

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД СОПОЛИМЕРОВ
МЕТАКАРИЛОВЫХ И АКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ*Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Н. А. Сенина,
С. С. Зислина*

Полимеры метакриловых и акриловых эфиров претерпевают термический распад по различным механизмам. Естествен интерес к тому, как скажется на механизме термического распада сочетание звеньев метакриловых и акриловых эфиров в одной цепи. Можно ожидать выявления новых, присущих лишь сополимерам особенностей. В последние годы показано, что звенья второго мономера в ряде случаев оказывают стабилизирующее воздействие на распад некоторых полимеров, в том числе и метакриловых [1—4]. Из этого следует, что исследования в области термического распада сополимеров имеют не только теоретический, но и практический интерес. В настоящей работе приводятся результаты исследования термического распада в вакууме сополимеров метилметакрилата (ММА) с метилакрилатом (МА) и бутилметакрилата (БМА) с бутилакрилатом (БА). Поскольку обсуждение результатов термического распада сополимеров требует знания механизма распада соответствующих гомополимеров, нам пришлось провести дополнительные исследования в области поликарилатов. Это обусловлено тем, что работы по термическому распаду полимеров акриловых эфиров немногочисленны, и механизм процесса окончательно не выяснен.

Экспериментальная часть

Использовались мономеры промышленного производства. Перед употреблением мономеры освобождали от гидрохинона, сушили над безводным сульфатом натрия, затем очищали двукратной вакуумной фракционной перегонкой на аппарате, снабженном диффлегматорной насадкой высотой 60 см. Контроль чистоты осуществляли хроматографически на приборе «Цвет-1». Содержание основного вещества в MMA не менее 99,9%, в остальных мономерах — 99,5%. Ниже приведены физико-химические константы применяемых мономеров.

Таблица I

Основные продукты термического распада ПВА и ПФЭА
(300°, 2,5 часа)

Полимер	Глубина распада, %	Продукты, % от суммы летучих			
		CO ₂	непредельное соединение	спирт	мономер
ПВА	20,3	12,8	11,3 (бутилен)	74,5 (бутанол)	0,9
ПФЭА	41,1	9,1	60,2 (стирол)	25,8 (фенэтилол)	—

женном диффлегматорной насадкой высотой 60 см. Контроль чистоты осуществляли хроматографически на приборе «Цвет-1». Содержание основного вещества в MMA не менее 99,9%, в остальных мономерах — 99,5%. Ниже приведены физико-химические константы применяемых мономеров.

Мономер	MMA	BMA	MA	BA	ФЭА *
<i>n</i> _D ²⁰	1,4130	1,4239	1,3984	1,4190	1,5115
<i>T</i> _{кип}	100	163	80	147	67 (5 мм)

* ФЭА — фенэтилакрилат.

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в массе при 25° соответственно до 15- и 10%-ного превращения. Инициатором служила добавка 0,5%-ного дициклогек-силиксодержащего карбоната (ДЦК). Для получения сополимера ММА — МА использовали 0,7% перекиси бензоила; сополимеризацию проводили при 80°. Полученные полимеры и сополимеры осаждали и после однократного пересаждения сушили в вакууме. Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Уббеледе.

Термический распад образцов проводили на установке, аналогичной описанной Мадорским [5]. Потери веса регистрировали по степени сокращения кварцевой пружины; остаточное давление 10^{-4} мм, точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$. Время достижения образцом требуемой температуры после подъема горячего нагревателя составляло 20 мин. Образцы весом около 13 мг наносили из раствора на платиновую чашечку площадью 50 mm^2 . Анализ продуктов распада осуществляли хроматографически. В этом случае термический распад проводили в цельнопаянном приборе, изображенном на рис. 1. Навеску образца 100—150 мг помещали в отросток A, после чего прибор откачивали и при остаточном давлении 10^{-4} мм запаивали. В процессе термического распада летучие продукты конденсируются в B; олигомерные жидкые продукты — фрагменты цепей — вылетая из горячей зоны, конденсируются на холодных стенах A и затем вновь стекают в зону распада. Этим достигается максимальный выход летучих продуктов. По окончании опыта перетяжку C взламывали под резиновой оболочкой, измеряли давление летучих продуктов и газовым шприцем через резиновую оболочку брали пробу на анализ. После этого отросток B отрезали и из него отбирали на анализ пробу жидкой фазы. Выход летучих определяли как вес продуктов в отростке B. К этой величине прибавляли вес продуктов в газовой фазе.

В некоторых случаях исследовали полимер, претерпевший химический распад. Определяли его характеристическую вязкость и снимали ИК-спектры на приборе UR-20.

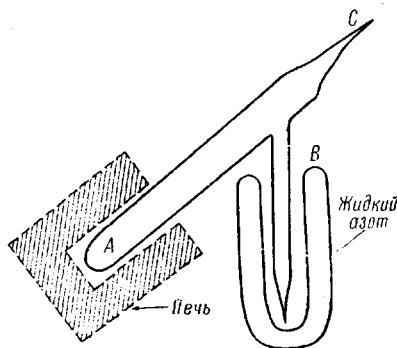


Рис. 1. Сосуд для термического распада

Результаты и их обсуждение

Полиакрилаты. В противоположность полиметакрилатам (ПМА), работ по термическому распаду полиакрилатов мало [6—8]. Ранее был изучен термический распад ПМА полибензилакрилата (ПБЛА). Нами исследован термический распад полибутилакрилата (ПБА) и полифенэтилакрилата (ПФЭА). В табл. 1 приведены данные о продуктах термического распада указанных полимеров при 300°. В обоих случаях в продуктах распада содержится значительное количество спирта и CO₂.

