  $\kappa$  в облученном ПЭ [9]. Есть основания предполагать, что соотношение скоростей деструкции и сшивания в ПЭ, принимаемое часто равным  $v_d/v_{сп} \approx 0.2–0.3$ , может быть существенно разным для отдельных структурных элементов [2, 10].

Малочисленны сведения о влиянии облучения на релаксационные переходы в ПЭ, причем они также противоречивы: так, например, интенсивность низкотемпературной (150–200 К) релаксации, по данным [11], уменьшается, а по данным [12], увеличивается с ростом дозы облучения.

Калориметрически ранее оценивалось в основном лишь влияние облучения ПЭ на его пик плавления [4, 9, 13, 14]. В работах [15–17] в результате комплексного (ЯМР, ДСК, рентгеновская дифракция) исследования ПЭ с разной ММ и термической предысторией раздельно охарактеризованы помимо пика плавления кристаллитов четыре области «размораживания» подвижности в неупорядоченных областях. При этом немонотонные изменения на температурных кривых теплоемкости удалось связать с определенными элементами молекулярной структуры

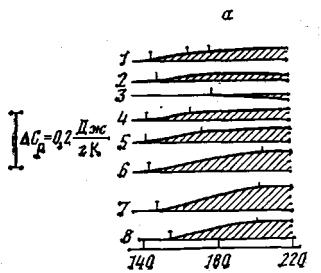


Рис. 1

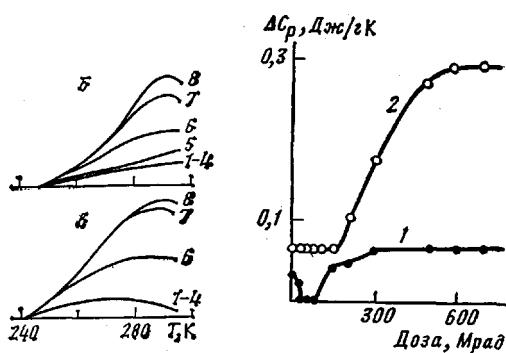


Рис. 2

Рис. 1. Изменение хода кривой ДСК неотожженного ПЭ вследствие облучения дозой: 0 (1), 5 (2), 15–70 (3), 130 (4), 200 (5), 300 (6), 500 (7) и 600–700 Мрад (8). Горизонтали отвечают базовой линии. Скорость нагревания  $v=20 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ . а – область  $T < T_c$ -релаксации, ПЭВП; б, в – области интервала стеклования ПЭВП и ПЭНП соответственно

Рис. 2. Зависимости величины скачка теплоемкости ПЭВП при 150–200 (1) и 240–290 К (2) от дозы облучения

ПЭ [16]: 1) релаксацию I ( $\sim 150$ – $200$  К) – со свободным от влияния кристаллитов движением сегментов цепей в межламелярных прослойках – длинных нерегулярных складках (петлях), концах макромолекул, свернутых проходных цепях; 2) релаксацию II ( $\sim 240$ – $290$  К) – с кооперативным движением нескольких контактирующих сегментов соседних цепей в тех же элементах структуры (переход стеклования); 3) релаксацию III ( $\sim 300$ – $360$  К) – с сегментальным движением в слабоизогнутых проходных цепях и складках, ограниченным кристаллитами; 4) релаксацию IV (в области температур на  $20$ – $30$ ° ниже  $T_{пл}$ ) – с проявлением движения в выпрямленных проходных цепях, концы которых фиксированы кристаллитами; частично изменение теплоемкости в этой области связано также с плавлением малых кристаллитов [16].

При этом в соответствии с новой интерпретацией основных релаксационных переходов в полимерах [18–21], релаксации I и II отнесены соответственно к квазинезависимым ( $\beta$ -переход или  $T < T_c$ -релаксация) или кооперативным ( $\alpha$ -переход при  $T_c$ ) поворотам участков цепей, соизмеримых с сегментом Куна [16].

