

УДК 541(14+64)

ФОТОРАДИКАЛЬНЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Василенко В. В., Клинишонок Э. Р., Милинчук В. К.,
Искаков Л. И.*

В ПЭ, содержащем алкильные радикалы, при облучении УФ-светом при 77 К протекают фоторадикальные цепные реакции, стадии продолжения которых включают фотохимические реакции срединных и концевых алкильных макрорадикалов. В ходе этих реакций образуются спивки, двойные связи, газообразные продукты (в основном H_2 , CH_4 , C_2H_4), происходит деструкция макромолекул. Длина цепи этих реакций зависит от времени облучения светом и достигает 30 и более. Концентрация продуктов, образующихся в областях протекания фоторадикальных цепных реакций, в 2–5 раз превышает их среднюю концентрацию. Квантовая эффективность реакций фотосенсибилизированного радикалами разрыва C—H-связи в 10–100 раз превышает эффективность реакций фотодиссоциации макрорадикалов по C—C-связи. Пробег горячих атомов водорода, образующихся в ходе фотохимических реакций, может составлять 10–15 Å. Кинетические особенности фоторекомбинации алкильных макрорадикалов качественно можно объяснить миграцией свободной валентности, обусловленной горячими атомами водорода.

Ранее [1–3] было установлено, что под действием света свободные радикалы в полимерах вступают в реакции, которые в определенных условиях имеют цепной характер. В отличие от термических, продолжение цепи этих реакций происходит вследствие поглощения света радикалом, что является их существенной особенностью. Поэтому они выделены в отдельный класс цепных реакций, получивших название фоторадикальных.

Нами установлено [3], что в ПЭ фоторадикальные цепные реакции приводят к образованию водорода, транс-виниленовых двойных связей и гель-фракции. Настоящая работа посвящена более детальному выяснению кинетики и механизма фоторадикальных цепных реакций в ПЭ.

Исследовали образцы ПЭ низкой плотности в виде пленок толщиной 100–200 $\mu\text{м}$, которые помещали в кварцевые ампулы и после вакуумирования (остаточное давление 10^{-2} Па) заполняли гелием. Облучение проводили на γ -источнике ^{60}Co с интенсивностью 500 рад/с при 300 и 77 К. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРТ-1000. Расстояние от центра лампы до образца составляло 20 см. Содержание гель-фракции определяли экстрагированием ПЭ кипящим кислином в течение 20 час. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин» при 77 К. Разделение сложных спектров на составляющие проводили с помощью ЭВМ типа М-220. Для этого вводили в память ЭВМ спектры свободных радикалов, входящих в композиционный спектр, и суммировали с разными весовыми коэффициентами. Правильность выбранных коэффициентов определяли сравнением исходного нормированного спектра с полученным.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-29 при 300 К. Концентрацию транс-виниленовых и винильных двойных связей определяли по полосам поглощения 970 и 910 см^{-1} , принимая коэффициенты экстинкции равными 139 и 153 $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ соответственно [4]. Анализ газообразных продуктов проводили на масс-спектрометре МХ-1302.

Алкильные радикалы $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim(\text{R}_1)$, стабилизирующиеся в ПЭ после γ -облучения при 77 К, под действием УФ-света при 77 К претерпе-

вают превращения. На рис. 1 приведены спектры ЭПР полиэтилена после γ -облучения (а), последующего облучения УФ-светом (б) и спектр, полученный вычитанием спектра (а) из (б). Последний содержит 8 линий сверхтонкой структуры с расщеплением $\Delta H_p=2,3 \text{ мТ}$ ($a_{\alpha}^H=2,3$, $a_{\beta}^H=4,3$, $a_{\beta}^{H_2}=2,3$ и $a_{\beta}^{CH_3}=2,3 \text{ мТ}$), который следует отнести концевому алкильному

