

УДК 541(15+64+24)

ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ ПАРАМЕТРОВ
МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ

© 1999 г. Л. П. Смирнов, Е. В. Деюн

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 06.10.98 г.

Принята в печать 30.12.98 г.

Установлены особенности эволюции параметров ММР полимерных цепей при γ -радиолизе на основе анализа ряда кинетических моделей, включающих наиболее существенные радиационно-химические процессы, протекающие в облучаемых образцах. Показано, что условием обнаруженного ранее экспериментально немонотонного изменения среднечисленной молекулярной массы облучаемого полимера является отсутствие квазистационарности концентрации серединных макрорадикалов. Установлена связь максимального значения интенсивности облучения, при котором процесс протекает в автоколебательном режиме, с кинетическими константами.

Для решения прикладных задач радиационной стабильности полимерных изделий и направленного радиационного модифицирования полимерных материалов необходимо детальное изучение физико-химических процессов, протекающих в облучаемых полимерах [1, 2].

ММР полимерных цепей является важнейшей характеристикой полимера, во многом определяющей его физико-химические и физико-механические свойства. Развитые ранее [3] и используемые до настоящего времени представления об особенностях изменения параметров ММР основаны на феноменологическом подходе к процессу γ -радиолиза, не учитывающем сложный механизм протекающих при этом химических превращений. Полученные сравнительно недавно методом ГПХ [4, 5] результаты изучения эволюции ММР ряда полимеров (в частности, немонотонный характер зависимости среднечисленной M_n и средневесовой M_w молекулярных масс от дозы облучения D) не могут быть объяснены в рамках феноменологического подхода.

Настоящая работа посвящена описанию эволюции параметров ММР полимерных цепей при γ -радиолизе на основе кинетической схемы, включающей наиболее существенные радиационно-химические реакции, происходящие в полимерах.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
 γ -РАДИОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

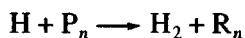
γ -Радиолиз полимеров является сложным многостадийным физико-химическим процессом. Принципиальной особенностью γ -радиолиза является образование наряду со свободными радикалами ионизированных молекул. Источником разнообразных свободных радикалов и катион-радикалов являются процессы распада возбужденных молекул [1]. Известно, что только первичное поглощение энергии ионизирующего излучения в органических веществах происходит неизбирательно, а дальнейшие процессы деградации поглощенной энергии, включающие диффузионный транспорт частиц, электронные миграционные процессы, обеспечивают локализацию радиационно-химических эффектов в определенных микрообластях системы [1].

Создание полной кинетической схемы γ -радиолиза полимеров затруднено из-за отсутствия информации о возбужденных состояниях и химических свойствах короткоживущих первичных молекулярных ионов [1]. Поскольку известно, что после поглощения кванта излучения перераспределение энергии излучения проходит за $\sim 10^{-13}$ с [1, 6, 7] (что равно минимальному времени химической релаксации системы), то из-за относительно большой скорости этих процессов можно считать, что первичным продуктом радиационно-химических превращений является серединный макрорадикал R_n .

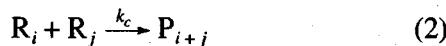
алкильного типа. Процесс образования этого радикала из полимерной молекулы P_n длины n , проходящий с константой скорости k_i , можно представить в виде



Большая подвижность и высокая реакционная способность атома водорода приводят к быстрому исчезновению его главным образом за счет реакции с полимерной молекулой

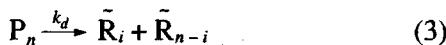


Гибель серединных макрорадикалов связана с перемещением свободной валентности в полимере, которое происходит либо путем перемещения молекул или частей молекул, содержащих свободную валентность, относительно друга друга (диффузия), либо путем миграции свободной валентности по веществу [1]. В случае ПЭ, ПП и ряда других полимеров миграция протекает за счет эстафетной передачи радикального состояния вдоль цепи макромолекулы. Если подобная передача невозможна из-за наличия громоздких боковых групп (например, в случае ПММА), эстафетная передача осуществляется за счет обменных реакций. Не детализируя конкретный механизм перемещения свободной валентности, рекомбинацию серединных макрорадикалов можно представить в виде

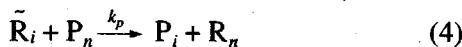


В результате реакции (2) происходит сшивание облучаемого полимера (образование X -сшивки, по терминологии работы [2]) с константой скорости k_c .

