

УДК 541(14+64)

© 1990 г. А. П. Александров, М. С. Китай

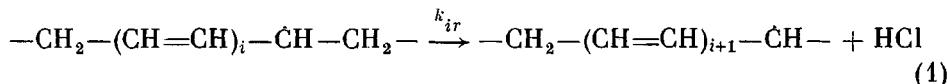
ФОТОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА ПОЛИЕНОВ ПРИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Объяснена сравнительно большая концентрация полиенов с количеством сопряженных связей $i > 1$, образующихся при фотодеструкции ПВХ (в бескислородной атмосфере). Объяснение основано на предлагаемом механизме фотохимической реакции роста полиенов, в котором теория мономолекулярных реакций используется для определения скорости реакции в стеклообразной матрице полимера. Скорость реакции определяется возбуждением высокорасположенных колебательных уровней полиена, обусловленным разменом электронной энергии, а электронные уровни возбуждаются при поглощении фотонов полиеном.

Исследованию фотодеструкции ПВХ посвящено большое количество работ. В них показано, что основное направление деструкции в отсутствие кислорода — рост полиеновых структур (ПЕС) [1, 2]. Этот процесс может идти и под воздействием тепла и при воздействии света.

Принято считать, что в процессе термодеструкции основную роль играет ионно-молекулярный механизм роста ПЕС, напротив, при фотодеструкции доминирующим считается радикальный механизм. Воздействие света в этой реакции принято сводить к возникновению первичных радикалов за счет фоторазложения нестабильных фрагментов макромолекул. Однако расчеты показывают, что в такой модели невозможно объяснить появление ПЕС с количеством двойных связей > 1 . В настоящей работе делается попытка исходя из модельных представлений учесть влияние света не только на реакцию инициирования, но и на рост ПЕС. Существен при таком подходе к фотодеструкции также механизм ионно-молекулярного роста ПЕС. Предложенная модель позволяет установить соотношение между квантовым выходом и кинетическими параметрами реакции, идущей под воздействием тепла. Такой подход может объяснить распределение полиенов по длинам и их концентрацию; наблюдаемые экспериментальные данные и расчет ПЕС при фотодеструкции ПВХ неплохо согласуются.

Постановка задачи. Рассмотрим элементарные химические реакции в процессе дегидрохлорирования ПВХ. Известны два основных механизма роста ПЕС [1]. При радикальном росте ПЕС активными участниками реакций являются полиенильные радикалы с i двойными связями ($[R_i]$ — их концентрация).

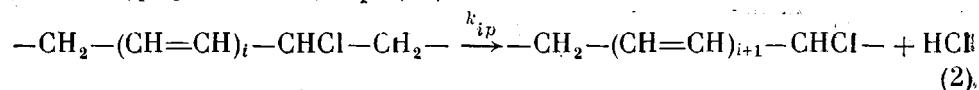


На первой стадии этой реакции происходит отрыв атома Cl из β -группировки в макромолекуле [3], одновременно формируется двойная связь; образовавшийся радикал $\dot{\text{C}}\text{H}$ отрывает водород из ближайшей CH_2 -группы — так продолжается полиенильный радикал ¹.

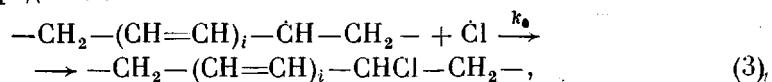
Для ионно-молекулярного механизма характерно одновременное (согласованное) выделение HCl из макромолекулы вблизи растущего полиена

¹ Данные работ [3, 4] позволяют определить энергию активации этой реакции $E_a \approx 42-52$ кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $A_r \approx 2 \cdot 10^8-2 \cdot 10^9$ с⁻¹.

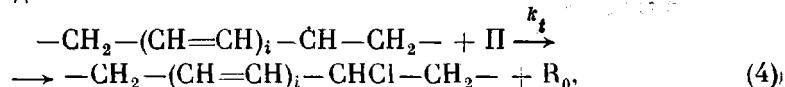
длины i ($[P_i]$ — их концентрация)²:



Кроме вышеупомянутых реакций роста ПЕС для процесса фотодеструкции существенны и другие элементарные химические реакции: обрыв полиенильных радикалов³



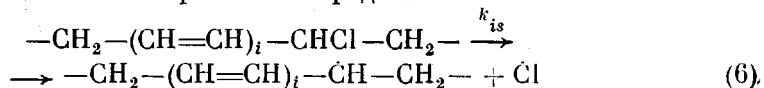
миграция свободной валентности⁴



распад нестабильных фрагментов макромолекулы⁵



реакция распада полиена с образованием радикалов



В этих формулах Π обозначает макромолекулу ПВХ; R_0 — радикал, не содержащий двойных связей; C_0 — нестабильные фрагменты макромолекулы, часто их идентифицируют с КАГ.

