

УДК 541(14+64) : 542.943 : 547.458.81

© 1990 г. А. Л. Марголин, М. А. Менендес Томассевич,
В. Я. Шляпинтох

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ И ГИБЕЛИ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Определены квантовые выходы накопления радикалов и константы скорости их темновой гибели при фотоокислении целлюлозы. Эти характеристики скоррелированы и зависят от предыстории и способа получения образца, определяющих его структуру и молекулярную подвижность. Для описания кинетики фотонакопления радикалов рассмотрена схема превращения первично образующихся радикалов в стабилизированные и их гибели с участием первичных радикалов. Схема объясняет полученные в работе кинетические данные, а также известные из литературы факты повышения скоростей накопления радикалов при понижении температуры, по-новому объясняет явление фоторекомбинации радикалов.

Фотоокислению целлюлозы посвящено большое количество работ [1–3]. Фотоокисление целлюлозы представляет собой сложный радикальный процесс [1] с очень короткими цепями [4]. Реакции образования и гибели радикалов играют определяющую роль в этом процессе. Если кинетика темновой гибели радикалов (после радиолиза [5] или после УФ-облучения [6]) изучена достаточно подробно, то данные о кинетике и количественных характеристиках реакций образования и гибели радикалов при фотоокислении целлюлозы в литературе отсутствуют.

Использовали целлюлозу I (беленая сульфатная целлюлоза, полученная из сахарного тростника [7]) со степенью полимеризации 840. Микрокристаллическую целлюлозу ЛГ (для тонкослойной хроматографии) марки «Chemapol» применяли без предварительной очистки. Высокомолекулярную фракцию (α -фракцию) целлюлозы получали многократной экстракцией целлюлозы I 17,5%-ным раствором гидроксида натрия при комнатной температуре до исчезновения УФ-поглощения экстрактов при $\lambda \geq 220$ нм с последующей отмыvkой щелочи водой. Из указанных образцов целлюлозы методом полива водной суспензии полимера на стекло или стеклянный фильтр готовили тонкие пленки, вес 1 см² которых составлял 4–5 мг. В этих условиях, как показали измерения зависимости скорости образования радикалов от толщины пленки, образцы поглощают ~50% действующего света. Пленки промышенного целлофана толщиной 30 мкм очищали многократной экстракцией этанолом при комнатной температуре до исчезновения УФ-поглощения экстрактов при $\lambda \geq 220$ нм. Кроме того, прозрачные целлюлозные пленки толщиной 10–30 мкм готовили омылением пленок ТАЦ в мягких условиях [8]. Переосажденный ТАЦ получали гетерогенным методом в среде бензола на Каунасском заводе искусственного волокна; пленки из ТАЦ готовили методом полива на стекло 10%-го раствора ТАЦ в метиленхлориде [9]. Реакцию омыления контролировали по убыли ацетильных групп, которую определяли по ИК-спектрам омыленных пленок.

Коэффициент экстинкции целлюлозы I находили следующим образом: ее ацетилировали [10], из полученного ТАЦ готовили пленки, которые затем омыляли и измеряли спектры УФ-поглощения. Коэффициенты экстинкции ε целлюлозы I, гидратцеллюлозы (целлофан) и гидратцеллюлозы из ТАЦ при 254 нм оказались равны 3,2, 5,0 и 1,6 л/моль·см соответственно. Степень кристалличности исследованных образцов, оцененная по корреляционной величинной зависимости между сорбцией иода [11] и степенью кристалличности, определенной рентгенографически [12, 13], составляла 70–80%.

Пленки облучали монохроматическим светом 254 нм лампы ОКУФ-5М при 25° на воздухе при интенсивности света $2,9 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с. Концентрацию воды в образцах находили взвешиванием. Влажность воздуха, как правило, составляла 60–80%. В ряде опытов влажность воздуха меняли в широких пределах с тем, чтобы менять концентрацию воды в образце от 0 до 15,6%. Концентрацию радикалов в образцах целлюлозы определяли на радиоспектрометре ЭПР-В производства ИХФ АН СССР при 25° и при 77 К методом численного интегрирования спектров

