

УДК 541(64+15):539.2

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПРОЦЕССЫ ЕГО ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРИТЕЛЕ¹

© 1999 г. В. И. Селихова, В. С. Тихомиров, С. Н. Чвалун

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 10.06.98 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Методом ДСК исследованы процессы плавления и кристаллизации в декалине облученных изотропных, высокоориентированных (кратность вытяжки 25–30) и порошкообразных образцов линейного ПЭ. Обнаружены существенные различия в поведении этих образцов при первом нагревании в растворителе и особенно в последующих циклах нагревание–охлаждение. Варьирование надмолекулярной структуры приводит не только к различным соотношениям выхода процессов сшивания и деструкции, но и к разной способности образцов ПЭ растворяться при нагревании и кристаллизоваться при охлаждении растворов. Два пика плавления, наблюдающиеся в блочных и порошкообразных образцах облученного ПЭ после их растворения и последующего медленного охлаждения, соответствуют плавлению золь- и гель-фракций, выделенных из этих образцов. Высказано предположение, что эти фракции представляют собой кристаллиты двух различных типов. Единичные пики плавления и кристаллизации облученных ориентированных образцов свидетельствуют, по-видимому, о существовании кристаллитов только одного типа с высокой степенью дефектности, особенно при больших дозах облучения.

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение влияния надмолекулярной организации полимеров на особенности их радиационно-химических превращений является важной задачей, имеющей как фундаментальное, так и практическое значение. В литературе неоднократно приводились сравнительные данные по изменению структуры и свойств облученных образцов ПЭ с различной морфологией, в частности по плавлению облученных блочных, ориентированных, нативных порошкообразных образцов и монокристаллов [1–9]. Показано, что изменение теплоты и температуры плавления определяется не только дозой, но и особенностями исходной надмолекулярной структуры. Основными эффектами, влияющими на структурную реорганизацию ПЭ, являются деструкция основных цепей и образование межмолекулярных связей – “сшивание” цепей. При относительно невысоких дозах радиации (<3 МГр) сшивание происходит в аморфных областях и в склад-

чато-цепных поверхностях кристаллитов. На эти процессы сильно влияют условия получения образцов (отжиг, закалка, температура кристаллизации и др.). При высоких дозах (>10 МГр) наблюдаются существенные нарушения структуры кристаллитов. При этом в ряде случаев при нагревании образцов до образования изотропного расплава имеет место переход из орторомбической в гексагональную фазу, поэтому возникают два пика плавления [1]. Температура этого перехода зависит как от дозы облучения, так и от морфологии образца. Разрывы полимерных цепей в результате облучения происходят, как правило, в напряженных участках цепи: в складках на поверхности кристаллитов или в проходных напряженных макромолекулах аморфной фазы.

Ранее [9] был исследован процесс плавления облученных изотропных и высокоориентированных образцов (кратность вытяжки $\lambda = 25\text{--}30$) линейного ПЭ, полученных из одной партии порошка. Было показано, что температура пика плавления T_g и теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ уменьшаются с ростом дозы облучения D по-разному, особенно в области сравнительно небольших доз (<2 МГр). Для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32949).

ориентированных образцов $\Delta H_{\text{пл}}$ и особенно T_g падают с увеличением D гораздо в большей степени, чем для изотропных образцов. Было также установлено, что на той же сравнительно ранней стадии облучения сопоставляемые образцы существенно различаются и по содержанию нерастворимой фракции: в изотропных образцах ее в несколько раз больше, чем в ориентированных.

Полученные зависимости температуры и теплоты плавления от дозы облучения мы объяснили разными соотношениями радиационно-химического выхода конкурирующих процессов сшивания и разрывов цепей в образцах различной морфологии. Так, в высокоориентированных образцах на первых стадиях облучения происходит интенсивная деструкция выпрямленных проходных цепей в аморфных областях [8]. В изотропных образцах, где доля выпрямленных проходных молекул несравненно ниже, деструкция в начале облучения наблюдается в меньшей мере, а более интенсивно идет сшивание.

Поскольку сшивание и деструкция оказывают непосредственное влияние на растворимость облученного полимера, можно полагать, что плавление облученных образцов ПЭ в растворителе позволит получить дополнительные сведения об их структурных особенностях.

Процесс плавления порошкообразных образцов ПЭ в растворителе изучали, используя технику ДСК [10]. На кривых, полученных при первом нагревании, наблюдается один эндотермический пик, характерный для образца с данной ММ. Последующие циклы нагревания охлажденных со 140 до 20°C растворов приводили к появлению чаще всего множественных пиков плавления, что свидетельствует об интенсивной рекристаллизации, происходящей перед плавлением образца. Количество рекристаллизованного материала зависело от скорости нагревания и охлаждения, концентрации раствора и молекулярных характеристик ПЭ.

