УДК 539.16, 547.9, 541.124, 538.67, 66.095.268

ВОЗДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИОННЫХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

О. А. Иванова¹, Н. И. Коротких², Н. Н. Матвеев², В. Р. Гитлин¹

¹Воронежский государственный университет ²Воронежская государственная лесотехническая академия

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

Аннотация. В работе представлены результаты исследований полимеризации винилпирролидона в водных растворах с различной концентрацией мономера, в алифатических спиртах, ароматическом углеводороде и сложном эфире под воздействием ионизирующей радиации с энергией квантов 1.2 МэВ и импульсных магнитных полей с максимальным значением магнитной индукции 0.8 Тл и частотой воздействия, равной 50 импульсам в секунду. Исследовано влияние учалучения и магнитного поля на процессы кристаллизации полиэтиленоксида.

Показан двухстадийный процесс полимеризации винилпирролидона. На начальной стадии до 26 Кл/кг происходит рост линейных молекул, а свыше 26 Кл/кг наблюдается гелеобразование. Продемонстрировано ускоренное гелеобразование в магнитных полях.

Исследовано влияние ионизирующей радиации и импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации полиэтиленоксида. Отмечено снижение кристаллической фазы полиэтиленоксида после воздействия гамма-излучения и усиление этого эффекта последующим воздействием магнитного поля.

Предложена математическая модель, непротиворечивым образом описывающая влияние магнитных полей на усиление процессов гелеобразования в поливинилпирролидоне и на подавление процессов кристаллизации полиэтиленоксида из расплава.

Ключевые слова: радиационная полимеризация виниламидов, кристаллизация полиэтиленоксида, гелеобразование в полимере.

Abstract. The results of investigation of radiation polymerization of the N-vinylamides in the water solutions of the different monomers concentration, in aliphatic spirits, aromatic hydrocarbon, ester under the action of radiation with energy of quantum 1.2 MeV and pulsed magnetic fields are presented. Influence of γ -irradiation and magnetic field on polyethylene oxide crystallization is researched.

Two-phasic process of N-vinylamides polymerization is represented in the article. Linear molecules growth proceeds at the initial stage, afterwards gel formation begins. Accelerated gel formation is demonstrated in magnetic fields.

Influence of irradiation and pulsed magnetic field on polyethylene oxide's crystallization is researched. Decrease of polyethylene oxide crystal phase is marked after γ -irradiation influence, magnetic fields increases this effect.

Mathematical model, depicting the influence of magnetic fields on gel formation increase in N-vinylamides and suppression of polyethylene oxide crystallization out of the alloy, is offered in the article.

Key words: radiation polymerization of the N-vinylamides, polyethylene oxide crystallization, gel formation in N-vinylamides.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря наличию целого комплекса уникальных физико-химических, химических и биологических свойств, виниламидные полимеры находят все большее применение в различных областях науки, техники и медицины [1—3]. Применение N-виниламидов связано, прежде всего, с их молекулярными массами и молекулярно-массовым распределением. Получение полимеров с определенными размерами макромолекул и их малым разбросом наиболее перспективно в рамках радиационных технологий. В этом случае радиационные воздействия выступают в роли инициаторов процессов полимеризации, что позволяет получать химически чистые полимеры при контролируемом управлении их молекулярной массой и структурой, что не достижимо в рамках стандартных технологий, опирающихся на химическую инициацию процессов полимеризации. Радиаци-

[©] Иванова О. А., Коротких Н. И., Матвеев Н. Н., Гитлин В. Р., 2008

онная полимеризация обладает универсальностью в отношении выбора температурного интервала полимеризации (даже в том случае, когда применение инициаторов или катализаторов требует более высоких температур), легкостью в управлении скоростью радиационно-химических процессов с помощью изменения мощности дозы облучения, более надежным контролем реакции, получением полимеров исключительно высокой степени чистоты.

Известные процессы полимеризации с применением γ-излучения были направлены, прежде всего, на повышение молекулярной массы и получения выхода полимера близкого к 100 %. Достижению этих показателей соответствует облучение мономера γ-квантами изотопа Co⁶⁰ с экспозиционной дозой ~ 26 Кл/кг. Процессу образования полимера с трехмерной сеткой под воздействием γ-излучения экспозиционными дозами более 26 Кл/кг не уделялось достаточного внимания, а полимер в виде геля учитывался лишь как побочный, нежелательный продукт основного процесса.

