

УДК 541.64:543.422.23

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭФИРМЕТАКРИЛАТОВ

Волкова Н. Н., Сосиков А. И., Березин М. П., Королев Г. В.,  
Ерофеев Л. Н., Смирнов Л. П.

Исследована молекулярная подвижность при синтезе и деструкции полимера диметакрилового эфира триэтиленгликоля. Полученные результаты согласуются с микрогетерогенной моделью формирования густо-сетчатых диметакрилатов путем образования локальных микрообъемов (зерен) с завершенной внутренней структурой. Рост размеров зерен в ходе полимеризации приводит к возникновению в полимерной системе «бесконечного кластера» зерен при глубине полимеризации  $\Gamma$ , равной 16–20%. Высказано предположение, что кинетические закономерности термического разложения полимера обусловлены конкуренцией двух химических реакций: образцы полимера с значениями  $\Gamma_0 < 77\%$  разлагаются по механизму радикально-цепной деполимеризации; основным направлением деструкции образцов полимера с  $\Gamma_0 > 77\%$  является распад сложноэфирных групп.

В результате исследования кинетики термического разложения полимера диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ПТГМ-3) установлена сильная зависимость кинетических параметров и предельной глубины разложения от исходной глубины полимеризации  $\Gamma_0$  образца [1]. Резкое изменение термостабильности наблюдается вблизи значения  $\Gamma_0$ , равного  $\Gamma_m$ , той глубине полимеризации  $\Gamma$ , при которой, согласно микрогетерогенной модели трехмерной радикальной полимеризации, происходит монолитизация полимерного тела [2]. Следует отметить, что во многих отношениях детали структуры микрогетерогенной полимерной системы еще не установлены, а сама модель обосновывается главным образом результатами исследования кинетики трехмерной радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов, а также характерными особенностями зависимости модуля сжатия, коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ, сорбции воды и ряда других свойств полимерных образцов от величины  $\Gamma$ .

Поскольку отличающиеся густотой сетки фрагменты структуры полимерного тела обладают различными уровнями молекулярной подвижности, представляется целесообразным использовать метод ЯМР-спектроскопии для детализации представлений о формировании структуры сетчатых полимерметакрилатов. Первые результаты подобных исследований приведены в работах [3, 4]. Цель настоящей работы заключалась также в том, чтобы определить, в какой степени те или иные уровни структурной организации сетчатого полимера влияют на его термическую стабильность.

ЯМР-исследования ПТГМ-3 (типичного представителя сетчатых полимерметакрилатов) проводили на многоимпульсном ЯМР-спектрометре РИ-2303 с резонансной частотой для протонов, равной 57 МГц [5]. Радикальную полимеризацию диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3), очищенного по методике [6], осуществляли при 333 К в присутствии ДАК (инициатор) и тринитротолуола (ингибитор-регулятор скорости полимеризационного процесса). Образцы ПТГМ-3 с заданной величиной  $\Gamma$  получали непосредственно в ампулах, используемых в ЯМР-спектрометре. Величину  $\Gamma$  контролировали калориметрическим и флотационным методами [6]. Термическое разложение ПТГМ-3 проводили при остаточном давлении 0,1 Па в интервале температур 473–538 К; при этом ампулу с образцом периодически извлекали из термостата, охлаждали до 372 К и затем проводили измерения спада свободной индукции (ССИ). При изучении синтеза ПТГМ-3 измерения ССИ проводили в интервале температур 295–372 К. Разделение ССИ на компоненты осуществляли с помощью метода итераций на мини-ЭВМ СМ-3 по специальной программе. Для определения времен релаксации  $T_{2e}$  в условиях спин-локинга использовали многоимпульсную последовательность  $90^\circ - (\tau - \Phi_x^\circ - \tau)^N$ .

