

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1967

Том (A) IX

№ 11

УДК 66.095.26:678.55

МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ТРИОКСАНА

*Г. М. Трофимова, А. Л. Берлин, И. М. Баркалов,  
С. С. Кузьмина, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян*

Радиационная пост-полимеризация триоксана описана в ряде работ [1—3]. В основном эти работы посвящены изучению структуры образующегося полимера. В работах [4, 5] описаны некоторые кинетические закономерности твердофазной радиационной и пост-полимеризации триоксана. Однако большинство полученных закономерностей относится к поздним стадиям процесса, когда полимеризация прошла уже до больших глубин превращения и образовавшийся полимер «испортил» кристаллическую решетку оставшегося незаполимеризованным мономера.

Это сообщение посвящено, в основном, изучению начальных стадий пост-полимеризации триоксана, так как именно здесь можно ожидать получения наиболее интересных и характерных для пост-полимеризации триоксана данных.

Экспериментальная часть

Триоксан, перекристаллизованный из воды, растворяли в эфире, высушивали сначала щелочью, затем проволокой из металлического натрия и перекристаллизовывали один — два раза из сухого эфира. Полученный мономер вакуумировали от остатков эфира. Из очищенного таким образом триоксана приготавляли методом зонной плавки монокристалла, из которого затем выпиливали кусочки весом 0,3—0,5 г и облучали.

Сильно дефектный триоксан получали быстрым замораживанием расплавленного триоксана. Анализ по Фишеру на содержание воды показал, что количество ее в триоксане соизмеримо с точностью анализа и составляет около 0,001 %. Пост-полимеризацию изучали в интервале 30—64° при дозах предварительного облучения 0,04—2,3 Мрад. Мощность дозы изменяли в интервале 0,013—0,45 Мрад/мин. Облучение проводили в металлических кюветах при 22 и —196° быстрыми электронами на ускорителе ИХФ АН СССР энергией 1,6 МэВ на воздухе. Облученные образцы переносили в медные кюветы малого объема для изучения пост-полимеризации триоксана и выдерживали в течение необходимого времени при определенной температуре. Методики терmostатирования, а также дозиметрии описаны ранее [6, 7]. Прогрев образцов до температуры опыта в этих условиях занимает 2—3 мин. Таким образом, даже первые точки на кинетических кривых получены практически в изотермических условиях. Выход полимера определяли гравиметрически.

Результаты и их обсуждение

В зависимости от температуры пост-полимеризации триоксана процесс может описываться различными кинетическими кривыми. Начальные этапы пост-полимеризации при 45° и выше протекают в две стадии. Первая стадия в зависимости от дозы предварительного облучения может иметь скорости выше 100 % в час. На втором участке полимеризация замедляется и идет с постоянной скоростью 5—30 % в час. Экстраполяция кинетической кривой на втором участке к нулевому времени пост-полимеризации дает на оси ординат отрезок — «скачок», характеризующий первую стадию

полимеризации. Предварительными опытами было показано, что во время облучения полимера не образуется. Такой вид кинетической кривой мы назвали кривой, не идущей в нуль [8]. Большое внимание в работе было уделено воспроизводимости экспериментальных результатов, так как, несмотря на значительное количество работ, плохая воспроизводимость не

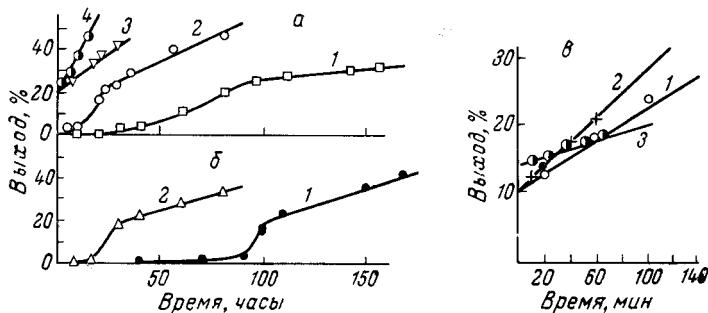


Рис. 1. Кинетические кривые пост-полимеризации триоксана при различных температурах