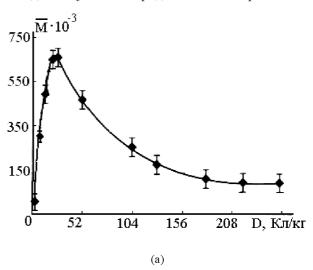
Использование полимеров в существенной мере связано с их внутренней структурой, в частности, со снижением кристаллической фазы в них. В связи с этим исследовалось воздействие радиационного и импульсного магнитного полей на структуру полиэтиленоксида (ПЭО).

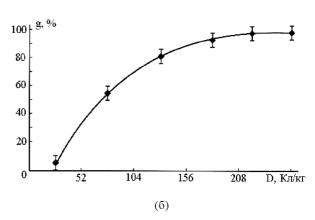
Настоящая работа была направлена на исследование процессов радиационной полимеризации в расширенном дозовом диапазоне радиационных воздействий и влияние магнитных полей на гелеобразование для модификации конечного продукта.

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ИЗ ЧИСТОГО МОНОМЕРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И РАСТВОРИТЕЛЯХ

В качестве радиационного воздействия использовались поток γ -квантов от изотопа $\mathrm{Co^{60}}$ с энергией $E_{\gamma} \sim 1.2$ МэВ. Облучение проводилось на установке «Исследователь» с мощностью экспозиционной дозы $\sim 8\cdot 10^{-4}\,\mathrm{Kn/kr}\cdot\mathrm{c}$. Рассматривалась радиационная полимеризации винилпирролидона (ВП). Образцы представляли собой стеклянные, герметически запаянные, предварительно дегазированные ампулы диаметром $8\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}\,\mathrm{c}$ толщиной стенок $10^{-3}\,\mathrm{m}$, содержащих по $10^{-6}\,\mathrm{m}^3$ мономера и его растворов. Образующийся полимер высаживался гепта-

ном, а затем высушивался под вакуумом при температуре 333—338 К. Значение средневязкостной молекулярной массы (M_{η}) растворимой фракции полимера вычисляли методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Уббелоде. Результаты представлены на рис. 1.





 $Puc.\ 1.$ Дозовые зависимости средней молекулярной массы растворимой фракции полимера (а) и гельфракции (гелеобразования) g (б) при радиационном воздействии с энергией $E_{\nu} \sim 1.2~{
m MpB}$

Максимальное значение средней молекулярной массы полимера при воздействии γ-излучения соответствовало экспозиционной дозе 26 Кл/кг. С дальнейшим ростом экспозиционной дозы значение средней молекулярной массы постепенно уменьшалось. При экспозиционной дозе 260 Кл/кг оно уменьшилось в ~ 3.7 раза относительно своего максимального значения. При этом доля не сшитой фракции полимера снижалась.

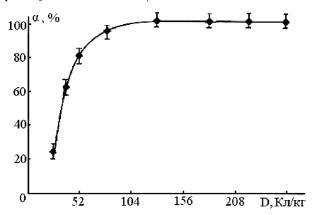
Снижение средней молекулярной массы растворимой в воде фракции при радиационном воздействии (рис. 1 а) отражает процесс моди-

фикации полимера — превращение полимера с линейной структурой в гель с трехмерной пространственной сеткой.

Дозовая зависимость характеристической вязкости растворимой (золь) фракции поли-N-винилпирролидона (ПВП) имеет вид, аналогичный представленному на рис. 1, и показывает смещение гель-точки в область малых доз. Рост характеристической вязкости в диапазоне экспозиционных доз радиационных воздействий от 0 до гель-точки отражает процесс образования растворимой фракции поли-N-винилпирролидона и формирования макромолекул.

Дозовая зависимость гелеобразования имеет вид нарастающей экспоненты с ярко выраженной пологой частью (рис. 1 б). При этом, выход гель-фракции в режим насыщения наблюдается при экспозиционной дозе у-излучения 260 Кл/кг.

В качестве контролируемого параметра, характеризующего сорбционную способность гель-фракции, была выбрана набухаемость геля α. Для измерения степени набухаемости полимера использовался прибор Федотова. Как видно из зависимости, представленной на рис. 2, максимальная набухаемость гелеобразного полимера увеличивалась в 100 раз относительно исходного значения. При этом, подобной набухаемостью обладают образцы геля, полученные при воздействии экспозиционной дозы γ-излучения ≥ 129 Кл/кг.