Кинетика бескислородной деструкции ПВХ при учете химических реакций (1)–(6) описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d[R_0]}{dt} &= \frac{d[C_0]}{dt} + (k_i - 2k_o[R_0]) \sum [R_i] - \\ &- 2k_o[R_0]^2 - k_{ir}[R_0] + \sum_i k_{is}[P_i] \\ \frac{d[R_i]}{dt} &= k_{ir}[R_{i-1}] - k_{i+1,r}[R_i] - k_i[R_i] - 2k_o[R_0][R_i] + k_{is}[P_i] \\ \frac{d[P_i]}{dt} &= k_i[R_i] + k_{ip}[P_{i-1}] - k_{i+1,p}[P_i] + k_o[R_0][R_i] - k_{is}[P_i] \\ &\quad i = 1, 2, \dots \\ \frac{d[C_0]}{dt} &= -k_c[C_0] \end{aligned} \quad (7)$$

При начальных условиях

$$\begin{aligned} [R_i] &= [P_i] = 0 \quad i = 1, 2, \dots \\ [R_0] &= 0 \\ [C_0] &= (1-2) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \end{aligned} \quad (8)$$

Большинство параметров реакций определяли при термодеструкции (например, при 175°). Кинетика формирования ПЕС в этом случае до-

² Кинетические параметры этой реакции [1, 5, 6] $E_p \approx 140-152$ кДж/моль, $A_p \approx 10^{12}-10^{14,9} \text{ с}^{-1}$.

³ Типичные величины постоянной обрыва радикалов в различных полимерах [7, с. 106] $k_o = 10-0,1 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$.

⁴ Данные работ [7, с. 106; 8; 9, гл. 8] позволяют оценить величину $k_t \sim 10^{-1}-10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 20°.

⁵ В типичном ПВХ концентрация кетохлораллильных группировок (КАГ) $[C_0] = (1-2) \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ [10, с. 23]. Эта реакция может происходить и под действием тепла [10, с. 81] и под воздействием света с $\lambda \leq 313 \text{ нм}$, квантовый выход такой фотохимической реакции $q \approx (2-3) \cdot 10^{-3}$.

вольно проста. В случае $t \gg k_c^{-1} = 1,3 \cdot 10^2$ с КАГ как источник первичных радикалов исчерпан. Реакция (6) при термодеструкции не играет заметной роли, об этом сказано далее. Реакции радикального роста ПЕС заканчиваются за время $t^* \approx (k_o [C_0])^{-1}$. Эти реакции формируют некое начальное распределение полиенов $[P_{ii}]$, которое является результатом конкуренции реакций (1) и (4) и в основном

$$[P_{ii}] \sim \left(\frac{k_{ir}}{k_i + k_o [R_o]} \right)^i \quad (9)$$

Далее полиены растут в основном по ионно-молекулярному механизму.

При характерных для термодеструкции температурах отношение $\frac{k_{ir}}{k_i + k_o [R_o]}$ не превосходит 0,1, т. е. распределение полиенов убывает

с длиной, но не быстрее, чем $(0,1)^i$, и полиены с $i > 1$ присутствуют в заметной концентрации⁶.

При фотодеструкции ПВХ идут те же самые химические реакции (1) – (6). Обычно реакция, инициируемая светом, – это распад нестабильных фрагментов под действием УФ-излучения (реакция (5)). Остальные реакции считаются темновыми [11–13]. При таком подходе ионно-молекулярный механизм роста ПЕС не имеет значения, так как слишком мала константа скорости. Полиены рождаются в основном по радикальному механизму. Соответственно и распределение полиенов описывается формулой (9). Но константы, входящие в эту формулу берутся при комнатной температуре, и отношение $k_{ir}/(k_i + k_o [R_o]) = 10^{-8} - 10^{-4}$. В рамках такого подхода полиены с $i > 1$ не возникают при фотодеструкции.

В работах [14, 15] учтен фотосенсибилизированный распад полиенов на полиенильный и низкомолекулярный радикалы (реакция (6)). При учете этой реакции резко возрастает концентрация радикалов, но характер зависимости от i все равно остается в силе, поскольку входящие в формулу константы берутся при комнатной температуре.

