

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVI

1984

№ 5

УДК 541.64:536.4

БРОМИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЫ. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ДЕЙСТВИЕ В КАЧЕСТВЕ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А., Кузнецов А. А.,
Данилина Л. И., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д.

Богачев Ю. С., Копылов В. В., Новиков С. Н.,
Праведников А. Н.

Синтезирован ряд бромированных полифениленоксидов, различающихся содержанием и положением брома в макромолекулах, и исследована их термическая деструкция. Найдены существенные различия в характере деструкционных процессов у полифениленоксидов с метильными (бромметильными) заместителями и незамещенных полифениленоксидов. Проведена сравнительная оценка эффективности полифениленоксидов как замедлителей горения и показано, что все они являются антипиренами для ПЭ и ПС. Обнаружена зависимость эффективности полифениленоксидов в ПЭ от особенностей их термической деструкции. На против, в ПС эффективность всех исследованных полифениленоксидов практически одинакова.

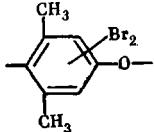
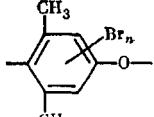
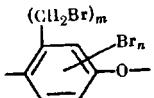
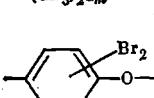
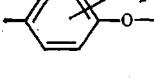
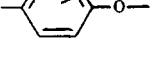
Исследование свойств бромированных полифениленоксидов (БПФО) представляется актуальным в связи с проблемой создания полимерных материалов с пониженной горючностью. Промышленный поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) — трудновоспламеняющийся материал; вероятно, введение в его макромолекулы атомов брома должно еще более повысить огнестойкость полимера и сделать возможным применение его как устойчивого к воздействию пламени материала, а также в качестве антипирена для других полимеров. Кроме того, некоторые БПФО являются близкими химическими полимерными аналогами эффективного антипирена — дебромидфенилоксида (ДБДФО), поэтому можно ожидать, что они также будут проявлять себя как замедлители горения. Действительно, в последнее время появились сообщения о рекомендованном для многих полимеров антипирене типа полидибромфениленоксида, однако, без каких-либо попыток сопоставить свойства БПФО с его огнегасящим действием [1, 2].

В связи с этим нами синтезирован ряд БПФО (табл. 1), отличающихся содержанием брома, а также типом связи углерод — бром, и предпринята попытка проследить влияние термических свойств БПФО на их действие в качестве антипиренов в смесях с ПЭ и ПС.

Синтез БПФО-I и II осуществляли бромированием ПФО в различных условиях, как описано в работах [3—5]; БПФО-III получали из БПФО-Іб аналогично БПФО-II, но при УФ-облучении [5]. БПФО-IVa получали из 2,4,6-трибромфенола окислительным полисочетанием по методике [6], БПФО-IVb — аналогично из пентабромфенола. Полимеры очищали переосаждением из растворов в хлороформе метанолом. Спектры протонного магнитного резонанса БПФО-Іб — III записаны на спектрометре TESLA с рабочей частотой 100 МГц в CDCl_3 . Среднечисленные M_n ПФО и БПФО определены методом парофазной осмометрии на приборе «Хитачи-115». Значения M_n находили экстраполяцией результатов измерений в хлороформе при различных концентрациях. Рентгеновские исследования порошкообразных образцов БПФО проводили на установке УРС-2 с медным анодом и никелевым фильтром. Для приготовления полимерных смесей использовали ПЭ высокого давления марки 15303-003 и блочный ПС марки ПСМД, а также Sb_2O_3 квалификации ч. и ДБДФО с т. пл. 565 К. Образцы готовили смешением компонентов на лабораторных вальцах при 380—415 К.