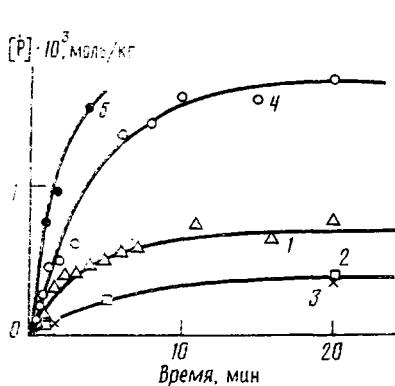


Рис. 1

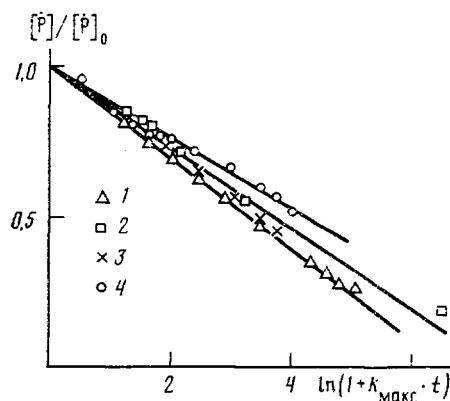


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления радикалов при УФ-облучении на воздухе целлюлозы I (1, 5), микрокристаллической целлюлозы (2), целлофана (3) и α -целлюлозы (4) при 25° (1-4) и 77 K (5)

Рис. 2. Кинетика гибели радикалов после УФ-облучения на воздухе целлюлозы I (1), микрокристаллической целлюлозы (2), целлофана (3) и α -целлюлозы (4) при 25°. Начальные концентрации радикалов равны соответствующим стационарным на рис. 1

ЭПР. Погрешность измерений не превышала 10–15 %. Спектры ЭПР облученных образцов, как это обычно наблюдают при облучении целлюлозы при комнатной температуре, состоят из триплетного и синглетного спектров, за которые отвечают гидроксиальильные радикалы и радикалы с цепью сопряжения соответственно [4]. В ряде опытов измеряли манометрическим методом поглощение кислорода образцом при облучении [4].

Отметим три особенности наблюдаемой кинетики накопления радикалов при УФ-облучении целлюлозы (рис. 1). Во-первых, в различных образцах целлюлозы сильно различаются начальные скорости w_0 накопления радикалов (по данным рис. 1, в ~5 раз). Во-вторых, существенно (в 4 раза) различаются и стационарные концентрации радикалов в разных образцах. В-третьих, времена жизни радикалов при облучении (времена достижения 50%-ной степени превращения) примерно одинаковы и для исследованных образцов лежат в диапазоне 180–240 с.

Возможная роль степени кристалличности ε [14] и примесей [15] исключается тем, что степени кристалличности образцов близки (70–80 %), а значения w_0 не коррелируют с величинами ε образцов.

При радиолизе целлюлозы авторы, использующие разные ее образцы, также получают сильно различающиеся значения радиационных выходов радикалов: 0.5 [16], 2 [17], 3,4 [16]. Большие различия радиационных выходов радикалов наблюдаются и при радиолизе других полимеров, например полиэтиленгликоля [18]. Разброс литературных данных может быть обусловлен разницей в предыстории и способе получения образца полимера, на что раньше не обращали внимания.

Как показано в работах [5, 6], реакция гибели радикалов целлюлозы протекает негомогенно и характеризуется гиперболической функцией распределения радикалов по константам скорости их гибели от минимального значения k_{\min} до максимального значения k_{\max} . Для описания кинетической кривой до 80 % превращения радикалов предложено уравнение [6]

$$[\bar{P}] / [\bar{P}]_0 = 1 - [\ln(k_{\max}/k_{\min})]^{-1} \ln(1 + k_{\max} t), \quad (1)$$

где $[\bar{P}]$ и $[\bar{P}]_0$ — текущая и начальная концентрации радикалов, t — время после выключения света.

На рис. 2 приведены анаморфозы кинетических кривых гибели радикалов в координатах уравнения (1). Обработку анаморфоз проводили методом наименьших квадратов. Найдено, что для всех образцов значение $k_{\max} = 0,7 \text{ мин}^{-1}$. То же значение k_{\max} получено ранее для образцов цел-

**Квантовые выходы Φ_p накопления радикалов и параметры $\ln(k_{\max}/k_{\min})$
гибели макрорадикалов при фотоокислении целлюлозы на воздухе при 25°**