Таким образом, в рамках существующих представлений невозможно объяснить образование ПЕС с $i > 1$ при фотодеструкции ПВХ.

В настоящей работе это объяснение дано на основе предлагаемого модельного механизма роста ПЕС при бескислородной фотодеструкции ПВХ. Результаты анализа сопоставлены с данными, полученными из эксперимента.

Оценка скоростей фотохимических реакций полиенов по статистической модели. Поглотившая фотон молекула полиена (полиенильного радикала) переходит в возбужденное электронное состояние. Вероятность излучательной релаксации существенно меньше 1 (на примере полиеновых кислот и эфиров это показано экспериментально [16]). Следовательно, с вероятностью близкой к единице энергия электронного возбуждения разменивается на колебания. Сильно возбужденные колебания и активируют химическую реакцию.

Конечно, избыточная колебательная энергия очень быстро диффундирует от возбужденного участка по полимеру. Показано [17, 18], что время межмодовой релаксации $\tau_1 = 10^{-13} - (5 \cdot 10^{-14})$ с. Модельные предположения позволяют показать, что оно связано с τ_2 характерным временем релаксации энергии в полиене

$$\tau_2 \approx \tau_1 \frac{(2i+2)^2}{12}$$

Согласно простейшему варианту статистической теории мономолекулярных реакций [19] (модели Касселя), молекула рассматривается как совокупность S_i одинаковых гармонических осцилляторов. Суммарная энергия осцилляторов в момент поглощения фотона равна $\hbar\omega_i$, а затем убывает с характерным временем τ_2 по закону $\hbar\omega_i e^{-t/\tau_2}$. Предполагается,

⁶ Именно таков качественный характер распределения полиенов по длинам, полученный на эксперименте при термодеструкции [10, с. 80].

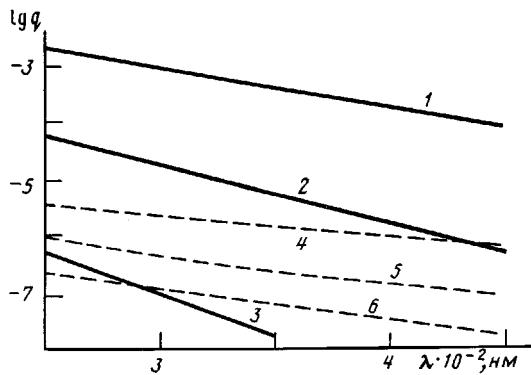


Рис. 1. Зависимость квантового выхода q реакций (1) (1-3) и (2) (4-6) от длины волны для $i=1$ (1, 4), 3 (2, 5) и 6 (3, 6)

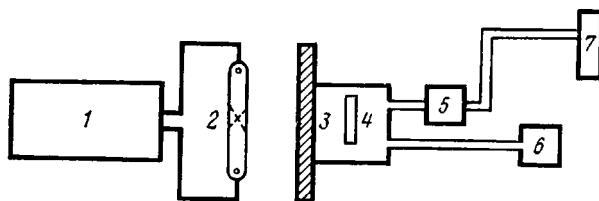


Рис. 2. Блок-схема установки для бескислородной фотодеструкции ПВХ:
1 – блок питания импульсной лампы вспышки; 2 – лампа-вспышка ИФП-1200; 3 – вакуумная кювета; 4 – исследуемый образец ПВХ; 5 – вакуумный кран; 6 – форвакуумный насос; 7 – баллон со сжатым Ar

что константа скорости роста ПЕС пропорциональна вероятности обнаружить на одном «критическом» осцилляторе энергию, не меньше E_p [17, с. 62] (энергии активации рассматриваемой реакции). Она равна [20, 21]

$$p = \frac{l! (l-m+S_i-1)!}{(l-m)! (l+S_i-1)!}, \quad (10)$$

где m – «критическое» количество квантов, ранее $E_p/\hbar\Omega$; l – количество эффективных колебательных квантов, содержащихся в энергии электронного возбуждения при учете тепловой релаксации

$$l = \frac{\hbar\omega_i}{\hbar\Omega} e^{-t/\tau_2} \quad (11)$$

Здесь $\hbar\Omega$ – энергия эффективного колебательного кванта (согласно работе [18] для полиенов средняя энергия колебаний ~ 1500 см $^{-1}$). Характерное время релаксации $p(t)$ равно τ_2 . Для определения полной вероятности фотохимической реакции за акт поглощения одного фотона необходимо

вычислить $\int_0^\infty p(t) dt$.