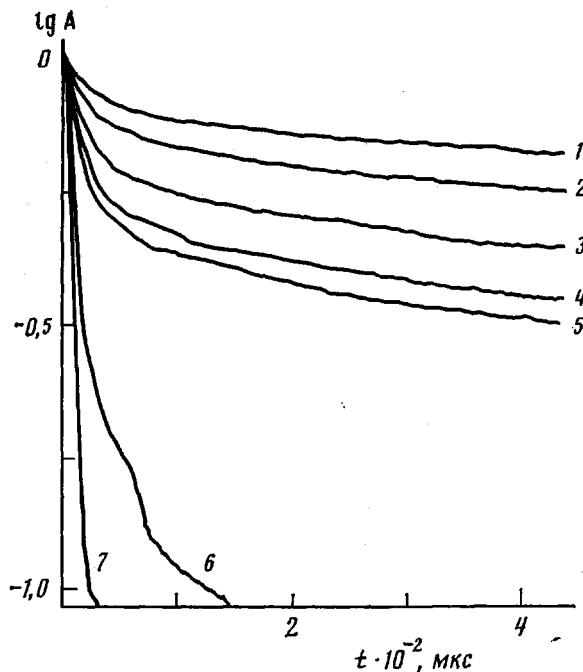


Рис. 1. ССИ образцов ПТГМ-3 с глубиной полимеризации  $\Gamma=20$  (1), 31 (2), 42 (3), 50 (4), 53 (5), 58 (6) и 68% (7).  
 $T=333$  К

Установлено, что ССИ, полученные при полимеризации ТГМ-3 до значений  $\Gamma$ , равных 50%, хорошо описываются суммой двух экспонент (рис. 1). Им соответствуют характерные времена спин-спиновой релаксации  $T_2'$  и  $T_2'''$  и населенности протонов  $P'$  и  $P'''$ . При больших значениях  $\Gamma$  сигнал ССИ имеет более сложную форму и может быть представлен в виде суммы трех компонент. Две из них имеют «гауссову» форму, а третья представляет собой экспоненту (рис. 1). Трем компонентам соответствуют параметры  $T_2'$ ,  $T_2''$ ,  $T_2'''$  и  $P'$ ,  $P''$ ,  $P'''$ , причем  $P'+P''+P'''=1$ . Как это отмечено и в работах [3, 4], малоподвижные протоны с временами релаксации  $T_2'$ , характерными для густой сетки, обнаруживаются уже на начальных стадиях полимеризационного процесса. Их доля  $P'$  увеличивается в ходе полимеризации, при этом значения  $T_2'$  и  $T_2''$  изменяются незначительно: при увеличении  $\Gamma$  от 20 до 85% значение  $T_2'$  уменьшается с 28 до 16 мкс, а величина  $T_2''$  — с 60 до 50 мкс. В то же время величина  $T_2'''$  изменяется с ростом  $\Gamma$  более существенно (рис. 1).

Эти данные вполне согласуются с микрогетерогенной моделью трехмерной радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов, согласно которой после образования густосшитых зерен полимера в самом начале процесса дальнейшая полимеризация протекает путем простого увеличения массы зерен, практически без изменения их внутренней структуры [2]. Время релаксации  $T_2''$ , по-видимому, отражает молекулярную подвижность приповерхностных слоев зерен, так как доля  $P$  протонов составляет не более 10% от их общего количества. В таком случае значения  $T_2'''$  относятся к подвижности протонов реакционной среды, окружающей зерна. Из рис. 1 видно, что изменение  $T_2'''$  при значениях  $\Gamma$ , меньших 53%, происходит относительно медленно, а в интервале значений  $\Gamma=53-58\%$  величина  $T_2'''$  меняется довольно резко. При значениях  $\Gamma$ , больших 70%, параметры  $T_2'''$  и  $T_2''$  совпадают, и ССИ становится двухкомпонентным.