Ранее сообщалось об аналогичных компонентах продуктов термического распада ПМА и ПБА [6—8]. Это дает основание предположить, что выделение спирта и CO₂ характерно для термического распада всех полиэфиров.

Таблица 2

Основные продукты термического распада в вакууме сополимера БМА — БА при 300 и 250°

Содержание в сополимере звеньев БА, %	Условия распада		Глубина распада, $\Delta P/P_0 \cdot 100$, %	Продукты деструкции, % от суммы летучих				
	продолжительность, часы	т.		CO ₂	бутанол	БМА	БА	бутилен
2	2,5	300	24,4	0,37	5,1	89,5	1,5	1,53
20	2,5	300	32,5	2,2	15,0	75,2	7,4	2,6
48	2,5	300	20,3	4,9	25,3	48,7	10,0	10,6
48	10	250	2,3	5,9	23,0	49,0	12,1	8,9
100	10	250	1,7	5,4	66,0	—	—	28,5

акрилового ряда. Механизм образования спирта предложен Камероном [7], CO_2 — Фоксом [9]. С помощью радикальных ингибиторов Камерон показал [7], что оба эти механизма цепные и радикальные, причем первой стадией в обоих случаях является отрыв α -водорода от акрилового звена полимера.

В продуктах распада исследованных нами полиакрилатов обнаружено значительное количество непредельного углеводорода, причем для ПФЭА соответствующее направление распада — преобладающее. Известны примеры образования непредельного углеводорода при термическом распаде низкомолекулярных сложных эфиров.

Ранее было показано [10], что распад эфиров фталевой кислоты идет по схеме

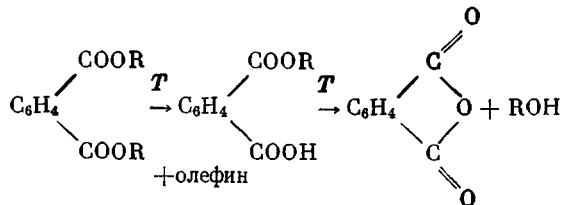
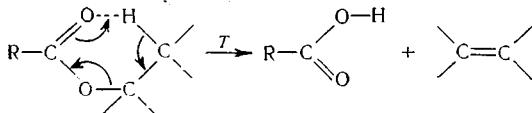


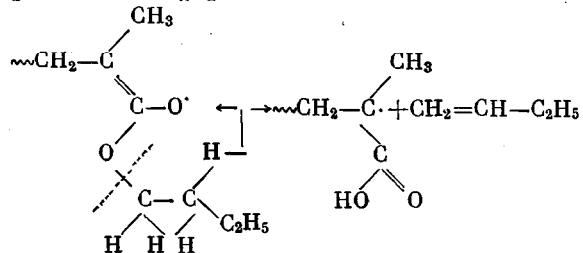
Рис. 2. Кривые потери веса сополимеров БМА — BA в вакууме при 250°:

1 — ПВМ; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 20; 6 — 35; 7 — 48% BA; 8 — ПБА

Молекулярный механизм термического распада сложных эфиров, предложенный в [11, 12], развит с точки зрения образования переходного циклического шестичленного комплекса