Puc.~2.~Дозовая зависимость набухаемости полимера α при радиационном воздействии с энергией $E_{\gamma} \sim 1.2~{\rm MpB}$

Схожий вид дозовых зависимостей средней молекулярной массы полимера, степени гелеобразования, сорбционной способности геля свидетельствуют об одинаковом механизме воздействия радиации на указанные процессы.

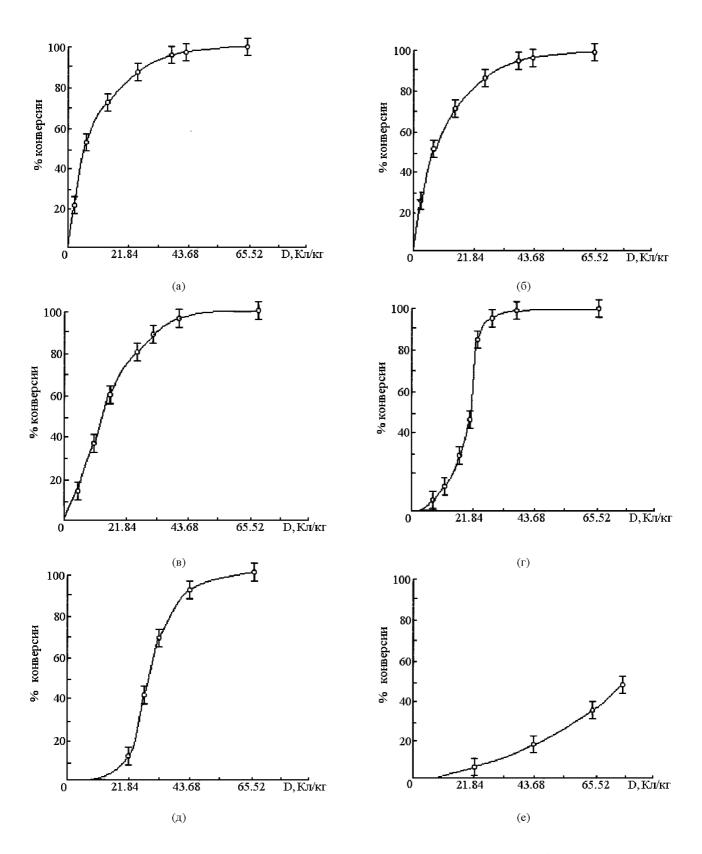
Изучалась полимеризация ВП в водных растворах различной концентрации под действием γ -излучения (E_{γ} ~ 1.2 МэВ). На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости процента превращения мономера в полимер от экспозиционной дозы облучения в водных растворах с концентрацией 5, 10, 25, 50, 75 и 100 мас. %. Зависимости показывают быстрый рост начальной скорости полимеризации с уменьшением концентрации ВП в водных растворах. Наименьшую начальную скорость полимеризации имеет чистый мономер. Образец с ВП 50 % концентрации в воде (рис. 3 (г)) показал наименьшую экспозиционную дозу радиационного воздействия, обеспечивающую полную (~ 100 %) полимеризацию мономера. Зависимости превращений мономера в полимер носят идентичный характер и отражают сходный механизм процесса.

Увеличение начальной скорости радиационной полимеризации ВП при уменьшении концентрации мономера в водном растворе может быть обусловлено влиянием продуктов радиолиза воды на рост цепей макромолекул ВП.

Можно предположить, что кинетика ускорения связана с молярным соотношением мономера и молекул H_2O . С ростом числа молекул H_2O происходит увеличение гидратного слоя вблизи молекулы мономера с образованием водородных связей между C=O мономера и молекул воды, изменяющих электронное состояние винильной группы мономера и соответственно реакционную способность в реакции полимеризации.

Втабл. 1 приведены среднемассовая молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) образцов ПВП, полученных при полимеризации в воде на стадиях 10 и 90 % превращения мономера в полимер. Концентрация мономера ВП в воде составляет 20—100 мас. %, мощность дозы 0,0065 Кл/кг·с.