Таким образом, полученные данные показывают, что величины  $P^i$  и  $T_2^i$  характеризуют соответственно долю и подвижность протонов, входящих в состав различных элементов надмолекулярной, а не топологической структуры ПТГМ-3; иными словами, реакционная система при синтезе ПТГМ-3 является микрогетерогенной. Доводом в пользу этого вывода является и то обстоятельство, что на всех стадиях полимеризационного

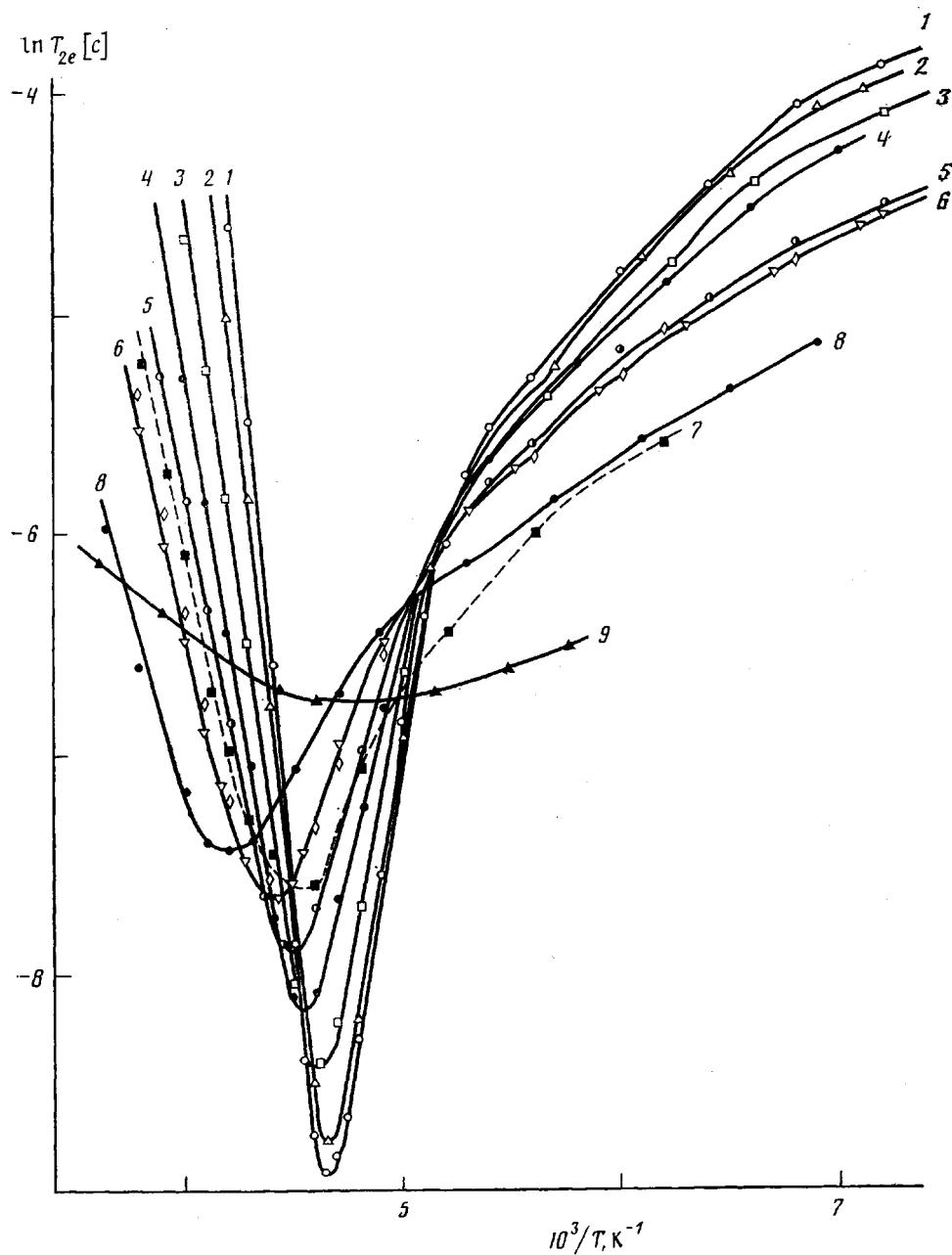


Рис. 2. Температурные зависимости  $\ln T_{2e}$  для образцов ПТГМ-3 с глубиной полимеризации  $\Gamma=0$  (1), 4 (2), 8 (3), 12 и 16 (4), 20 и 26 (5), 30 (6), 35 (7), 43 (8) и 58% (9)