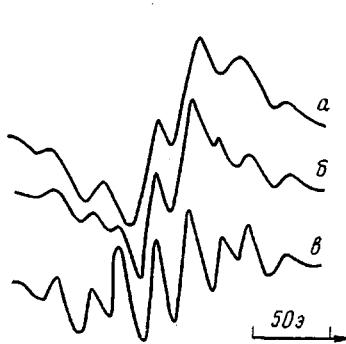


Рис. 1

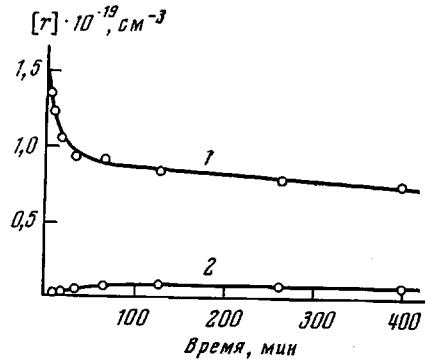


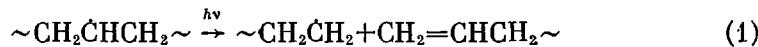
Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЭПР полиэтилена:

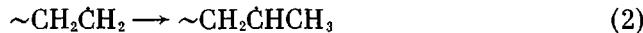
а — γ -облученный до дозы 5 Мрад при 77 К; б — после УФ-облучения в течение 400 мин при 77 К; в — спектр, полученный вычитанием спектра (а) из спектра (б)

Рис. 2. Кинетика исчезновения свободных радикалов (1) и изменение концентрации концевых алкильных радикалов $[R_3]$ (2) в ПЭ под действием УФ-света при 77 К (доза 5 Мрад при 77 К)

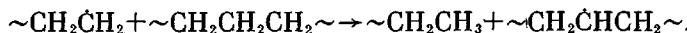
радикалу $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3(R_3)$ [5]. Образование такого макрорадикала происходит путем фотодиссоциации радикала R_1 ,



Концевой радикал $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2(R_2)$, по-видимому, образуется в колебательно-возбужденном состоянии, поэтому может изомеризоваться при 77 К по реакции

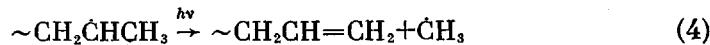


или вступить в реакцию замещения



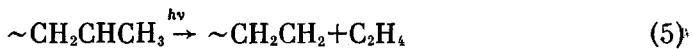
в результате которой образуется исходный алкильный радикал R_1 . В пользу образования концевого алкильного радикала R_2 в колебательно-возбужденном состоянии свидетельствует тот факт, что получающиеся при механическом разрушении ПЭ концевые радикалы стабильны при 77 К [6]. При облучении УФ-светом при 77 К общая концентрация макрорадикалов уменьшается, а количество концевых радикалов R_3 растет и достигает предельного значения ~0,1 от общей концентрации радикалов (рис. 2).

При фотолизе ПЭ кроме водорода, транс-виниленовой ненасыщенности, гель-фракции образуются метан, этилен и винильные двойные связи (табл. 1). Количество этих продуктов зависит от времени облучения светом. Реакции (1)–(3), а также реакции фотосенсибилизированного алкильными радикалами распада C—H-связи макромолекул [3] не объясняют образование этих продуктов. Очевидно, необходимо учитывать фотохимические реакции концевых макрорадикалов R_3 *



* Поглощение радикалов R_3 должно лежать в более длинноволновой области спектра ($\lambda_{\max}=230-240 \text{ нм}$ [7]), чем поглощение радикала R_1 ($\lambda_{\max}=215 \text{ нм}$ [8]).