Таблица 1

Строение БПФО

БПФО	Строение звена БПФО	Содержание брома					$\overline{M}_n \cdot 10^{-4}$	\overline{P}_n^{**}		
		вычис- лено, вес. %	Найдено *							
			вес. %	$n+m$	n	m				
Ia		57,5	57,0	-	-	-	-	-		
Iб		-	50,3	1,5	-	-	22	90		
II		-	58,0	2,0	0,3	1,7	45	156		
III		-	68,1	3,1	1,5	1,6	33	90		
IVa		64,0	63,5	-	-	-	5,9	24		
IVб		78,4	77,9	-	-	-	3,6	9		

* n — количество атомов брома в ароматическом кольце, m — в бромметильных группах. Значения $n+m$ рассчитаны из данных элементного анализа, значения n определены методом ИКР из соотношения интенсивностей сигналов протонов в метильных (хим. сплиги $\delta=2,0$ — $2,4$ м.д.) и бромметильных ($\delta=4,4$ м.д. для БПФО-II и $\delta=4,6$ м.д. для БПФО-III) группах. Значения n для БПФО-II и III определены по разности между общим количеством атомов брома $n+m$ и m .

** Для исходного ПФО найдено $\overline{M}_n = 16\ 000$, $\overline{P}_n = 133$.

и прессованием при 425 К. Полиэтиленовые смеси для повышения теплостойкости облучали на ускорителе электронов ЭГ-2,5 (поглощенная доза излучения 200 кДж/кг). Большинство смесей содержало, если не оговорено особо, 10 вес. % брома и в качестве синергиста Sb_2O_3 в атомном соотношении сурьма : бром = 1 : 3. Термостойкость БПФО на воздухе оценивали по данным ТГА, полученным на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрден» при скорости нагревания 5–6 град/мин и на веске 0,1–0,2 г. Термическое разложение БПФО (0,2–0,3 г) и смесей на основе ПЭ (0,4–0,5 г) проводили в токе аргона (1 см³/с) в изотермическом (2 ч) и динамическом (2 град/мин) режимах. Содержание брома в газообразных продуктах разложения определяли кислотно-основным титрованием или потенциометрически. Идентификацию конденсируемых продуктов деструкции в их смесях проводили по ИК-спектрам, следя за изменением совокупности полос поглощения в зависимости от температуры. ИК-спектры получали для образцов в виде таблеток с КBr. Масс-спектр октабромдибензо-*n*-диоксина (БДО) записывали на приборе «Варлан МАТ-731». Кислородный индекс определяли по обычной методике [7]. Огнестойкость по методу распространения пламени оценивали на горизонтально расположенных микрообразцах (5×50×0,5 мм). Поджиг осуществляли в течение 10 с пламенем бунзеновской горелки высотой 2 см; определяли продолжительность свободного горения τ_{cr} после удаления источника зажигания и среднюю линейную скорость горения v_c от начала поджига до гашения. Степень миграции БПФО и ДБДФО из полиэтиленовых смесей определяли по изменению массы образца в форме пластинки, помещенной вместе с двумя обкладками из чистого ПЭ в обогреваемую пресс-форму при 363 К и 2 МПа.

В табл. 1 приведены состав, строение и значения \overline{M}_n (степени полимеризации \overline{P}_n) синтезированных БПФО. Следует отметить, что бромирование ПФО до БПФО-Іб (хлороформ, комнатная температура) сопровождается разрывами полимерной цепи и уменьшением \overline{P}_n . При радикальном