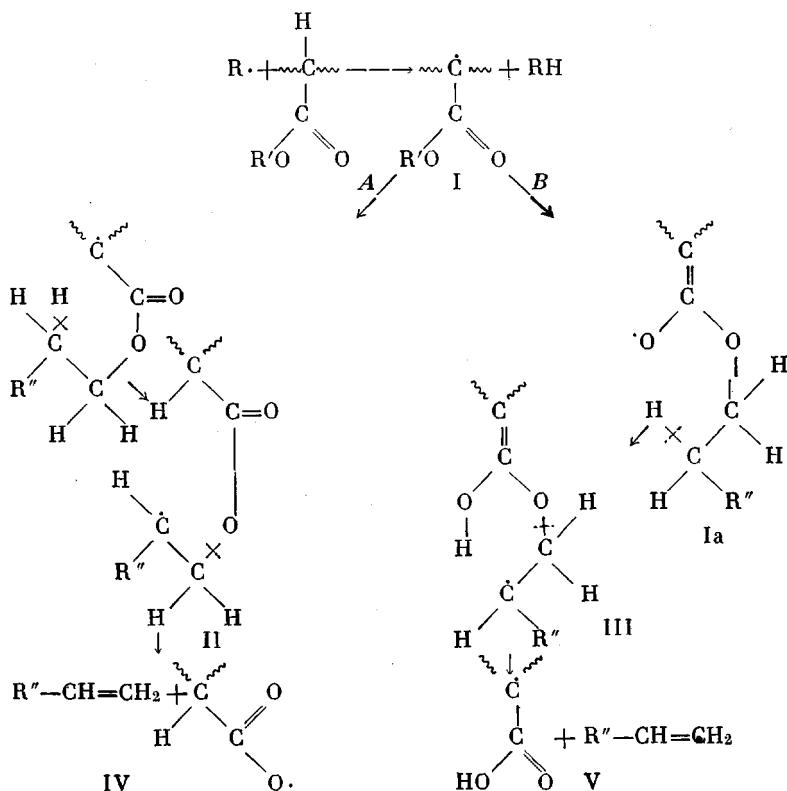


Показано [13], что распад первичных эфиров по молекулярному механизму идет с ощутимой скоростью при температуре выше 350°. Этот факт противоречит данным по эфирному распаду БМА при 30° в процессе радикальной полимеризации [14]. В ходе распада выделяется незначительное количество бутена; в полимере найдены следы карбоксильных групп. Крайне невысокая температура заставила предположить, что распаду подвергаются макрорадикалы, причем предложенная схема предусматривает реакцию радикала в резонансной форме



В нашем случае в прогретых ПБА и ПФЭА обнаруживается поглощение в области 3100—3600 cm^{-1} . Путем сравнения полученных данных с ИК-спектрами модельных сополимеров BA — акриловая кислота показано, что это поглощение карбоксильных групп. На полосе карбонила после прогрева для обоих полиакрилатов обнаружено два плеча 1765 и 1810 cm^{-1} ,

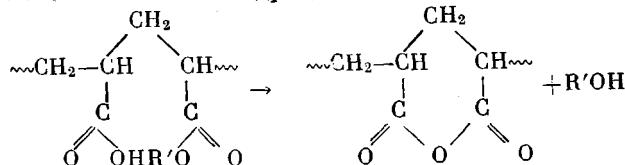
которые отвечают поглощению шестичленного ангидридного цикла [15, 16]. Для понимания механизма образования летучих, наряду с литературными, определенную роль играют следующие данные. Из рис. 2 следует, что ПБА распадается на 1,7% в процессе прогрева до 250°, и далее полимер устойчив при этой температуре. Анализ продуктов распада ПБА при 250° показал, что они содержат те же компоненты (табл. 2), что и при интенсивном распаде ПБА при 300°. На наш взгляд, эти данные могут быть объяснены, лишь исходя из цепного радикального характера распада ПБА. Распад на незначительную глубину при 250° обусловлен наличием в полимере некоторого количества инициирующих групп (продукты окисления полимера, возможно, конечные аллильные связи), разрушающихся при нагреве с образованием радикалов, которые инициируют распад ПБА. С исчерпанием инициирующих групп распад ПБА прекращается. При 300° распад идет на значительную глубину, поскольку имеется постоянный источник инициирования — разрыв основной цепи. Аналогичные рассуждения можно привести и для сополимера БМА — БА (рис. 2, табл. 2) с той лишь разницей, что в данном случае в продуктах распада присутствуют также мономеры, что прямо свидетельствует о наличии при распаде радикалов. С учетом всех рассмотренных выше факторов, схему образования непредельного углеводорода можно представить следующим образом:



Как видно, первой стадией является отрыв α -водорода акрилового звена полимера инициирующим радикалом. Образовавшийся радикал I взаимодействует в одной из резонансных форм с β -водородом спиртового радикала.

После ряда превращений выделяется бутилен, образуются радикалы IV и V. Эти радикалы продолжают цепь, отрывая водород от следующего акрилового звена, и процесс повторяется. Образующиеся карбоксильные группы реагируют частично с соседними эфирными группами, что приводит к воз-

никновению шестичленных ангидридных циклов



Определенным подтверждением предлагаемой схемы, в частности радиальной атаки β -водорода спиртового радикала, является тот факт, что при распаде ПФЭА непредельного углеводорода выделяется значительно больше, чем при распаде ПВА. Это объясняется большой подвижностью β -во-

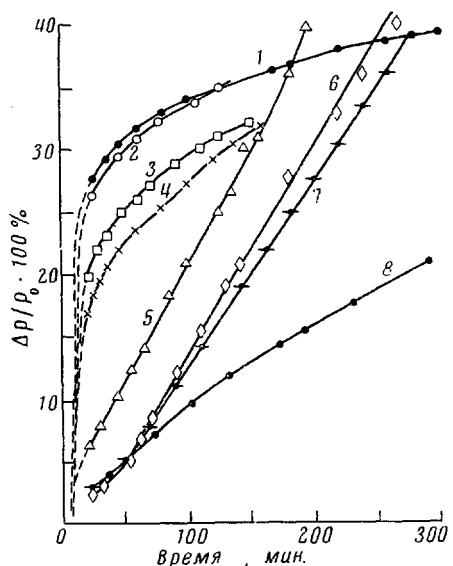


Рис. 3

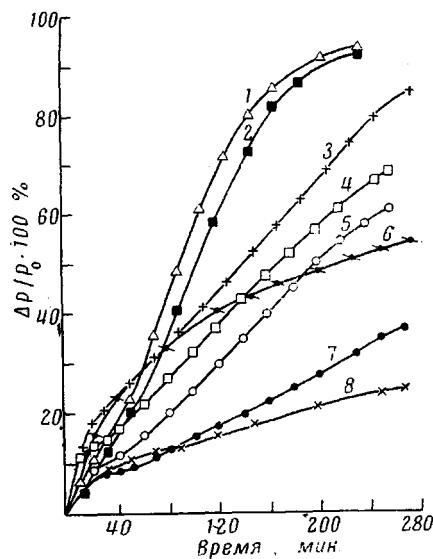


Рис. 4

Рис. 3. Кривые потери веса сополимера БМА — БА в вакууме при 300°:
1 — ПБМА; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2,5; 5 — 20; 6 — 35; 7 — 48% БА; 8 — ПВА