Температура облучения 22°; мощность дозы 0,13 Мрад/мин., доза 0,22 (а, б) и 0,13 (в) Мрад; температура полимеризации: а: 1 — 40°, 2 — 45°, 3 — 50°, 4 — 55°, б: 1 — 30°, 2 — 35°, в: 1 — 50°, 2 — 55°, 3 — 60°

позволяла получить строгих количественных закономерностей. В этой работе показано, что характер кинетических зависимостей хорошо воспроизводится в различных партиях мономера, в то время как абсолютные значения одних и тех же параметров меняются при переходе от партии к партии. На рис. 1 представлены кинетические кривые пост-полимеризации при различных температурах. Выше 45° кинетические кривые имеют типичную форму кривых, не идущих в нуль (рис. 1, в). При постоянной дозе

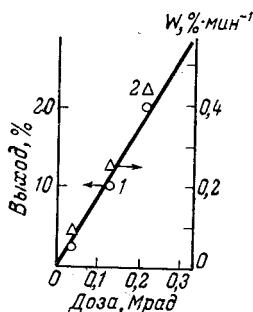


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величин «скаков» (1) и  $W_{02}$  (2) от дозы предварительного облучения

Температура облучения 22°, температура пост-полимеризации 55°

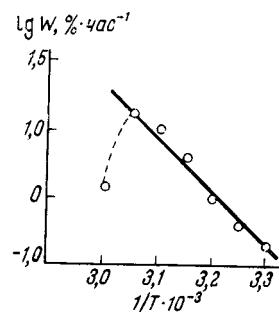


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость  $W_{02}$   
Температура облучения 22°, доза 0,22 Мрад; мощность дозы 0,13 Мрад/мин

облучения величина «скакка» не зависит от температуры. Из рис. 1, а и 1, б видно, что кинетические кривые при температуре выше 45° сходятся в одной точке, а ниже 45° имеют точки перегиба при одинаковой степени превращения, равной величине «скакка». С ростом же дозы предварительного облучения растет как величина скачка, так и скорость полимеризации ( $W_{02}$ ) на втором этапе полимеризации (рис. 2). Самые большие скорости полимеризации на втором участке наблюдаются при 55°, выше этой

температуры  $W_{02}$  резко падает. При  $60^\circ$  (рис. 1, б) кинетические зависимости резко меняются: скачок возрастает, а  $W_{02}$  уменьшается, в точке плавления полимеризации вообще не идет (т. пл.  $64^\circ$ ). Энергия активации  $W_{02}$  в интервале от  $30$  до  $55^\circ$  (рис. 3) на прямолинейном участке кривой Аррениуса равна  $\sim 35$  ккал/моль.

Ниже  $45^\circ$  кривые пост-полимеризации приобретают S-образную форму (рис. 1, а и 1, б). Полимеризация идет с индукционным периодом, завися-

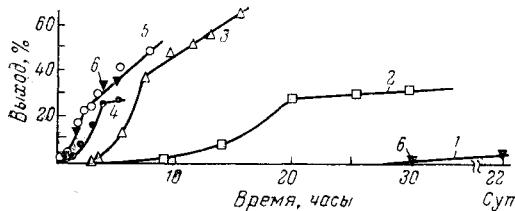


Рис. 4

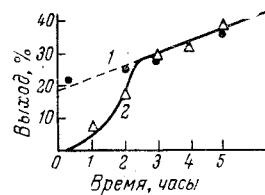


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые пост-полимеризации триоксана при различных дозах предварительного облучения

Температура облучения  $22^\circ$ ; температура пост-полимеризации:  $45^\circ$  (1, 2, 3, 5) и  $50^\circ$  (4, 6).  
Мощность дозы: 1,3 (1, 2, 3, 5) и 0,45 (4, 6) Мрад/мин. Доза (Мрад): 1 — 2,2; 2 — 1,6;  
3 — 0,68; 4 — 2,2; 5, 6 — 0,22

Рис. 5. Влияние предварительного прогрева облученных образцов триоксана на выход

Температура облучения  $22^\circ$ ; мощность дозы 0,13 Мрад/мин; доза 0,22 Мрад; температура пост-полимеризации  $45^\circ$   
Образцы 1 предварительно выдержаны 10 мин. при  $55^\circ$