В настоящее время нет сведений о плавлении облученных образцов ПЭ в растворителях, хотя они представляли бы несомненный интерес как для выявления особенностей плавления, обусловленных существованием золь- и гель-фракций в облученных образцах, так и в связи с изучением рекристаллизационного поведения этих образцов в растворителе.

Цель настоящей работы – изучение плавления и кристаллизации в растворителе облученных образцов ПЭ различной морфологии. Для сопостав-

ления были также исследованы процессы плавления и кристаллизации аналогичных образцов без растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изследовали три морфологически различных типа образцов линейного ПЭ с $M_w = 3 \times 10^4$ и показателем полидисперсности ~3: блочный материал в виде изотропных пластин толщиной 0.3–1.0 мм; высокоориентированные образцы с $\lambda = 25$ –30 толщиной 0.3 мм, полученные из изотропных пластин, и порошок, из которого прессовали исходные изотропные пластины. Подробности приготовления образцов были описаны ранее [9].

Облучение проводили, как и в работе [9], на кобальтовой радиационной установке К-120000 при комнатной температуре и мощности дозы ~0.01 МГр/ч.

Содержание нерастворимой фракции X определяли после экстракции *n*-ксилолом растворимой фракции в приборе Сокслета. Собирали и осадок, выпадавший при охлаждении раствора. Полученные гель- и золь-фракции также исследовали калориметрически.

Плавление и кристаллизацию изучали с помощью термоанализатора "Меттлер ТА 3000" при скорости нагревания v_n и охлаждении v_o от 1 до 40 град/мин. Широкое изменение значений v_n и v_o необходимо для выявления эффектов, связанных с рекристаллизацией, часто наблюдающихся при нагревании образцов ПЭ [11] и особенно в присутствии растворителей [10, 12].

В качестве растворителя использовали трансдекалин. Мелко нарезанные пленки или порошкообразный ПЭ (около 1 мг) помещали в алюминиевые чашечки для жидкостей и после добавления 20 мг декалина герметически запечатывали с помощью пресса. После нагревания получали раствор с концентрацией, близкой к 5 мас. %. Для сопоставления исследовали растворы других концентраций.

Растворение ПЭ проводили в калориметре, нагревая образцы достаточно медленно (1–2 град/мин) до 140°C, и после выдержки в течение 10 мин кристаллизовали их, охлаждая также медленно до комнатной температуры. Для более полного выявления эффектов рекристаллизации во время сканирования кроме медленно охлажденных, получали также закаленные образцы путем быстрого переноса чашечки с раствором,

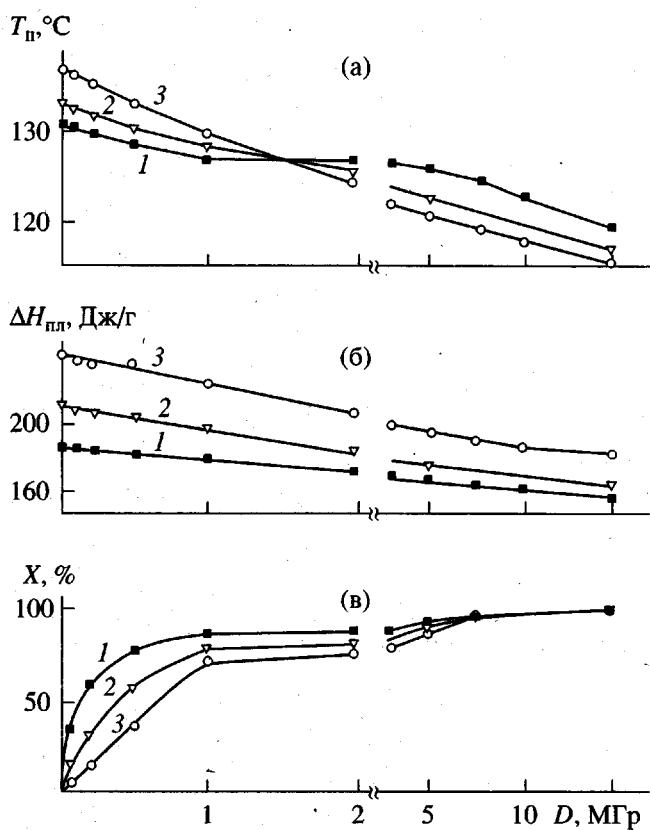


Рис. 1. Температура пика плавления при $v_h = 10$ град/мин (а), удельная теплота плавления (б) и содержание нерастворимой фракции (в) в зависимости от дозы облучения для изотропных (1), порошкообразных (2) и высокоориентированных (3) образцов.