Рис. 4. Кривые потери веса сополимера MMA — MA в вакууме при 300°: 1 — 10;
2 — 20; 3 — 5; 4 — 50; 5 — 33; 7 — 65; 8 — 100% MA; 6 — ПММА

дорода ПФЭА, обусловленной высокой степенью стабилизации бензильного радикала, образующегося после отрыва β -водорода спиртового остатка. Что касается конкуренции направлений A и B, то следует отметить, что схема A приводит к радикалу IV, для которого весьма вероятно декарбоксирование. Однако для ПФЭА не отмечено значительного увеличения содержания CO_2 в продуктах деструкции по сравнению с ПВА, хотя выход непредельного углеводорода много больше. Это свидетельствует в пользу схемы B (табл. 1).

Таблица 3

Основные продукты термического распада в вакууме сополимера MMA — MA при 300°

Содержание в сополимере звеньев МА, %	Время, часы	$\Delta P/P_0 \cdot 100, \%$	Продукты деструкции, % от суммы летучих			
			CO_2	метанол	MMA	МА
10	2,5	84,5	0,5	1,2	94,7	3,9
25	2,5	78,0	4,6	1,7	85,3	7,1
50	2,5	51,6	8,2	8,1	41,0	12,7
60	2,5	54,6	8,1	7,2	71,0	7,8
82	2,5	19,9	7,8	46,5	32,9	8,1

Сополимеры метакрилатов с акрилатами. Термическому распаду подвергали сополимеры БМА — БА и ММА — МА различного состава. На рис. 2—4 приведены кривые потери веса в вакууме сополимера БМА — БА при 250° и 300° и сополимера ММА — МА при 300°. Кривые распада последнего при 250° аналогичны по характеру тем, которые получены для сополимера БМА — БА. Из приведенных данных следует, что при 250° наблюдается замедление термического распада сополимера звенями акрилового компонента. Подобный эффект на сополимере ММА — МА наблюдали ранее Грасси с сотр. [4] методом термического анализа летучих (ТАЛ). При 300° имеет место двоякий эффект. В первые моменты прогрева звенья акрилового мономера замедляют скорость распада, уменьшая долю распавшегося сополимера. Однако далее скорость начинает возрастать, вследствие чего кривые потери веса приобретают S-образный характер, что свидетельствует об активации термического распада звенями акрилового компонента. Рис. 5, 6 дают представление о зависимости рассмотренных выше эффектов от состава сополимеров. Интенсивность распада в начальной стадии характеризована количеством летучих, выделившихся за время достижения изотермического режима. В данном случае определение начальной скорости путем экстраполяции на нулевую глубину распада ненадежно, ибо зависимость скорости от глубины распада для наших сополиме-

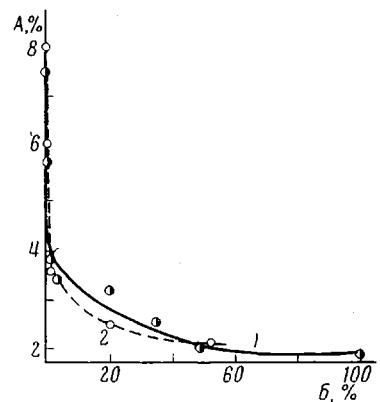


Рис. 5. Зависимость количества летучих (A) за 25 мин. нагрева от состава сополимера БМА — БА (1), ММА — МА (2) (B)

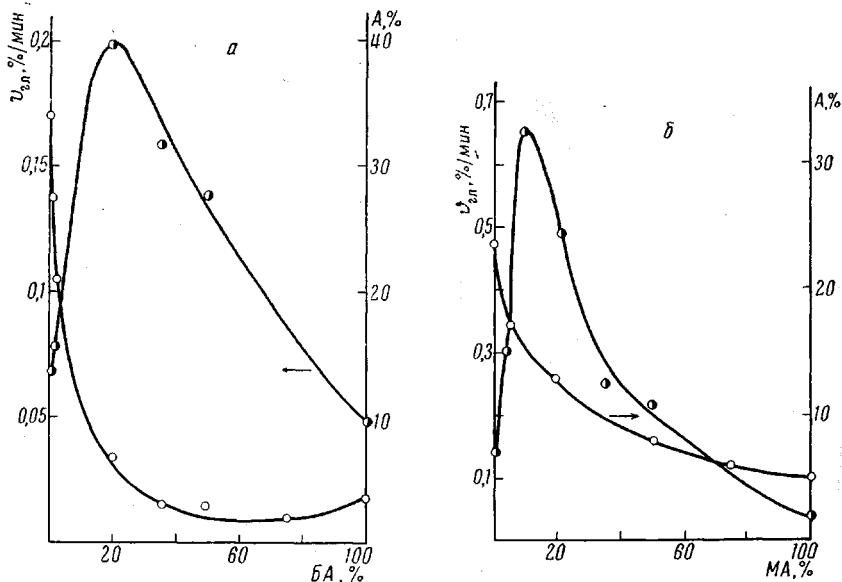


Рис. 6. Зависимость количества летучих за 25 мин. нагрева (A) от 20 до 300°, скорости распада при 300° на глубине 33% $v_{\text{гл}}$ от состава сополимера БМА — БА (по данным рис. 3) (a) и ММА — МА (по данным рис. 4) (б)