Цель настоящей работы – исследование методом ДСК влияния ионизирующего излучения на подвижность отдельных элементов молекулярной структуры (четыре области релаксации) неупорядоченной части и на кристаллиты ПЭ.

Опыты проводили на образцах ПЭ<sup>1</sup> высокой (ПЭВП,  $M_w \approx 1 \cdot 10^6$ ) и низкой плотности (ПЭНП,  $M_w \approx 6 \cdot 10^4$ ). Разветвленность в ПЭВП не превышала 2  $\text{CH}_3$ -групп, а в ПЭНП – 20  $\text{CH}_3$ -групп на 1000 связей С–С. Образцы весом 0,5–15 мг вырезали из пластин, отпрессованных при 423 К и охлажденных со скоростью 20 К·мин<sup>-1</sup> (неотожженные образцы). Кроме того, часть образцов ПЭВП, подвергаемых облучению, отжигали в течение 5 ч при 383 К или 20 ч при 400 К; облучали также образцы ПЭНП после 12 лет старения при 293 К.

Облучение производили быстрыми электронами (с энергией 1,6 МэВ) на ускорителе ИЛУ-6 при 293 К в среде аргона; мощность дозы составляла 8 Мрад/мин. Доза облучения изменялась от 5 до 700 Мрад.

Использовали калориметр DSC-2 «Perkin – Elmer», калиброванный по точкам плавления ацетона (178 К), воды (273,1 К) и индия (429,7 К), а также по теплоемкости сапфира. Эталоном служил полидиметакрилатэтиленгликоль. Определяли температурные зависимости изменения теплоемкости  $\Delta C_p(T)$  в диапазоне температур 100–430 К в основном при скорости нагревания  $v=20 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Степень кристалличности определяли по соотношению:  $\chi=\Delta H_{пл}/\Delta H_{пл}^{\circ}$  где  $H_{пл}^{\circ}=294 \text{ Дж/г}$  [22], а энталпия плавления  $\Delta H_{пл}$  отвечала площади пика плавления.

Изменения на кривых ДСК полиэтилена наблюдаются уже при наименьшей дозе облучения 5 Мрад, но только в области релаксации I: сту-

<sup>1</sup> Авторы выражают искреннюю признательность Л. П. Пискуновой и А. В. Лысову за помощь в подготовке образцов.

пенька теплопроводности  $\Delta C_p$  при  $\sim 150\text{--}170\text{ K}$  уменьшается, а при дозе 15–70 Мрад исчезает (рис. 1, *a*). Этот эффект вызван радиационно-химическим сшиванием наиболее подвижных названных выше элементов межламельярных прослоек. Действительно, скачок  $\Delta C_p$  в рассматриваемой температурной области у исходного ПЭ отвечает появлению сегментальной подвижности примерно в половине неупорядоченной фазы ПЭ [16]; относительно же малая величина  $\Delta C_p$  обусловлена здесь тем, что это движение реализуется в местах свободного объема и не требует затрат энергии на образование новых «дырок». Последнее подтверждено аномально низкой величиной теплоты  $\varepsilon \approx 100\text{ Дж}$ , поглощаемой молем  $\text{CH}_2$ -групп, входящих в кинетическую единицу движения при 150–200 K [16]. Следовательно, именно у длинных петель, свернутых проходных цепей и выходящих из кристаллитов концов макромолекул в области  $T < T_c$ -релаксации ( $\beta$ -перехода) сегментальная подвижность и свободный объем достаточны для сближения и рекомбинации макрорадикалов, возникших при облучении, с образованием сшивок<sup>2</sup>, т. е. сшивание здесь явно превалирует над деструкцией цепей ( $v_{\text{сп}} \gg v_d$ ).