или



Метильный радикал отрывает атом водорода



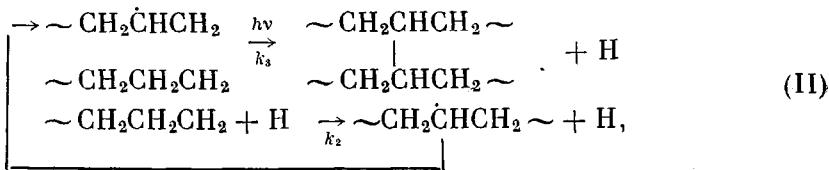
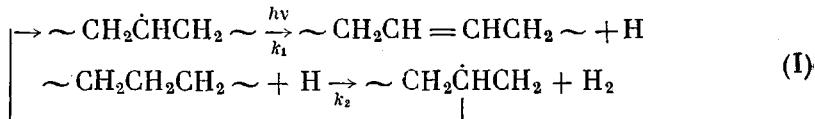
что приводит к образованию макрорадикала R_1 и метана. Таким образом, в ходе реакций (1) и (6) кроме стабильных продуктов образуются радикалы R_1 и R_3 , т. е. в ПЭ протекают фоторадикальные цепные реакции.

Можно выделить пять основных типов фоторадикальных цепных реакций, отличающихся стадиями продолжения цепи. Эти реакции протекают

Таблица 1
Продукты УФ-облучения при 77К полизтилена, содержащего алкильные радикалы
(Доза 5 Мрад при 77К)

Время, мин	Концентрация $\text{c} \cdot 10^{17}, \text{см}^{-3}$					Гель-фракция, %
	транс-виниловые двойные связи	винильные двойные связи	водород	метан	этапен	
0	50	30	60	1	1,0	16
15	80	50	120	13	1,5	24
30	150	90	290	18	1,5	26
70	180	95	320	26	1,9	27
150	320	110	500	32	3,3	31
400	480	140	790	41	6,1	39

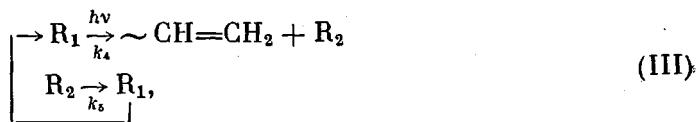
параллельно и взаимосвязаны. В фоторадикальных цепных реакциях первых двух типов продолжение цепи осуществляется в результате фотосенсибилизированного макрорадикалами разрыва C—H-связи, и их можно представить в виде следующих схем:



где $k_1 = \varphi_1 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_1 j d\lambda$, k_2 и $k_3 = \varphi_2 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_2 j d\lambda$ — константы скорости соответствующих фотохимических и термических реакций, φ_1 и φ_2 — квантовые выходы фотохимических реакций образования транс-виниловой ненасыщенности и спивок, $\varepsilon_i(\lambda)$ — коэффициент экстинкции алкильных радикалов, $j(\lambda)$ — интенсивность света в месте расположения образца. В фоторадикальных цепных реакциях (I) и (II) кроме срединного радикала R_1 может принимать участие концевой радикал R_3 , что приводит к образованию в ПЭ трехфункциональных узлов [9].

При фотодиссоциации срединных макрорадикалов возможно протека-

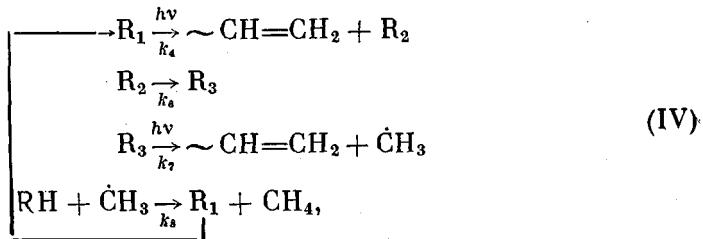
ние следующей фоторадикальной цепной реакции



где $k_4 = \varphi_3 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_1 j d\lambda$ и K_5 — константы скорости соответствующих реакций,

φ_3 — квантовый выход фотодиссоциации С—С-связи срединного радикала R_1 .

С участием макрорадикалов R_1 и R_2 проходит следующая цепная реакция, требующая последовательно двух квантов света:



где $k_4, k_6, k_7 = \varphi_4 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_2 j d\lambda$ и k_8 — константы скорости соответствующих реакций, φ_4 — квантовый выход фотодиссоциации радикалов R_3 с образованием метильного радикала.