ров нелинейна. Распад на глубоких стадиях характеризовали скоростью, отнесенной к одинаковой для всех образцов глубине распада $v_{\text{гл}}$. Для сополимеров эти скорости были максимальны. Из приведенных на рис. 5, 6 зависимостей следует, что на ускорение и особенно на замедление распада

сильное влияние оказывают малые количества звеньев акрилового мономера. Эффект активации наиболее ярко проявляется на сополимере 90% MMA — 10% MA. На рис. 7 приведены кривые распада этого сополимера при разных температурах, а на рис. 8 — зависимость скорости распада от его глубины наряду с изменением $[\eta]$.

Определена энергия активации E_a распада сополимера 90% MMA — 10% MA в интервале 280—320°. При 20%-ной глубине распада $E_a = 23,45$, при 40%-ной — 31,34 ккал/моль.

В ходе термического распада при 300° значительно меняются молекулярные веса сополимеров. Например, у сополимера 50% BA — 50% BMA приведенная вязкость уменьшается за 4 часа при 300° в 300 раз (рис. 9). Из рис. 10 следует, что зависимость эффективности изменения молекулярных весов от состава экстремальна. Из этого же рисунка видно, что при 250° молекулярные веса сополимеров изменяются в гораздо меньшей степени.

Продукты термического распада приведены в табл. 2, 3. Из таблиц видно, что основные продукты распада сополимеров те же, что и при распаде гомополимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что в продуктах распада сополимеров находится значительное количество акрилового мономера, тогда как при распаде полиакрилатов выход мономеров составляет $\sim 1\%$. Кривые, приведенные на рис. 11, характеризуют деполимеризационный процесс; из них следует,

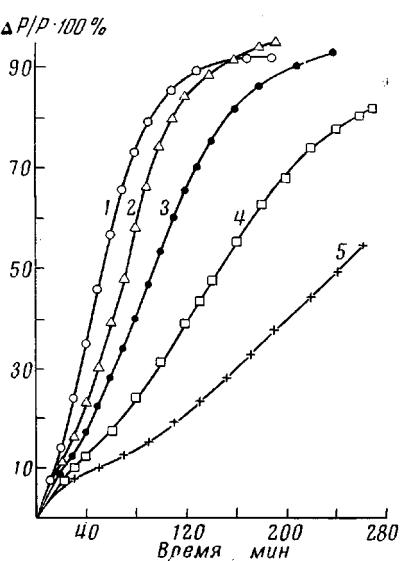


Рис. 7. Кривые потери веса в вакууме сополимера 90% MMA — 10% MA при разных температурах:

1 — 320; 2 — 310; 3 — 300; 4 — 290; 5 — 280°

ся значительное количество акрилового мономера, тогда как при распаде полиакрилатов выход мономеров составляет $\sim 1\%$. Кривые, приведенные на рис. 11, характеризуют деполимеризационный процесс; из них следует,

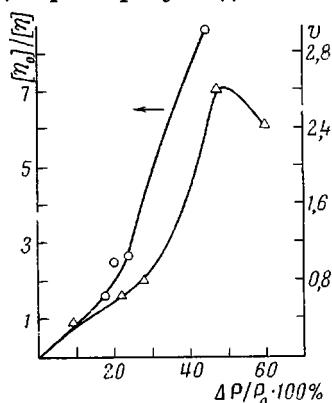


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость отношения характеристических вязкостей до и после прогрева и относительной скорости термического распада от его глубины. Сополимер 90% MMA — 10% MA, 300°

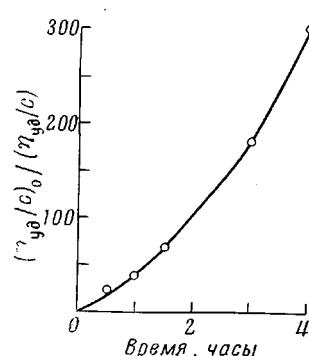


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость относительного изменения приведенной вязкости сополимера 50% БМА — 50% БА от времени прогрева при 300°

что продукты распада всех сополимеров обогащены MA. Весьма примечателен тот факт, что при понижении температуры от 300 до 250° состав продуктов деструкции меняется мало, хотя в гомополимере звенья BA при этой температуре устойчивы после распада полимера на 1—2%.