В соответствии с отнесением релаксации I к  $\beta$ -переходу [16] и представлениями работ [18–21] движение осуществляется здесь за счет поворотов (с участием транс-гами-переходов) участков цепей, соизмеримых с сегментом Куна; последний в ПЭ равен  $\sim 20\text{ \AA}$  и включает  $\sim 8$  мономерных звеньев (16  $\text{CH}_2$ -групп) [24]. Исчезновение ступеньки  $\Delta C_p$  при сшивании, т. е. подавление подвижности в указанных элементах молекулярной структуры, очевидно, происходит тогда, когда среднее расстояние между сшивками  $M_{\text{сп}}$  становится соизмеримым с величиной указанного сегмента. В этой связи отметим, что при облучении расплавов ПЭ подвижность цепей в возникающей сетке действительно подавлялась и сшивание прекращалось при критическом значении  $M_{\text{сп}} \approx 20\text{ CH}_2$ -групп [4]. Аналогичный эффект наблюдали и при «подавлении» химическими сшивками низкочастотных скелетных колебаний в стеклообразных полимерах [25].

Фиксируемый методом ДСК процесс сшивания наиболее подвижных элементов неупорядоченных областей ПЭ согласуется с данными по оценке модулей упругости  $E$  аморфных областей облученных изотропных образцов: облучение ведет к увеличению  $E$ , наибольшему при дозе 30 Мрад, за счет роста числа держащих нагрузку цепей [10].

Как видно из рис. 1, *a* и 2, с увеличением дозы облучения более 100 Мрад на кривой ДСК вновь возникает ступенька  $\Delta C_p$  в области релаксации I, которая растет и уширивается до дозы 300 Мрад, а при дозе 300–700 Мрад не изменяется. Эффект повторного возникновения и роста ступеньки  $\Delta C_p$  отчасти можно связать с уменьшением степени кристалличности  $\chi$  образцов (см. ниже), однако при больших дозах последняя продолжает снижаться, а  $\Delta C_p = \text{const}$ . Поэтому естественно полагать, что рост  $\Delta C_p$  в значительной степени обусловлен процессами деструкции образовавшейся при сшивании малоподвижной сетки ( $v_d > v_{\text{сп}}$ ). В итоге устанавливается, очевидно, динамическое равновесие между процессами сшивания и деструкции.

Ход кривых ДСК ПЭВП и ПЭНП в области релаксации II (интервала стеклования) практически не изменяется после дозы облучения 5–130 Мрад, а с увеличением дозы от 200 до 500–600 Мрад ступенька  $\Delta C_p$  при 240–290 K увеличивается в несколько раз (рис. 1, *b*, *c* и 2), прежде всего по мере аморфизации ПЭ. Здесь отметим два момента.

Примечательно, что эффект сшивания, проявляющийся в области квазинезависимого движения сегментов (150–200 K), отсутствует в случае их кооперативного движения (240–290 K); причина этого пока не вполне ясна. И второе: в ПЭВП и других высококристаллических полимерах вследствие специфики строения межламельярных прослоек кооперативный переход стеклования в значительной мере вырождается, и в итоге, на-

<sup>2</sup> Сходную ситуацию наблюдали при исследовании восстановления нарушенных деформаций межмолекулярных водородных связей в стеклообразных полимерах: восстановление начиналось при достижении температуры  $\beta$ -перехода [23].