Скорость реакций, идущих при поглощении фотона, пропорциональна вероятности поглощения кванта света данной молекулой $I_i \sigma_i$. Одновременно параллельно действует термический канал реакции, поэтому скорость роста полиенов равна

$$k_{ip} = A_p \left[e^{-E_p/kT} + I_i \sigma_i \int_0^\infty p(t) dt \right], \quad (12)$$

где T – температура образца; σ_i – сечение поглощения электронного перехода молекулы полиена; I_i – интенсивность потока фотонов на частоте этого поглощения; A_p – предэкспонента.

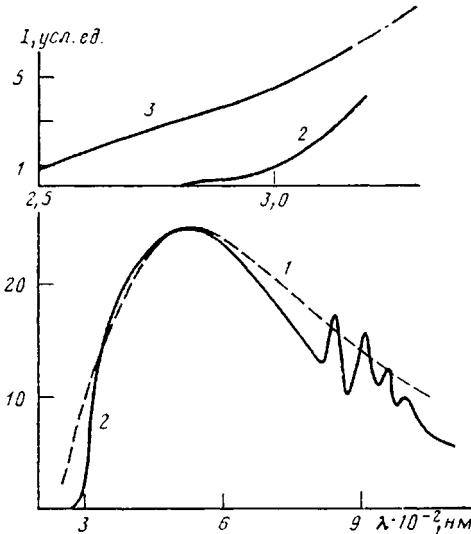


Рис. 3

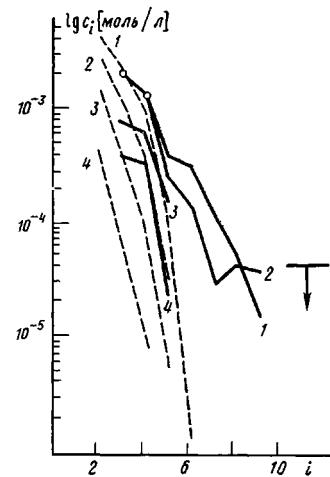


Рис. 4

Рис. 3. Спектр импульсной лампы-вспышки: 1 – планковский спектр с температурой 5500 К; 2 и 3 – экспериментально снятые спектры лампы с пирексовым светофильтром и без него

Рис. 4. Зависимости экспериментальных (сплошные линии) и вычислительных теоретически (штриховые) концентраций полиенов P_i от количества сопряженных связей i для продолжительности облучения 20 (1), 15 (2), 10 (3) и 5 ч (4). Стрелка означает уровень ошибки экспериментально определенных значений P_i

Члены, входящие в формулу (12), соответствуют двум независимым процессам – темновому и фотохимическому, их скорости соответственно определяются различными факторами – температурой матрицы или интенсивностью и спектром падающего света.

Оценка выражений (10)–(12) с точностью порядка $(S_i)^{-\frac{1}{2}}$ дает

$$k_{ip} = A_p e^{-E_p/kT} + I_i \sigma_i A_p \tau_2 \frac{\hbar \omega_i}{E_p S_i} e^{-E_p S_i / \hbar \omega_i} \quad (13)$$

Если рост ПЕС считается темновым процессом, то учитывается лишь первый член в формуле (13). Photoхимический рост ПЕС (описывается вторым членом в этой формуле) в типичных экспериментальных условиях оказывается преобладающим.

При рассмотрении скоростей фотохимических реакций следует обратить внимание на спектр поглощения полиенов. Длина и интенсивность максимума поглощения зависят от количества двойных связей [10, с. 83]. Кроме того, существует сплошной коротковолновой «хвост» в спектре поглощения. Сечение в «хвосте» в 10 раз меньше минимального сечения поглощения [19], он простирается до УФ-диапазона $\lambda \approx 250$ –240 нм. Имеется также длинноволновое остаточное поглощение. Оно резко убывает с увеличением длины волны [22, 23]

$$\sigma \sim \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} \right) e^{-\Delta \lambda / \lambda_0},$$

где $\Delta \lambda$ – расстояние от длинноволновой границы основного спектра, нм.

Полную скорость фотохимической реакции можно найти интегрированием $\int k_{ip} d\omega$. При этом, несмотря на малое сечение поглощения, основной вклад дают области с большой энергией фотона УФ-диапазона (формула (13)). Из литературы известно также, что фотостарение ПВХ быстрее всего происходит под действием УФ-излучения. Иллюстрирует это положение рис. 1.

