

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIII

1981

№ 2

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОЛИГОИЗОБУТИЛЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

*Насыбуллин Ш. А., Дюльдева А. В., Зарипов И. Н.,
Бикмухаметова Ф. Г., Файзулин И. Н.*

Проведено сравнительное исследование реакций термической деструкции олигоизобутиленов с концевыми карбоксильными и кетонными группами и модельного полизобутилена. Олигоизобутилены обладают меньшей термической стойкостью вследствие значительного содержания нестабильных низкомолекулярных фракций, пониженной прочности углерод-углеродных связей, соседних с концевыми группами, и из-за протекания экзотермичной реакции передачи цепи на карбоксильную группу, при отрыве протона от которой происходит одновременная фрагментация с выделением углекислого газа и последующая деструкция макромолекулы с конца цепи.

Олигоизобутилены с концевыми функциональными группами получают деструкцией изобутилендиеновых сополимеров под действием озона [1]. По мнению авторов работы [2], в результате такого воздействия появляется реакционная способность наиболее «слабых» связей в олигомере, что должно приводить к повышению его стойкости в отношении термической деструкции. Это предположение, однако, нельзя признать однозначным, поскольку взаимодействие озона с углеводородной цепью сополимера имеет окислительный характер, в результате которого в макромолекулах появляются кислородсодержащие функциональные группы (перекисные, альдегидные, кетонные, карбоксильные). Функциональные группы указанного типа, как известно [3], уменьшают прочность соседних С—С- и С—Н-связей в органических соединениях. Вследствие различной активности в термических превращениях функциональные группы разной химической природы будут в значительной степени изменять термостойкость олигомеров, что, в частности, отмечено на примере олигоизобутиленов с концевыми хлорангидридными, нафтильными и кислородсодержащими группами [2]. Неоднородность олигоизобутиленов по химическому составу и молекулярной массе [4] также может явиться причиной различий в термостабильности фракций и олигомера в целом.

В настоящей работе изучены факторы, определяющие уровень термической стабильности олигоизобутиленов и установлена роль концевых кислородсодержащих групп в общем механизме деструкции.

Исследовали олигоизобутилен (ОИБ) с концевой кетонной и карбоксильной группами (ОИБ-I), с двумя карбоксильными группами (ОИБ-II), и полизобутилен с $M_w = 20\ 000$. Олигомеры имели следующие характеристики: $M_n = 3100$ и 2700, содержание концевых карбоксильных групп 1,3 и 3,5 вес. % для ОИБ-I и ОИБ-II соответственно. По результатам фракционирования полизобутилена (ПИБ) практически не содержал низкомолекулярных фракций (менее 4 вес. %). Для ОИБ-I фракции с M_r до 2500 составляли 18%, в них содержалось до 60% карбоксильных групп олигомера; для ОИБ-II доля низкомолекулярных фракций еще больше [4]. Основную массу олигоизобутиленов составляла фракция с $M_n = 6000$ –7000. Содержание концевых двойных связей в ПИБ (0,15 мол. %) было в 4–5 раз меньше концентрации концевых групп в олигоизобутиленах.

Деструкцию проводили в изотермических условиях при 250–350° в откаченной замкнутой системе в пирексовом реакторе. Для полного удаления остатков растворителя из олигомеров перед опытом проводили вакуумирование образца при 150° в течение 15 мин. Давление выделяющихся в ходе деструкции газов изменялось в пределах 0,1–50 тор. Часть опытов была проведена в атмосфере очищенного от следов кислорода азота (500 тор) с отбором газообразных проб на хроматограф.

Начальные w_0 и стационарные w_c скорости выделения газов измеряли откалиброванным манометром. Кинетические кривые потери веса (карбоксильных групп) обрабатывали в координатах уравнения первого порядка $\alpha = e^{-k_d t}$, где α – доля остатка деструкции (карбоксильных групп) к моменту времени t , $k_d(k)$ – константа скорости. Содержание карбоксильных групп определяли титрованием. Полученные значения кислотного числа относили к начальному весу образца. Изменение молекулярной массы олигомера ОИБ-I в ходе деструкции контролировали вискозиметрически [5], среднее число разорванных связей вычисляли по формуле $\Delta[C-C] = ([\bar{M}_n]^{-1} - [\bar{M}_n]_0^{-1}) \cdot 10^3$, где \bar{M}_n – молекулярная масса деструктированного олигомера. Количество образующихся связей $>C=C<$ определяли методом озонолиза [6].