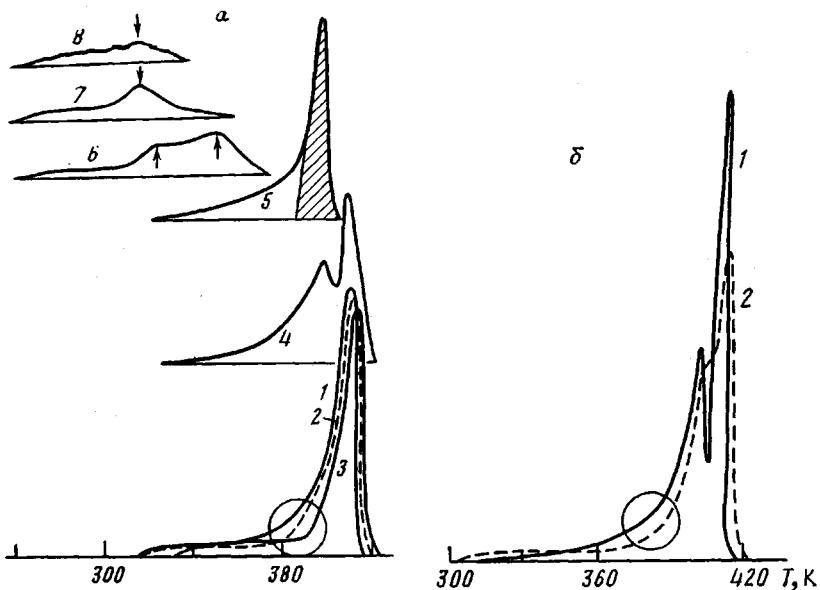


Рис. 3. Кривые ДСК при температурах выше  $T_c$  образцов ПЭВП в неотожженном состоянии (а) и после отжига при 400 К 20 ч (б) после облучения различной длительности.  $v=20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Доза облучения, Мрад (в скобках указаны температуры в максимумах пиков плавления): а: 1 – исходный (410 К), 2 – 30 (410,5 К), 3 – 70 (411,5 К), 4 – 130 (398 и 408 К), 5 – 200 (399 К), 6 – 300 (322 и 350 К), 7 – 500 (316 К), 8 – 700 (316 К); б: 1 – исходный (400 и 409 К), 2 – 500 (400 и 412 К). Пояснения в тексте

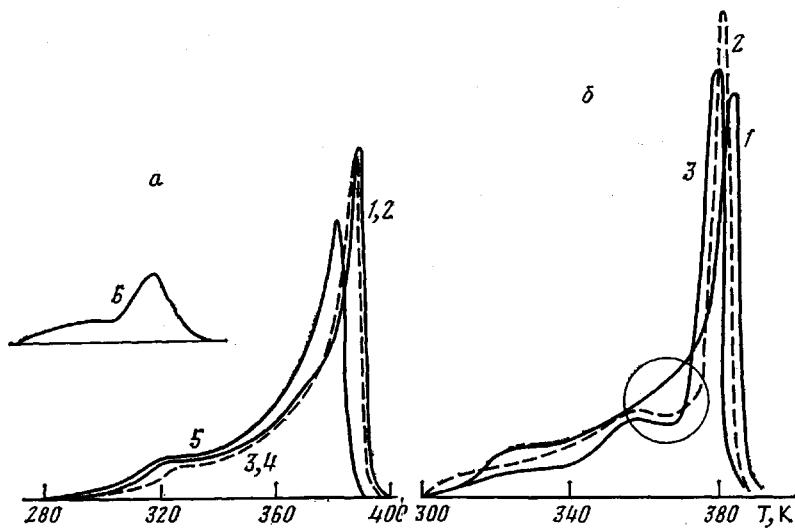


Рис. 4. Кривые ДСК при температурах выше  $T_c$  образцов ПЭНП в неотожженных образцах (а) и после 12 лет старения при 393 К (б), подвергнутых облучению различной дозой.  $v=20 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ . а: 1 – исходный образец; 2–6 – доза облучения 5 (2), 15 (3), 30 (4), 130 (5) и 500 Мрад (6); б: 1 – исходный образец; 2 и 3 – доза облучения 70 и 500 Мрад

пример, в ПЭВП интенсивность релаксации при 240–290 К почти такая же или даже ниже, чем при 150–200 К [26]; это же относится к ступеньке  $\Delta C_p$  в необлученных образцах (рис. 1). После сильного облучения в ПЭВП скачок  $\Delta C_p$  при 240–290 К становится почти на порядок больше, чем при 150–200 К (рис. 2), т. е. восстанавливается практически такое же соотношение интенсивностей движения, какое обычно наблюдается у  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов в аморфных и низкокристаллических полимерах.