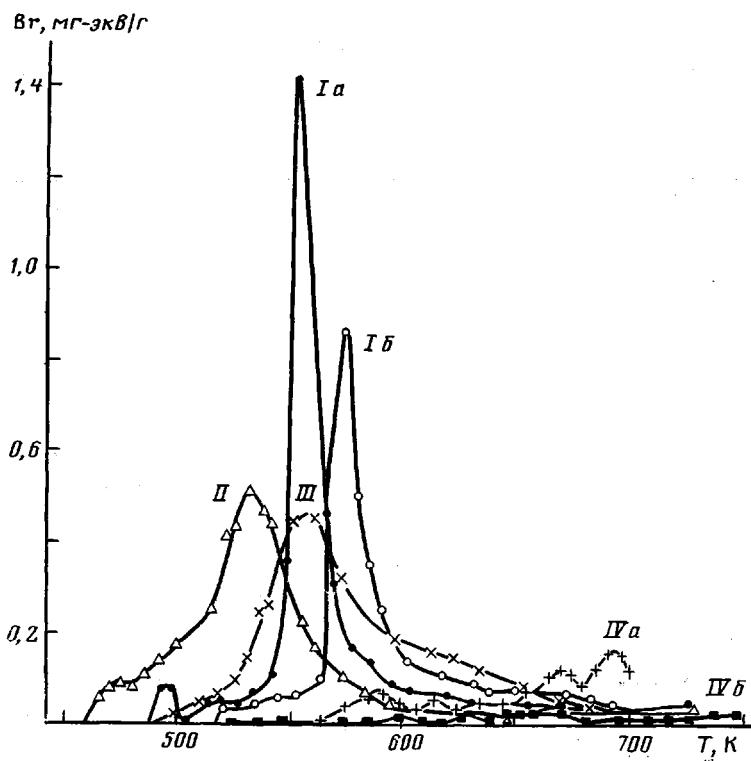


Рис. 1. Профили выделения брома из БПФО при нагревании в аргоне. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов табл. 1

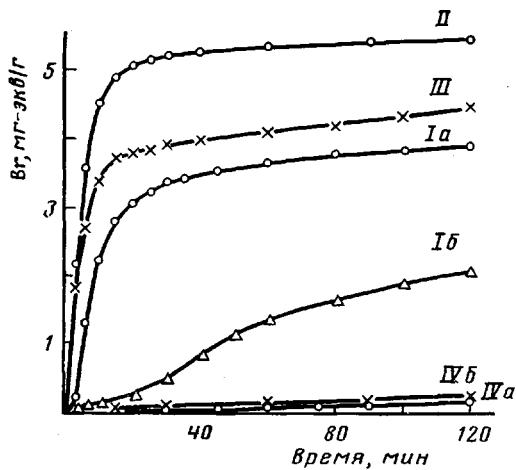


Рис. 2

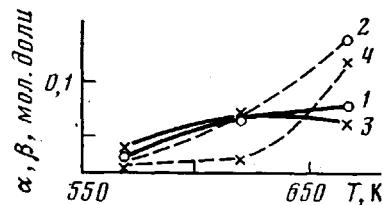


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика выделения брома при разложении БПФО в аргоне при 570 К
Рис. 3. Соотношение между процессами дебромирования (количество брома в газообразных продуктах α) (1, 3) и предельного разрыва полимерной цепи (числом звеньев цепи в конденсируемых продуктах β) (2, 4) после 2 ч изотермического разложения БПФО-IVa (3, 4) и БПФО-IVb (1, 2)

бромировании ПФО до БПФО-II (кипящий тетрахлорэтан) значение \bar{P}_n несколько возрастает, что может быть связано с преобладанием процессов разветвления за счет образующихся бромбензильных групп; однако радикальное бромирование БПФО-I_b до БПФО-III проходит практически без изменения \bar{P}_n .

Наибольшей степенью кристалличности обладает БПФО-I_b, на рентгенограмме которого просматриваются три четких рефлекса (в исходном

Таблица 2

Разложение БПФО и ДБДФО при динамическом нагревании в аргоне

Вещество	T_H , К*	T_M , К*	Общая потеря (%) до T , К		
			брома	веса	T , К
БПФО-Ia	488	556	82	59	749
БПФО-Iб	518	576	69	53	726
БПФО-II	470	548	76	60	750
БПФО-III	485	550	73	68	738
БПФО-IVa	570	Нет	20	51	749
БПФО-IVб	533	Нет	12	70	748
ДБДФО	613	Нет	11	99	757

* T_H и T_M — температуры начала и максимума выделения брома.

ПФО — пять рефлексов); БПФО-II представляет собой полностью аморфный полимер, остальные занимают промежуточное положение.

Из растворов БПФО-Iб, II и III в хлороформе получены хрупкие пленки, которые не загораются в пламени горелки: БПФО-Iб и II только темнеют, образец БПФО-III образует кокс. Испытанный для сравнения в тех же условиях пленка из ПФО горит ($\tau_{cr}=4$ с) коптящим пламенем с образованием кокса.