С целью изучения связи строения и термических характеристик олигоизобутиленов сопоставляли параметры деструкции ОИБ и модельного ПИБ.

Деструкция олигоизобутилена протекает в несколько стадий. При 180–240° в течение первых 5 мин нагревания олигомера происходит потеря веса 1–2% и карбоксильных групп 3–5% (в большей степени для олигомера ОИБ-II); в газообразных продуктах деструкции присутствуют в основном углекислый газ и изобутилен. Для ПИБ начальные потери веса незначительны. С ростом температуры глубина разложения олигомеров увеличивается. Начальные потери веса при 347° составляют 11 и 13%, карбоксильных групп – 15 и 34% для ОИБ-I и ОИБ-II соответственно. Выделяющиеся жидкие продукты содержат неразложившиеся карбоксильные группы. Начальная стадия разложения ОИБ, таким образом, связана с неполной деструкцией и испарением низкомолекулярных фракций.

Степень конверсии олигомеров до летучих продуктов в результате деструкции увеличивается с уменьшением молекулярной массы; для полимеров с длиной цепи, значительно превышающей длину молекул наиболее тяжелых летучих продуктов, скорость деструкции не зависит от \bar{M} полимера [7]. Последнее из условий нашего эксперимента (испаряются продукты деструкции с молекулярной массой 400 и ниже) выполняется для фракции ОИБ с $\bar{M}_n > 4000$ –5000; макромолекулы меньшей длины вследствие деструкции и испарения быстро выводятся из горячей зоны реактора.

После начальных потерь веса происходит медленная деструкция олигомеров, скорость которой измеряли при 240–300°. Для ОИБ начальная скорость газовыделения w_0 превышает стационарную w_c , которая устанавливается после 40–60 мин деструкции; для ПИБ скорость деструкции постоянна (рис. 1). На основании значений скоростей газовыделения, энергий активации деструкции (табл. 1) исследуемые олигомеры располагаются в следующий ряд по величине термостабильности: ПИБ>ОИБ-I>>ОИБ-II.

Скорости деструкции олигомеров в соответствии с теорией слабых связей должны уменьшаться при их разрушении. После прогревания образцов олигомеров в течение 20 мин при 300° деструкция при 256° протекает со скоростями w_0 меньшими, чем для непрогретых образцов: 0,9; 1,2; 1,9 моль/кг·с для ПИБ, ОИБ-I и ОИБ-II соответственно, для непрогретых образцов – 1,3; 3,6 и $7,2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с. Слабыми связями в олигоизобутилене являются, вероятнее всего, связи C–C, соседние с концевыми кислородсодержащими группами. ОИБ-II, содержащий большее количество таких связей, проявляет наименьшую термостабильность. При распаде концевой связи типа $\sim CH_2-C(O)OH$ образуется двуокись углерода и макрорадикал R[·], продуктом деполимеризации которого является изобутилен. Если полагать, что при низких температурах большая часть CO₂

образуется указанным путем, то при введении ингибиторов его доля относительно изобутилена должна увеличиться. Действительно, добавка фенил- β -нафтиламина увеличивает отношение $[CO_2]/[C_6H_8]$ в продуктах разложения ОИБ-І при 220° с 0,8 до 1,8.