Специфичным оказалось и влияние облучения на ход кривых ДСК ПЭВП и ПЭНП в областях релаксации III и IV. В ПЭВП после воздей-

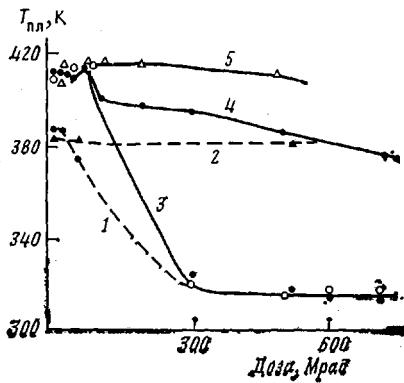


Рис. 5

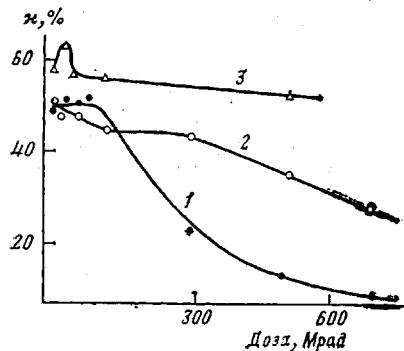


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости температуры плавления ПЭНП (1, 2) и ПЭВП (3–5) от дозы облучения,  $v=20 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ . 1, 3 – неотожженное состояние; 2 – старение в течение 12 лет при 293 К; 4, 5 – после отжига в течение 5 ч при 383 и 20 ч при 400 К соответственно

Рис. 6. Зависимость степени кристалличности ПЭВП от дозы облучения. 1 – неотожженное состояние; 2, 3 – после отжига в течение 5 ч при 383 и 20 ч при 400 К соответственно

ствия дозы 30–70 Мрад заметно уменьшается теплоемкость при 370–390 К (рис. 3, обведено кружками). Поскольку при этих температурах в ПЭВП «размораживается» подвижность выпрямленных проходных цепей, для которых при облучении  $v_d \gg v_{\text{сп}}$  [10], этот эффект естественно связывать с деструкцией таких цепей. Интересно, что он проявляется также у ПЭНП, подвергнутого многолетнему старению (рис. 4, б), но отсутствует у несостаренных и неотожженных образцов ПЭНП, в котором доля выпрямленных цепей, по-видимому, мала (рис. 4, а).

Соответственно в ПЭНП, у которого область релаксации III выражена на кривых ДСК намного сильнее, чем у ПЭВП, т. е. в нем выше концентрация слабоизогнутых проходных цепей и складок (рис. 3 и 4), облучение заметно снижало теплоемкость при ~300–340 К, в том числе при дозе облучения всего 15–30 Мрад (рис. 4). По-видимому, это вызвано спшиванием, например, наблюдавшимся в работе [27] внутримолекулярным спшиванием у изгибов (циклизацией). В случае же ПЭВП такой эффект не наблюдался, и даже видна тенденция к росту  $\Delta C_p$  при 300–330 К (рис. 3).

На рис. 3–6 показано влияние облучения на кристаллиты ПЭВП и ПЭНП, характер их плавления, величины температуры  $T_{\text{пл}}$  и степень кристалличности  $x$ . Оказалось, что радиационная устойчивость кристаллических сердечников ламелей решающим образом зависит помимо дозы облучения от термической и временной предыстории образцов.

В случае неотожженных образцов, облученных через 1–2 дня после прессования, наблюдаются три стадии влияния облучения на кристаллиты. На первой стадии (30–70 Мрад) форма пиков плавления и величина  $x$  практически не изменяются, а  $T_{\text{пл}}$  изменяется не более чем на 1–2° (рис. 3, а и 4, а). У ПЭВП в этих условиях возможно и повышение  $T_{\text{пл}}$  на 1,5°, что можно объяснить, например, разрывом выпрямленных цепей и уменьшением их «возмущающего» влияния на кристаллиты. Ясно, что на этой стадии облучения изменения внутри кристаллитов очень малы. Показано ранее, что разрывы цепей под влиянием ускоренных электронов могут происходить в аморфной области и кристаллах с равной вероятностью [8], однако низкая подвижность в последних препятствует миграции свободных радикалов, способствуя их быстрой рекомбинации в «клетке» на этой стадии облучения.