Из данных в табл. 1 видно, что среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^3$ и молекулярномассовое распределение M_w / M_n независимо от концентрации водных растворов ВП имеют малый диапазон изменений, что очень важно для получения ПВП высокого качества. Т. е. в ПВП отсутствуют фракции с низкой и высокой молекулярной массой. ПВП с низкой молекулярной массой в медицинских препаратах име-



Puc.~3. Кинетические кривые полимеризации ВП в воде при $25~^{\circ}$ С под действием γ -облучения дозой 0.018 Кл/кг $^{\circ}$ с при (a) -5, (б) -10, (в) -25, (г) -50, (д) -75 и (е) -100 мас. % концентрации ВП

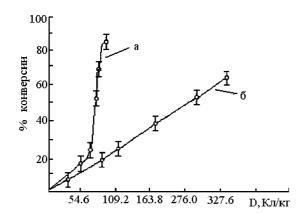
Превращение 10 % Превращение 90 % Концентрация ВП, мас. % $M_{..} \cdot 10^3$ $M_{w} \cdot 10^{3}$ M_{m}/M M_{m}/M 20 900 2.4 30 650 2.2 1050 2.5 50 640 2.4 70 690 2.3 1450 2.7 100 2.4 620 1300 2.9

Среднемассовая ММ (M_{uv}) и ММР (M_{uv}/M_{uv}) образцов ПВП в воде

ет нейтральное действие и быстро выводится из организма. Фракции ПВП с высокой молекулярной массой обладают токсичностью и долго не выводятся из организма. При химической инициации разброс молекулярной массы ПВП более высокий и, соответственно, качество получаемого ПВП более низкое.

Наряду с работами по полимеризации ВП в водных растворах были проведены исследования по полимеризации ВП в различных растворителях. В качестве последних выступали алифатические спирты (этанол и бутанол), ароматический углеводород (бензол) и сложный эфир (этилацетат).

На рис. 4 приведены графики зависимости процента превращения мономера в полимер от экспозиционной дозы облучения при полимеризации 10 % растворов ВП в этилацетате и бензоле. Полимеризация ВП проводилась при температуре 25°С под действием γ-облучения дозой 0,018 Кл/кг·с. Из зависимостей видно, что процесс полимеризации в этилацетате идёт намного быстрее, чем в бензоле.



Puc. 4. Кинетические кривые полимеризации ВП под действием γ -облучения дозой 0,018 Кл/кг·с 10 % раствор ВП в этилацетате (а) и бензоле (б)

Из сравнения графиков зависимости процента конверсии от экспозиционной дозы облу-

чения при радиационной полимеризации водных растворов ВП различной концентрации и растворов ВП в этилацетате и бензоле видно, что наибольшая начальная скорость полимеризации ВП обнаружена в водном растворе малой концентрации ВП, а наименьшая — в этилацетате и бензоле.

В табл. 2 приведены молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение образцов ПВП, полученных при полимеризации ВП в растворах спиртов (бутаноле, этаноле). Концентрация мономера ВП в растворах составляет 70 мас. %.

ММР (M_w/M_n) ПВП, синтезируемого в этаноле и бутаноле под действием γ -излучения Со60, лежит в интервале 1.7-2.0 для этанольного раствора ВП и 1.7-2.8 для бутанольного раствора ВП. Как видно из табл. 1 и 2, только при высокой экспозиционной дозе (> 104 Кл/кг) и высокой исходной концентрации мономера (70 мас. %) происходит увеличение ММР (M_w/M_n) . Под действием γ -излучения Со 60 удается получить высокомолекулярный ПВП (> 10^6) с весьма узким ММР (~ 2.0), которое практически не изменяется до глубокой степени превращения ВП в ПВП.

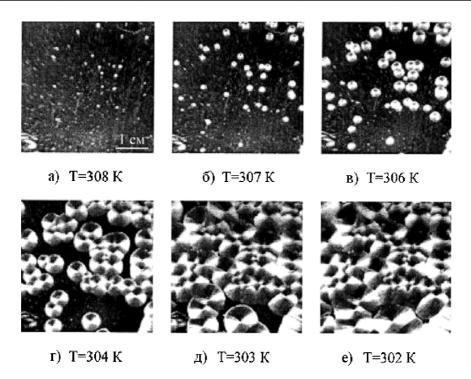
Зависимость молекулярной массы ПВП, синтезированного в этанольном и бутанольном растворах, от поглощённой дозы приведены на рис. 5. Концентрация мономера составляет 70 мас. %, мощность дозы 0,018 Кл/кг·с.