По общепринятым представлениям деструкция виниловых полимеров является свободнорадикальным процессом, включающим в себя реакции инициирования, продолжения цепи и бимолекулярного обрыва [8]. Так

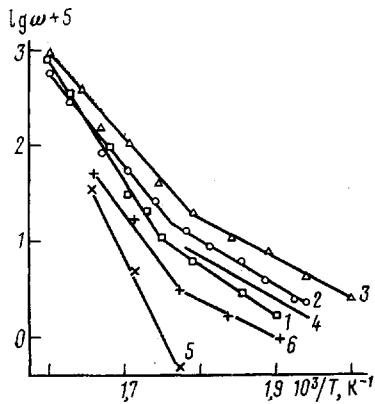


Рис. 1

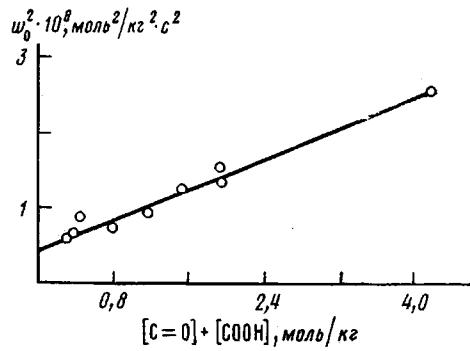


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость начальных (1–3, 5, 6) и стационарных (4) скоростей выделения газов (1–4), разрывов C–C-связей (5) и накопления двойных связей (6) при термической деструкции олигомеров: 1 – ПИБ; 2, 4–6 – ОИБ-І; 3, 4 – ОИБ-ІІ

Рис. 2. Зависимость начальной скорости выделения газов w_0^2 от содержания концевых групп при разложении фракций ОИБ-І при 272°

как основным компонентом газообразных продуктов деструкции ОИБ и ПИБ является изобутилен, то скорости w_0 фактически равны скорости деполимеризации

$$w_0 \approx k_{\text{деп}} [R^\cdot] = k_{\text{деп}} \sqrt{w_i / k_{ob}},$$

где $k_{\text{деп}}$ – константа деполимеризации, k_{ob} – константа обрыва, w_i – скорость инициирования, равная сумме скоростей разрывов связей C–C в середине и на концах цепи в актах инициирования

$$w_i = k_i [C-C]_0 + k'_i [C-C]_0'$$

Нетрудно показать, что скорость деструкции w_0 и концентрация концевых связей (групп) $[C-C]_0'$ в олигомере связаны зависимостью

$$w_0^2 = \frac{k_{\text{деп}}^2}{k_{ob}} (k_i [C-C]_0 + k'_i [C-C]_0'), \quad (1)$$

которая выполняется при деструкции фракций ОИБ-І (рис. 2). Из отношения отсечения и тангенса угла наклона зависимости (1) было найдено отношение констант инициирования $k_i/k'_i = 2,4 \cdot 10^{-2}$, которое соответствует разнице в прочности срединных и концевых связей C–C в 4 ккал/моль.

Интенсивная деструкция основной цепи олигомеров, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы и декарбоксилированием концевых групп, происходит в температурном интервале 300 – 350° (рис. 3, 4). Скорость декарбоксилирования изменяется симбатно скорости деструкции. В ОИБ-ІІ, например, скорости распада карбоксильных групп больше, чем в ОИБ-І. При деструкции в атмосфере азота имеет место одновременное уменьшение скоростей газовыделения и декарбоксилирования (табл. 1); то же самое происходит при накоплении газообразных

Таблица 1

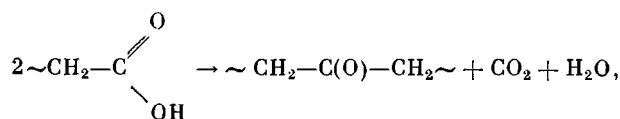
Кинетические параметры реакций термической деструкции олигомеров

Олигомер	Условия деструкции	Отношение E (ккал/моль)/ $\lg A$, рассчитанное по					
		w_0	w_C	$k_D, \text{с}^{-1}$	$k, \text{с}^{-1}$	w_{C-C}	$w_{C=C}$
		моль/кг·с	моль/кг·с			моль/кг·с	
ПИБ	Вакуум, 250–300°	23,9 5,15	23,9 5,15	—	—	—	—
	Вакуум, 300–350°	55,2 17,2	—	—	—	—	—
ОИБ-I	Вакуум, 250–300°	22,6 4,9	20,8 4,05	—	—	—	19,0 2,85
	Вакуум, 300–350°	46,0 13,9	— 12,5	45,7 33,5	33,5 8,56	76,7 24,5	47,9 14,0
	Азот, 250–320°	35,3 9,8	33,2 8,7	27,6 *	34,0 **	— 8,45	— —
	Азот, 320–370°	53,0 16,2	— —	— —	— —	— —	— —
	Вакуум, 250–300°	19,6 3,95	20,8 4,05	—	—	—	—
	Вакуум, 300–350°	41,0 12,3	— —	42,9 11,7	24,4 5,33	— —	— —

* Рассчитано по скоростям потери веса, измеренным в работе [2].