Целлюлоза	Характеристики целлюлозы			$\Phi_p \cdot 10^3$	$\ln(k_{\max}/k_{\min})$
	тип целлюлозы	[I] ₂ адс, мг/г	[H ₂ O], вес. %		
Целлюлоза I	I	39	4–5 *	5,0 20,0 **	6,6±0,1
α-Фракция	II	50	— *	8,0 34,0 **	8,8±0,3
Целлофан	II	69	8–9 *	1,0	6,8±0,1
Микрокристаллическая	I	29	— *	2,0	6,1±0,2
Целлюлоза из ТАЦ	II	81	0	7,0	9,7±0,8
			8	3,0	4,2±0,4
			15,6	0,2	0,5
	II	43	0	11,0	8,5±0,6
			8,4	2,0	4,0±0,4
			12,4	0,5	1,8±0,2
	IV	36	0	5,0	5,7±0,2
			8	2,5	4,5±0,3
			13	0,5	2,0±0,2

* При 60–80% влажности воздуха; ** при 77 К.

люзозы льна и хлопка [6]. По данным рис. 2, значения ширины гиперболической функции распределения радикалов k_{\max}/k_{\min} для исследованных образцов различаются на порядок. Это показывает, что в указанных образцах существенно различается распределение радикалов по константам скорости их гибели. Ширина функции распределения радикалов является мерой молекулярной подвижности целлюлозы [5, 6]. При увеличении молекулярной подвижности величина k_{\max}/k_{\min} уменьшается. Поэтому представляет интерес сопоставление скоростей накопления радикалов со значениями k_{\max}/k_{\min} .

В связи со сказанным выше были выполнены опыты по направленному изменению в широких пределах структуры и молекулярной подвижности целлюлозы и выявлению их роли в процессах накопления и гибели радикалов. В качестве исходного образца использовали прозрачные пленки целлюлозы, полученные омылением пленки ТАЦ. После омыления получаются пленки аморфизованной целлюлозы, структура которых легко изменяется под действием пластификаторов и термообработок (в сторону увеличения степени кристалличности и перехода от структурной модификации целлюлозы II к целлюлозе I) [19].

Квантовые выходы образования радикалов Φ_p определяли по скоростям накопления радикалов на начальных стадиях процесса, где гибелью радикалов можно пренебречь. Результаты изменения Φ_p и k_{\max}/k_{\min} приведены в таблице. Значения Φ_p рассчитывали на наблюдаемое поглощение света, обусловленное структурой целлюлозы и примесями, что приводит к ошибке в определении Φ_p . Сильно заниженное значение Φ_p получено для целлофана, коэффициент экстинкции которого в ~3 раза больше, чем целлюлозы из ТАЦ. Коэффициенты экстинкции остальных образцов различаются не более чем в 2 раза. Это также вызывает соответствующую ошибку (не более чем в 2 раза) в определении Φ_p . Коэффициент экстинкции целлюлозы из ТАЦ близок к коэффициентам экстинкции индивидуальных углеводов, поэтому значения Φ_p для этой целлюлозы являются наиболее точными.

Различия структурных характеристик исследованных образцов подтверждаются тем, что значения сорбции иода этими образцами различаются в 2,8 раза (от 29 до 81 мг/г). Кроме структуры на молекулярную подвижность может влиять температура или пластификация. Поэтому в каждом типе образцов целлюлозы из ТАЦ дополнительно изменяли молекулярную подвижность, изменяя концентрацию воды в образце.

Влияние температуры видно из рис. 1 (кривая 5): снижение температуры облучения целлюлозы I от комнатной температуры до 77 К в не-

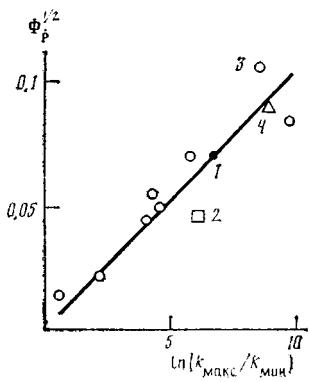


Рис. 3

Рис. 3. Корреляция между квантовым выходом образования радикалов Φ_p и шириной гиперболической функции распределения радикалов по константам скорости гибели для образцов целлюлозы с различной структурой и молекулярной подвижностью: 1 – целлюлоза I, 2 – микрокристаллическая целлюлоза, 3 – структурные модификации целлюлозы из ТАЦ, 4 – α -целлюлоза