Возможна также фоторадикальная цепная реакция типа фотодеполимеризации ПЭ



где $k_9 = \varphi_5 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_2 j d\lambda$ (φ_5 — квантовый выход фотохимической реакции диссоциации концевого радикала R_3 с образованием этилена). В фоторадикальных цепных реакциях (I)–(V) активными частицами являются макрорадикалы R_1 , R_2 и R_3 , их электронно-возбужденные состояния R_1^* и R_3^* ; а также атомы Н и метильные радикалы. Эти реакции взаимосвязаны общностью активных частиц.

Существенным отличием фоторадикальных цепных реакций от термических являются особенности стадии обрыва цепи. В ПЭ при 77 К макрорадикалы стабильны в отсутствие света. Поэтому их гибель при облучении светом, а следовательно, и обрыв цепи непосредственно связаны с реакциями продолжения. Действительно, в результате протекания одного цикла любой из рассмотренных реакций происходит перемещение свободной валентности, причем в случае фоторадикальных цепных реакций (III) и (V) она перемещается на величину межмолекулярных расстояний или нескольких длин С—С-связи (3–4 Å). Перемещение метильного радикала (реакция (IV)) происходит также на небольшие расстояния. Передача

свободной валентности на значительные расстояния, очевидно, осуществляется атомом водорода, который образуется при фотосенсибилизированном радикалами распаде C—H-связи (реакции (I), (II)). Поскольку атомы водорода обладают энергией (~1,5 эВ), то длина их пробега может достигать десятка ангстрем. Поэтому за обрыв их фоторадикальных цепных реакций ответственна в основном рекомбинация атомов водорода с макрорадикалами.

Кинетика гибели макрорадикалов в исследованном интервале времени не описывается уравнением первого или второго порядка, а также уравнением диффузионно-контролируемых реакций [10]. Однако начальный участок кинетической кривой ($t < 30$ мин) хорошо описывается уравнением первого порядка, а при $t > 70$ мин — уравнением второго порядка. Такое изменение кинетики может быть обусловлено неравномерностью пространственного распределения макрорадикалов, образованных при радиолизе ПЭ. Вероятно, при облучении УФ-светом в первую очередь гибнут макрорадикалы, находящиеся на расстоянии порядка или меньше длины пробега атома водорода. При временах > 70 мин скорость фотoreкомбинации макрорадикалов уменьшается из-за того, что расстояния между радикалами становятся близкими к среднему (50 Å) и превышают длину пробега атомов водорода. Поэтому до рекомбинации макрорадикалов должно произойти несколько актов фотохимических реакций. В этом случае кинетика исчезновения макрорадикалов описывается уравнением второго порядка

$$-\frac{d[R]}{dt} = w_{\text{обр}} = k_D [R]^2,$$

где $k_D = 4\pi l D$ — константа скорости диффузионно-контролируемой реакции, l — средняя длина пробега атома водорода, $D = \frac{1}{6} l^2 k_m$ — коэффици-

ент диффузии атомов водорода, $k_m = (\varphi_1 + \varphi_2) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_1 j d\lambda$ — константа скорости генерации атомов водорода в фоторадикальных цепных реакциях (I) и (II). Таким образом, скорость обрыва цепи фоторадикальных реакций

$$w_{\text{обр}} = [R]^2 \frac{2}{3} \pi l^3 (\varphi_1 + \varphi_2) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_1(\lambda) j(\lambda) d\lambda$$

Как и для термических цепных реакций, длина цепи фоторадикальных реакций v равна отношению скоростей продолжения и обрыва цепи

$$v = w_{\text{пр}} / w_{\text{обр}}$$

Скорость продолжения цепи можно определить из кривой накопления стабильных продуктов реакции, а скорость обрыва — из кривой гибели макрорадикалов. Можно также определить среднюю длину $v_{\text{ср}}$ фоторадикальной цепи как $v_{\text{ср}} = \Delta[\Pi] / \Delta[R]$, где $\Delta[\Pi]$ — количество образовавшихся продуктов, $\Delta[R]$ — количество исчезнувших радикалов. Очевидно, что $v_{\text{ср}} \leq v$. Средняя длина цепи фоторадикальной реакции позволяет оценить ее эффективность за определенный промежуток времени.