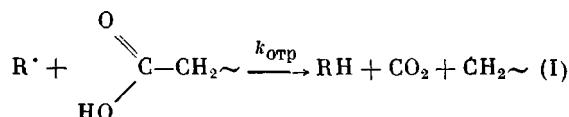
** При 290–320°.

продуктов в ходе деструкции (рис. 3). Взаимосвязь скоростей деструкции и разложения карбоксильных групп свидетельствует о радикальной природе декарбоксилирования. Вклад молекулярной реакции образования CO_2 [9]



по-видимому, несуществен, так как для этого случая разложение карбоксильных групп должно идти с одинаковой скоростью при деструкции в вакууме и атмосфере азота и подчиняться уравнению скорости второго порядка, что противоречит эксперименту.

В работе [10] отмечалось, что в присутствии радикальных инициаторов резко возрастает скорость термического разложения карбоксильных групп в органических кислотах. По аналогии с механизмом декарбоксилирования карбоновых кислот под действием перекисных радикалов [11] элементарная реакция высокотемпературного декарбоксилирования, по-видимому, протекает через отрыв протона карбоксильной группы макрорадикалом R^\cdot



Из отношения начальных скоростей деполимеризации и декарбоксилирования

$$w_0 \approx \frac{d[\text{C}_4\text{H}_8]}{dt} = k_{\text{деп}}[R^\cdot]$$

$$w_{\text{отр}} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_a [\text{R}^*] [\text{COOH}]_0$$

может быть найдено отношение констант

$$\frac{k_{\text{отр}}}{k_{\text{деп}}} = \frac{w_{\text{отр}}}{w_0 [\text{COOH}]_0} = \frac{k}{w_0} \quad (2)$$

Накопление CO_2 и C_4H_8 при условии малых потерь веса и карбоксильных

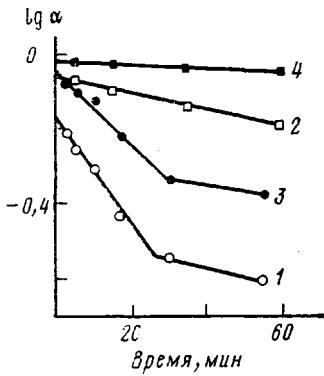


Рис. 3. Полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых разложения карбоксильных групп (1, 2) и потерь веса (3, 4) ОИБ-II при 347 (1, 3) и 297° (2, 4)

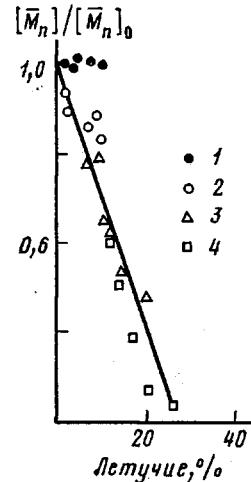


Рис. 4. Влияние термической деструкции на молекулярную массу ОИБ-I: 1 – 272, 2 – 292, 3 – 312, 4 – 332°

групп, что при деструкции в атмосфере азота выполняется для температур ниже 330°, происходит по закону $[\text{C}_4\text{H}_8] = k_{\text{деп}} [\text{R}^*] t$,

$$[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_0 + k_{\text{отр}} [\text{COOH}]_0 [\text{R}^*] t,$$

где $[\text{CO}_2]_0$ – количество углекислого газа, образовавшегося в начальные моменты деструкции или

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} = \frac{[\text{CO}_2]_0}{k_{\text{деп}} [\text{R}^*] t} + \frac{k_{\text{отр}} [\text{COOH}]_0}{k_{\text{деп}}} \quad (3)$$