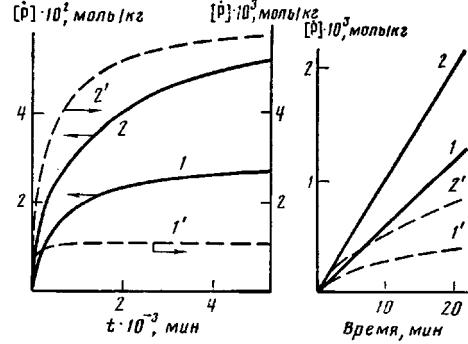


Рис. 4

Рис. 4. Негомогенная кинетика накопления радикалов в случае квадратичного (1, 2) и линейного обрыва (1', 2') при $\ln(k_{\max}/k_{\min}) = 6,6$ (1, 1') и 8,5 (2, 2'). Расчитано по уравнениям (2), (3) и (6)

сколько раз увеличивает начальную скорость накопления радикалов и их стационарную концентрацию. Аналогичное влияние температуры имеет место и в случае целлюлозы II (таблица). Это явление часто наблюдают не только в целлюлозе, но и в других полимерах. Так, снижение температуры фотолиза ПС от 120 до 30° увеличивает начальную скорость накопления радикалов на порядок [20]. Есть случаи, когда снижение температуры от 300 до 77 К не влияет на начальную скорость, например при фотолизе ПТФЭ [21]. Скорее всего, в основе этого явления лежит влияние молекулярной подвижности: по данным таблицы, повышение молекулярной подвижности при пластификации водой уменьшает Φ_p . Сравнение Φ_p и k_{\max}/k_{\min} для исследованных образцов (рис. 3) показывает, что между этими величинами имеется корреляция, которая подтверждает влияние структуры и молекулярной подвижности на кинетику накопления радикалов при фотоокислении целлюлозы. В присутствии воды роль структуры состоит в том, что при одной и той же влажности воздуха в зависимости от структуры целлюлоза сорбирует разное количество воды, увеличивающей молекулярную подвижность из-за разрушения водородных связей между макромолекулами.

Для количественного описания кинетики используем модель негомогенного процесса [22]. Согласно модели, полимер представляется как система микрореакторов, различающихся по константам скорости гибели радикалов k , концентрации радикалов $R(k)$ и объему $V(k)$. Кинетика изменения концентрации радикалов в каждом микрореакторе описывается уравнением

$$dR(k)/dt = \Phi(k)I - k[R(k)]^n, \quad (2)$$

где $\Phi(k)$ – квантовый подход образования радикалов в микрореакторе с константой k ; I – интенсивность поглощенного света; n – порядок реакции гибели радикалов.

Экспериментально измеряемая средняя концентрация радикалов определяется выражением

$$[P] = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} R(k)V(k)dk \quad (3)$$

Решение уравнений (2) и (3) зависит от вида функции $\Phi(k)$. Согласно экспериментальным данным (рис. 3), среднее значение Φ_p зависит от

k_{\max}/k_{\min} следующим образом:

$$\Phi_{\dot{P}} = 10^{-4} [\ln(k_{\max}/k_{\min})]^2 \quad (4)$$

Величину $\Phi_{\dot{P}}$ можно также выразить как

$$\Phi_{\dot{P}} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \Phi(k) V(k) dk \quad (5)$$

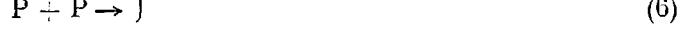
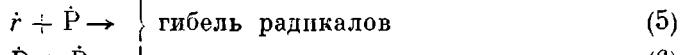
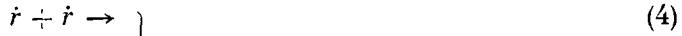
Приравнивая правые части соотношений (4) и (5), получим интегральное уравнение для определения $\Phi(k)$, имеющее решение

$$\Phi(k) = A [\ln(k/k_{\min})]^2 + (3 \cdot 10^{-4} - A) [\ln(k/k_{\max})]^2, \quad (6)$$

где A — константа. Значениям $\Phi(k) \geq 0$ отвечают величины A в диапазоне $0 \leq A \leq 3 \cdot 10^{-4}$.

Расчет кинетики накопления радикалов проводили методом численного интегрирования уравнения (3) с использованием функции $\Phi(k)$ по формуле (6) при экспериментальном значении $I = 2 \cdot 10^{-4}$ Эйнштейн/кг·с. Результаты расчета при $A = 3 \cdot 10^{-4}$ приведены на рис. 4. Уменьшение A до нуля не влияет на начальные скорости процесса и не более, чем в 2 раза увеличивает стационарные концентрации радикалов. Рис. 4 показывает, что теоретические кривые совершенно не согласуются с экспериментальными по количественным характеристикам (рис. 1 и 4). Таким образом, общепринятая схема накопления радикалов, включающая реакции их образования и гибели, даже с учетом негомогенности этого процесса противоречит экспериментальным данным и, следовательно, не отражает химический механизм процесса.