щим от температуры и дозы предварительного облучения. Сразу по окончании индукционного периода достигается максимальная скорость процесса, затем полимеризация с небольшой постоянной скоростью проходит до глубоких степеней превращения. При увеличении дозы предварительного облучения до  $2,2$  Мрад, S-образный характер кривых пост-полимеризации начинает проявляться при более высоких температурах (рис. 4, кривая 4) и, наоборот, при малых дозах  $\sim 0,04$  Мрад индукционный период проявляется при температурах  $40^\circ$  и ниже. Наличие индукционного периода зависит также от способа приготовления кристалла мономера и тепловой обработки облученного кристалла. Если перед проведением пост-полимеризации при температурах ниже  $45^\circ$  облученные образцы мономера выдерживать в течение некоторого времени выше  $45^\circ$ , то индукционные периоды исчезают. На рис. 5 показаны две кинетические кривые пост-полимеризации при  $45^\circ$  и дозе предварительного облучения, равной 0,22 Мрад. Верхняя кинетическая кривая получена с предварительным выдерживанием облученных образцов в течение 10 мин. при  $55^\circ$ . Индукционный период в этом случае не наблюдается. Изменение мощности дозы предварительного облучения в 3 раза не влияет на индукционные периоды, «скачки» и  $W_{02}$  (рис. 4, кривая 5).

Особое внимание было уделено изучению влияния дефектности кристаллической решетки мономера на полученные кинетические закономерности.

На рис. 6 приведены кривые пост-полимеризации триоксана разной степени дефектности кристалла. Температура облучения в опытах, соответствующих кривым 1—3 —  $22^\circ$ , а для кривой 4 равна  $-196^\circ$ . Из рис. 6 видно, что по сравнению даже с полимеризацией в поликристалле, облученном при  $22^\circ$ , «скачки» и  $W_{02}$  в сильно дефектном мономере (рис. 6, кривая 3) значительно уменьшаются. При пост-полимеризации образцов монокристалла, облученного при  $-196^\circ$ , мы также столкнулись с аналогичным явлением.

При изучении начальных стадий пост-полимеризации монокристалла триоксана выше  $45^\circ$  и дозе  $\sim 0,13$  и  $0,22$  Мрад обнаружен двухстадийный процесс полимеризации, характеризуемый двумя различными скоростями.

В работе [8] дана общая кинетическая схема, описывающая возможность протекания неизотропной полимеризации в твердой фазе. Особенности кинетики радиационной пост-полимеризации триоксана могут быть интерпретированы, исходя из положений, развитых в этой работе. Процесс пост-полимеризации триоксана можно представить следующим образом: под

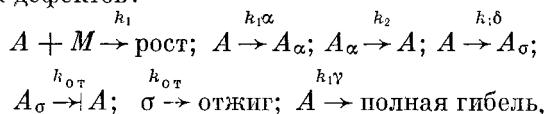
пучком происходит накопление активных центров  $A$ , которые затем при более высоких температурах могут инициировать пост-полимеризацию. Непосредственно под пучком возможность инициирования полимеризации этими центрами очень мала. Может быть, это связано с одновременным образованием активных центров и дефектов. Для того, чтобы активные центры стали реакционноспособными, они должны выйти из первичного дефекта. Например, индукционный период при 30° пост-полимеризации триоксана, облученного дозой 0,22 Мрад при интенсивности 0,13 Мрад/мин и при комнатной температуре облучения, длится около 90 час. Активный центр далее с константой скорости  $k_1$  ведет полимеризацию по одному из направлений в кристалле до дефекта. Дефектом мы будем называть отсутствие мономера в узле кристаллической решетки, повернутую неудобно для полимеризации молекулу мономера, дислокации, трещины в кристалле и, наконец, примеси, на которых может произойти гибель растущей цепи. Все эти дефекты создаются в монокристалле во время его выращивания.