находящейся при 140°C в калориметре, на металлическую поверхность комнатной температуры.

После первого цикла нагревание–охлаждение для того же образца проводили аналогично второй и последующие циклы. Это позволило сопоставить плавление порошка и пленки ПЭ при сравнимых условиях проникновения жидкости, когда после первого плавления и последующей кристаллизации весь осадок выпавшего полимера равномерно пропитан растворителем. Следует отметить, что кривые ДСК для второго и последующих 8–10 циклов плавление–кристаллизация совпадали, а далее появлялись заметные изменения в интенсивности и ширине пиков, вероятно, связанные с термической деструкцией цепей ПЭ во время многократного нагревания и охлаждения в растворителе. Поэтому одну чашечку использовали не более, чем для 8 циклов.

Для плавления в сухом состоянии порошок или нарезанные пленки заворачивали в фольгу из

тонкого (7 мкм) алюминия. Ошибки при определении T_m и ΔH_m составляли $\pm 1^\circ\text{C}$ и ± 10 Дж/г соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены значения T_m и ΔH_m в зависимости от D , измеренные при нагревании образцов без растворителя. С ростом дозы значения T_m и ΔH_m для изотропных и ориентированных образцов уменьшаются так же, как описано в работе [9]. Кривые для порошка занимают промежуточное положение. На всех термограммах сухих образцов возник один эндотермический пик, если поглощенная доза не превышала 10 МГр, а при больших дозах в изотропных и порошкообразных образцах наблюдали еще и дополнительный пик в виде низкотемпературного плеча, а также заметное расширение пика в высокотемпературную область. При охлаждении расплавов во всех случаях появлялся синглетный пик кристаллизации. Пики повторных циклов плавления и кристаллизации без растворителя для образцов и их фракций были также синглетными, а T_m была значительно ниже, чем при первом плавлении.

Температура плавления фракций оказалась значительно более низкой по сравнению с нефракционированными образцами, особенно в случае высокоориентированных образцов. Гель-фракции изотропных образцов и порошка плавились при несколько более высоких (на 1–3°C) температурах, чем соответствующие золь-фракции. Для ориентированных образцов это наблюдалось только при $D < 1$ МГр, а при больших дозах T_m для гель- и золь-фракций либо практически совпадали, либо T_m гель-фракций были ниже на 1–2°C, чем у золь-фракций.

Результаты фракционирования образцов показывают, что на ранних стадиях облучения количество нерастворимой части в изотропных образцах в несколько раз выше, чем в ориентированных (рис. 1в). Кривая для порошка расположена между кривыми для изотропных и высокоориентированных образцов.

Эта закономерность изменения содержания нерастворимой фракции от дозы, как и зависимости T_m и ΔH_m от D для образцов трех сравниваемых типов, является дополнительным указанием на то, что нативный ПЭ содержит значительное количество напряженных цепей в выпрямленной конформации [13, 14].