По-видимому, здесь может быть существенным то, что наблюдаемые радикалы образуются не в первичном фотохимическом акте, а в последующих реакциях, и являются наиболее стабильными в данных условиях. Чтобы это учесть, рассмотрим более полную кинетическую схему, которая включает превращение первичных радикалов в стабилизированные.



Эта схема формально аналогична схеме цепной неразветвленной фотоинициированной реакции, в которой для объяснения кинетики накопления радикалов принято, что \dot{r} — высокоактивный, а \dot{P} — малоактивный радикалы. В твердой фазе, вследствие высокой реакционной способности \dot{r} , k_4 и $k_5 \gg k_6$. Поэтому стационарная концентрация \dot{r} достигается очень быстро, причем $[\dot{r}]_{\text{ст}} \ll [\dot{P}]$ уже на самых начальных стадиях процесса накопления \dot{P} . В результате начальная скорость накопления радикалов равна скорости образования радикалов \dot{P} по реакции (1) и может быть сколь угодно меньше скорости фотоинициирования по реакции (0) в зависимости от соотношения скоростей реакций (1) и (4), т. е. от величины параметра k_1^2/k_4 .

Возможны два альтернативных механизма стабилизации: химический (\dot{P} — химически малоактивный радикал) и структурный (\dot{P} — радикал, попавший в структурную ловушку, где он имеет низкую реакционную способность). Такими ловушками могут быть вытянутые, обездвиженные фрагменты цепей, концентрация которых увеличивается в случае неоднородно протекающей ассоциации звеньев в результате образования межмолекулярных водородных связей при удалении пластификатора или при понижении температуры.

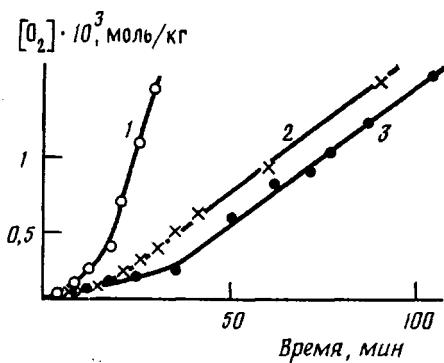


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода на начальных стадиях фотоокисления целлюлозы I при облучении светом 254 нм при 25° на воздухе. Первое облучение при интенсивности света $1 \cdot 10^{15}$ (1) и $0.22 \cdot 10^{15}$ квант/см².с (2), повторное облучение через 1 сут после первого облучения второго образца (3)

В пользу второго механизма свидетельствует негомогенность кинетики гибели стабилизированных радикалов, значительные различия в их реакционной способности, которые обычно связывают с зависимостью реакционной способности радикалов от области их локализации.

В схему для общности включена возможная реакция (2), обратная реакции (1). Заметное протекание реакции (2) приводит к установлению равновесия между прямой и обратной реакциями, в результате чего времена жизни радикалов Р под светом и в темноте оказываются одинаковыми. В целлюлозе времена жизни радикалов после облучения существенно больше, чем под светом, что позволяет пренебречь реакцией (2). В этом случае, согласно схеме, при облучении радикалы Р гибнут в реакции (5) перекрестного обрыва, а после выключения света — по реакции (6), протекающей с существенно меньшей скоростью. Смена механизма обрыва при переходе от фотопреакции к темновой, в рамках схемы по-новому объясняет известное явление фоторекомбинации радикалов (увеличение константы скорости гибели под действием света).

Расчет схемы показал, что она дает наилучшее согласие с экспериментом (сплошные линии на рис. 1) при значениях параметров: скорость фотоиницирования $w_n = 1.25 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, $k_4 = 1.5 \cdot 10^3$, $k_5 = 30$ и $k_6 = 0.6$ кг/моль·с при $k_1 = 0.075$ (кривая 4), 0.025 (кривая 1) и 0.014 с⁻¹ (кривые 2 и 3). Следует отметить, что схема не учитывает негомогенность протекания реакций и поэтому имеет иллюстративный характер. Для количественного описания процесса и определения кинетических параметров необходимы дальнейшие исследования отдельных стадий фотопревращения целлюлозы с учетом их негомогенности и роли реакций стабилизации радикалов.