Во время облучения также возникают дефекты, которые при более высоких температурах пост-полимеризации могут отжигаться. Вероятность встретить в кристалле дефект, в том числе и воз-

Рис. 6. Кинетические кривые пост-полимеризации триоксана различной степени дефектности. Температура облучения: 22° (1—3) и —196° (4); температура пост-полимеризации 55°; мощность дозы 0,13 Мрад/мин; доза 0,22 Мрад; 1 — монокристалл; 2, 4 — поликристаллы (триоксан, перекристаллизованный из насыщенного раствора в эфире); 3 — дефектный поликристалл; 3 $\delta$  — расплав мономера резко охлажден в жидким азоте; 3 $\alpha$  — монокристалл, подвергнутый давлению 2000—3000 атм

никающий при радиолизе кристалла триоксана, обозначим через  $\alpha$ . Замороженный у дефекта потенциально активный центр  $A_\alpha$  с константой скорости  $k_2$  переходит в  $A$ , а далее опять с константой скорости  $k_1$  ведет полимеризацию до следующего дефекта. Фактически уже через несколько минут, в течение которых происходит прогрев облученных образцов при температурах пост-полимеризации выше 45°, дефекты отжигаются, и полимерная цепь с большой константой скорости проходит до неотжигаемого дефекта. При температурах ниже 45° отжиг дефектов происходит во времени, т. е. в течение индукционного периода (рис. 1, а, б). Если создать условия, при которых дефекты, возникшие во время облучения, сначала смогут отжечься, то при низких температурах индукционного периода наблюдать не будет (рис. 5).

Рассмотрим теперь полную схему пост-полимеризации триоксана с учетом акта отжига дефектов:



где  $A$  — активный центр, ведущий пост-полимеризацию;  $M$  — мономер;  $k_1$  — константа скорости роста полимерной цепи в одном направлении;  $A_\alpha$  — активный центр, находящийся рядом с дефектом в кристаллической решетке;  $\alpha$  — вероятность встречи полимерной цепи с дефектом в кристалле;  $k_2$  — константа скорости выхода активного центра  $A_\alpha$  из дефекта;  $\gamma$  — вероятность полной гибели цепи;  $k_{\sigma\alpha}$  — константа скорости отжига дефектов;  $\sigma$  — вероятность встречи с отжигаемым дефектом;  $A_\sigma$  — активный

центр, находящийся рядом с отжигаемым дефектом. Исходя из предложенной схемы [8] при условии  $k_1a \gg k_2$ ,  $k_1\gamma$  и считая отжиг мгновенным, кинетическую кривую можно описать уравнением:

$$\Pi \simeq \frac{A_0}{\alpha} (1 - e^{k_1\alpha t}) + \frac{A_0}{\gamma} (1 - e^{-\frac{k_2\gamma}{\alpha} t}), \quad (1)$$

при  $1 / k_1a \ll t_{\text{эксп}} \ll a / k_2\gamma$

$$\Pi \simeq \frac{A_0}{\alpha} + \frac{A_0}{\alpha} k_2 t. \quad (2)$$

Иными словами кинетическая кривая начальных стадий пост-полимеризации имеет форму, которую мы назвали кривой, не идущей в нуль. Таким образом, «скачок» на кинетической кривой, равный  $A_0 / \alpha$ , обусловливается полимеризацией с константой скорости  $k_1$  по имеющейся заготовке, и величина «скачки» должна зависеть только от длины этих заготовок и числа их, т. е. должна зависеть от дозы предварительного облучения и не должна зависеть от температуры пост-полимеризации (рис. 1 и 2). Однако величины «скачки» и  $W_{02}$  не могут расти беспредельно с увеличением дозы, так как наряду с увеличением числа активных центров увеличивается также и число дефектов (рис. 4). Величина наклона  $W_{02}$ , равная  $(A_0 / \alpha) k_2 t$ , зависит от константы скорости  $k_2$ , с которой замороженный активный центр  $A_\alpha$  переходит в активный центр  $A$ , способный с константой скорости  $k_1$  опять вести полимеризацию. Таким образом, из температурной зависимости  $W_{02}$  можно рассчитать энергию активации  $k_2$ . Определенная из графика Аррениуса (рис. 3)  $E_{\text{акт}}$  этого процесса составляет  $\sim 35$  ккал/моль. Эта цифра удовлетворительно совпадает с  $E_{\text{акт}} = 32$  ккал/моль, рассчитанной из данных [9] для катионной полимеризации триоксана с эфиратом  $\text{BF}_3$ , а также с  $E_{\text{акт}}$ , полученной для полимеризации триоксана на  $\text{SnCl}_4$  и  $I_2$  [10, 11], что говорит об общности предлагаемой картины пост-полимеризации триоксана. Из рис. 1, в видно, что скорость полимеризации при  $60^\circ$  резко падает, а «скакок» возрастает. Такое несимметричное изменение величин «скакков» и  $W_{02}$  можно объяснить тем, что при  $60^\circ$  в мономере уже образовалось то количество полимера, которое характерно для «скакка» при данной дозе предварительного облучения. Дополнительное увеличение «скакка» связано с уменьшением  $\alpha$  при температурах, близких к температуре плавления. Но при этих температурах наблюдается частичная гибель активных центров, что и отражается на величине  $W_{02}$ . При рассмотрении схемы с учетом отжига нужно принять во внимание, что продолжительность индукционных периодов линейно изменяется с дозой. Предположим, что количество отжигаемых дефектов также линейно растет с дозой. Тогда отжиг дефектов будет описываться уравнением нулевого порядка по концентрации дефектов  $\sigma = \sigma_0 - k_{\text{от}}t$ .