В кинетике роста ПЕС существенную роль играет реакция (6). Ее скорость мы оценили, исходя из тех же принципов.

Распределение ПЕС по числу двойных связей при фотодеструкции ПВХ. Фотодеструкцию ПВХ в большинстве работ проводили в атмосфере кислорода. Кислород оказывает влияние на ход фотохимических реакций, в частности на общую концентрацию ПЕС, поэтому такие эксперименты не позволяют выделить предлагаемого механизма реакции.

Фотодеструкцию ПВХ в бескислородной среде, насколько нам известно, исследовали лишь в двух работах [24, 25]. Результаты работы [24] не позволяют исследовать распределение полиенов по длинам. В работе [25] источником света служила ртутная лампа, дающая излучение в УФ-диапазоне ($\lambda \leq 254$ нм). Эта длина волны близка к области фундаментального поглощения ПВХ; такие фотоны обладают очень высокой фотохимической активностью, так как они способны рвать связи в молекулах ПВХ, не содержащих ПС. Наиболее сильное различие между предлагаемым и традиционным механизмами должно проявляться для спектров света, близких к солнечному, не содержащих коротковолнового УФ-излучения. В нашем эксперименте именно такой спектр излучения создавался импульсной лампой вспышкой ИФП-1200 с пирексовым фильтром.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 2 (ее использовали ранее для исследования фотодеструкции полимеров на воздухе [26]). Средняя интенсивность светового потока во всем спектре в плоскости образца $W = 0,34$ Вт/см², длительность импульса $t_n = 350$ мкс, частота повторения $f_{\text{пов}} \leq 0,9$ Гц. Спектр излучения измеряли с помощью измерителя энергии оптического излучения ИМО-2Н, присоединенного к выходу монохроматора МДР-2, на вход которого подается световое излучение от лампы-вспышки. Вид спектра излучения приведен на рис. 3. Он близок к спектру излучения черного тела с яркостной температурой 5500 К однако излучение с $\lambda \leq 280$ нм отсутствует, т. е. спектр близок к спектру Солнца на поверхности Земли.

Пленку изготавливали высушиванием из раствора полимера С-70 в дважды перегнанном ДХ. Перед началом облучения кювету с пленкой откачивали до давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Это обеспечивало удаление за время откачки ~ 2 ч значительной части кислорода, растворенного в ПВХ. Толщина пленки была мала по сравнению с обратным коэффициентом поглощения ПВХ на $\lambda \approx 280 - 300$ нм (коротковолновой границе действующего спектра излучения). Это позволило пренебречь пространственными эффектами при фотостарении [27]. Спектр поглощения исходной пленки и индивидуальных полиенов, как содержащих, так и не содержащих группы $C=O$, рассчитывали на ЭВМ. Методика расчета приведена в работе [28].

Распределение полиенов по длинам, полученное в эксперименте, приведено на рис. 4. Отметим, что концентрация кислородсодержащих полиенов не превосходила $(1-2) \cdot 10^{-3}$ моль/л, т. е. она была не больше концентрации КАГ в исходном полимере. Это подтверждает, что заметного притока кислорода в пленке не было.

Рассмотренная выше модель позволяла рассчитать распределение полиенов по длинам. Численный эксперимент показал, что хорошее совпадение расчета и эксперимента получается при введении в правую часть уравнения для dP_i/dt постоянного (во времени) слагаемого, описывающего «подкачку» двойных связей интенсивностью $I \approx (4-6) \cdot 10^{-5}$ моль/л·с. В настоящее время авторы не имеют физической интерпретации этого члена. Сопоставление эксперимента и предлагаемой теории приведено на рис. 4. Отметим, что традиционная модель дает уменьшение концентрации полиенов на 6–7 порядков при увеличении количества двойных связей на единицу.

Кроме полукачественного подтверждения предложенной модели она позволяет сделать некоторые качественные выводы, подтверждающиеся экспериментально. Из формулы (13) следует, что при уменьшении длины волны k_{ip} возрастает, несмотря на уменьшение сечения поглощения σ_i . Действительно, если снять с описанной выше лампы-вспышки пирексовый фильтр, общая световая энергия увеличится незначительно (на 10–15%), но все приращение энергии придется на коротковолновую

часть спектра ($\lambda \leq 290$ нм). Скорость роста полиенов при этом возрастает очень сильно, в ~ 10 раз по экспериментальным измерениям и в 6–8 раз по нашим оценкам (рис. 1). В то же время невозможно объяснить увеличение скорости роста полиенов только вследствие ускорения распада КАГ, если использовать традиционные представления.

