

перераспределением [9]. Для СПО-1 найдено лишь две составляющие термической реакции, вклад которых остается постоянным, значение констант скорости заметно уменьшается, а трансформация спектра не обнаруживается.

Рассмотренная особенность поведения индолиноспиропиранов связана с существованием ограниченного набора фотохромных кинетических элементов, включающих фотохром и полимерное микроокружение, и тенденцией к накоплению долгоживущих элементов в результате фоторазрушения короткоживущих элементов или превращения короткоживущих элементов в долгоживущие [10].

Замедление термической реакции СПО-1 в полимерах не объясняется в полной мере приведенной моделью. Монотонное уменьшение эффективных констант скорости СПО-1 может быть обусловлено высокой концентрацией соединения в полимерной матрице, составляющей 0,05 моль/л. При такой концентрации молекулы фотохрома будут располагаться в полимере в виде агрегатов, размещающихся в местах с наибольшим свободным объемом, например в дефектах между макромолекулами и боковых цепях. Фотооблучение агрегатов первоначально затрагивает отдельные молекулы фотохрома, скорость термической реакции которых приближается к таким в растворе. Дальнейшее фотооблучение, размеживая полимерное микроокружение, обеспечивает возможность взаимодействия в агрегатах окрашенной и бесцветной форм и образования новых ассоциированных окрашенных состояний, которые могут обесцвечиваться с меньшей скоростью. В спектрах поглощения такие образования могут и не обнаруживаться, так как характерным свойством СПО-1 является слабая спектральная зависимость от природы полимерной матрицы (таблица) и растворителя [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chu N. J. C. // Sol. Energy Mater. 1986. V. 14. № 3–5. P. 215.
2. Grummt U. V., Reichnenbacher M., Paetzold R. // Tetrahedron Letters. 1981. V. 22. № 40. P. 3945.
3. Chu N. J. C. // Canad. J. Chem. 1983. V. 61. № 2. P. 300.
4. Kluter U., Schneider S., Hub W. // Z. phys. Chemie. Neue Folge. 1987. B. 154. № 1. S. 91.
5. Tsutsui T., Hatakeyama A., Saito S., Irie M. // Chem. Phys. Letters. 1986. V. 132. № 6. P. 563.
6. Кардаш Н. С., Кронгауз В. А., Зайцева Е. П., Мовшович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 390.
7. Smets G. // Advances Polymer Sci. 1983. V. 50. P. 17.
8. Арсенов В. Д., Мальцев С. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 193.
9. Miura M., Hayashi T., Akutsa F., Nagakubo K. // Polymer. 1978. V. 19. P. 349.
10. Арсенов В. Д., Черкашин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1268.

Научно-исследовательский институт  
органических полупродуктов  
и красителей

Поступила в редакцию  
22.VI.1987

УДК 541.64:536.4

## ВЛИЯНИЕ БРОМИРОВАННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДОВ НА ГОРЕНЬЕ И ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИСТИРОЛА

Антонов А. В., Гитина Р. М., Оксентьевич Л. А.,  
Степанов А. Н., Перов А. А., Новиков С. Н.

Бромсодержащие полимеры находят применение как высокомолекулярные антипирены для ряда полимерных материалов [1]. В качестве антипиренов такого типа представляют интерес бромированные полифениленоксиды (БПФО) [2]. Их термические свойства в значительной степени

определяющие механизм действия антипиренов, описаны в работе [3]. Температуры, при которых происходят термические превращения БПФО, близки к температурам термической деструкции некоторых карбоцепных полимеров, вследствие чего возможно взаимное влияние БПФО и таких полимеров как полистирол или полиолефины на процесс их термической деструкции. Поскольку это может существенно влиять на действие БПФО как антипиренов, исследовали термическую деструкцию смесей ПС с БПФО.

Синтез и некоторые свойства применяемых БПФО описаны в работе [3]. БПФО различались содержанием Br и его положением в мономерном звене. БПФО на основе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида содержит 57% Br в ароматическом цикле (I); 50,3% Br в ароматическом цикле (II); 58% Br (8,7% – в ароматическом цикле, 49,3% – в метильных группах) (III); 68,1% Br (32,9% – в ароматическом цикле, 35,2% – в метильных группах) (IV); БПФО на основе поли-1,4-фениленоксида содержит 63,5% Br (V) и 77,9% Br (VI).

Смеси ПС с БПФО и другими добавками готовили на пластографе Брабендер PVL-300 при 473 К. Для приготовления смесей использовали ПС марки ПСМД, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, квалификации ч. и декабромифенилоксид (ДБДФО) с т. пл. 565 К. Количество БПФО в смесях соответствовало содержанию 10 вес.% Br в смеси. Содержание Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в тройных смесях с ПС и БПФО соответствовало атомному отношению Br : Sb = 3. Термическую деструкцию исследовали методом ТГА на дериватографе Q-1000 при скорости нагревания 5 град/мин и массе образцов 0,1 г, а также при быстром нагревании (210 град/мин) в вакууме с фракционированием продуктов деструкции в соответствии с их летучестью. Продукты деструкции идентифицировали методами ГХ (хроматограф «Цвет-102» с трехметровыми колонками, заполненными Chromatton N-ANO-160-0,200 мм, пропитанный 15% полиметилфенилсиликсанового масла) и масс-спектроскопии (масс-спектрометр «Varian» MAT-731, метод полевой десорбции). Кислородный индекс (КИ) определяли согласно ГОСТ 21793-76.