Вычислим суммарную длину цепи фоторадикальных реакций (I) и (II), продуктом которых является молекулярный водород. Скорость образования водорода в ходе этих реакций

$$\frac{d[H_2]}{dt} = w_{\text{пр}}^{(I)} + w_{\text{пр}}^{(II)} = [R] (\varphi_1 + \varphi_2) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \varepsilon_1 j d\lambda$$

Таким образом, сумма длин цепей фоторадикальных реакций (I) и (II)

$$v_I + v_{II} = \frac{3}{2\pi l^3 [R]}$$

Из этого выражения можно оценить среднюю длину пробега атома водорода, образующегося в ходе реакций фотосенсибилизированного радикала-ми распада С—Н-связей

$$l = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi(v_I + v_{II}) [R]}}$$

Численные значения скорости выделения водорода находим из данных табл. 1, а скорости гибели радикалов из кривой 1 рис. 2. При временах об-

Таблица 2

Длины цепей фоторадикальных реакций (I)–(V) в зависимости от времени УФ-облучения

время, мин	Длина цепей реакций									
	(I)		(II)		(III)		(IV)		(V)	
	v	v _{ср}	v	v _{ср}	v	v _{ср}	v	v _{ср}	v	v _{ср}
0	0,5	—	0,2	—	0,1	—	0,2	—	0,03	—
70	17	2,0	13	1,7	0,8	0,24	1,1	0,4	1	0,1
250	19	3,9	14	2,5	1,8	0,30	1,0	0,5	3	0,2
400	19	5,1	14	2,1	1,8	0,50	1,0	0,5	3	0,6

лучения УФ-светом ~ 250 мин сумма длин цепей $v_I + v_{II} = 33$. Вычисленная на основании этих данных, длина пробега атома водорода составляет величину $\sim 12 \text{ \AA}$, которая сопоставима с оценками длин пробегов атомов водорода, образующихся при радиолизе углеводородов [11].

Длину цепи фоторадикальной реакции (I) можно определить по накоплению транс-виниленовых двойных связей. Она растет от 0,5 в начальный момент до 19 при $t=250$ мин. Длину цепи фоторадикальной реакции (II) можно определить как разность между суммарной длиной цепи фоторадикальных реакций (I) и (II), определенной по накоплению водорода ($v_I + v_{II}$), и длиной цепи фоторадикальной реакции (I). Длины цепей фоторадикальных реакций (III)–(V) определяли по скорости накопления соответствующих продуктов — метана, этилена и винильных двойных связей, используя следующие соотношения:

$$v_{III} = \frac{d[C_{\text{вин}}]}{dt} / w_{\text{обр}} - 2v_{IV}$$

$$v_{IV} = \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} / w_{\text{обр}}$$

$$v_V = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} / 0,1w_{\text{обр}}$$

Данные о величинах длин цепных реакций (I)–(V) приведены в табл. 2. Видно, что длины цепей растут со временем облучения, что связано в основном с уменьшением скорости обрыва цепей.

Скорость образования продуктов фотохимических реакций описывается выражением

$$\frac{d[\Pi_i]}{dt} = \varphi_i [R_k] \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \epsilon_{kj} d\lambda,$$

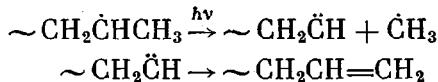
Для реакций (4) и (5) интеграл в ~10 раз больше из-за увеличения интенсивности света в области поглощения радикала R_3 , полоса поглощения которого сдвинута в длинноволновую область. Зная скорость накопления продуктов (табл. 1), можно найти отношения квантовых выходов фотохимических реакций.