Механизм распада сополимеров. Выше отмечалось, что термический распад изученных полиэфиров акрилового ряда, так же как и метакрилового, носит радикальный характер. Поэтому термический распад их сополимеров должен описываться радикальной схемой, связывающей элементарные процессы образования всех продуктов. Очевидно, эта схема должна отвечать двум основным эффектам: ингибирующему действию акриловых

звеньев при 250° и активирующему действию при 300° . Первый эффект может быть обусловлен тремя причинами: 1) уменьшением числа конечных аллильных связей в сополимере вследствие наличия обрыва путем

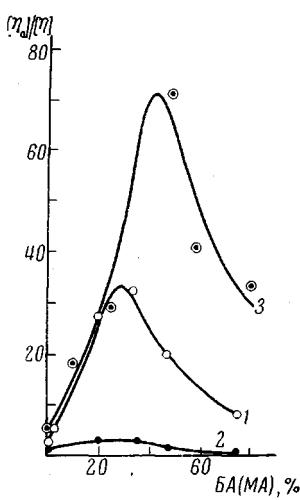


Рис. 10

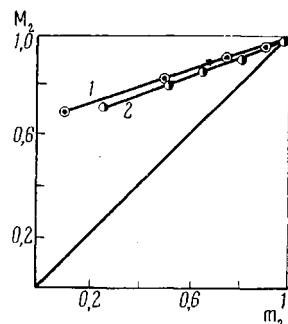


Рис. 11

Рис. 10. Относительное изменение характеристической вязкости сополимеров различного состава за 2,5 часа прогрева:

1 — BMA — BA, 300° , 2 — то же, 250° , 3 — MMA — MA, 300°

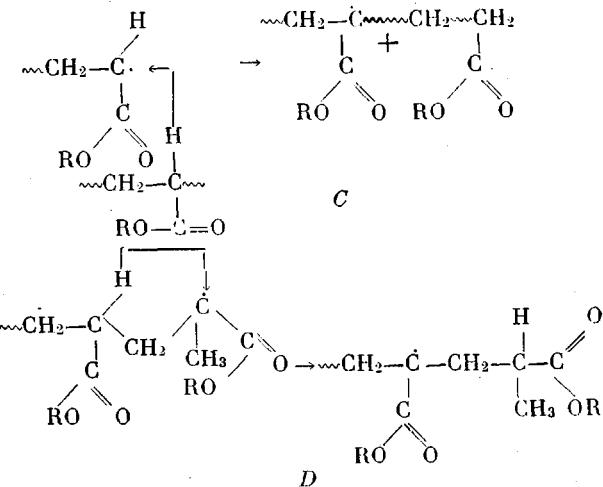
Рис. 11. Кривые распада сополимеров MMA — MA (1), BMA — BA (2) в вакууме при 300° ; m_2 , M_2 — мольные доли MMA (BMA) в сополимере и продуктах; m_1 , M_1 — то же для MA (BA) ($m_2 + m_1 = 1$, $M_2 + M_1 = 1$)

рекомбинации радикалов при синтезе; 2) увеличением E_a деполимеризации макрорадикалов, содержащих в качестве последнего звена акрилатную группу [3]; 3) обрывом деполимеризующихся цепей в результате их передачи на звенья акрилового мономера.

По нашему мнению, основной вклад в замедление термического распада вносит обрыв деполимеризующихся цепей. Соответствующие доводы рассматриваются далее при обсуждении данных по энергии активации.

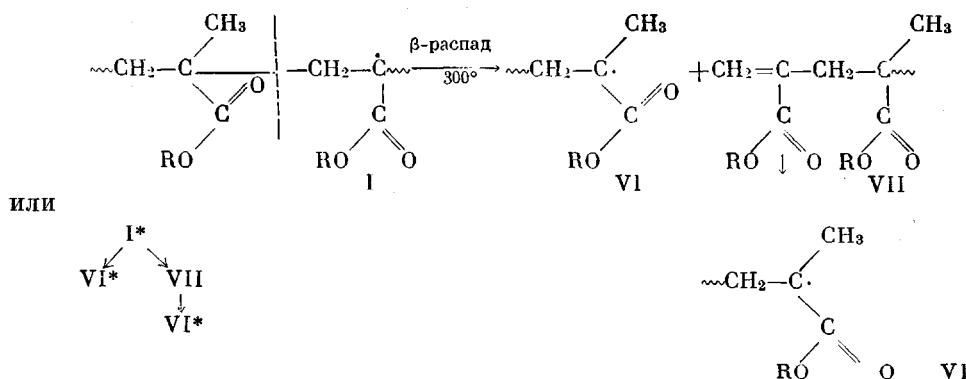
С другой стороны, термический распад инициируется конечными аллильными связями при 250° , а при 300° возможно также инициирование за счет разрыва основной цепи. В результате обоих способов инициирования образуются макрорадикалы, способные к деполимеризации, в результате которой отщепляются звенья как метакрилового, так и акрилового мономера. Развитие деполимеризации может быть прервано актом передачи цепи на звенья акрилового мономера в результате меж- или внутримолекулярной реакции по указанным ниже схемам (C, D). Образовавшиеся «неконцевые» радикалы акриловых звеньев полимера I не способны к деполимеризации. С ними могут происходить следующие превращения: реакции, приводящие к выделению летучих (CO_2 , спирт, непредельный углеводород); эстафетная передача; бимолекулярный обрыв. На той или иной стадии два первых типа превращения также заканчиваются бимолекулярным обрывом. Поскольку деполимеризация — наиболее быстрая из реакций распада (выделение летучих), то на кинетике оказывается именно ее пре-

кращение в результате передачи цепи



Деполимеризация «вырождается» на звеньях акрилового мономера. Этим объясняется ингибирующее действие последних при 250°. Ранее подчеркивалось значение внутри- и межмолекулярной передачи цепи в результате отрыва подвижного а-водорода в процессе термического распада полиакрилатов с ПМА, ПБлА [7, 8] и полистирола [17].