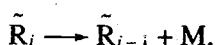
Наряду со сшиванием при облучении полимера имеет место (с константой скорости k_d) деструкция основной цепи макромолекулы, при которой появляются концевые макрорадикалы \tilde{R}_i



Последние более реакционноспособны, чем серединные радикалы, и этим объясняется их отсутствие в спектрах ЭПР [5, 6]. Они вступают в реакцию передачи цепи с константой скорости k_p , в результате которой образуются серединные макрорадикалы



Для легко деполимеризующихся полимеров следует учитывать и реакцию образования мономера M



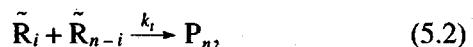
которая наряду с реакцией (1) ответственна за образование газов при облучении. Газообразование приводит к увеличению пористости и изменению физико-механических характеристик полимерного материала.

Гибель концевых радикалов \tilde{R}_i в общем случае может быть представлена системой реакций, включающих

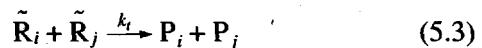
– образование разветвленных макромолекул



– рекомбинацию



– диспропорционирование



– “мономолекулярную гибель” свободной валентности на примесях, ингибиторах или межфазовой границе



АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ γ-РАДИОЛИЗА ПОЛИМЕРОВ

Вначале рассмотрим эволюцию ММР полимерных цепей для кинетической схемы, включающей реакции (1)–(4) и (5.4). В этом случае система кинетических уравнений имеет вид

$$dP_n/dt = -k_i n P_n + 0.5 k_c \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} -$$

$$-k_d(n-1)P_n + k_p \tilde{R}_n \sum_{m=1}^{\infty} m P_m -$$

$$-k_p n P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m + k_t \tilde{R}_n, \quad 1 \leq n \leq \infty$$

$$dR_n/dt = k_i n P_n +$$

$$+ k_p n P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m$$

$$d\tilde{R}_n/dt = 2k_d \sum_{m=1}^{\infty} P_m - k_p \tilde{R}_n \sum_{m=1}^{\infty} m P_m - k_t \tilde{R}_n \quad (6)$$

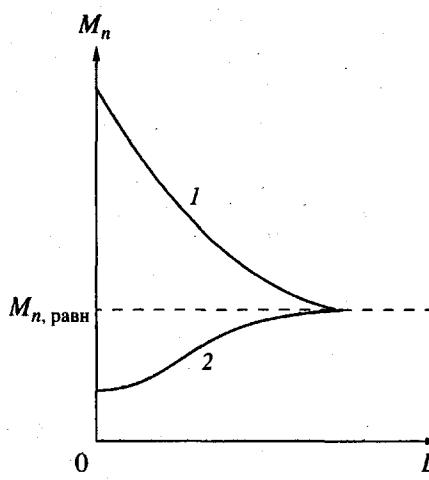


Рис. 1. Качественный вид зависимости M_n от дозы облучения D : 1 — $M_n(0)/M_{n, \text{равн}} > 1$, 2 — $M_n(0)/M_{n, \text{равн}} < 1$.

Константу скорости инициирования k_i при радиолизе можно выразить как произведение радиационного выхода радикалов G_R на интенсивность облучения \dot{D} . Если серединные радикалы не претерпевают каких-либо других изменений, кроме реакции (2), то радиационный выход сшивки $G_c = 0.5 G_R$.

Бесконечную систему дифференциальных уравнений (6) можно свернуть в систему трех уравнений за счет введения производящих функций $X(s, t) = \sum_1^\infty P_m e^{sm}$, $Y(s, t) = \sum_1^\infty R_m e^{sm}$ и $Z(s, t) = \sum_1^\infty \tilde{R}_m e^{sm}$:

$$\begin{aligned} \partial X / \partial t &= 0.5 k_c Y^2 - k_i \partial X / \partial s - \\ &- k_d (\partial X / \partial s - X) + k_p \lambda_{0,z} \partial X / \partial s + k_t Z \\ \partial Y / \partial t &= k_i \partial X / \partial s - k_c Y \lambda_{0,y} + k_p \lambda_{0,z} \partial X / \partial s \end{aligned} \quad (7)$$

$$\partial Z / \partial t = 2k_d [(X - \lambda_{0,x} e^s) / (e^s - 1)] - k_p Z \lambda_{1,x} - k_t Z,$$

где $\lambda_{i,j}$ — i -й момент ($i = 0, 1, 2, \dots$) производящей функции X , Y или Z (при $j = x, y$ или z соответственно).