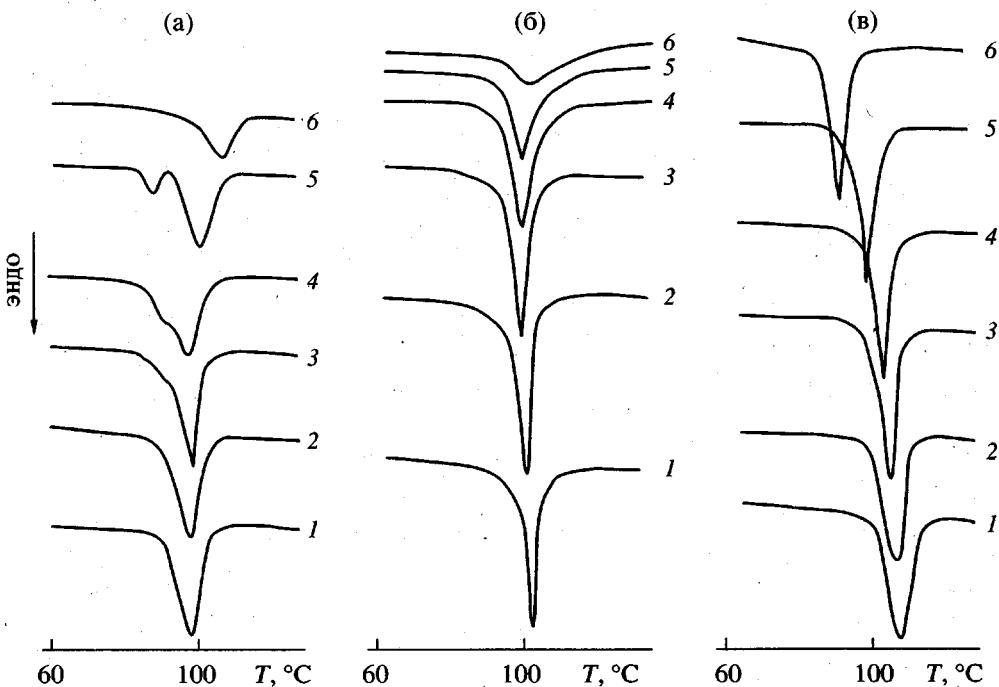


Рис. 2. Кривые ДСК при первом нагревании изотропных (а), порошкообразных (б) и высокоориентированных (в) образцов ПЭ, необлученных (1) и облученных дозами 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5) и 5 МГр (6). Навески 1 мг ПЭ и 20 мг декалина; $v_h = 2$ град/мин.

ДСК-кривые первого растворения образцов (рис. 2) содержали как правило один эндотермический пик, уменьшающийся по площади с ростом дозы. Только для изотропных пленок, облученных дозами от 0.5 до 2.0 МГр наблюдали еще небольшой низкотемпературный пик. Для необлученных образцов температура пика плавления в растворителе (как и без растворителя) самой низкой была у изотропных пленок (99°C), наиболее высокой (107°C) – у ориентированных, а у порошка – промежуточной между ними (103°C).

Значения $\Delta H_{пл}$ при первом плавлении тех же исходных образцов в растворителе составляли 145, 200 и 170 Дж/г, соответственно, т.е. были значительно понижены по сравнению с сухими образцами.

После облучения значения теплот плавления снижались. Например, после облучения дозой 5 МГр они составляли 100, 160 и 140 Дж/г для изотропных, ориентированных и порошкообразных образцов, т.е. уменьшались на 17–20% по сравнению с необлученными образцами.

Существенные изменения T_p и $\Delta H_{пл}$ становились заметными при облучении образцов дозами, превышающими 1 МГр. Так, при $D = 2$ МГр наблюдали значительный (на 7°C) сдвиг пика плавления в сторону низких температур в случае ориентированных образцов, а для изотропных – на 6°C,

но в сторону высоких температур, по отношению к температуре пиков плавления соответствующих необлученных образцов. Облучение порошка практически не вызывало смещения температуры пика плавления. Изменялась лишь форма пика: он становился более широким, уменьшаясь по площади.

Отметим, что форма пиков плавления при первом нагревании в растворителе изотропных и ориентированных образцов изменяется по-разному по мере облучения: у первых пики расширяются, а у вторых сужаются, в то время как плавление сухих образцов всех видов сопровождается расширением пиков с увеличением дозы.

Еще более отчетливо проявляются различия радиационного поведения образцов во втором и последующих циклах плавление–кристаллизация в растворителе (рис. 3). Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что значения T_p при повторном плавлении образца в растворителе намного ниже T_p при первом растворении. Величина $\Delta H_{пл}$ также сильно уменьшалась, особенно при высоких дозах. Так, если для необлученных образцов $\Delta H_{пл} \sim 160$ Дж/г, то при $D = 5$ МГр $\Delta H_{пл}$ понижалась в 2.5 раза, а при облучении дозой 15 МГр составляла лишь 30 Дж/г. Следует отметить, что во втором и последующих циклах значения $\Delta H_{пл}$ совпадали в пределах