Как видно из табл. 2 среднемассовая молекулярная масса в диапазоне доз до $104~\rm Kn/kr$ изменяется незначительно, после чего, с ростом дозы сильно растёт, достигая ~ $1.2 \cdot 10^6 - 1.4 \cdot 10^6$ при дозах ~ $156~\rm Kn/kr$.

На основе данных табл. 2 можно сделать вывод о том, что зависимости среднемассовой молекулярной массы от экспозиционной дозы для этанольного и бутанольного растворов ВП говорит о сходстве механизмов полимеризации

Таблица 2 Среднемассовая ММ и ММР образцов ПВП, полученных в этаноле и бутаноле, в зависимости от экспозиционной дозы

Экспозиционная доза,	Этанол		Бутанол		Условия реакции
Кл/кг	$M_w \cdot 10^3$	M_{w}/M_{n}	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_p	
10.92	290	1.7	_	_	
21.84	300	1.8	310	1.7	Концентрация мономера 70 мас. % Мощность дозы 0,018 Кл/кг·с
54.60	330	1.9	360	1.9	
76.44	_	_	370	2.2	
93.08	_	_	380	2.3	
111.28	380	2.0	1100	2.8	
141.96	1210	4.14	_	_	
174.72	1180	5.0	1350	4.5	



Puc.~5.~ Рост сферолитов при кристаллизации $\Pi \exists \Gamma - 2$ в неоднородном температурном поле

ВП в данных растворителях под действием γ -излучения $\mathrm{Co}^{60.}$

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ И ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Исследование влияния ионизирующей радиации на кристаллическую фазу полимера проводилось на примере полиэтиленоксида с молекулярной массой $M=2\cdot 10^3-\Pi \Im \Gamma -2$ (группу $\Pi \Im C$ с $M<10^5$ принято называть полиэтиленгликолями — $(\Pi \Im \Gamma)$). Образцы $\Pi \Im C$ помещались в неоднородное температурное

поле, моделирующее реальные условия его применения.

Степень кристаллизация ПЭО достигает 90—95 % [4], что затрудняет его практическое использование. Предложен метод уменьшения кристаллической фазы в данном полимере.

Исследуемые образцы ПЭО представляли собой пленки, толщина которых $(70 \cdot 10^{-6} \text{ м})$ задавалась высотой ограничительного полиамидного кольца, зажатого между медными электродами. Необходимый градиент температуры ∇T_z определялся изменением массы верхнего электрода. Как показано в работе [5], если толщина слоя диэлектрика l_0 много меньше толщины верхнего и нижнего электродов, а

температура нижнего электрода (масса которого намного больше массы верхнего электрода) изменяется по линейному закону $T_1 = T_0 \pm \beta t$, (где T_0 — температура в начальный момент времени при t=0, β — скорость охлаждения или нагрева), то разность температур между электродами получается равной:

$$\Delta T = \frac{2\beta \ell_0}{\lambda_0 S} (m_3 c_3 + m_0 c_0), \tag{1}$$

где c_0 — удельная теплоемкость ПЭО, m_0 — масса диэлектрика, m_3 — масса верхнего электрода, c_3 — удельная теплоёмкость материала верхнего электрода, λ_0 — теплопроводность полимера, l_0 — толщина полимерной пленки, S — площадь верхнего электрода.

Из формулы (1) видно, что, изменяя массу верхнего электрода можно получать температурные поля с заданной степенью неоднородности. Значения ∇T_z , используемые в работе, лежали в интервале $(0.5 \div 2.1) \cdot 10^4~\mathrm{K/m}$. Охлаждение и нагрев всех образцов проводились со скоростью $\beta = (5.00 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}~\mathrm{K/c}$.

Для электроочистки к образцу прикладывалось электрическое поле напряженностью $E=3\cdot 10^5$ В/м в течение 20-30 мин.