процесса доля  $P'$  наименее подвижных протонов больше средней глубины полимеризации  $\Gamma$  образца. В частности, образец ПТГМ-3 с  $\Gamma=83\%$  имеет значение  $P'=0,93$  и  $P''=0,07$ , что позволяет дать для предельно достижимой глубины полимеризации зерен  $\Gamma_\infty$  верхнюю оценку, равную 85,5%. Это значение практически совпадает с величиной  $\Gamma_\infty$ , определенной экспериментально по зависимости выхода золя от глубины полимеризации ТГМ-3 при 333 К [7].

Дополнительные данные об особенностях формирования структуры ПТГМ-3 можно получить при исследовании молекулярной подвижности реакционной системы методом многоимпульсного спин-лоскинга. Реакционная смесь вплоть до стадии монолитизации является по сути дисперсной системой с изменяющейся в ходе полимеризации объемной концент-

рацией ф дисперсной фазы, и по мере роста  $\Gamma$  (и, следовательно,  $\varphi$ ) следует ожидать более или менее резкое изменение свойств системы, определяемых морфологией, при критических значениях  $\varphi$ , соответствующих качественным изменениям структуры дисперсной системы [8, 9].

Как видно из рис. 2, кривые  $\ln T_{2e} - 1/T$ , полученные для образцов ПТГМ-3 с разной глубиной полимеризации, в интервале значений  $\Gamma$  0–60% имеют только один минимум. Значения энергии активации  $E_a$  молекулярного движения и значения  $(T_{2e})_{\text{мин}}$  соответствующие минимуму кривых  $\ln T_{2e} - 1/T$ , позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемое движение является диффузией молекул олигомера в полимерном теле [10, 11]. По мере увеличения  $\Gamma$  от 0 до 20% величина  $E_a$  плавно уменьшается от 88 до 40 кДж/моль, а при больших  $\Gamma$  энергия активации изменяется незначительно. Падение  $E_a$  в интервале значений  $\Gamma$  от 0 до 20% можно объяснить разрыхляющим воздействием, которое вызывают густосшитые зерна полимера в матрице олигомера при ее замерзании [12]. Значение  $\Gamma$ , равное 20%, соответствует сумме объемных долей зерен  $\varphi'$  и их приповерхностных слоев («бахрома» [2])  $\varphi''$ , равной 0,24 [7], т. е. если учесть определенный вклад, приходящийся на величину  $\varphi'$ , объемная доля зерен  $\varphi'$  при этом близка к критической объемной концентрации структурообразования  $\varphi_c$  (порог перколоции), которая лежит в области  $\varphi' = 0,1-0,2$  [8, 9]. Таким образом, можно полагать, что разрыхляющее действие зерен достигает максимума тогда, когда они образуют связанную структуру с практической бесконечной протяженностью (бесконечный кластер).

Изменение положения минимума кривых  $\ln T_{2e} - 1/T$  в ходе полимеризации, заключающееся в увеличении времени релаксации  $(T_{2e})_{\text{мин}}$  с ростом  $\Gamma$ , связано с уменьшением доли олигомера и уменьшением вследствие этого разности вторых моментов линии справа и слева от минимума [10].

Таким образом, результаты исследования молекулярной подвижности методом спин-локинга показывают, что до значений  $\Gamma$ , равных ~60%, реакционная система содержит исходный непрореагировавший олигомер, доля которого уменьшается в ходе процесса, а твердые частицы полимера на ранней стадии полимеризации (при  $\Gamma=20\%$ ) образуют связанную структуру.