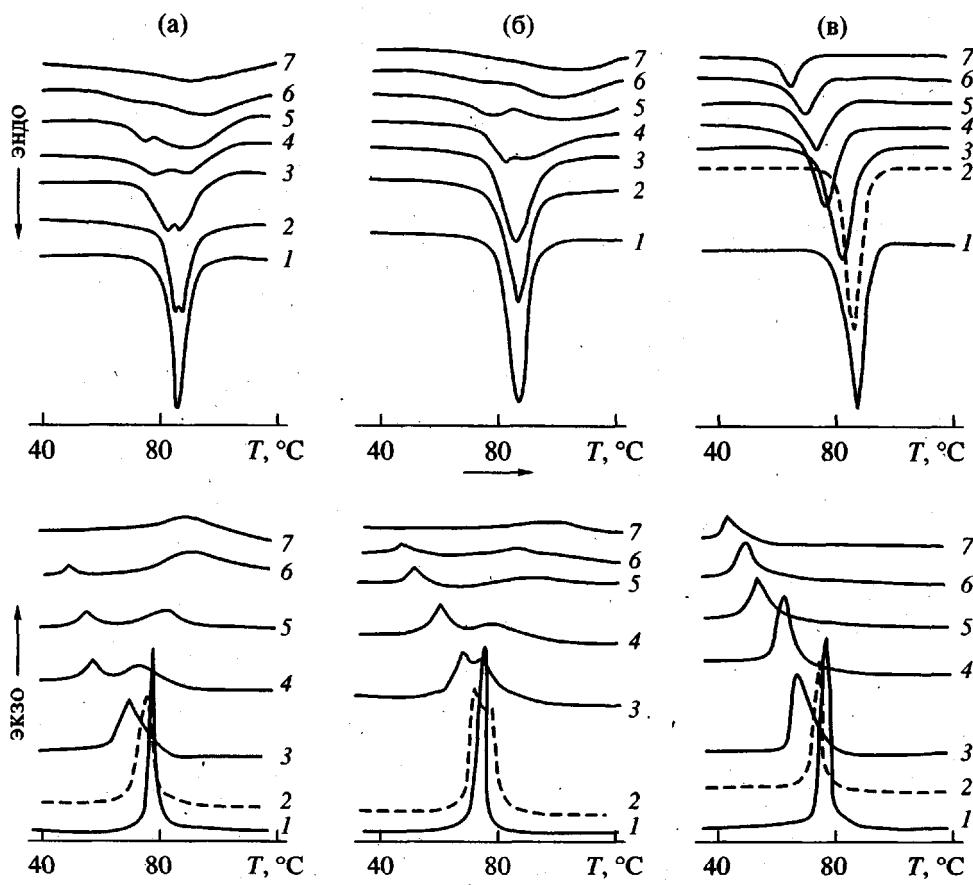


Рис. 3. Кривые ДСК при втором нагревании медленно охлажденных 5%-ных растворов изотропных (а), порошкообразных (б) и высокоориентированных образцов ПЭ (в) и охлаждения тех же растворов необлученных образцов (1) и облученных дозами 0.2 (2), 0.5 (3), 1 (4), 5 (5), 7.5 (6) и 15 МГр (7). $v_h = 10$, $v_o = 2$ град/мин.

ошибки измерения как для всех трех необлученных, так и для облученных одной дозой образцов.

Для всех необлученных исходных образцов характерны одинаковые пики плавления и кристаллизации, а облученные отличаются принципиально – для изотропных образцов наблюдаются два пика, а для ориентированных – один. Кривые плавления порошка близки по форме к кривым для изотропных образцов в области больших доз облучения, но отличаются от них в области малых доз.

Единственный пик плавления ориентированных образцов, смещаясь в сторону низких температур и уменьшаясь по высоте и площади с ростом дозы, мало изменялся по форме вплоть до доз порядка 15 МГр.

Для изотропного ПЭ кроме сходного с ориентированными образцами по поведению первого пика, начиная с 0.2 МГр наблюдали второй, более высокотемпературный пик плавления, который с

повышением дозы увеличивался и расширялся, сдвигаясь в сторону высоких температур. При этом первый низкотемпературный пик уменьшался, а при $D > 10$ МГр совсем исчезал и оставался один очень пологий и низкий высокотемпературный пик. В случае порошкообразного ПЭ облучение дозами 0.2 и 0.5 МГр приводило к значительному расширению пиков плавления без их заметного расщепления. При более высоких дозах наблюдали два пика плавления, напоминающие пики плавления изотропных образцов.

Мультиплетность пиков плавления в растворителе облученного изотропного и порошкообразного ПЭ не может быть связана с рекристаллизацией образцов в процессе сканирования, так как двум пикам плавления по положению на шкале температур и форме соответствуют два пика кристаллизации – более узкий низкотемпературный и более широкий высокотемпературный (рис. 3). Об отсутствии заметной рекристаллизации при нагревании медленно охлажденных

растворов свидетельствуют также результаты исследования плавления этих образцов при различных скоростях нагревания. При этом форма и количество пиков на термограммах не изменились.

Мультиплетность пиков плавления образцов ПЭ кроме рекристаллизации может быть связана либо с бимодальным распределением размера кристаллитов или кристаллических пластин, растущих при охлаждении [15, 16], либо с образованием при облучении гексагональной фазы [1].

В нашем случае двойные пики плавления оказалось возможным идентифицировать, сопоставляя кривые нагревания в декалине нефракционированного образца и выделенных из него золь- и гель-фракций (рис. 4). Видно, что в изотропных образцах растворимые фракции плавятся при более низкой температуре, чем нерастворимые при всех дозах облучения. При этом низкотемпературный пик плавления неэкстрагированных образцов близок по температуре к пикам плавления золь-фракции, а высокотемпературный соответствует плавлению гель-фракции.