В немногочисленных работах по термическим свойствам БПФО имеются сведения только об относительной устойчивости моно-, ди- и тетрабромированных полифениленоксидов в вакууме без анализа продуктов деструкции [1, 8, 9]. Вместе с тем значительный интерес представляет характер термических превращений БПФО, причем для выяснения механизма действия БПФО как антипарена важно исследование процесса образования бромсодержащих продуктов деструкции, особенно летучих.

Известно, что при термической деструкции полифениленоксидов, незамещенных или с углеводородными заместителями, большую роль играет статистический разрыв простых эфирных связей с выделением мономерных и олигомерных фрагментов цепи [10]. В БПФО становится возможной конкуренция процессов разрыва основной цепи и отщепления брома (прочность связей $C_{арил}-O-C_{арил}$ 310 кДж/моль, $C-Br$ в C_6H_5Br 297 ± 17 кДж/моль, в $C_6H_5CH_2Br$ 230 кДж/моль [11]).

Результаты исследования термической деструкции БПФО-I—IV в атмосфере аргона представлены на рис. 1—3 и в табл. 2. Сопоставление полученных данных показывает, что характер разложения БПФО-I—II с метильными (бромметильными) заместителями существенно отличается от характера разложения полимеров типа IV.

Для БПФО-I—III наблюдается глубокое дебромирование (70—80% от исходного содержания брома), при этом температура начала разложения наиболее высокая у БПФО-Iб. Вероятно, разложение начинается с отщепления брома, отрывающего водород от метильных (бромметильных) групп. Величины кажущейся энергии активации дегидробромирования БПФО-Ia, Iб, II и III, оцененные по максимальным скоростям и аноморфозам кинетических кривых (рис. 2), равны 190 ± 8 , 235 ± 25 , 140 ± 10 , 110 ± 2 кДж/моль соответственно. В летучих продуктах деструкции практически отсутствуют конденсируемые при комнатной температуре фрагменты полимерной цепи. Разность между общей потерей веса и количеством выделившегося HBr (до 20 вес. %), видимо, следует отнести к летучим бромсодержащим углеводородам, образовавшимся из обрамления цепи. Карбонизованные остатки сильно обеднены бромом, особенно БПФО-II, который содержит брома в 6 раз меньше, чем исходный полимер.

Глубина дебромирования БПФО-IVa и б значительно меньше, чем БПФО-I—III и не превышает 20 и 11% соответственно, а величины кажущейся энергии активации процесса (в интервале 573—668 К) равны 50 ± 5 кДж/моль. Начальная температура деструкции полимера IVa — самая высокая среди всех БПФО. Отличительной особенностью деструк-

Таблица 3

Результаты ТГА бромированных полифениленоксидов и ДБДФО на воздухе

Вещество	Температуры потери веса, К			Потеря веса при 773 К, %	Максимальная скорость потери веса, %/К
	1%-ной	10%-ной	50%-ной		
БПФО-Ia	530	543	633	73	1,77
БПФО-Iб	533	541	673	80	1,15
БПФО-II	495	545	645	70	0,78
БПФО-III	473	523	591	93	0,75
БПФО-IVa	613	688	763	52	0,68
БПФО-IVб	568	641	771	51	0,32
ДБДФО*	578	606	653	100 (723 К)	

* Лит. данные [14].

ции БПФО-IVб является заметный процесс разрыва основной цепи, усиливающийся с ростом температуры (рис. 3).