Изменение структуры ПТГМ-3 в процессе термораспада изучали, исследуя ССИ образцов с различной глубиной разложения. Исходное значение глубины полимеризации  $\Gamma_0$  исследуемых образцов составляло  $77 \pm 2$  (образец 1) и  $83 \pm 2\%$  (образец 2). В образце 1 процесс монолитизации еще не завершен и сетка в межзерновом пространстве довольно редкая; в образце 2 густосшитые зерна соединены между собой хотя и дефектной, но густой сеткой [2]. Несмотря на небольшое различие в значениях  $\Gamma_0$ , образцы обладают существенно различающимися физико-механическими свойствами и разной термостабильностью [1]. В частности, кинетическая кривая изменения массы при разложении образца 1 имеет S-образный вид, а предельная глубина убыли массы  $\Delta m_\infty/m_0$  составляет ~0,8; в случае образца 2 разложение описывается уравнением для реакции первого порядка и  $\Delta m_\infty/m_0$  составляет ~0,2.

Литературные данные о механизме термического разложения полиэфирметакрилатов свидетельствуют о принципиальной возможности нескольких путей деструкции (цепная деполимеризация, распад сложноэфирных групп с отщеплением спиртового фрагмента и образованием полиметакрилового ангидрида, распад сложноэфирных групп с выделением  $\text{CO}_2$  и т. д. [13, 14]). Соотношение скоростей этих процессов определяется жесткостью полимерной матрицы, зависящей, в свою очередь, от глубины полимеризации и температуры разложения. Основным направлением разложения образцов ПТГМ-3 со значениями  $\Gamma_0$ , меньше  $\Gamma_m$ , по-видимому, является цепная деполимеризация [14]. У образцов ПТГМ-3 со значениями  $\Gamma_0$ , превышающими  $\Gamma_m$ , вследствие повышенной жесткости межзернового пространства основным каналом разложения является образование спицового полиметакрилового ангидрида в результате отрыва производного

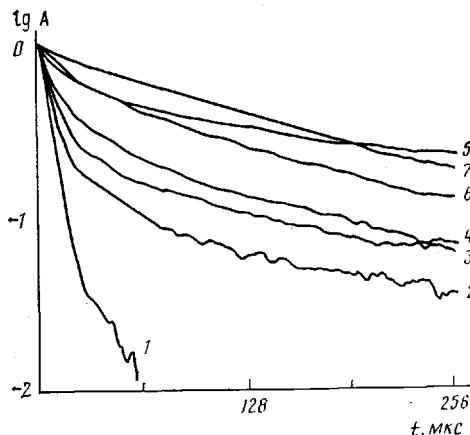


Рис. 3

Рис. 3. Изменение ССИ образца 1 в процессе термодеструкции при 538 К. Время разложения 0 (1), 10 (2), 25 (3), 55 (4), 100 (5), 150 мин (6) и 24 ч (7)

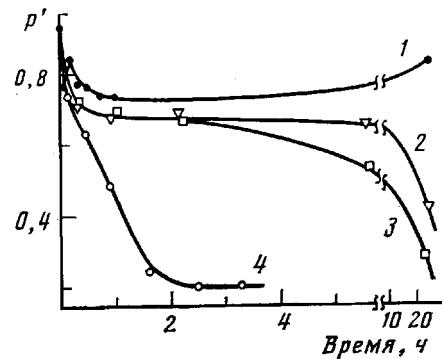


Рис. 4

Рис. 4. Изменение  $P'$  в процессе термодеструкции образца 1 при 473 (1), 502 (2), 512 (3) и 538 К (4)

триэтиленгликоля, вероятнее всего, по молекулярному механизму, не требующему разделения в пространстве первичных продуктов деструкции. Образование неразлагающегося в этих условиях остатка, составляющего по весу ~80% от исходного веса образца [1], объясняется ингибирующим действием и большей термостабильностью полиметакрилового ангидрида [13].