Система (7) представляет собой совокупность нелинейных уравнений первого порядка в частных производных и может быть решена лишь численно. Поскольку нас в первую очередь интересуют изменения M_n и M_w , будем искать аналитическое решение для системы соответствующих моментов производящих функций. Полагая наличие квазистационарности по концентрациям как концевых, так и серединных макрорадикалов, для

нулевого момента функции $X(s, t)$ получим уравнение

$$d\lambda_{0,x} / dt = a\lambda_{1,x} - b\lambda_{0,x}, \quad (8)$$

где $a = k_d k_i / (k_p \lambda_{1,x} + k_i) - 0.5 k_i$, $b = a + 0.5 k_i$.

Учитывая, что $M_n = \lambda_{1,x} / \lambda_{0,x}$ и полагая по закону сохранения массы, что $\lambda_{1,x} \approx \text{const}$, поскольку $\lambda_{1,y} \ll \lambda_{1,x}$ и $\lambda_{1,z} \ll \lambda_{1,x}$, из уравнения (8) получим формулу, описывающую изменение среднечисленной массы во времени

$$dM_n / dt = bM_n - aM_n^2 \quad (9)$$

В зависимости от значения параметров a и b , т.е. от величин констант скорости химических реакций, можно выделить следующие случаи в поведении зависимости $M_n(t)$.

1. При $a \leq 0$ значение M_n постоянно увеличивается по экспоненциальному закону. Данное условие означает, что $k_d/k_i \leq 0.5(1+v)$, где $v = k_p \lambda_{1,x} / k_i$ — кинетическая длина цепи. В работе [3] этому случаю соответствует условие $k_d/k_i \leq 0.5$.

2. Согласно уравнению (9), при $a > 0$ существует равновесное значение $M_{n, \text{равн}} = b/a$, к которому стремится в пределе зависимость $M_n(t)$. Поскольку $k_d = G_d \dot{D}$ (G_d — радиационный выход деструкции), связь M_n с D описывается формулой

$$M_n(D) = \frac{M_{n, \text{равн}} \exp[G_d D / (1+v)]}{M_{n, \text{равн}} / M_n(0) + \exp[G_d D / (1+v)] - 1}, \quad (10)$$

где $M_n(0)$ — начальное значение M_n .

Наличие равновесного значения $M_{n, \text{равн}}$ обусловлено конкуренцией процессов деструкции и сшивания полимерных цепей. Из уравнений (9) и (10) видно, что поведение зависимости $M_n(D)$ определяется отношением $M_{n, \text{равн}} / M_n(0)$: при $M_{n, \text{равн}} / M_n(0) < 1$ величина M_n монотонно падает с ростом D , а когда $M_{n, \text{равн}} / M_n(0) > 1$, зависимость $M_n(D)$ имеет S-образный вид (рис. 1).

При небольших дозах облучения из выражения (10) можно в первом приближении получить соотношение для определения G_d

$$G_d \approx (1+v) M_{n, \text{равн}} [1/M_n(D) - 1/M_n(0)] / D \quad (11)$$

При малой длине кинетической цепи последнее выражение с точностью до коэффициентов совпадает с уравнением для G_d , полученным в работе [3].

Для второго момента из системы уравнений (7) имеем

$$\begin{aligned} d\lambda_{2,x}/dt = & \lambda_{2,x}^2 [k_i + k_d v/(1+v)]/\lambda_{1,x} - \\ & - k_d(\lambda_{3,x} - \lambda_{1,x})/3 \end{aligned}$$

Поделив обе части этого выражения на $\lambda_{1,x}$, получим, что

$$dM_w/dt = \alpha M_w^2 - \beta M_z M_w, \quad (12)$$

где $\alpha = k_i + 2k_d v/(1+v)$, $\beta = k_d/3$.

Решение уравнения (12) невозможно, так как цепочка уравнений для моментов производящей функции $X(s, t)$ из системы уравнений (7) является незамкнутой. Тем не менее выражение (12) можно использовать для определения значений параметров радиолиза по экспериментальным данным. С этой целью перепишем его в виде

$$-d(1/M_w)/dt = \alpha - \beta M_z/M_w \quad (13)$$

С помощью уравнения (13) можно найти значения параметров α и β , построив зависимость скорости изменения $1/M_w$ от M_z/M_w по экспериментальным данным об изменении ММР полимера в процессе радиолиза, полученным методом ГПХ. Если из данных ЭПР известна величина G_R , то можно затем определить значения G_d и v .