При случайному распределении активных центров в дефектах количество отжигающихся дефектов будет высвобождать пропорциональное количество активных центров для дальнейшего продолжения роста цепи, т. е.  $\Delta A_\sigma / A_\sigma = \Delta \sigma / \sigma$  и отсюда

$$\begin{aligned} dA_\sigma / dt &= k_1(\sigma_0 - k_{\text{от}}t)A - k_{\text{от}}A_\sigma / (\sigma_0 - k_{\text{от}}t), \\ dA / dt &= -k_1aA - k_1(\sigma_0 - k_{\text{от}}t)A + k_2A_\alpha + k_{\text{от}}A_\sigma / (\sigma_0 - k_{\text{от}}t), \\ dA_\alpha / dt &= k_1aA_\alpha - k_2A_\alpha, \\ d\Pi / dt &= k_1A. \end{aligned}$$

Преобразовав систему дифференциальных уравнений при условии  $A_\sigma \simeq A_0$ , т. е., считая, что во время облучения практически все активные центры образуются в отжигаемых дефектах и  $A_\sigma \gg A$ ,  $A_\alpha$ ;  $dA / dt = 0$ ; при  $\sigma \gg \alpha$  получим выражение для скорости полимеризации за время ин-

дукционного периода  $d\Pi / dt = k_{\text{от}} A_0 / (\sigma_0 - k_{\text{от}} t)^2$ . Проинтегрировав, получим  $t/\Pi = \left( \frac{\sigma_0}{k_{\text{от}}} - t \right) \frac{\delta_0}{A_0}$ ; следовательно, экспериментальные результаты в координатах  $t/\Pi$  от  $t$  при разных температурах должны быть представлены прямыми линиями с одинаковым наклоном, равным  $\sigma_0 / A_0$ , так как ни  $\sigma_0$ , ни  $A_0$  не зависят от температуры пост-полимеризации. Пересечение прямой линии с осью абсцисс дает величину индукционного периода.

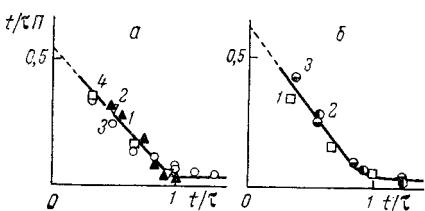


Рис. 7

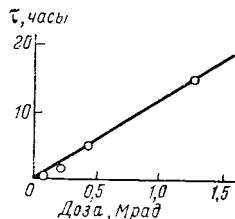


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость  $t/\Pi$  от  $t/\tau$  для кинетических кривых:

$a$  — полученных при температурах: 1 — 30°; 2 — 35°; 3 — 40°; 4 — 45°; 6 — полученных при дозах предварительного облучения (Mrad): 1 — 0,22; 2 — 0,68; 3 — 1,3

Рис. 8. Зависимость величин индукционных периодов ( $\tau$ ) от дозы предварительного облучения

Температура облучения 22°; температура пост-полимеризации 55°; мощность дозы 0,13 Mrad

Из рис. 7, а и б видно, что разделив  $t/\Pi$  и  $t$  на коэффициент  $\tau$ , равный величине индукционного периода, мы получим хорошее совмещение точек для разных температур и разных доз предварительного облучения. Из рис. 7, б видно, что наклон прямой, т. е.  $\sigma_0 / A_0$  не зависит от дозы. Следовательно,  $\sigma_0$  так же, как и  $A_0$  накапливается пропорционально дозе, и наше предположение, что отжиг дефектов идет по закону  $\sigma = \sigma_0 - k_{\text{от}} t$ , справедливо.