ССИ для исходных образцов в интервале температур 295–372 К представляет собой суперпозицию двух «гауссоподобных» компонентов, которые характеризуются временами спин-спиновой релаксации  $T_2'$  и  $T_2''$  с соответствующими населенностями протонов  $P'$  и  $P''$  ( $P'+P''=1$ ). Спустя некоторое время после начала разложения ССИ образцов становятся трехкомпонентными (рис. 3, кривая 2): появляется составляющая с характеристиками  $\bar{P}'''$  и  $\bar{T}_2'''$ , имеющая экспоненциальную форму ( $P'+P''+\bar{P}'''=1$ ). Населенность  $\bar{P}'''$  (и соответственно время релаксации  $\bar{T}_2'''$ ) следует отнести к наиболее подвижным протонам, оказавшимся «размороженными» вследствие процесса термического разложения ПТГМ-3. К концу процесса разложения ССИ вновь становится двухкомпонентным и состоит из «гауссоподобной» (с характеристиками  $P'$  и  $T_2'$ ) и экспоненциальной (с характеристиками  $\bar{P}'''$  и  $\bar{T}_2'''$ ) составляющих. В случае образца 1 подвижная фаза  $\bar{P}'''$ , очевидно, представляет собой линейный или слабосшитый ПТГМ-3, а в случае образца 2 – сетчатый полиметакриловый ангидрид.

На основе кривых ССИ в рамках принятого отнесения параметров  $P'$  и  $T_2'$  возможно проанализировать влияние структурной организации образцов 1 и 2 на закономерности их термического разложения. На рис. 4 показано изменение доли  $P'$  протонов густосшитых зерен в процессе разложения образца 1 при различных температурах. Кинетические кривые  $P'$  – время при относительно высоких температурах состоят из двух участков (рис. 4, кривые 2–4): вначале идет быстрое уменьшение  $P'$  от 0,93 до 0,70–0,75, затем наступает вторая стадия, имеющая самоускоряющийся характер. Индукционный период второй стадии зависит от температуры: при температурах ниже 473 К самоускорение не наблюдалось даже после 90 ч термостатирования. Первая стадия кинетической кривой  $P'$  – время, по-видимому, отражает изменения, вызванные процессом термического разложения в относительно дефектной, содержащей напряженные химические связи, зоне полимерного тела, которая составляет около 30% его веса [2]. Напряженные связи образуются в межзерновом пространстве в результате полимеризационного превращения после соприкосновения густосшитых зерен полимера [2]. Сложный характер кривой  $P'$  – время

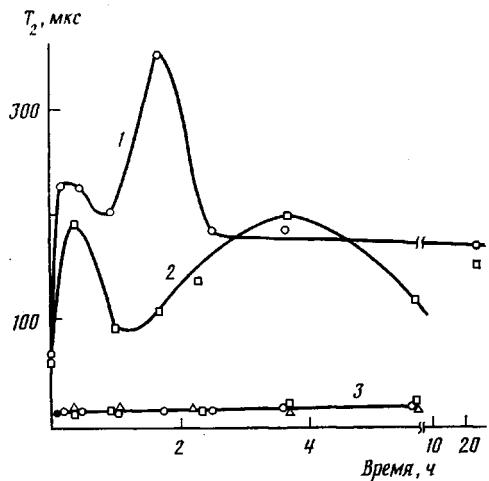


Рис. 5

Рис. 5. Изменение  $\bar{T}_2'''$  (1, 2) и  $T_2'$  (3) в процессе термического разложения образца 1 при температурах 538 (1, 3) и 512 К (2, 3)

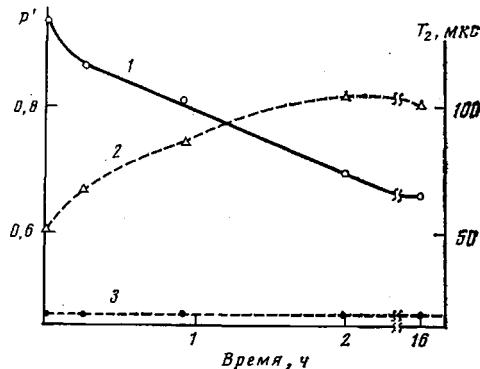


Рис. 6

Рис. 6. Изменение  $P'$  (1),  $\bar{T}_2'''$  (2) и  $T_2'$  (3) в процессе термического разложения образца 2 при 538 К

при 473 К, содержащей участки, на которых доля  $P'$  после некоторого уменьшения вновь возрастает, указывает на то, что наряду с разрывом химических связей идет и сшивание полимерных цепей. Отметим, что за период времени, соответствующий первой стадии кривой  $P'$  — время, изменение веса образца 1 незначительно (<5% при 500 К).