При $t \rightarrow \infty$ отношение

$$\frac{[\text{CO}_2]_\infty}{[\text{C}_4\text{H}_8]_\infty} = \frac{k_{\text{отр}} [\text{COOH}]_0}{k_{\text{деп}}} \quad (4)$$

не зависит от времени деструкции, что подтверждается экспериментально (рис. 5) и является кинетическим доказательством протекания декарбоксилирования по реакции (1). Уравнение (3) при преобразовании к виду

$$\lg \left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{C}_4\text{H}_8]} - \frac{[\text{CO}_2]_\infty}{[\text{C}_4\text{H}_8]_\infty} \right) = \lg \frac{[\text{CO}_2]_0}{k_{\text{деп}} [\text{R}^*]} - \lg t$$

описывает прямые, расположенные под углом 45° к осям координат (рис. 6). В табл. 2 приведены рассчитанные по формулам (2) и (4) относительные константы декарбоксилирования.

Определенные для одинаковых условий деструкции значения констант совпадают для олигомеров с разным содержанием карбоксильных групп

и для их фракций. Энергия активации реакции декарбоксилирования в среднем на 16 ккал/моль меньше, чем для акта деполимеризации. Полагая, что при деполимеризации прочность разрываемой связи близка к прочности связи С—С в соединении $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, найдем теплоту реакции деполимеризации $q=Q_{\pi\text{c}=\text{c}}-Q_{\text{c}-\text{c}}=60-74,5=-14,5$ ккал/моль, что соответствует $E_{\text{деп}}=11,5+0,75 \cdot 14,5=22,4$ ккал/моль. Энергия активации реакции термического декарбоксилирования составит 6,4 ккал/моль, т. е. реакция экзотермична. Согласно расчетам, проведенным в работе [12], реакция отрыва протона радикалом от карбоксильной группы с

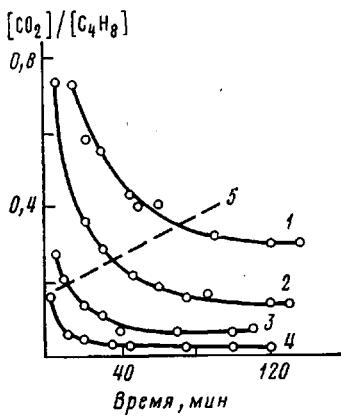


Рис. 5

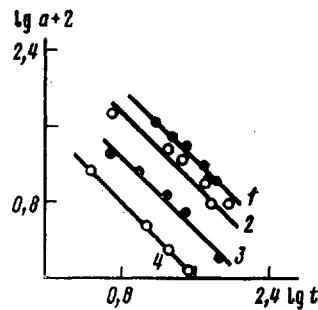


Рис. 6

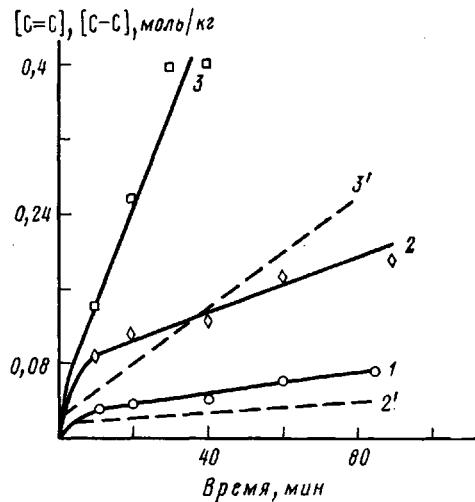


Рис. 7

одновременной фрагментацией молекулы кислоты должна иметь положительный тепловой эффект.