Физическая картина реакции отжига нулевого порядка не очень ясна. Одним из возможных объяснений этого факта может быть предположение о нарушении Больцманового распределения из-за процесса отжига дефектов.

Обозначим через  $|\Phi|$  концентрацию некоторых колебательных состояний в кристалле с энергией, достаточной для отжига дефектов, тогда

$$d|\Phi|/dt = W_{\text{обр}} - k_{\text{рас}}|\Phi| - k'_{\text{от}}|\Phi|\sigma = 0$$

$$|\Phi| = W_{\text{обр}} / (k_{\text{рас}} + k'_{\text{от}}\sigma),$$

где  $W_{\text{обр}}$  — скорость образования  $\Phi$ ;  $k_{\text{рас}}$  — константа скорости рассеяния  $\Phi$ ;  $k'_{\text{от}}$  — константа скорости отжига дефекта  $\sigma$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -k'_{\text{от}}\sigma|\Phi| = -\frac{k'_{\text{от}}\sigma}{k_{\text{рас}} + k'_{\text{от}}\sigma} W_{\text{обр}},$$

и при  $k'_{\text{от}}\sigma > k_{\text{рас}}$ ;  $d\sigma/dt = -W_{\text{обр}}$ . В нашем обозначении  $d\sigma/dt = -k_{\text{от}}$ , т. е.  $\sigma = \sigma_0 - k_{\text{от}} \cdot t$ .

Из рис. 7, а и б видно также, что при значениях  $t/\tau$ , лежащих около единицы, происходит отклонение точек от прямой линии. Это объясняется тем, что при соответствующих значениях  $t$  уже нельзя пренебречь  $\sigma$  по сравнению с  $\sigma_0$ . Полученные вышеописанным способом величины индукционных периодов линейно зависят от дозы предварительного облучения

(рис. 8, 9). Из наклона  $\sigma_0 / A_0$  и величины «скачка» найдено, что  $\sigma_0 / a = 12$ , т. е. наше допущение  $\sigma \gg a$  подтверждается экспериментально. Полученная энергия активации отжига дефектов равна 55 ккал/моль, что хорошо согласуется с  $E_{\text{акт}} = 52$  ккал/моль, полученной для константы отжига при каталитической полимеризации триоксана [11].

Представлялось интересным исследовать также, меняется ли форма кинетической кривой при переходе от монокристалла к кристаллам разной степени дефектности. Исходя из основного уравнения (2), описывающего кривую, не идущую в нуль, можно было ожидать, что резкое увеличение  $a$  скажется на величинах «скачков» и  $W_{02}$ . На поликристалле триоксана были получены все основные зависимости, найденные и для пост-полимеризации монокристалла триоксана. Показано, что изменение  $a$ , действительно, влияет на величины «скачков» и  $W_{02}$ . На рис. 6 приведены кривые пост-полимеризации триоксана разной степени дефектности кристалла. Видно, что наибольший «скачок» и  $W_{02}$  наблюдается при пост-полимеризации монокристалла мономера, а величины «скачков» и  $W_{02}$  в поликристалле по сравнению с величинами «скачков» и  $W_{02}$  в монокристалле симбатно уменьшаются, что связано с увеличением  $a$ .