В табл. 1 приведены значения КИ смесей ПС с БПФО и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для сравнения там же представлено значение КИ для смеси, содержащей

Таблица 1

Значения КИ смесей ПС с БПФО и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

БПФО *	КИ	Характер горения
I	28,0	Образование кокса
II	27,0	То же
III	27,5	Образование капель
IV	28,0	Образование кокса
V	26,0	То же
VI	24,0	Образование капель
ДБДФО	24,0	То же

\* Содержание БПФО в смесях соответствует концентрации Br 10%, содержание Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – отношению Br : Sb = 3.

широко применяемый антипирен – ДБДФО, который можно рассматривать как низкомолекулярный аналог БПФО.

Судя по значениям КИ, эффективность БПФО на основе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (I–IV) выше, чем у БПФО, не содержащих метильных групп (V, VI). Для большинства смесей ПС с БПФО характерно горение с образованием твердого коксового остатка. Исключение составляют смеси ПС с БПФО III и VI, которые, как и смеси с ДБДФО, образуют при горении капли расплава. Большинство БПФО (I–V) как антипирены ПС эффективнее, чем низкомолекулярный антипирен ДБДФО. Полимер VI, наиболее близкий к ДБДФО по составу, обладает равной с ДБДФО эффективностью.

Для выяснения механизма действия БПФО как антипиренов для ПС исследовано взаимное влияние БПФО, ПС и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термической деструкции. На рис. 1 представлены кривые ТГА БПФО и ПС, полученные

при нагревании на воздухе. При температуре, соответствующей началу термического разложения ПС, термическая деструкция БПФО I–IV достигает глубины 10–30%, тогда как глубина термического разложения V и VI к моменту, когда ПС разлагается с максимальной скоростью (673 К), составляет всего 3 и 15%. Глубина термического разложения БПФО I–IV к этому моменту составляет 45–70%. Таким образом, в температурном интервале, соответствующем максимальной скорости образования летучих горючих продуктов деструкции ПС, получается значитель-

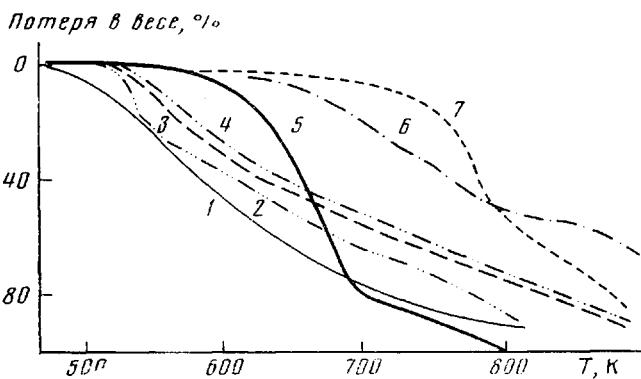


Рис. 1. Термогравиметрические кривые БПФО III (1), БПФО IV (2), БПФО I (3), БПФО II (4), ПС (5), БПФО VI (6) и БПФО V (7)

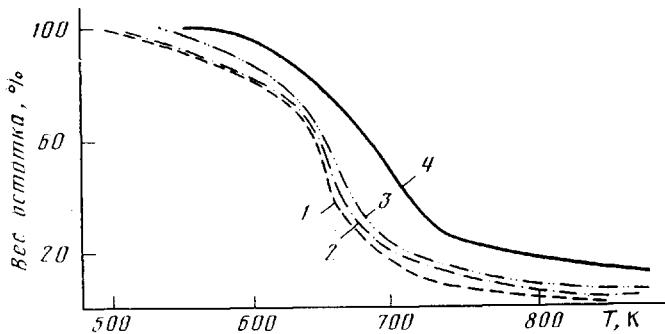


Рис. 2. Расчетные (1, 2) и экспериментальные кривые (3, 4) потери в весе смесей ПС+БПФО II (1, 4), а также ПС+БПФО II+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2, 3)

ное количество продуктов термического разложения БПФО I–IV, главным образом НBr [3]. Из БПФО V и VI таких продуктов образуется значительно меньше. По-видимому, в этом заключается одна из причин более высокой эффективности БПФО I–IV в качестве антипиренов для ПС.