Вследствие высокой реакционной способности карбоксильных групп в олигоизобутилене имеется значительная вероятность деструкции макромолекулы с концов цепи. Каждый акт распада алкильного макрорадикала связан с разрывом связи С—С в макромолекуле и с образованием радикала и олефина меньшей молекулярной массы. Поэтому скорости разрывов $w_{\text{c}-\text{c}}$ и накопления двойных связей $w_{\text{c}=\text{c}}$ должны совпадать. На опыте среднее число разрывов при деструкции ОИБ-I значительно меньше числа образующихся двойных связей (рис. 7). При температурах ниже 290° уменьшения молекулярной массы вообще не происходит (рис. 4), в то

Рис. 5. Зависимость выхода углекислого газа от времени деструкции ОИБ-II в среде азота (500 тор). Здесь и на рис. 6: 1 - 250, 2 - 280, 3 - 310, 4 - 340, 5 - 400°

Рис. 6. Аноморфозы кинетических кривых выделения углекислого газа при деструкции ОИБ-II: $a=[\text{CO}_2]/[\text{C}_4\text{H}_8]-[\text{CO}_2]_\infty/[\text{C}_4\text{H}_8]_\infty$

Рис. 7. Зависимость числа образующихся $\text{C}=\text{C}$ (1-3) и разорванных связей $\text{C}-\text{C}$ (2', 3') от времени деструкции ОИБ-I: 1 - 252, 2, 2' - 292, 3, 3' - 312°

время как образование двойных связей идет с заметной скоростью. В этом температурном интервале разрывы происходят на концах макромолекулы при передаче цепи по реакции (I) без уменьшения молекулярной массы олигомера. При температуре 300–350° связи разрываются на всех участках макромолекулы, что приводит к быстрому уменьшению молекулярной массы.

Таблица 2
Относительные константы элементарной реакции декарбоксилирования
олигоизобутиленов при температуре 310°

Олигомер	Условия декарбоксилирования	Метод определения	$\frac{k_{\text{отр}}}{k_{\text{деп}}} \cdot 10^2$, кг/моль	ΔE , ккал/моль	$\lg A$
ОИБ-I	Азот	По выходу CO_2	8,3	-18,2	-7,93
	»	По скоростям	8,6	—	—
	Вакуум	»	21,9	-12,5	-5,34
ОИБ-I (фракция)	Азот	По выходу CO_2	$9,4 \pm 4$	—	—
ОИБ-II	Азот	По выходу CO_2	6,3	-17,6	-7,85
	Вакуум	По скоростям	18,2	-16,6	-6,97

Таким образом, в олигоизобутилене концевые карбоксильные группы оказывают «защитное» действие на уменьшение молекулярной массы, вследствие чего энергия активации разрывов связей в цепи (76,7 ккал/моль) значительно превышает остальные параметры процесса деструкции.

Распаду макрорадикалов предшествует реакция передачи цепи при радикальном отрыве протона от фрагментов макромолекулы. В ИК-спектрах пиролизатов олигомеров зафиксировано образование двух типов двойных связей — винилиденовой $\sim \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ($890, 1654 \text{ см}^{-1}$) и винильной $\sim \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($3082, 1640 \text{ см}^{-1}$) при одновременном уменьшении интенсивности полос поглощения метиленовой (1475 см^{-1}) и метильной ($1370, 1390 \text{ см}^{-1}$) групп, т. е. передача цепи осуществляется как на $-\text{CH}_2-$, так и на CH_3 -группу. Одновременная передача цепи на метиленовую и метильную группы в ПИБ использована авторами работ [13, 14] для объяснения состава образующихся тяжелых продуктов циролиза с числом углеродных атомов до 30 и более. Отрыв протона от метильной группы приводит к образованию макрорадикала $\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2\sim$, при β -распаде которого получается макромолекула с концевой винильной группой. Винилиденовая группа возникает при распаде макрорадикала $\sim \text{CHC}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\sim$, который образуется при передаче цепи на CH_2 -группу. Отметим, что скорости распада макрорадикалов (а значит, и скорость передачи цепи) более чем в 3 раза меньше скоростей деполимеризации (рис. 1), а длина цепи деполимеризации составляет три-четыре мономерных звена.