Для ориентированных образцов с их единичными пиками плавления в растворителе результаты аналогичного сопоставления не столь однозначны, поскольку там золь- и гель-фракции по положению пика различались не так значительно, как в изотропных и порошкообразных образцах. При дозах облучения до 1 МГр растворимые фракции ориентированных образцов имели более низкие значения T_g , чем нерастворимые, а при более высоких дозах температуры плавления обеих фракций практически совпадали.

Полученные данные согласуются с результатами плавления тех же образцов без растворителя. Однако плавление в растворителе ярче проявляет специфику радиационных процессов, происходящих в образцах с различной надмолекулярной структурой. Полагаем, что основной причиной этого является сегрегация низкомолекулярных (золь-фракция) и высокомолекулярных (гель-фракция) продуктов радиолиза, происходящая в первом цикле нагревание–охлаждение.

При использовании широкого набора скоростей нагревания и охлаждения и исследования закаленных растворов установлено, что гель-фракции не подвергаются рекристаллизации в процессе нагревания, а золь-фракции рекристаллизуются в той или иной степени в зависимости от структуры полимера и дозы облучения. Наиболее легко рекристаллизовалась растворимая часть ориентированного ПЭ, облученного высокими дозами. Так, даже в медленно охлажденном растворе золь-фрак-

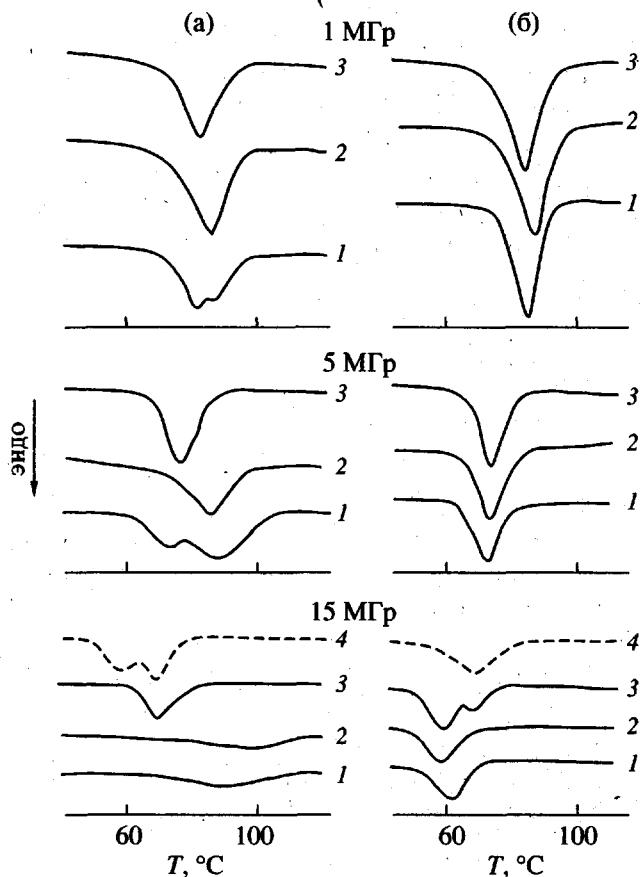


Рис. 4. Кривые нагревания медленно охлажденных 5%-ных растворов изотропных (а) и высокоориентированных (б) образцов ПЭ, облученных дозами 1, 5 и 15 МГр. 1 – неэкстрагированный образец, 2 – гель-фракция, 3 – золь-фракция, 4 – золь-фракция закаленных растворов. $v_h = 10$ град/мин.

ции ориентированного образца, облученного дозой 15 МГр, наблюдали два пика плавления (рис. 4б, кривая 3). Появление второго пика связано с плавлением рекристаллизованной части этого образца. В случае нагревания того же, но быстро охлажденного раствора виден лишь пик плавления полностью рекристаллизованной золь-фракции (рис. 4б, кривая 4). В то же время золь-фракция изотропного образца рекристаллизовалась в значительно меньшей степени и только в закаленных растворах (рис. 4а, кривая 4).