Изучение структуры кристаллизующегося ПЭО проводилось с использованием атомносилового микроскопа Femtoscan-001-Online и электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6380LV. Основным методом для изучения этих свойств был выбран метод поляризационных токов. Суть метода поляризационных токов [6] заключалась в том, что при помещении полярного диэлектрика в неоднородное температурное поле в полимере возникали электрические поля термического происхождения. Полярные кинетические фрагменты основной цепи полимера упорядочивались по электрическому полю, создавая нескомпенсированнный поверхностный заряд. При плавлении диполи разупорядочивались, что приводило к изменению поляризованности P образца. Распад поляризованности вызывал в цепи ток плотностью ј, величина которого однозначно связана с изменением данной физической величины. Остаточная поляризованность при любой фиксированной температуре Т определялась численным интегрированием соответствующего участка кривой поляризационного тока:

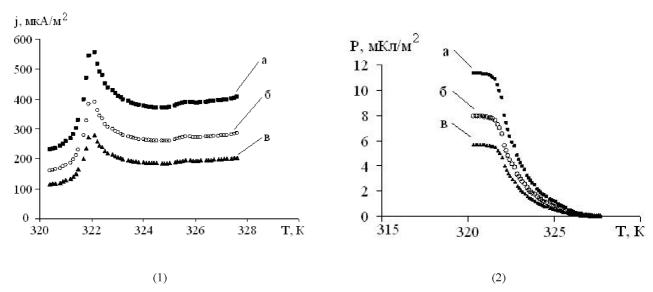
$$P(T) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^{\infty} j(T)dT.$$
 (3)

Изучение структуры кристаллизующегося ПЭО показало, что при кристаллизации указанного полимера в процессе охлаждения в структуре полимера при небольшой концентрации зародышей образовывались так называемые сферолиты [6] — сферически симметричные образования, составленные из ламелей. Наличие градиента температурного поля приводило к возникновению электрического поля термического происхождения, задававшего ориентацию дипольных моментов в указанных сферолитах, и способствовало, таким образом, возникновению ненулевой поляризованности в кристаллизующемся полимере.

На рис. 5 хорошо видны сферолиты, образовавшиеся при кристаллизации образца ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле, а также рост их размеров в процессе понижения температуры.

Для уменьшения кристаллической фазы в данном полимере образцы подвергались воздействию у-излучения и магнитного поля. Вначале были измерены деполяризационные токи для необлученного образца. Затем образец разделили на две части. Одна часть обрабатывалась только ү-излучением, другая часть подвергалась последовательной обработке как у-излучения, так и обработке магнитным полем. Перед облучением образцы помещались на массивную керамическую подложку. у-Обработка проводилась при температуре около 350 К (при этой температуре образец находился в расплавленном состоянии) в течение 30 мин дозой облучения 13 Кл/кг с энергией квантов $E_{_{\gamma}}$ = 1.2 МэВ. Вторая часть образца после воздействия у-излучения (образец еще находился в расплавленном состоянии) помещалась в импульсное магнитное поле с максимальным значением магнитной индукции 0.8 Тл и частотой воздействия, равной 50 импульсам в секунду. Изменение поляризационного тока в диапазоне температур представлено на термограммах плавления ПЭГ-2 в неоднородном температурном поле для необлученного образца рис. 6 (1 а), для образца, подвергнутому воздействию только у-излучения рис. 6 (1 б) и для образца, подвергнутому последовательному воздействию у-излучения и магнитного поля рис. 6 (1 в).

Изменение поляризованности ПЭО при фазовых переходах первого рода «кристалл — расплав» и «расплав — кристалл» для необлученного образца представлено на рис. 6 (2 а), для



Puc.~6. Зависимости плотности тока деполяризации (1) и поляризованности (2) от температуры до воздействия γ -излучения (а), после воздействия γ -излучения с E_{γ} = 1,2 M₂B (б), после последовательного воздействия γ -излучения и магнитного поля при кристаллизации П $\partial \Gamma$ -2 в неоднородном температурном поле $c=5\cdot 10^3~\mathrm{K/M}$

образца, подвергнутому воздействию γ -излучения на рис. 6 (2 б), для образца, подвергнутому последовательному воздействию γ -излучения и импульсного магнитного поля на рис. 6 (2 в).

По величине поляризованности можно судить о закристаллизованной части образца (чем меньше значение поляризованности в полимере, тем меньше кристаллическая фаза) [7]. Эксперимента льные зависимости, представленные на рис. 6 (2 а, 2 б, 2 в), показали снижение на 30 % поляризованности после воздействия училучения по сравнению с ее исходным значением, а дополнительное воздействие импульсного магнитного поля уменьшило ее до 50 %.