Наряду с изобутиленом, метаном, двуокисью и окисью углерода в продуктах деструкции олигоизобутиленов обнаружены изобутан, который является продуктом изомеризации и распада концевого макрорадикала со свободной валентностью на третичном атоме углерода $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, и неопентан — продукт изомеризации и распада макрорадикала $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Согласно данным табл. 3, выходы изобутана и неопентана при деструкции олигоизобутиленов меньше, по сравнению с ПИБ, при увеличении энергии активации соответствующих реакций их образования, что можно связать с преимущественным протеканием реакции передачи цепи на карбоксильную группу. Образующиеся в акте декарбоксилирования концевые макрорадикалы $\sim (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ распадаются без выделения изобутана и неопентана.

Таблица 3

Относительные выходы продуктов распада радикалов при деструкции олигомеров в атмосфере азота в течение 1 час

Олигомер	T°	$\frac{[C_6H_{12}]}{[C_4H_8]} \cdot 10^2$	ΔE , ккал/моль	$\frac{[C_6H_{10}]}{[C_4H_8]} \cdot 10^2$	ΔE , ккал/моль
ПИБ	280	5,5	-6,3	1,7	5,8
	310	4,5		2,2	
	340	3,9		2,9	
ОИБ-I	280	2,7	-1,0	0,6	17,5
	310	2,7		1,9	
	340	2,7		4,0	
ОИБ-II	280	2,2	-2,0	1,6	8,9
	310	2,2		2,2	
	340	2,2		3,8	

При накоплении газообразных продуктов наблюдается уменьшение скорости деструкции олигоизобутиленов. При нагревании в атмосфере изобутилена (200 тор) потери веса олигомера ОИБ-I меньше (14,3% за 30 мин при 340°С), чем в атмосфере азота (18,3%). Изобутилен, таким образом, тормозит деструкцию, по-видимому, вследствие протекания реакции присоединения макрорадикала по двойной связи изобутилена. Вклад этой реакции становится заметным при высоких температурах (350–400°), когда после разложения основной массы олигоизобутилена скорости деструкции уменьшаются на 1,5–2 порядка и устанавливается равновесие деполимеризация – полимеризация. При равновесии медленная потеря веса происходит за счет разложения карбоксильных групп, изомеризации и фрагментации макрорадикалов с образованием летучих продуктов.

Поступила в редакцию
10 X 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Beresnew, I. N. Saripow, P. A. Kirpitschnikov, Plaste und Kautschuk, 22, 397, 1975.
2. А. К. Серобян, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, Казанский химико-технологический ин-т им. С. М. Кирова, 1976, вып. 5, стр. 94.
3. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», 1974.
4. И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., A18, 2228, 1976.
5. Ш. А. Насыбуллин, И. Н. Зарипов, А. В. Дюльдева, И. Н. Файзуллин, Высокомолек. соед., A21, 1688, 1979.
6. В. В. Пебалк, Т. И. Позняк, В. И. Гервич, Д. М. Лисицын, Каучук и резина, 1972, № 8, 51.
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 66.
8. В. Д. Мусеев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 86.
9. Б. М. Коварская, А. Б. Блюменфельд, И. И. Левантовская, Термическая стабильность гетероцепочных полимеров, «Химия», 1977, стр. 24.
10. И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 658, 1964.
11. Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков, Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, «Наука и техника», 1975, стр. 188.
12. Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 235, 615, 1977.
13. E. Kiran, J. Gillham, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2045, 1976.
14. M. Seeger, R. Gritter, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 15, 1393, 1977.

REACTIONS OF THERMAL DEGRADATION OF OLIGOISOBUTYLENES
HAVING OXYGEN-CONTAINING END GROUPS

*Nasybullin Sh. A., Dyuldeva A. V., Zaripov I. N.,
Bikmukhametova F. G., Faizullin I. N.*

S u m m a r y

The reactions of thermal degradation of oligoisobutylenes having carboxyl and ketone end groups and of model polyisobutylene have been comparatively studied. Oligoisobutylenes have the lesser thermal stability because of the significant content of unstable low-molecular fractions (1), decreased strength of the carbon-carbon bonds next to the end groups (2) and as a result of exothermal reaction of the chain transfer to carboxyl group. The elimination of a proton from this group is accompanied by the fragmentation with CO₂ elimination and consequent degradation of the chain starting from its end.