Поскольку рекристаллизационные эффекты наблюдаются более явно при нагревании быстро охлажденных растворов [10], приводим результаты исследования плавления закаленных растворов изучаемых образцов. Кривые нагревания закаленных растворов (рис. 5) существенно отличаются от аналогичных кривых для медленно охлажденных растворов (рис. 3). Так при нагревании

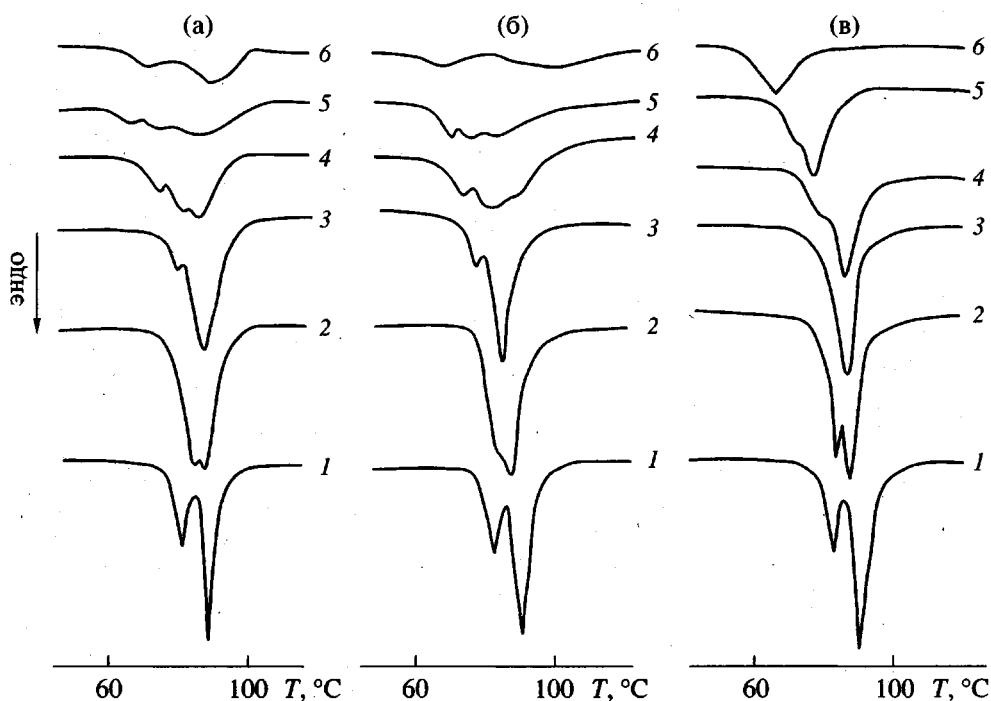


Рис. 5. Кривые нагревания закаленных 5%-ных растворов изотропных (а), порошкообразных (б) и высокоориентированных (в) образцов ПЭ, необлученных (1) и облученных дозами 0.05 (2), 0.2 (3), 1 (4), 2 (5) и 5 МГр (6). $v_h = 10$ град/мин.

всех необлученных закаленных образцов обнаруживаются два эндотермических пика, из которых второй высокотемпературный относится к плавлению рекристаллизованной при сканировании части образца. В качестве доказательства факта рекристаллизации на рис. 6 приведены кривые нагревания закаленного раствора необлученного порошка ПЭ при различных скоростях нагревания. Видно, что с увеличением скорости нагревания уменьшается площадь первого низкотемпературного максимума и увеличивается площадь второго, высокотемпературного, что указывает на рекристаллизационную природу второго пика.

При дозе 0.05 МГр способность образцов ПЭ к рекристаллизации заметно снижается, о чем можно судить по уменьшению высоты и площади второго пика по сравнению с необлученными образцами (рис. 5). Однако рекристаллизация имеет место и при более высоких дозах облучения (0.5–3 МГр). Об этом свидетельствует факт расщепления низкотемпературного пика на два для изотропных и порошкообразных образцов и низкотемпературное плечо на основном пике плавления высокориентированных образцов. При более высоких дозах облучения рекристаллизация при нагревании практически не происходит, о чем можно судить по сходству кривых плавления закаленных и

медленно охлажденных образцов, облученных дозами, превышающими 5 МГр.

Полученные результаты показывают, что облучение образцов ПЭ с различной надмолекулярной структурой вызывает специфические изменения, что проявляется при калориметрических измерениях. Использование растворителя делает значительно более ярким различия в поведении облученных образцов с разной структурой в исходном состоянии.