Если не учитывать процесс деструкции, то при условии квазистационарности концентрации срединных радикалов R_n уравнения (7) дают выражения для M_n и M_w , аналогичные формулам, полученным в работе [3]. При этом с точностью до размерных коэффициентов

$$G_c \approx 1/[D_g M_n(0)],$$

где D_g – доза облучения, при которой образуется гель.

Рассмотрим другие механизмы гибели концевого макрорадикала и их влияние на кинетику M_n и M_w . В случае гибели концевых радикалов по реакции (5.1) образуются разветвленные молекулы из-за образования Y-сшивок (по терминологии работы [2]), при реакции (5.2) происходит восстановление исходной длины цепи. Таким образом, реакции (5.1)–(5.2) отражаются на кинетике M_n . Полагая, что гибель концевого макрорадикала

происходит по реакции (5.1) или (5.2), либо по той и другой реакции одновременно, получим

$$d\lambda_{0,x}/dt = -0.5k_i\lambda_{1,x}$$

Отсюда следует, что M_n увеличивается по закону

$$M_n = M_n(0)/[1 - 0.5G_R DM_n(0)], \quad (14)$$

т.е. так, как если бы протекали только реакции (1) и (2).

В случае диспропорционирования концевых макрорадикалов для $\lambda_{0,x}$ имеем

$$d\lambda_{0,x}/dt = -0.5k_i\lambda_{1,x} + 0.5k_t\lambda_{0,z},$$

где $\lambda_{0,z}$ – корень уравнения $\lambda_{0,z}^2 + v\lambda_{0,z} - 2k_d(\lambda_{1,x} - \lambda_{0,x})/k_t = 0$.

Так как концентрация концевых радикалов очень мала [6], квадратичные процессы (5.2) и (5.3) в изменение ММР полимера вносят вклад, являющийся величиной второго порядка малости, и, следовательно, $\lambda_{0,z} \ll v$. Поэтому для случая гибели свободной валентности по реакции (5.3) имеем

$$d\lambda_{0,x}/dt = -(0.5k_i - 2k_d^2 k_t/k_p^2 \lambda_{1,x})\lambda_{1,x} = -\beta' \lambda_{1,x}$$

Если $\beta' > 0$, то M_n возрастает по закону, аналогичному (14); при $\beta' < 0$ среднечисленная ММ убывает по закону

$$1/M_n(t) - 1/M_n(0) = -\beta' t \quad (15)$$

Для любой из реакций обрыва кинетической цепи (5.1)–(5.3), пренебрегая малыми второго порядка, изменение M_w можно описать уравнением

$$dM_w/dt = \alpha M_w^2 - \beta M_w M_z, \quad (16)$$

где $\beta = k_d/3$, а α зависит от механизма обрыва цепи: $\alpha = k_i$ для реакции (5.1); $\alpha = k_i + 2k_d + k_d^2/v^2 k_t$ для реакции (5.2) и, наконец, $\alpha = k_i + 2k_d$ для реакции (5.3). Если же реакция передачи цепи отсутствует (например, в случае ПЭТФ), то $\alpha = k_i$ для реакций (5.1) или (5.3), а для реакции (5.2) $\alpha = k_i + k_d/2$.

Обработка экспериментальных данных по эволюции характеристик ММР полистирола и полипропилена при γ -облучении [4, 5] с помощью выражений (14)–(16) показала, что радиационные выходы деструкции и сшивки не являются константами, а зависят от дозы облучения и ММР исходного образца. При этом не удалось объяснить сложный характер зависимости M_n и M_w от дозы

Таблица 1. Изменение характеристик ММР полипропилена при γ -облучении [5]

Доза D , кГр	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	M_z/M_w
0	46	260	5.6	3.9
0.2	48	280	5.8	4.3
0.4	60	240	4.0	3.1
0.6	58	254	4.4	3.6
0.8	58	257	4.4	4.4
1.0	55	240	4.4	4.0
2.0	49	180	3.7	2.6
4.0	48	160	3.4	2.7
6.0	45	150	3.3	2.3
10.0	40	125	3.1	2.3
40.0	22	60	2.6	1.8
80.0	14	35	2.5	1.8
120.0	10	25	2.5	1.8
180.0	10	25	2.5	2.2
240.0	8	23	2.9	2.7

Таблица 2. Изменение характеристик ММР полистирола при γ -облучении [4]

Доза D , кГр	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0	80.0	640	8.0
2	72.1	645	8.9
6	67.2	643	9.6
10	62.7	630	10.0
80	65.7	675	10.3
120	61.5	689	11.2
180	63.0	688	10.9
240	58.0	634	10.9

облучения (табл. 1, 2), что, по-видимому, связано со сделанным выше предположением о наличии квазистационарности концентрации серединных радикалов. Условность этого положения высказывалась еще в работе [6] на основе анализа кинетических данных по накоплению радикалов при γ -радиолизе.