Дальнейшее увеличение степени дефектности кристаллов мономера ( $a$ ) должно приводить к понижению «скачков» и  $W_{02}$ . Пост-полимеризация при 55° сильно дефектного мономера, приготовленного выливанием расплава триоксана в жидкий азот, как и следовало ожидать, дала сильное снижение «скачка», но при этом  $W_{02}$  изменилось в меньшей степени. Это может быть связано со следующим: при значительном увеличении количества неотожигаемых дефектов часть активных центров уже при облучении оказывается в этих дефектах, что естественно приводит к более сильному снижению «скачка» по сравнению с уменьшением  $W_{02}$ . Хорошо видно влияние увеличения дефектности кристалла на примере разрушения монокристалла (рис. 6, кривая 3). Если разрушить монокристалл, подвергнув его давлению 2000—3000 ат, то кинетическая кривая изменяется: уменьшается величина «скачка», пост-полимеризация идет со скоростью  $W_{02}$ , характерной для сильно дефектного кристалла. Таким образом, уменьшение «скачков» и  $W_{02}$ , действительно, связано с дефектностью кристалла, а не с содержанием примесей из-за различных способов приготовления.

Уменьшение «скачков» и  $W_{02}$ , полученных при пост-полимеризации образцов триоксана, облученного при —196° (рис. 6, кривая 4), скорее всего, связано с уменьшением радиационно-химического выхода активных центров при низких температурах облучения.

В следующем сообщении мы остановимся на изменениях молекулярных весов политриоксана в зависимости от всех описанных выше условий проведения эксперимента.

Авторы выражают глубокую благодарность сотруднице Института кристаллографии АН СССР Г. С. Беликовой за выращивание монокристалла триоксана.

## Выводы

1. Кинетические кривые пост-полимеризации триоксана при температурах выше 45° имеют два участка с различными скоростями, а величины скачков не зависят от температуры и прямо пропорциональны дозе предварительного облучения.

2. Скорость полимеризации на втором участке ( $W_{02}$ ) прямо пропорциональна дозе облучения; энергия активации процесса равна  $\sim 35$  ккал/моль.

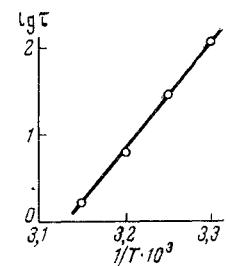


Рис. 9. Температурная зависимость  $lg \tau$  от  $1/T$

3. Кинетические кривые пост-полимеризации триоксана при температурах ниже 45° имеют S-образную форму. Периоды индукции пропорциональны дозе предварительного облучения; энергия активации периода индукции равна  $\sim 55$  ккал/моль.

4. Установлено, что величины «скачков» и скорость процесса уменьшаются при увеличении дефектности кристалла, а кинетические закономерности для поликристалла и монокристалла совпадают.

5. Кинетика пост-полимеризации триоксана во всем изученном интервале температур описывается схемой анизотропной полимеризации в твердой фазе.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IX 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. E. Jamison, H. D. Haether, J. Polymer Sci., **1**, 51, 1963.
2. J. Carazzolo, M. Mammi, J. Polymer Sci., **60**, 26, 1962.
3. H. Reo, D. S. Ballantine, J. Polymer Sci., **A3**, 2579, 1965.
4. K. Hayashi, H. Ochi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **A2**, 2929, 1964.
5. S. Okamura, J. Polymer Sci., **58**, 925, 1962.
6. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, J. Polymer Sci., **C4**, 897, 1965; Высокомолек. соед., **6**, 92, 1964.
7. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, J. Polymer Sci., **C4**, 909, 1963; Высокомолек. соед., **6**, 98, 1964.
8. Ал. Ал. Берлин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **161**, 373, 1965.
9. S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Химия и технол. полимеров, 1964, **1**, 115.
10. Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **8**, 1905, 1966.
11. Ал. Ал. Берлин, Л. И. Кузуб, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **8**, 1204, 1966.

---

## MECHANISM OF RADIATION POST-POLYMERIZATION OF TRIOXANE

*G. M. Trofimova, Al. Al. Berlin, I. M. Barkalov,  
S. S. Kuz'mina, V. I. Gol'danskii, N. S. Entikolopyan*

### Summary

Post-polymerization of trioxane preirradiated with doses 0,013—0,45 mrad has been studied at 30—64°C. The kinetic curves above 45°C have two regions with different rates: the leap with the rate more than 100% / h and slope with the rate 5—30% / h. The values of the leaps do not depend on the temperature and proportional to the dose of preirradiation. The rates on the second region are proportional to the dose and have activation energy  $E_a \simeq 35$  kcal/mol.