Ниже приведены квантовые выходы фотохимических реакций алкильных радикалов в ПЭ.

Реакция	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Φ_i/Φ_1	1	0,6	0,04	0,02	0,005
Φ_i	0,2	0,1	0,008	0,004	0,001

Видно, что преобладающими являются фотохимические реакции отрыва атома водорода (реакции (1) и (2)), а реакции разрыва цепи протекают с эффективностью в 10–100 раз меньшей. Для оценок абсолютных значений квантовых выходов принимали, что интенсивность света в диапазоне 220–230 нм составляет $(2\text{--}8) \cdot 10^{14}$ квант см⁻¹с⁻¹ [12].

Как известно [13], неспаренный электрон ослабляет химические связи макрорадикала. Предполагается, что в срединных макрорадикалах наиболее ослаблены С–С-связи в β -положении. Можно полагать, что при фотодиссоциации разрываются прежде всего эти связи. Такому направлению реакции благоприятствует также образование двойной связи. При фотодиссоциации концевых макрорадикалов R_3 могут рваться С–С-связи в α - и β -положении. Образование в основном метана и этилена указывает на преимущественный распад С–С-связи в α -положении, который можно представить следующим образом:



Очевидно, перестройка макромолекулы с образованием двойной связи не может происходить мгновенно и поэтому возможна обратная реакция.

Эффективность распада макромолекулы на радикалы в значительной степени зависит от свободного объема и размера радикала, выходящего из клетки [14]. Отличие квантовых выходов однотипных фотохимических реакций (фотодиссоциации радикала R_3 по реакциям (4) и (5)), вероятно, обусловлено различием в объеме низкомолекулярных продуктов реакции. Квантовый выход этих фотохимических реакций зависит от свободного объема полимера $V_{\text{св}}$ следующим образом:

$$\Phi = \Phi_0 \exp(-V_a/V_{\text{св}}),$$

где Φ_0 — квантовый выход в отсутствие эффекта клетки, V_a — активационный объем, равный объему осколка (CH_3 , C_2H_4), выходящего из клетки. Отношение объемов молекул метильного радикала (V_{CH_3}) и этилена ($V_{\text{C}_2\text{H}_4}$) составляет 0,8. При условии, что эффективность распада концевого радикала R_3 по реакциям (4) и (5) в отсутствие эффекта клетки одинакова, отношение между квантовыми выходами выражается следующей зависимостью:

$$\Phi_4/\Phi_5 = (\Phi_5) \left(\frac{V_{\text{CH}_3}}{V_{\text{C}_2\text{H}_4}} - 1 \right) \simeq 4$$

Подставляя значения Φ_5 (см. выше), находим, что отношение Φ_4/Φ_5 , определенное на основе модели свободного объема, хорошо соответствует найденному экспериментально.

Поскольку фоторадикальные цепные реакции развиваются в окрестности исходного радикала, то размер L области реакции будет определяться средней величиной смещения свободной валентности \bar{l} и общей средней длиной цепи $\bar{v}_{\text{cp}} = \sum v_{\text{cp}}$. Очевидно, что при случайному характере перемеще-

ния свободной валентности L определяется следующим выражением:

$$L = l \sqrt{v_{ep}}$$

Продукты фоторадикальных цепных реакций будут сосредоточены в этих областях, т. е. распределены неравномерно по объему полимера. Так, при облучении УФ-светом в течение 400 мин радикал может создать область диаметром 40 Å, где сосредоточено шесть *транс*-виниленовых двойных связей, 3,5 сшивки, 1,5 винильных связей, что в 2–5 раз превышает их среднюю концентрацию. О неравномерности пространственного распределения продуктов фоторадикальных цепных реакций свидетельствуют данные по зависимости гель-фракции от времени облучения УФ-светом. Анализ этих данных по уравнению Чарлсби – Пиннера применительно к фотолизу [15] показывает, что отношение квантовых выходов деструкций и сшивания равно 1,4. Это отношение, определенное по приведенным выше данным (ϕ_3/ϕ_2), составляет 0,1. Столь большое расхождение в оценках, вероятно, связано с высокой пространственной неравномерностью сшивок, образующихся в ходе фоторадикальной цепной реакции (II). Большое число сшивок в одной микрообласти при определении гель-фракции проявляется как одна или несколько сшивок, т. е. величина гель-фракции зависит не от числа сшивок, а от числа областей, где произошло сшивание.

Итак, в ПЭ, содержащем алкильные радикалы, под действием УФ-света при 77 К протекает совокупность фоторадикальных цепных реакций, приводящих к деструкции и сшиванию полимера, образованию двойных связей и выделению газообразных продуктов. Существенной особенностью таких цепных реакций в твердых полимерах является то, что в результате их образуются области с повышенной концентрацией продуктов. Из всех фотохимических реакций алкильных радикалов основную роль играет фотосенсибилизированный радикалами распад C–H-связи. Образующиеся при этом горячие атомы водорода обусловливают миграцию свободной валентности и рекомбинацию макрорадикалов.

Можно полагать, что при температурах, близких к комнатной, в ПЭ будут протекать такие же фоторадикальные цепные реакции, поскольку под действием УФ-света стабильные при комнатной температуре аллильные радикалы превращаются в алкильные.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., **B15**, 332, 1973.
2. В. С. Червоненко, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., **B19**, 783, 1977.
3. В. В. Василенко, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., **A20**, 444, 1978.
4. М. Б. Нейман, Старение и стабилизация полимеров, «Наука», 1964, стр. 93.
5. S. Shimada, H. Kashiyabara, J. Soma, J. Polymer Sci., **8**, A-2, 1292, 1970.
6. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Балтизманский, Физика твердого тела, **9**, 1434, 1967.
7. М. Я. Мельников, Л. М. Строгина, Н. В. Фок, Докл. АН СССР, **239**, 377, 1978.
8. D. C. Waterman, M. Dole, J. Phys. Chem., **74**, 1906, 1970.
9. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972, стр. 151.
10. T. R. Waite, J. Chem. Phys., **28**, 103, 1958.
11. А. А. Дубинский, О. Я. Гринберг, А. А. Табачник, Я. С. Лебедев, Химия высоких энергий, **11**, 156, 1977.
12. В. В. Василенко, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, **10**, 428, 1976.
13. В. Р. Регель, А. И. Слацкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 210.
14. В. П. Кирюхин, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Тезисы VII Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле, Черноголовка, 1978, стр. 333.
15. Б. Рэнби, Я. Рабек, Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, «Мир», 1978, стр. 101.

PHOTORADICAL CHAIN REACTIONS IN POLYETHYLENE

Vasilenko V. V., Klinshpont E. R., Milinchuk V. K., Iskakov L. I.

Summary

In polyethylene containing alkyl side groups under UV irradiation at 77K the photochemical chain reactions proceed with the chain propagation including photochemical reactions of middle and end alkyl macroradicals. In these reactions cross-links and double bonds are formed, gaseous products (mainly H₂, CH₄, C₂H₄) eliminate and degradation of macromolecules proceeds. The chain length for these reactions depends on the irradiation time and attains 30 and more. The concentration of products formed in the zones of photochemical reactions proceeding is 2-5 times more than the average concentration. The quantum efficiency of the rupture of C-H-bond photosensitized by radicals is 10-100 times more than the efficiency of photochemical dissociation of macroradicals with C-C-bond rupture. The run of «hot» hydrogen atoms formed during photochemical reactions attains the values 10-15 Å. Kinetic features of photorecombination of alkyl macroradicals can be explained qualitatively by the migration of the free valency due to the «hot» hydrogen atoms.