Разрыв макромолекул БПФО-IVб приводит к конденсируемым продуктам, содержащим только одно или два бензольных кольца. Состав их изменяется с повышением температуры еще и потому, что из реакционной зоны начинают выделяться все менее летучие продукты. Так, по данным ИК-спектроскопии, при 573 К из полимера выделяется только пентабромфенол (полосы поглощения при 1517, 1350, 1280 и 933 см⁻¹) в небольшом количестве за счет концевых групп. При повышении температуры выделяется гексабромбензол (полосы поглощения при 1305 пл, 1295, 1253 см⁻¹), ДБДФО (полосы поглощения при 1503, 1350, 1343 пл, 1325 пл, 1312 пл, 1080, 1070 пл, 965 см⁻¹) и БДО (полосы поглощения при 1535, 1410, 1360, 960, 940 пл, 800 пл см⁻¹). При температурах выше 673 К БДО является основным продуктом, хотя образование дibenзодиоксиновой структуры наблюдали в полимерном остатке уже при 573 К. БДО был идентифицирован по т. пл. 676 К (лит. данные 676–679 К [12]), по ИК-спектру, которые оказались полностью идентичны спектру БДО, приведенному в работе [13], и по масс-спектру. В его масс-спектре ион максимальной интенсивности имеет массовое число $m/e=816$. Распределение по интенсивности ионов с массовыми числами от 808 до 824 соответствует молекуле с восемью атомами брома и брутто-формуле БДО.

Можно предположить, что дibenзодиоксиновые структуры образуются в результате стабилизации пербромфеноксильных радикалов, в том числе и полимерных. Образование в этом случае дibenзофурановых структур, наблюдавшихся при деструкции полифениленоксидов, не содержащих галогенов [10], менее предпочтительно из-за стерических препятствий. Это предположение подтверждается тем, что октабромдibenзофуран (БФ) до сих пор не описан, а также построением плоской модельной структуры БФ¹. Оказалось, что в ней перекрывание атомов брома в положениях 1 и 9 (1,8 Å) значительно превышает допустимое (0,4–0,6 Å).

Несомненный интерес представляет тот факт, что термическое разложение ДБДФО приводит к тем же продуктам деструкции, что и БПФО-IVб.

Конденсируемые продукты деструкции БПФО-IVa представляют собой сложную смесь. В этом случае в отличие от БПФО-IVб наряду с процессами разрыва полимерных цепей проходят также процессы отрыва атомов водорода и имеется больше вариантов стабилизации радикалов.

На всех стадиях деструкции выделяется трибромфенол (полосы поглощения в ИК-спектре при 1555, 1460, 1380, 1320, 1120, 1160 и 860 см⁻¹). Кроме того, наблюдается образование твердой желтой смолы, которая представляет собой довольно большие фрагменты полимерной цепи со структурой простых эфиров, а также смеси низкомолекулярных бромсодержащих соединений, возможно, имеющих дibenзофурановую структуру.

Относительная термическая устойчивость БПФО-I–IV на воздухе оце-

¹ Данные по модельной структуре БФ любезно предоставлены Л. А. Четкиной и Е. Г. Поповой.

Таблица 4

Свойства смесей на основе ПЭ и ПС

Антиприрен	Механические свойства		Огнестойкость			ПС
	σ_p , МПа	ϵ , %	кислородный индекс *	τ_{cr} , с	v_r , мм/с	
	Полиэтилен					
БПФО-Ia	11,8 **	420 **	22	22	0,6	3
БПФО-Іб	10,3	250	24	25	0,6	2
БПФО-II	12,5	440	24	32	0,6	4
БПФО-III	13,8	520	24	24	0,6	1
БПФО-IVa	11,1	375	24	30	0,6	5
БПФО-IVb	13,6	500	22	2	1,1	2
ДБДФО	15,2	750	25	2	1,1	6

* Для ПЭ кислородный индекс 18.

** Значения не изменились в течение 1,5 лет.

нена методом ТГА (табл. 3). Как и в случае деструкции в аргоне, наименее термостойкими полимерами оказались БПФО-I-III с метильными и бромметильными заместителями.

Для БПФО-I-III следует отметить корреляцию между максимальными скоростями потери веса в процессе деструкции на воздухе и интенсивностью максимумов дифференциальных профилей дебромирования в аргоне, а также между температурными областями названных процессов. Это, несомненно, указывает на доминирующую роль дебромирования при деструкции этих полимеров как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

Характер основных продуктов деструкции и температурные области ее протекания согласуются с высказанным выше предположением, что БПФО способны быть замедлителями горения для других полимеров. Действительно, оценка действия БПФО как антиприренов в тройных смесях на основе ПЭ с помощью кислородного индекса показала, что эти смеси можно отнести к группе трудновоспламеняемых, так как значения кислородного индекса для них (табл. 4) выше 21 [15]. Все БПФО увеличивают значения кислородного индекса смесей по сравнению с чистым ПЭ, но несколько меньше, чем ДБДФО.