При 300° положение изменяется из-за возросшей активности радикалов I. Кроме возможностей, рассмотренных выше, с заметной скоростью начинает протекать реакция внутримолекулярного диспропорционирования (β -распад) радикалов I, что оказывает решающее воздействие на кинетику процесса. Наличие этой реакции подтверждается чрезвычайно быстрым падением молекулярных весов сополимеров в ходе термического распада при 300°, в противоположность тому, что наблюдается при 250° (рис. 10). В результате β -распада регенерируется макрорадикал и образуется макромолекула с аллильной связью (IV), способная инициировать деполимеризацию. Распад аллильных связей при 300° идет с высокой скоростью, что приводит к возникновению новых деполимеризующихся радикалов и фактически является стадией вырожденного разветвления. Совокупность рассмотренных реакций приведена на схеме, из которой следует, что эти реакции соответствуют цепному процессу с вырожденным разветвлением



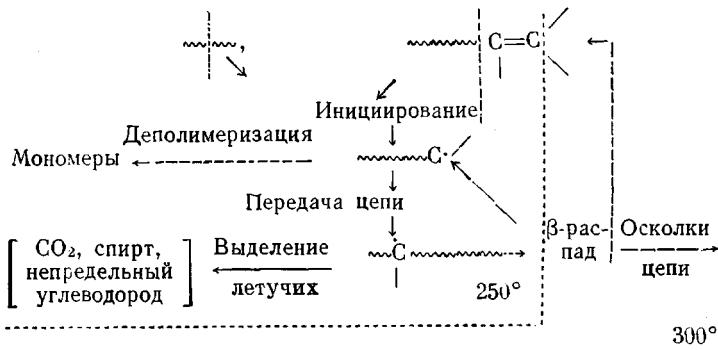
Именно для таких процессов [18] характерен наблюдаемый нами автокаталитический S-образный ход кривых (рис. 4, 7) для сополимеров. Авто-

ускорение обусловлено увеличением в ходе распада скорости инициирования вследствие накопления аллильных связей. К автоускорению может привести также постоянное падение молекулярного веса в ходе распада, что приводит к увеличению вероятности образования летучих осколков цепи. По-видимому, в нашем случае этот вклад не является существенным. В противном случае для сополимеров с 20, 33 и 50% МА автоускорение должно быть выражено гораздо ярче, чем для сополимера с 10% МА, поскольку для первых изменение молекулярных весов в ходе распада более интенсивно. Данные рис. 4 не соответствуют этому. Таким образом, причина активации термического распада звенями акрилового мономера заключается в вырожденном разветвлении на этих звеньях. При понижении температуры эта стадия вырождается полностью, и активация заменяется замедлением.

С предлагаемым механизмом согласуются данные рис. 9. Для сополимера 90% ММА — 10% МА кривые изменения $[\eta]$ и скорости распада с глубиной процесса симбатны. Приближенно можно считать, что $[\eta_0]/[\eta]$ пропорционально числу разрывов (β -распада) и, следовательно, числу образовавшихся аллильных связей на исходную макромолекулу. Скорость инициирования, в свою очередь, пропорциональна числу аллильных связей. Следовательно, данные рис. 8 отражают симбатность изменения скорости термического распада и скорости инициирования. Для сополимера 90% ММА — 10% МА E_a начальной стадии составляет 23,45 ккал/моль. Это достаточно близко к величине 22,87 ккал/моль, найденной Еллинеком для начальной стадии деполимеризации ПММА, инициируемой конечными аллильными связями [19]. В случае инициирования за счет разрыва основной цепи по закону случая им же найдено, что $E_a = 60—65$ ккал/моль в зависимости от глубины превращения. Сопоставление приведенных величин позволяет заключить, что инициирование термораспада сополимера происходит путем разрыва аллильных связей. Следовательно, ингибирующее действие малых количеств акриловых звеньев не может быть объяснено резким падением числа аллильных связей в соответствующем сополимере, поскольку при этом возросла бы роль инициирования за счет разрыва основной цепи, что должно было отразиться на величине E_a . Близость величин E_a распада ПММА и сополимера указывает также на то, что и вторая из рассмотренных выше возможных причин ингибирующего действия акриловых звеньев не является основной, поскольку и в этом случае E_a распада сополимера должна возрасти. Увеличение E_a с глубиной деструкции объясняется тем, что аллильные связи, инициирующие распад на поздних стадиях, возникают в результате β -распада неконцевых макrorадикалов. Поэтому величина E_a этого процесса должна отразиться на суммарной величине, повысив ее, ибо β -распад в нашей системе идет при температуре выше 250°, а инициирование распада аллильными связями наблюдается при температурах более 180—190°, из чего следует, что E_a β -распада выше. Предлагаемая схема позволяет также объяснить экстремальный ход кривых, характеризующих изменение молекулярных весов в процессе распада в зависимости от состава сополимера (рис. 10). Первая часть кривой, т. е. увеличение $[\eta_0]/[\eta]$ с увеличением содержания МА или БА, объясняется повышением скорости реакции передачи цепи и, следовательно, β -распада, т. е. разрыва цепи. Уменьшение $[\eta_0]/[\eta]$ обусловлено, по крайней мере, двумя причинами: 1) участок ММА МА более склонен к разрыву, чем участок МА МА, поскольку в первом случае образуется радикал, дополнительно стабилизированный за счет сверхсопряжения ($Q_{\text{ММА}} > Q_{\text{МА}}$, аналогично для БМА — БА); 2) с увеличением содержания МА или БА наблюдается тенденция к структурированию, поскольку ПМА и ПБА при прогревании становятся нерастворимыми. Сшивка может быть обусловлена рекомбинацией радикалов I, а также межмолекулярной реакцией выделения спирта, что предполагалось Камероном [7].