Отказавшись от условия квазистационарности для концентрации серединных радикалов $d \sum_{i=1}^{\infty} R_i/dt = 0$, перепишем систему уравнений (7) в виде

$$\begin{aligned} d\lambda_{0,x}/dt &= k_d\lambda_{0,x}(v-1)/(1+v) + 0.5k_c\lambda_{0,y}^2 - \\ &\quad - [k_i + k_d(v-1)/(v+1)]\lambda_{1,x} \quad (17) \\ d\lambda_{0,y}/dt &= -2k_d\lambda_{0,x}v/(v+1) - \\ &\quad - k_c\lambda_{0,y}^2 + [k_i + 2k_dv/(v+1)]\lambda_{1,x} \end{aligned}$$

Система уравнений (17) имеет единственную точку равновесия с координатами $\lambda_{0,x,\text{равн}}$, $\lambda_{0,y,\text{равн}}$:

$$\begin{aligned} \lambda_{0,x,\text{равн}} &= \lambda_{1,x}[1 - k_i(1+v)/2k_d] \quad (18) \\ \lambda_{0,y,\text{равн}} &= [k_i\lambda_{1,x}(1+v)/k_c]^{0.5} \end{aligned}$$

Устойчивость системы уравнений (17) вблизи точки равновесия исследовали с помощью линеаризации относительно отклонений от равновесия [8] $\Delta\lambda_{0,x} = \lambda_{0,x} - \lambda_{0,x,\text{равн}}$, $\Delta\lambda_{0,y} = \lambda_{0,y} - \lambda_{0,y,\text{равн}}$.

Будем искать решение в виде экспоненты $\Delta\lambda_i \sim e^{pt}$. Тогда корни характеристического уравнения имеют вид

$$p_{1,2} = [\sigma \pm (\sigma^2 - 4\varepsilon)^{0.5}]/2,$$

где $\varepsilon = 2k_c\lambda_{0,y,\text{равн}}k_d/(v+1)$, $\sigma = k_d(v-1)/(v+1) - 2k_c\lambda_{0,y,\text{равн}}$.

Поскольку свободный член характеристического уравнения $\varepsilon > 0$, корни имеют либо одинаковый знак, либо являются комплексно-сопряженными. Комплексность корней $p_{1,2}$ возможна при выполнении условия $4\varepsilon > \sigma^2$. Это условие дает значения параметров, при которых в реакционной системе, описываемой уравнениями (17), наблюдаются автоколебания [8]. Значения параметров σ и ε зависят от интенсивности облучения D , следовательно, условие возникновения автоколебательного режима γ -радиолиза также зависит от D . Если подставить значения ε и σ в условие $4\varepsilon > \sigma^2$, то получим неравенство

$$\begin{aligned} 4k_c k_d \lambda_{0,y,\text{равн}} &> k_d^2[(v-1)/(v+1)]^2 + \\ &\quad + 4k_c^2 \lambda_{0,y,\text{равн}}^2 \quad (19) \end{aligned}$$

Так как $k_d \sim D$, а $\lambda_{0,y,\text{равн}} \sim D^{0.5}$, левая и правая части неравенства (19) представляют собой нелинейные функции от интенсивности облучения (рис. 2). Область автоколебательного характера

изменения M_n и $\sum R_i$ ограничена сверху: автоколебания отсутствуют при $\dot{D} > \dot{D}_{\max}$. Вблизи точки бифуркации ($\sigma = 0$) частота колебаний пропорциональна $\dot{D}^{0.75}$. Таким образом, не только амплитуда, но и частота (период) колебаний зависят от \dot{D} .