Метод распространения пламени позволил выявить заметные различия в действии разных БПФО и ДБДФО как антиприренов, а также влияние полимерной матрицы на их эффективность (табл. 4).

В ПЭ-матрице действие БПФО-IVb заметно отличается от остальных БПФО и близко к ДБДФО. Смеси с БПФО-IVb и ДБДФО характеризуются небольшими значениями τ_{cr} , высокой скоростью горения и интенсивным каплепадением. Для полимерных смесей с БПФО-I-III, а также БПФО-IVa значения τ_{cr} существенно выше, но горят эти смеси медленно, образуя вязкие расплавы и кокс.

Разные макроскопические картины горения тройных полиэтиленовых смесей связаны с особенностями термической деструкции БПФО. Более высокие значения τ_{cr} для смесей с БПФО-I-III по сравнению с БПФО-IVb, вероятно, связаны с низкими начальными температурами интенсивного разложения этих БПФО, в результате чего значительные количества легколетучего НВг (основного продукта деструкции) не принимают участия в реакциях ингибиования горения в газовой фазе. Следует отметить, что в этом случае летучих горючих продуктов деструкции должно быть несколько меньше за счет спшивания и коксования, чем в присутствии БПФО-IVb.

Тот факт, что смесь, содержащая БПФО-IVa, по характеру гашения примыкает к смесям с БПФО-I-III, а не с БПФО-IVb, можно объяснить тем, что и в этом случае, вследствие высокой термической устойчивости БПФО-IVa в интервале температур 573–773 К в зону горения поступают сравнительно небольшие количества бромсодержащих соединений.

Малое значение τ_{cr} для смесей с БПФО-IVб, как и ДБДФО, может быть связано также со значительным уносом тепла из зоны пиролиза при каплепадении.

Несмотря на то что в смесях на основе ПЭ эффективность антипиренов при использованном составе определяется в основном термическими свойствами БПФО, однако ПЭ и Sb_2O_3 вносят некоторые изменения в процесс деструкции БПФО. Например, в присутствии ПЭ выделение брома из БПФО-IVб проходит с большей скоростью, особенно в интервале температур 623–723 К (рис. 4, кривые 1 и 2). В присутствии ПЭ и Sb_2O_3 наблюдается повышение T_n (кривая 3). В результате процессов отрыва атомов водорода от ПЭ увеличивается не только количество выделившегося НВг, но также за счет передачи атомов водорода, вероятно, несколько изменяется и состав бромированных других летучих продуктов деструкции в сторону увеличения содержания в них водорода.

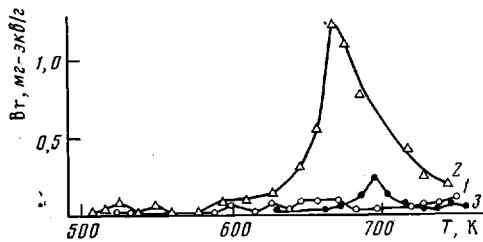


Рис. 4

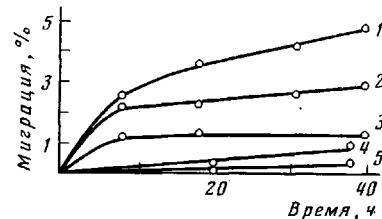


Рис. 5

Рис. 4. Дифференциальные профили выделения брома при разложении БПФО-IVб (1), смеси ПЭ с БПФО-IVб (2:1 по весу) (2), смеси ПЭ, БПФО-IVб и Sb_2O_3 (3)