у Излучение разрушает химические связи в полимерной цепи ПЭО. Тепловое движение образовавшихся фрагментов полимерной цепи приводит к формированию в облученном образце сетчатой структуры, которая уменьшает подвижность молекул ПЭО и снижает величину поляризованности. Соответственно, уменьшается вероятность образования кристаллической фазы. Усиление этого эффекта (уменьшение кристаллической фазы) после воздействия импульсного магнитного поля объясняется тем, что во время воздействия учизлучения на образец не все разрушенные химические связи сшиваются.

Под действием магнитного поля меняется спиновая ориентация электронов радикальных пар (РП), возникающих как промежуточные

состояния в ходе химической реакции. Эти изменения влияют на величину скорости диссоциации и рекомбинации РП, и как следствие, меняется скорость химической реакции и выход продуктов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания взаимодействия магнитного поля со спинами электронов РП была предложена математическая модель, которая непротиворечивым образом описывает влияние магнитных полей на усиление процессов гелеобразования в поливинилпирролидоне и на подавление процессов кристаллизации полиэтиленоксида из расплава. В основе этой модели лежит решение уравнения Лиувилля для компонент спиновой матрицы плотности $\rho(t)$, описывающей эволюцию РП под действием магнитного поля [8]:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_{k} (H_{mk} \rho_{kn} - \rho_{mk} H_{kn}^*), \qquad (4)$$

где i — мнимая единица, \hbar — постоянная Планка, $\rho_{mn}(t)$ — элементы матрицы плотности, H_{mn} — матричные элементы спин-гамильтониана системы, H_{kn}^* — комплексно-сопряженные матричные элементы.

Гамильтониан задачи запишется в виде:

$$\begin{split} \hat{H} &= g_1 \beta \left(\hat{\vec{S}}_1, \vec{H} \right) + g_2 \beta \left(\hat{\vec{S}}_2, \vec{H} \right) - \\ &- i H_S \hat{P}_S - i / 2 H_d + J (\hat{\vec{S}}_1 \hat{\vec{S}}_2) + A_1 (\hat{\vec{S}}_1 \hat{\vec{I}}_1), \end{split} \tag{5}$$

где g_1, g_2 — гиромагнитные факторы первого и второго электронов, $\boldsymbol{\beta}$ — магнетон Бора, $\hat{ec{S}}_{\!\scriptscriptstyle 1},\hat{ec{S}}_{\!\scriptscriptstyle 2}$ — операторы спинов электронов $(\hat{\vec{S}}_1 = (\hat{S}_{1x}, \hat{S}_{1y}, \hat{S}_{1z})), \ \vec{H}$ — вектор напряженности внешнего магнитного поля $(\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)),$ J — обмен, $I_{\scriptscriptstyle 1}$ — оператор ядерного спина, $A_{\scriptscriptstyle 1}$ — константа сверхтонкого взаимодействия первого электрона с ядерными спинами, $H_{\scriptscriptstyle S}$ константа рекомбинации радикальной пары (РП) в синглетное состояние, $\hat{P}_{\scriptscriptstyle S}$ — оператор проектирования на синглетное состояние, $H_{\scriptscriptstyle d}$ — константа диссоциации РП. Слагаемые $g_1 \beta(\vec{S}_1, \vec{H}), \ g_2 \beta(\vec{S}_2, \vec{H})$ в (5) представляют собой взаимодействие каждого электрона радикальной пары с внешним магнитным полем. Слагаемые $iH_{\scriptscriptstyle S}P_{\scriptscriptstyle S}$ и $i/2H_{\scriptscriptstyle d}$ учитывают процессы рекомбинации пары в синглетное состояние и диссоциации соответственно. Последнее слагаемое $A_1(\vec{S}_1\vec{I}_1)$ описывает взаимодействие спина первого электрона РП с ядерным спином.

Решениями системы дифференциальных уравнений первого порядка для компонент спиновой матрицы плотности (4) являются заселенности спиновых состояний РП (диагональные компоненты матрицы плотности) и амплитуды переходов между спиновыми состояниями РП (недиагональные компоненты). Система линейных уравнений решается численно методом Рунге—Кутта с учетом начальных условий.