Дальнейшая детализация картины изменения структуры образца 1 в процессе разложения возможна при совместном анализе происходящего при этом изменения доли и молекулярной подвижности протонов, входящих в состав различных элементов надмолекулярной структуры ПТГМ-3. На рис. 4 и 5 показано изменение доли  $P'$  и времени релаксации  $T_2'$ , относящихся к густосшитым зернам, а также времени релаксации  $\bar{T}_2'''$ , характеризующего самую подвижную фазу. Доля  $P''$  не превышает 0,1, а  $T_2''$  составляет  $\sim 50$  мкс. Как видно из рис. 5, значения  $T_2'$  практически не изменяются в ходе процесса разложения, что, по-видимому, означает неизменность густоты сетки зерен полимера. Иными словами, разложение этих зерен идет с поверхности: процесс инициируется в межзерновом пространстве, в ходе разложения зерна уменьшаются в размере, причем их структура остается неизменной.

Значения  $\bar{T}_2'''$ , характеризующие подвижность протонов межзернового пространства, изменяются сложным образом (рис. 5, кривые 1 и 2). После резкого возрастания вначале (что, как отмечено выше, может быть связано с разрывом наиболее слабых, напряженных связей на первой стадии процесса) значения  $\bar{T}_2'''$  уменьшаются, что подтверждает предположение о частичном восстановлении сетки за счет сшивания полимерных цепей. В дальнейшем  $\bar{T}_2'''$  вновь увеличивается в связи с образованием более подвижной сетки при разложении густосшитых зерен. Увеличение подвижности полимерной сетки в свою очередь способствует возрастанию вероятности выхода из «клетки» радикалов, образовавшихся в результате первичного разрыва связи C—C, и, следовательно, росту скорости деполимеризации [1]. На заключительной стадии процесса разложения, когда изменение доли  $P'$  протонов густосшитых зерен прекращается, время спин-спиновой релаксации  $\bar{T}_2'''$  снова уменьшается, что, вероятно, свидетельствует о совершенствовании структуры полимера межзернового пространства.

Сравнение ССИ, полученных для монолитного образца ПТГМ-3 толщиной 3 мм и порошка с размером частиц  $\sim 0,1$  мм, показало, что на протяжении всего процесса разложения ССИ этих образцов были абсолютно

идентичными. Таким образом, увеличение  $\bar{T}_2'''$  не связано с накоплением низкомолекулярных продуктов разложения, так как из-за больших диффузионных затруднений в монолитном образце этих продуктов накапливалось бы больше и, следовательно, у него были бы большие по сравнению с порошкообразными образцами величины  $\bar{P}'''$  и  $\bar{T}_2'''$ .

Как видно из рис. 6, изменение структуры в ходе разложения образца 2 носит несколько иной характер, чем у образца 1, в частности кинетические кривые  $P'-t$  и  $T_2'''-t$  имеют более простой вид. Поскольку предельное изменение доли  $P'$  протонов густосшитых ядер составляет лишь  $\sim 0,3$ , а их время спин-спиновой релаксации  $T_2'$  в ходе разложения остается неизменным, можно сделать вывод о том, что в образце 2 деструкция захватывает в первую очередь межзерновое пространство и только наружные, более дефектные слои зерен, в то время как густота сетки внутренних, более жестких и более совершенных слоев зерен остается постоянной. Кинетические кривые изменения массы и доли  $P'$  протонов густосшитых зерен имеют в общем довольно сходный характер, причем уменьшение  $P'$  и выделение летучих при разложении образцов со значениями  $\Gamma_o$ , превышающими  $\Gamma_m$ , заканчиваются одновременно [1]. Эти результаты согласуются с механизмом разложения указанных образцов по реакции распада сложноэфирных групп с отщеплением спиртового фрагмента и образованием сетчатого полиметакрилового ангидрида. Последний обладает значительно большей молекулярной подвижностью, чем густосшитый ПТГМ-3, но по сравнению с временем релаксации  $\bar{T}_2'''$  продукта разложения образца 1 время релаксации  $\bar{T}_2'''$  сетчатого полиметакрилового ангидрида в  $\sim 2$  раза меньше (рис. 5 и 6).