Качественная смена поведения реакционной системы, описываемой уравнениями (17), в области состояния равновесия определяется знаком первого коэффициента Ляпунова L_1 [9]. Если $L_1 > 0$, то при переходе через точку бифуркации от положительных значений к отрицательным из состояния равновесия появляется единственный неустойчивый предельный цикл. Следовательно, при выполнении условия (19) и начальных условиях, не выводящих за границу существования неустойчивого предельного цикла, в системе (17) будут происходить затухающие автоколебания величин M_n и $\sum R_i$. Этот вывод подтверждается результатами проведенного численного интегрирования системы уравнений (17), приведенными на рис. 3. Автоколебательный характер изменения M_n обнаружен экспериментально в работах [4, 5] (табл. 1, 2). Вопрос о характере эволюции серединных алкильных радикалов пока остается открытым. Их спектр при температурах около 300 К наблюдается только в начале процесса облучения, а затем регистрируется лишь спектр аллильного радикала, что связано с большей стабильностью последнего. Оценка показывает, что если превращение алкил-аллил происходит путем миграции свободной валентности в полимере



то до тех пор, пока свободная валентность не достигнет молекулярного дефекта полимерной цепи (двойной связи), накопление аллильных радикалов является линейной функцией от дозы облучения. Этот вывод соответствует экспериментальным данным по кинетике накопления радикалов при облучении [4, 6].

Таким образом, установленный ранее экспериментально автоколебательный характер изменения параметров MMP свидетельствует об отсутствии квазистационарности концентрации серединных макрорадикалов при радиолизе. Следует отметить, что проведенное в работе рассмотрение базировалось на представлении о статистическом (неселективном) характере первичных актов разрыва химических связей, без учета роли конформации молекул, сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий и локальной молекулярной

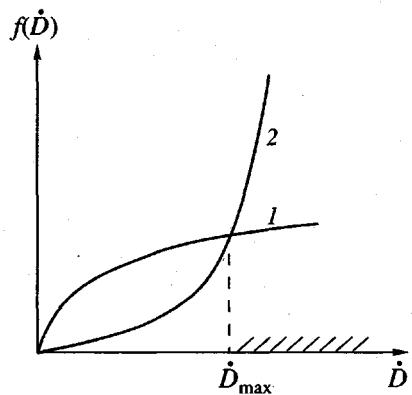


Рис. 2. Функциональная зависимость левой (1) и правой (2) частей неравенства (19) от интенсивности облучения \dot{D} . Автоколебательный характер изменения M_n возможен при $\dot{D} < \dot{D}_{\max}$.

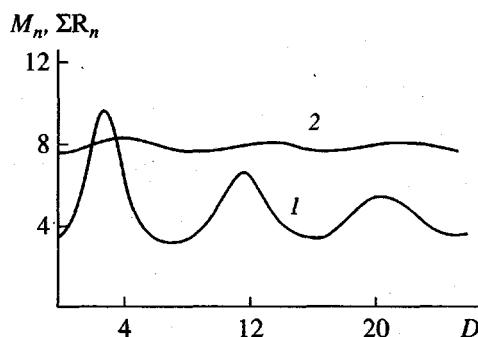


Рис. 3. Зависимость M_n (1) и суммарной концентрации серединных макрорадикалов $\sum R_n$ (2) от дозы облучения D . Численный расчет проведен при $k_d = 2$, $k_i = 1$, $k_c = 1/27$, $v = 2$, $\lambda_{1,x} = 1$. Величины M_n , $\sum R_n$ и D – в относительных единицах.

динамики в распределении радиационно-химических эффектов на микроскопическом уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 3. С. 519.
- Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1984.
- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностранной литературы, 1962.
- Кузаев А.И., Кузина С.И., Салина А.Г. Молекулярная неоднородность полистирола в процессах фотолиза и γ -радиолиза. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1989.

5. Крисюк Б.Э., Кузаев А.И., Бойко В.И., Прохорин Е.В., Рогов Ю.Н., Салина А.Г. Кинетика физико-химических превращений в γ -облученных пленках полипропилена. Препринт ИХФЧ АН СССР. Черноголовка, 1991.
6. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969.
7. Милинчук В.К., Клинишот Э.Р., Пицежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
8. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
9. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М.: Физматгиз, 1959.

Evolution of the Molecular Mass Distribution Parameters during γ -Radiolysis

L. P. Smirnov and E. V. Deyun

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

Abstract—Some features of evolution of the molecular mass distribution parameters of polymer chains during γ -radiolysis were studied on the basis of analysis of several kinetic models including most important radiation-stimulated chemical processes in the irradiated materials. It is shown that the main condition that accounts for the previously reported nonmonotonic variation of the number-average molecular mass of irradiated polymers is the deviation from quasistationary concentration of the middle-chain macroradicals. A relationship is established between the maximum irradiation intensity, for which the process occurs in an auto-oscillatory regime, and the kinetic constants.