При дозах облучения ~100 Мрад пик плавления неотожженного ПЭВП раздваивается: наряду с исходным при  $410 \pm 2$  К появляется новый пик при 398–399 К, а после дозы 200 Мрад первый полностью трансформи-

руется во второй (рис. 3, а). По-видимому, здесь происходит постепенное радиационное идущее от поверхности в глубину «разрыхление» кристаллитов.

Облучение дозой 300–700 Мрад в основном аморфизирует неотожженные образцы ПЭВП и ПЭНП ( $\chi \leq 10\%$ ); температура плавления остатков кристаллической фазы в них уменьшается до одинакового уровня  $\sim 316$  К (рис. 5), причем пик плавления непосредственно примыкает к ступеньке  $\Delta C_p$  при  $T_c$  (250–290 К) (рис. 3, а и 4, а). Остаточная кристалличность в этом случае, очевидно, следствие рекристаллизации аморфизированных образцов: обнаружено, что при повторном сканировании образца пик при 316 К на кривой ДСК отсутствует, а последующая выдержка при 293 К вновь приводит к его возникновению.

Полученное «предельное», минимальное значение  $T_{пл} \approx 315$ –316 К (истинная  $T_{пл}$ , полученная экстраполяцией зависимостей  $T_{пл}$  ( $v^{0.5}$ ) на  $v=0$ , равна 309 К) представляется неслучайным; эта температура соответствует плавлению кристаллитов парафинов с длиной молекул  $\sim 20$  С-атомов.

Для понимания этого интересного факта отметим, что истинная  $T_{пл}$  кристаллических сердечников ламелей ПЭВП не изменяется после удаления травлением в  $HNO_3$  неупорядоченной компоненты, т. е. она такая же, как и у парафинов с длиной молекул, равной толщине сердечника [17]. Вместе с тем сегмент конформационной подвижности цепей в полимерах соизмерим с сегментом Куна (для ПЭ  $\sim 16$  С-атомов) в широком диапазоне температур – в  $\beta$ - и  $\alpha$ -перехода, при  $T > T_c$ , в расплаве [18–21]. Поэтому полученный нижний предел  $T_{пл}$  в ПЭ демонстрирует, по нашему мнению, «посегментную» укладку соседних цепей при образовании кристаллита. В данном случае радиационно-спирального ПЭ процесс кристаллизации приостанавливается на начальной стадии образования зародышей кристаллизации путем параллельной укладки по одному сегменту (*транс-участку*) каждой из соседних цепей; сшивки препятствуют дальнейшему росту кристаллитов. В литературе ранее предполагалось, что наименьший размер кристаллита в направлении цепей у высокомолекулярных гибкоцепных полимеров должен быть близок к 20–30 Å [22], однако другие экспериментальные доказательства этой гипотезы нам неизвестны.

Отжиг ПЭВП в течение 20 ч при 400 К или очень длительное (12 лет) естественное старение ПЭНП приводили к резкому повышению радиационной устойчивости кристаллитов; судя по кривым ДСК, значениям  $T_{пл}$  и  $\chi$  (рис. 3, б, 4, б, 5 и 6), кристаллиты мало повреждались даже после дозы облучения 500 Мрад. После умеренного отжига (383 К, 5 ч) кристаллиты ПЭВП обладают «промежуточными» характеристиками радиационной устойчивости (рис. 5 и 6).