Таким образом, в зависимости от жесткости межзернового пространства, определяемой исходной глубиной полимеризации и температурой, изменяется соотношение скоростей радикально-цепной деполимеризации и процесса распада сложноэфирных групп. В образцах ПТГМ-3 со значениями  $\Gamma_o < \Gamma_m$  радикально-цепная деполимеризация захватывает не только межзерновое пространство, имеющее редкую, дефектную сетку, но и густосшитые зерна, которые разлагаются с поверхности, постепенно уменьшаясь в размере, при этом густота сетки оставшейся части зерен не изменяется вплоть до больших глубин разложения. В образцах ПТГМ-3 со значениями  $\Gamma_o > \Gamma_m$  радикально-цепная деполимеризация не развивается из-за невозможности выхода радикалов из жесткой, малоподвижной клетки. Деструкция подобных образцов идет по механизму молекулярного отщепления спиртового фрагмента и охватывает межзерновое пространство и внешние, сравнительно дефектные слои зерен.

Следует отметить отличие обнаруженных закономерностей термического разложения сетчатых полизэфирметакрилатов от известного явления полихронной кинетики в твердых полимерах [15], поскольку речь идет не об одной и той же реакции, идущей с разной скоростью в различающихся по молекулярной подвижности областях полимера, а о преобладании того или иного механизма разложения в зависимости от исходной глубины полимеризации сетчатого полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Н. Н., Березин М. П., Королев Г. В., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 871.
2. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
3. Усманов С. М., Сивергин Ю. М., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 1952.
4. Ланцов В. М., Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Абдрахманова Л. А., Кустовская Л. И., Котова А. В., Чалых А. Е., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 13.
5. Ерофеев Л. Н., Бетров О. Д., Шумм Б. А., Исаев М. Ш., Манелис Г. Б. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 2. С. 145.
6. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1872.
7. Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 422.

8. Ельяшевич А. М. Современное состояние теории протекания и перспективы ее использования в теории полимеров в твердой фазе. Черноголовка, 1985. 25 с.
9. Летуновский М. П. // Междунар. конф. по каучуку и резине. А2-69. М., 1984.
10. Allen P. E., Simon G. P., Williams D. R. G. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 7. Р. 549.
11. Grunder W., Schmiedel H., Freude D. // Ann. Phys. 1971. V. 27. Р. 409.
12. Озерковский Б. В., Роцупкин В. П. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 657.
13. Grassie N., MacCallum J. R. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 2. Р. 983.
14. Асеева Р. М., Шашкова В. Т., Ушков В. А., Кефели Т. Я., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2075
15. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 359 с.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12.V.1987

### NMR STUDY OF FORMATION AND DEGRADATION OF NETWORK POLYESTER METHACRYLATES

Volkova N. N., Sosikov A. I., Berezin M. P., Korolev G. V.,  
Yerofeev L. N., Smirnov L. P.

#### S u m m a r y

Molecular mobility in synthesis and degradation of the polymer of triethylene glycol dimethacrylate has been studied. The obtained results coincide with the microheterogeneous model of formation of dense-network dimethacrylates through formation of local microvolumes (grains) having the completed internal structure. The growth of grains in the course of polymerization results in formation of the «infinite cluster» of grains for the degree of conversion  $\Gamma=16\text{--}20\%$ . The kinetic regularities of thermal degradation of a polymer are proposed to be a result of two competing processes: for  $\Gamma_0 < 77\%$  the polymer samples are degraded following the mechanism of radical-chain depolymerization, while for  $\Gamma_0 > 77\%$  the degradation proceeds mainly as a decay of ester groups.