Таким образом, предложено модельное описание реакции роста полиенов при фотодеструкции ПВХ, которое позволяет, исходя из спектра действующего излучения, определять константы фотохимических реакций. Это описание связывает кинетику роста ПЕС идущих под воздействием света. Результаты расчета по предлагаемой модели находятся в не-плохом согласии с экспериментальными данными. Возможно, предложенная в работе модель применима не только для описания фотодеструкции ПВХ, но и для других полимеров, в которых под воздействием света образуются ПЕС.

Авторы благодарят В. М. Янборисова за проведение расчетов по определению экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1954.
2. Starnes W. H. // Advances in Chemistry. Stabilisation and Degradation of Polymers. Ser. 169. Washington, 1968. P. 309.
3. Gupta V. P., Pierre P. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 8. P. 1841.
4. Vansco G., Nagy J. T., Turcsanyi B., Tudos F. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. № 8. S. 527.
5. Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Клименков В. С. // Коллоид. журн. 1956. Т. 18. № 5. С. 361.
6. Назин Г. М. // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 15.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. М., 1982. С. 359.
8. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
9. Нонхигел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., 1977.
10. Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982. С. 272.
11. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 3. С. 391.
12. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотостабилизация, фотоокисление полимеров. М., 1978. С. 675.
13. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 343.
14. Rabek J. E., Canback G., Ranby B. // J. Appl. Polymer Sci. Appl. Polymer Symp. 1979. V. 35. № 2. P. 299.
15. Verdu J., Michel A., Sonderhof P. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 3. P. 689.
16. Das P. K., Becker R. S. // J. Chem. Phys. 1980. V. 84. № 18. P. 2300.
17. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. М., 1975. С. 380.
18. Gavin R. M., Rice S. A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 55. № 6. P. 2675.
19. Никитина А. Н., Федюнина Г. М., Яновская Л. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. № 4. С. 633.
20. Летохов В. С., Макаров А. А. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. № 1. С. 45.
21. Кузнецов Н. М. Кинетика мономолекулярных реакций. М., 1982. С. 220.
22. Berlin A. A., Vinogradov G. A. Ovchinnikov A. A. // J. Macromolec. Chem. 1977. V. 11. № 9. P. 1701.
23. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М., 1972.
24. Reinisch P. F., Gloria H. R., Wilson D. E. // Amer. Chem. Soc. 1966. V. 7. № 1. P. 372.
25. Decker C., Balandier M. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. P. 1085.
26. Александров А. П., Генкин В. Н., Соколов В. В., Битюрин Н. М. // Тез. докл. I Всесоюз. науч. конф. «Светостабилизация окрашенных волокон и полимеров». М., 1979. С. 114.
27. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 221.
28. Колесов С. В., Янборисов В. М., Уразбаев В. Н., Никонов В. Н., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 4. С. 273.
29. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 101.
30. Bray R. G., Berry M. J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 12. P. 4909.
31. Китай М. С. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 2. С. 308.
32. Овчинников А. А., Эрихман Н. С. // Успехи физ. наук. 1982. Т. 138. № 2. С. 289.

33. Шуряк Э. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1976. Т. 71. № 6. С. 2039.
34. Diestler D. J. Radiationless Proc. in Molecules and Cond. Phases. V. 15. N. Y., 1970. P. 169.
35. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976.
36. Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М., Берлин А.л. А.л., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 883.
37. Kakitani T. // Progr. of Theor. Phys. 1974. V. 51. № 3. P. 656.
38. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М. М., 1959. С. 659.
39. Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и средство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М., 1974. С. 351.
40. Александров А. П., Китай М. С., Варбанская Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1598.

Институт прикладной
физики АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.88

A. P. Aleksandrov, M. S. Kitai

**PHOTOCHEMICAL MECHANISM OF POLYENES GROWTH
IN THE COURSE OF PHOTODEGRADATION
OF POLYVINYL CHLORIDE**

S u m m a r y

The comparatively high concentration of polyenes having the number of polyconjugated bonds $i > 1$ being formed in the course of photodegradation of PVC without oxygen is explained on the basis of proposed mechanism of the photochemical reaction of polyenes using the theory of monomolecular reactions to determine the rate of the reaction proceeding in the glassy polymer matrix. The rate of the reaction depends on excitement of high vibrational levels of polyenes related with exchange of the electron energy while the electron levels are excited as a result of photons absorption by polyenes.