Предварительное растворение образца при нагревании и последующее охлаждение в случае облученных образцов приводит к разделению образца на две части – растворимую и нерастворимую, которые имеют разные молекулярные характеристики: ММР, концентрацию разветвлений, количество сшивок. При кристаллизации в одинаковых условиях они образуют кристаллиты различных размеров и степени дефектности. При последующем нагревании эти две части отличаются как по температуре плавления, так и по скоростям прохождения рекристаллизационных процессов. Наибольшей склонностью к рекристаллизации обладают золь-фракции, представляющие собой несшитые или малошитые низкомолекулярные продукты радиолиза, а гель-фракции, включающие сшитые цепи,

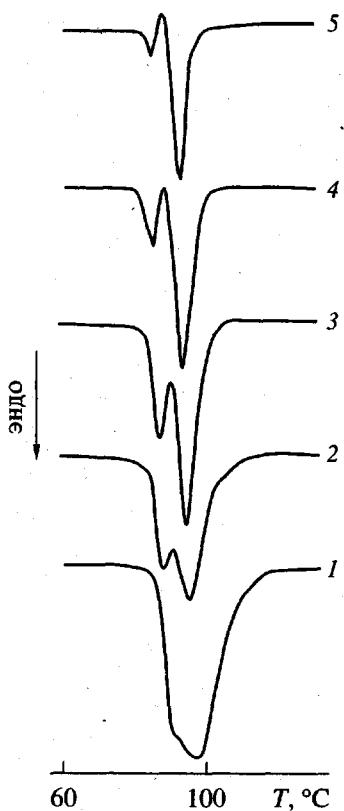


Рис. 6. Кривые нагревания закаленного 5%-ного раствора порошка ПЭ при $v_h = 40$ (1), 20 (2), 10 (3), 5 (4) и 2 град/мин (5).

во всем диапазоне скоростей сканирования не рекристаллизуются.

Два пика плавления, наблюдающиеся в облученных образцах изотропного и порошкообразного ПЭ после их растворения при нагревании и последующего медленного охлаждения, не связаны с рекристаллизацией, а соответствуют плавлению кристаллитов двух различных типов. Площади наблюдаемых двойных пиков плавления и кристаллизации медленно охлажденных растворов дают возможность судить о соотношении золь- и гель-фракций в облученных изотропных и порошкообразных образцах ПЭ. Выполнить количественные измерения выхода нерастворимой фракции не удалось из-за частичного перекрывания пиков в неэкстрагированных образцах и низкой точности определения теплоты плавления образцов, облученных большими дозами.

В высокоориентированных образцах ПЭ существование синглетных пиков плавления и кристаллизации свидетельствуют, вероятно, о структурной близости кристаллитов, образующихся из гель- и золь-фракций при охлаждении. Низкая температура плавления образцов, облученных больши-

ми дозами, обусловлена высокой дефектностью кристаллитов. Склонность к рекристаллизации золь-фракций в этом случае может быть объяснена наличием низкомолекулярных фрагментов деструктированных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ungar G., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1273.
2. Ungar G. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 10. P. 2635.
3. Zoepel E.J., Marcovic V., Silverman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. № 9. P. 2017.
4. Sawari C., Nishikido H., Matsuo M. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 4. P. 316.
5. Shinde A., Salovey R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1985. V. 23. № 8. P. 1681.
6. Minkova L. // Colloid Polym. Sci. 1988. V. 266. № 1. P. 6.
7. Takamizawa K., Fukahori Y., Urabe Y. // Makromol. Chem. 1969. B. 128. S. 236.
8. Зубов Ю.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н., Турецкий А.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1202.
9. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Тихомиров В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 687.
10. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 651.
11. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
12. Blackadder D.A., Schleinitz H.M. // Polymer. 1966. V. 7. № 12. P. 603.
13. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 2. P. 523.
14. Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Polymer. 1987. V. 28. № 8. P. 1517.
15. Freedman A.M., Basset D.C., Vaughan A.S., Oiley R.H. // Polymer. 1986. V. 24. № 8. P. 1163.
16. Alberola N. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 10. P. 1856.

The Effect of Morphology on the Melting and Crystallization of Irradiated Poly(ethylene) in a Solvent

V. I. Selikhova, V. S Tikhomirov, and S. N. Chvalun

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The melting and crystallization of irradiated isotropic highly oriented (drawing ratio, 25–30) bulk and powdered linear PE samples dissolved in decalin were studied by DSC. A significant difference in behavior of the samples had been observed during the first heating in the solvent, which was even increased in the subsequent heating–cooling cycles. Variation of the supermolecular structure (morphology) not only leads to different relative yields of the cross-linking and degradation processes, but results in the different ability of the PE samples to dissolve on heating and crystallize on cooling in the solution as well. There are two melting peaks in the DSC curves of both block and powdered PE samples, irradiated upon dissolution followed by slow cooling, which correspond to the melting of sol and gel fractions separated from the samples. It is suggested that these fractions represent PE crystallites of two different types. The single peaks of melting and crystallization observed in irradiated oriented samples are apparently an evidence of a single type of crystallites having a large number of defects, especially upon the irradiation to high doses.