выводы

Рассмотрена полимеризация ВП в водных растворах с различной концентрацией мономера, в алифатических спиртах, ароматическом углеводороде и сложном эфире под воздействием ионизирующей радиации с энергией квантов 1.2 МэВ. Из сравнения графиков зависимости процента конверсии от экспозиционной дозы облучения при радиационной полимеризации водных растворов ВП различной концентрации и растворов ВП в этилацетате и бензоле видно, что наибольшая начальная скорость полимеризации ВП обнаружена в водном растворе малой концентрации ВП, а наименьшая — в этилацетате и бензоле. Зависимости среднемассовой молекулярной массы от экспозиционной дозы для этанольного и бутанольного растворов ВП показали на сходство механизмов полимеризации ВП в данных растворителях под действием у-излучения Co⁶⁰.

Показан двухстадийный процесс полимеризации ВП. На начальной стадии до 26 Кл/кг происходит рост линейных молекул, а свыше 26 Кл/кг наблюдается гелеобразование. Продемонстрировано ускоренное гелеобразование в магнитных полях.

Исследовано влияние ионизирующей радиации и импульсного магнитного поля на процесс кристаллизации полиэтиленоксида. Отмечено снижение кристаллической фазы полиэтиленоксида после воздействия гамма-излучения и усиление этого эффекта последующим воздействием магнитного поля.

Предложена математическая модель, непротиворечивым образом описывающая влияние магнитных полей на усиление процессов гелеобразования в поливинилпирролидоне и на подавление процессов кристаллизации полиэтиленоксида из расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- $1.\,Kupuu\, HO.\, \partial.\,$ Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / HO. $\partial.\,$ Кирш. M.: Наука, $1998.\,$ $251c.\,$
- 2. *Хавула Е. В.* / Е. В. Хавула [и др.] // Высокомолекулярные соединения. -2003. Т. 45, № 2. С. 341-346.
- 3. Шаталов Г. В. / Г. В. Шаталов [и др.] // Журн. Прикл. Химии. 2003. Т. 76. Вып. 11. С. 1890—1894.
- 4. Вундерлих Б. Физика макромолекул: [в 3 т.]. Плавление кристаллов / Б. Вундерлих. М.: Мир, $1984.-\mathrm{T}.3.-484~\mathrm{c}.$
- 5. Евсикова Н. Ю. Оценка неоднородности температурного поля при температурном сканировании кристаллизующихся полимеров / Н. Ю. Евсикова [и др.] // V Международная научно-техническая конференция «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» Intermatic-2007. М., 2007. Ч. 3. С. 99—102.
- 6. *Матвеев Н.Н.* Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах / Н. Н. Матвеев, В. В. Постников, В. В. Саушкин. Ворнеж: Ворнеж. гос. лесотехн. акад., 2000. 170 с.
- 7. Коротких Н. И. Кинетика кристаллизации в тонких пленках ПЭО / Н. И. Коротких, Н. Н. Матвеев // Труды VI Международной научн.-технич. конф. «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», М., 2007 г. Ч. 1. С. 104—107.
- 8. Ермакова Е. А. Магнитные эффекты и спектры РИДМР для промежуточных короткоживущих радикальных пар, не содержащих магнитных ядер / Е. А. Ермакова, С. И. Кубарев // Химическая физика. 1992. Т. 11, № 1. С. 73—84.

Иванова Оксана Александровна — аспирант кафедры ядерной физики ВГУ; тел.: (4732) 208-821, e-mail: oksana-alex@yandex.ru

Коротких Надежда Игоревна — аспирант кафедры общей и прикладной физики ВГЛТА; тел.: (4732) 538-004, e-mail: korotkih-nadya@ mail.ru

Матвеев Николай Николаевич — д.ф.м.н., профессор кафедры общей и прикладной физики ВГЛТА; тел.: (4732) 538-004, e-mail: korotkih-nadya@mail.ru

Гитлин Валерий Рафаилович — к.т.н., доцент кафедры ядерной физики ВГУ, тел.: (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys.vsu.ru

Ivanova O. A. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department; tel. (4732) 208-821, e-mail: oksana-alex@yandex.ru

Korotkih N. I. — Voronezh State Forest Technical Academy, General Physics Department, Post-graduated student; tel.: (4732) 538-004, e-mail: korotkih-nadya@mail.ru

Matveev N. N. — Voronezh State Forest Technical Academy, General Physics Department, Professor; tel.: (4732) 538-004, e-mail: korotkihnadya@mail.ru

Gitlin V. R. — Voronezh State University, Nuclear Physics Department, Associated Professor; tel.: (4732) 208-821, e-mail: nuc@phys. vsu.ru