Большое различие в устойчивости кристаллитов неотожженного и отожженного ПЭВП к облучению связано, по-видимому, с различиями в их упаковке и, как следствие этого, подвижности. Так, известно, что переход от наиболее плотной орторомбической к триклинической упаковке приводит к повышенной деструкции цепей ПЭ при облучении [28]. Для ПЭ вблизи  $T_{пл}$  характерен переход к наименее плотной гексагональной упаковке; ближний порядок в его расплаве также приближается к такой упаковке [29, 30]. Есть указания на присутствие высокодефектной гексагональной модификации в ПЭ при 293 К [31] и на «разбухание» его орторомбической решетки с переходом в гексагональную форму при воздействии  $\gamma$ -лучей [29]. Естественно полагать, что кристаллиты неотожженного ПЭВП в значительно большей мере, чем отожженного, содержат следы структуры расплава. Повышенная подвижность в их дефектной решетке способствует протеканию ( помимо актов рекомбинации радикалов в «клетке») медленной диффузионной стадии радиационных процессов, контролирующей радиационное разрушение кристаллитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 195.
2. Сирота А. Г. В кн.: Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, с. 12.
3. Ungar G. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 10, p. 2635.

4. Gielanz G., Jungnickel B. Colloid Polymer Sci., 1982, v. 260, № 8, p. 742.
5. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973. 456 с.
6. Patel G., Keller A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 2, p. 303, 323.
7. Yoda O., Kiriyama J., Odajima A. J. Mater. Sci. Letters, 1982, v. 1, № 10, p. 451.
8. Сирога А. Г., Федотов В. Г., Рябиков Е. П., Гольденберг А. Л., Ильченко П. А., Харитонова О. К. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 2, с. 393.
9. Bhateja S., Andrews E., Young R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 4, p. 523.
10. Сирога А. Г., Верховец А. П., Угевский Л. Е. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 661.
11. Mathew J., Shen M. J. Macromolec. Sci. Phys., 1977, v. 13, № 3, p. 349.
12. Pineri M., Berticat P., Marchal E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 10, p. 1325.
13. Савина В. П., Бриксман Б. А., Бондарев В. Д. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1180.
14. Rijke A., Mandelkern L. Polymer Letters, 1969, v. 7, № 9, p. 651.
15. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 693.
16. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 771.
17. Марихин В. А., Берштейн В. А., Егоров В. М., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 10.
18. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
19. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov Yu. A., Stepanov V. A. Polymer Bull., 1983, v. 9, № 1, p. 98.
20. Берштейн В. А., Егоров В. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2440.
21. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 11, с. 2451.
22. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Crystal Melting. N. Y.: Acad. Press, 1980, v. 3, p. 263.
23. Берштейн В. А., Егоров В. М., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2278.
24. Цеетков В. Н., Френкель С. Я., Эскин В. Е. Структура макромолекул в растворах. М.: Химия, 1964. 538 с.
25. Берштейн В. А., Рыжков В. А., Гинзбург Л. И., Ганичева С. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1385.
26. Illers K. Kolloid-Z. und. Z. für Polymere, 1969, B. 231, N. 5. S. 622.
27. Джигебашвили Г. Г., Словохотова Н. А., Лещенко С. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1087.
28. Salovey R., Falcomer W. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 10, p. 3203.
29. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 39.
30. Овчинников Ю. К. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
31. Asahi T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 2, p. 175.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
10.XII.1984

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

**CHANGE IN VARIOUS ELEMENTS OF STRUCTURE  
OF POLYETHYLENE UNDER THE ACTION OF IONIZING  
IRRADIATION (FROM THE DATA OF DIFFERENTIAL  
SCANNING CALORIMETRY)**

Bershtein V. A., Yegorov V. M., Yegorova L. M., Sirotkina V. A., Sirota A. G.

**S ummary**

The heat capacity at 100-430 K of linear and branched PE subjected to irradiation with fast electrons (5-700 Mrad) has been measured by DSC method. The changes in various elements of nonordered regions (four regions of relaxation) and radiation stability of PE crystallites were studied. The specific effect of irradiation was shown for each case being related with predominance of crosslinking of chain fragments having the essential segmental mobility and predominance of degradation in conditions of «depressed» mobility. The pronounced dependence of radiation stability of PE crystallites on its prehistory was found. The recrystallization of PE amorphized with irradiation was accompanied by formation of crystallites having the minimal possible size close to the length of the Kuhn segment.