Если реакционная способность стабилизированных радикалов недостаточно высока, они не участвуют в процессе фотоокисления полимера. Тогда квантовые выходы образования детектируемых радикалов, константы скорости их гибели не имеют отношения к фотоокислению и характеризуют лишь физические свойства полимера, от которых они зависят. Поэтому вопрос о роли стабилизированных радикалов в фотоокислении целлюлозы имеет важное значение. Для ответа на этот вопрос кинетика накопления радикалов была сопоставлена с кинетикой поглощения кислорода на начальных стадиях фотоокисления целлюлозы.

Поглощение кислорода (рис. 5) идет со скоростью, не равной нулю, с самого начала облучения, однако по мере накопления стабилизированных радикалов и достижения ими стационарной концентрации скорость поглощения кислорода увеличивается в 4 раза. Повышение скорости поглощения кислорода представляет собой известный эффект фотохимического преддействия, обусловленный возрастанием с ростом [Р] скорости реакции $\text{P} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}$. Возможность фотосенсибилизации продуктами исключается слишком малыми степенями окисления и тем, что при повторном облучении после гибели накопленных радикалов наблюдается тот же эффект (рис. 5, кривые 2 и 3). То, что в самом начале облучения скорость поглощения кислорода не равна нулю, указывает на возможность участия высокоактивных радикалов в фотоокислении целлюлозы. Однако их вклад в фотоокисление, по данным рис. 5, в 4 раза меньше вклада стаби-

лизированных радикалов. Поэтому можно сделать вывод о том, что основной вклад в фотоокисление целлюлозы дают реакции стабилизированных радикалов. Несмотря на высокую реакционную способность высокоактивных радикалов, скорость их окисления мала скорее всего из-за крайне низкой концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baugh P. J. // Developments in Photochemistry. V. 2/Ed. by Allen N. S. L., 1984. P. 165.
2. Nakamura Y., Ogiwara Y., Phillips G. O. // Polymer Photochem. 1985. V. 6. № 2. P. 135.
3. Марголин А. Л. // Итоги науки и техники. Фотохимия полимеров. М., 1988. С. 79.
4. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 1955.
5. Плотников О. В., Михайлов А. И., Раевес Э. Л. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2528.
6. Ходырев В. И., Марголин А. Л., Фролов Б. И., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 616.
7. Suáres R., Lois J., Bambanaste R., Carvajal O. El almacenamiento de bagazo para la industria de derivados. Habana, 1982. 80 р.
8. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. 415 с.
9. Гольденберг В. И., Быстрицкая Е. В., Юстл В. И., Инь О. А., Шляпинтох В. Я., Калонтаров И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2779.
10. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., 1974. 520 с.
11. Садов Ф. И. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. М., 1963. 428 с.
12. Rowlands S. P., Bertoniere N. R. // Cellulose Chemistry and its Applications/Ed. by Nevell T. P., Zeronian S. H. N. Y., 1985. P. 552.
13. Завадский А. Е., Мельников Б. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. № 3. С. 86.
14. Hon N. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 12. P. 2513.
15. Abdel-Hay F. J., Barker P., Guthrie J. T. // Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 10. С. 2063.
16. Ершов Б. Г., Климентов А. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 808.
17. Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 816.
18. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 264 с.
19. Йоелович М. Я., Кайминь И. Ф., Веверис Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1224.
20. Torikai A., Takeushi A., Fueki K. // Polymer Degrad. and Stab. 1986. V. 14. № 4. P. 367.
21. Байдарцев Ю. П., Василец В. Н., Дорофеев Ю. И., Пономарев А. Н., Скурат В. Е. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1405.
22. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1377.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.08.88

A. L. Margolin, M. A. Menendez Tomassevich, V. Ya. Shlyapintokh

KINETICS OF FORMATION AND DECAY OF RADICALS IN PHOTOOXIDATION OF CELLULOSE

Summary

The quantum yields of formation of radicals and rate constants of their dark termination have been determined for photooxidation of cellulose. These characteristics are correlated and depend on prehistory and on the way of preparation of a sample affecting its structure and molecular mobility. To describe the kinetics of photoformation of radicals the scheme of transformation of primary radicals into the stabilized ones and their termination with participation of primary radicals is proposed. This scheme explains the obtained kinetic data and literature data on an increase of the rates of radicals formation with decrease of temperature and gives the new explanation of the radicals photorecombination phenomenon.