Изложенному выше механизму соответствует схема распада сополимера

ров метакрилатов с акрилатами, приведенная ниже:



В схеме отражены все элементарные процессы, за исключением эстафетной передачи и бимолекулярного обрыва.

В заключение выражаем благодарность Г. А. Разуваеву за ценные консультации и обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Изучен термический распад в вакууме полибутилакрилата (ПБА), полифенэтилакрилата (ПФЭА), сополимеров бутилметакрилат — бутилакрилат и метилметакрилат — метилакрилат.
2. Основными продуктами распада ПБА, ПФЭА являются CO₂, спирт, непредельный углеводород.
3. Звенья акрилового мономера замедляют распад соответствующего сополимера с метакрилатом при 250 и ускоряют при 300°.
4. Замедление объясено обрывом деполимеризующихся радикалов в результате меж- или внутримолекулярной передачи на акриловые звенья, а ускорение — регенерацией деполимеризующихся макрорадикалов и инициирующих аллильных связей в результате β-распада радикалов — продуктов передачи цепи.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
25 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, S. C. I. Monograph, No. 26, Advances in Polymer Sciences and Technology, Soc. Chem. Ind. London, 1967, p. 191.
2. А. В. Рябов, Б. М. Калинушкин, Высокомолек. соед., 8, 427, 1966.
3. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 183, 1343, 1968.
4. N. Grassie, B. I. D. Toggance, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3303, 1968.
5. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
6. S. Straus, S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Standards, 50, 465, 1953.
7. G. G. Cameron, D. R. Kane, Makromolek. Chem., 109, 194, 1967; 113, 75, 1968.
8. G. G. Cameron, D. R. Kane, Polymer, 9, 461, 1968.
9. R. B. Fox, L. G. Isaacs, S. Stokes, R. F. Kagarise, J. Polymer Sci., A2, 2085, 1964.
10. X. Nagel, W. Atelsdorf, R. H. Wiss, Veröff. Siemens — Konz, 5, 193, 1926.
11. C. O. Hurd, F. M. Blunk, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2419, 1938.
12. A. Maccol, J. Chem. Soc., 1958, 3398.
13. C. E. Rudy, P. Tugassi, J. Phys. Chem., 52, 357, 1948.
14. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melvill, Trans. Faraday Soc., 49, 1096, 1953.
15. R. G. Cook, Chem. and Ind., 1955, 142.
16. D. H. Grant, N. Grassie, Polymer, 1, 125, 1960.
17. R. Simha, L. A. Wall, P. I. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
18. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кипре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1969.
19. H. H. G. Jellinek, M. D. Lun, J. Phys. Chem., 70, 3672, 1966.

THERMAL DECOMPOSITION
OF METHACRYLATE-ACRYLATE COPOLYMERS

Yu. D. Semchikov, L. M. Terman, N. A. Senina, S. S. Zislina

Summary

The thermal decomposition in vacuo at 250 and 300° of poly(butyl acrylate), poly(phenethyl acrylate) and also methyl methacrylate-methyl acrylate and butyl methacrylate-butyl acrylate copolymers has been studied. The main decomposition products of the polyacrylates studied are CO₂, alcohol, unsaturated hydrocarbon formed from the alcohol radical of the ester group. The decomposition products of copolymers contain, in addition to the above-mentioned components, a considerable amount of monomers, both methacrylic and acrylic. In contrast to methacrylate, acrylate units decrease the rate of thermal decomposition of copolymers at 250° and increase it at 300°. In the latter case the kinetic curves are S-shaped, i. e. show autoacceleration. The stabilizing effect of acrylate units at 250° is due to the termination of the depolymerizing chains, resulting from the inter- and intramolecular transfer to these units. The activating effect of acrylate units at 300° is accounted for by the β-decomposition of the macroradicals formed in the transfer reaction, which results in regeneration of the depolymerizable macroradical and appearance of macromolecule with an allyl end bond. The β-decomposition is confirmed by intensive decrease of the molecular weight of copolymer during decomposition. Accumulation of allyl bonds causes the initiation rate to increase, which is responsible for autoacceleration. On the whole, the decomposition of copolymers at 300° is a chain process with degenerated branching.