Рис. 5. Миграция БПФО и ДБДФО из смесей на основе ПЭ: ДБДФО (1), БПФО-IVб (нефракционированный) (2), фракция БПФО-IVб с $M_n=5700$ (3), БПФО-Ia (4) и БПФО-IVa (5)

В отличие от смесей на основе ПЭ в исследованных смесях на основе ПС все БПФО обеспечивали примерно такой же уровень, как ДБДФО (табл. 4). Каплепадение наблюдалось только для смесей на основе ПС БПФО-Ia, БПФО-IVб или ДБДФО. При увеличении содержания брома до 15% каплепадения не наблюдалось. Таким образом, в этом случае не удается проследить зависимость между τ_{cr} и термическими свойствами БПФО. Это дает основание предположить, что в характере огнегашения БПФО в полистирольных смесях большая роль принадлежит процессам, протекающим в конденсированной фазе.

Одно из преимуществ полимерных антипиренов по сравнению с низкомолекулярными заключается в большей стойкости к выщепечению. Миграция БПФО из полиэтиленовых смесей значительно меньше, чем ДБДФО. Относительно высокую степень миграции БПФО-IVб можно объяснить тем, что этот полимер имеет наименьшую ММ и содержит, вероятно, легко мигрирующую олигомерную фракцию. Действительно, выделенная из БПФО-IVб узкая фракция с $M_n=5700$ мигрирует из ПЭ примерно так же, как остальные БПФО (рис. 5).

Смеси на основе ПЭ, содержащие БПФО, обладают удовлетворительными и стабильными во времени прочностными свойствами (табл. 4). Прочностные характеристики их несколько уступают материалам с ДБДФО, что может быть связано с трудностями размельчения полимерного наполнителя и гомогенизации смеси.

Авторы благодарят Ю. А. Зубова и В. И. Селихову за рентгеноструктурный анализ БПФО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burleigh P. H., Nametz P. C., Moore P. O., Jay T. A. J. Fire Retard Chem., 1980, v. 7, № 1, p. 47.
2. Hassel A. Plast. Technol., Flame Retard., 1980, v. 26, № 7, p. 71.
3. White D. M., Orlando C. M. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., 1975, v. 6, p. 478.
4. Pat. 1543904 (France).—Printed in Chem. Abstrs, 1969, v. 71, 71378g.

5. Cabasso J., Jagur-Grodzinski J., Vofsi D. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 7, p. 1969.
6. Tsuruya S., Kawamura T., Tsutsiya S., Yonezawa T. Polymer Letters, 1969, v. 7, № 10, p. 709.
7. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 42.
8. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 181.
9. Cox J. M., Wright B. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 2, p. 513.
10. Jachowicz J., Krysiewski M., Sobol A. Polymer, 1979, v. 20, № 8, p. 995.
11. Гуревич Л. В., Каракенцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974, с. 351.
12. Kulka M. Canad. J. Chem., 1973, v. 39, p. 1961.
13. Denivelle L., Fort R., Phani Van Hai. Bull. Soc. Chim. France, 1960, № 8-9, p. 1538.
14. Tabor T. E., Bergman S. In: Proc. Internat. Symp. Flame Fire Retard. Canada, 1974, p. 162.
15. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981, с. 217.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11.X.1982

BROMINATED POLYPHENYLENE OXIDES. THERMAL DEGRADATION AND ACTION AS FIRE-RETARDANTS FOR POLYMERS

*Gitina R. M., Oksent'evich L. A., Kuznetsov A. A.,
Danilina L. I., Tzyumnikov A. L., Rogozhkina Ye. D.,
Bogachev Yu. S., Kopylov V. V., Novikov S. N.,
Pravednikov A. N.*

S u m m a r y

The range of brominated polyphenylene oxides with different content and placement of bromine in macromolecules has been synthesized and their thermal degradation has been studied. The essential differences in the character of degradation processes of polyphenylene oxides with methyl (bromomethyl) substituents and unsubstituted products were found. The efficiency of polyphenylene oxides as fire-retardants for PE and PS was evaluated. The dependence of this efficiency in PE on the features of thermal degradation was found, while in PS the efficiency of all studied polyphenylene oxides was practically the same.