На рис. 2 приведены кривые ТГА для бинарной смеси ПС с БПФО II, тройной смеси ПС – БПФО II – Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расчетные кривые потери в весе для их же смесей, построенных при допущении, что компоненты смеси не оказывают взаимного влияния при термическом разложении. Видно, что БПФО II увеличивает термическую стабильность ПС. Аналогичное влияние на термодеструкцию ПС оказывают и другие БПФО, за исключением БПФО V, инертность которого, вероятно, связана с высокой термической устойчивостью в области температур, где происходит интенсив-

ная термическая деструкция ПС. В случае тройных смесей сопоставление расчетных и экспериментальных кривых ТГА не отражают термостабилизирующее действие БПФО на ПС. По-видимому, уменьшение потери в весе ПС в тройных смесях компенсируется выделением в газовую фазу бромида сурьмы. Можно предположить, что одним из факторов действия БПФО как антипаренов для ПС является их стабилизирующее влияние на процесс термической деструкции ПС.

Для более детального изучения характера этого влияния исследовали качественный и количественный состав продуктов термической деструкции бинарных смесей ПС с БПФО и тройных смесей ПС — БПФО —  $Sb_2O_3$  в вакууме при быстром нагревании (210 град/мин) до 823 К с последующим разделением продуктов пиролиза в соответствии с их летучестью на четыре фракции: 1) нелетучий остаток; 2) фракция, летучая при понижении давления в температурном интервале 823—373 К; 3) фракция, летучая при 373—253 К; 4) фракция, летучая при 253 К. Нелетучий остаток, судя по данным ИК-спектроскопии, представляет собой смесь высокомолекулярных фрагментов, образующихся при пиролизе ПС и БПФО, причем часть его не растворяется в органических растворителях, по-видимому, вследствие сшивания макромолекул. Фракция 2 состоит главным образом из олигомеров стирола, степень полимеризации которых, согласно результатам масс-спектрометрического анализа, составляет 2—8 (масс-спектр содержит пики с  $m/e$  208, 312, 416, 520, 624, 728 и 832, соответствующие молекулярным ионам указанных выше олигомеров), олигомерных продуктов термической деструкции БПФО и в случае тройных смесей —  $SbBr_3$ . Фракция 3, по данным хроматографического анализа, состоит более чем на 95% из стирола. Остальную ее часть составляют толуол, бензол, ксилол, этилбензол. Фракция 4 в случае смесей ПС и БПФО V и VI представляют собой  $HBr$ , к которому при пиролизе смесей ПС с БПФО I—IV добавляются очень небольшие количества  $CH_3Br$ .

В табл. 2 представлено содержание фракций в продуктах термической деструкции смесей ПС с БПФО I—VI и ДБДФО, тройных смесей ПС с этими антипаренами и  $Sb_2O_3$ , а также бинарной смеси ПС с поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксидом. Как видно из табл. 2, при термической деструкции ПС в приведенных выше условиях количество образующегося стирола превышает 40% от веса полимера, что согласуется с литературными данными [4]. При термической деструкции смесей ПС с БПФО I—IV добавляются очень небольшие количества  $CH_3Br$ .

Таблица 2

Основные фракции продуктов термической деструкции смесей ПС с БПФО и ПС с  $Sb_2O_3$ \*

БПФО (другие добавки)	Содержание БПФО или других добавок, %	Нелетучий остаток, %	Олигомеры стирола, продукты разложения основной цепи БПФО, %	Стирол, %	$HBr$ , %	$SbBr_3$ , %
—	—	36	18	44	—	—
I	17,5	72 (59)	21 (32)	0 (0)	7,0 (1,9)	7,0
II	19,9	62 (69)	32 (25)	0 (0)	5,4 (2,2)	3,4
III	17,2	59 (84)	29 (3)	3 (2)	8,6 (1,4)	10,2
IV	14,7	67 (80)	19 (8)	7 (4)	7,2 (2,2)	5,8
V	15,7	65 (67)	33 (26)	0 (0)	1,5 (0,6)	6,0
VI	12,8	59 (62)	34 (32)	6 (2)	1,5 (0,7)	3,0
ДБДФО	12,0	52 (48)	19 (27)	28 (25)	0,2 (0)	0,4
$Sb_2O_3$	6,1	43	31	24	—	—
ПФО	20,0	45	21	34	—	—

\* Содержание  $Sb_2O_3$  в тройных смесях 6,1 вес.%. В скобках указана величина фракций для смесей, содержащих  $Sb_2O_3$ .

стирол либо вообще не образуется, либо его количество в продуктах деструкции резко понижается. Одновременно существенно увеличивается доля нелетучего остатка. Аналогичное изменение содержания стирола наблюдается при пиролизе смесей ПС – БПФО –  $Sb_2O_3$ . Следует отметить, что уменьшение содержания стирола в продуктах термической деструкции ПС происходит и в бинарной смеси ПС с  $Sb_2O_3$ , однако не в такой значительной степени, как в присутствии БПФО. Введение в ПС полимера 2,6-диметил-1,4-фениленоксида существенно не влияет на количество стирола при пиролизе.

Следует отметить, что известно влияние ряда полимеров (ПВХ, поливинилового спирта, полизопрена) на термическую деструкцию ПС [5, 6]. Однако это влияние проявляется в основном в смещении температуры максимальной скорости образования стирола (от 693 К для ПС до 703–723 К для смеси полимеров). Количество образующего стирола при этом не

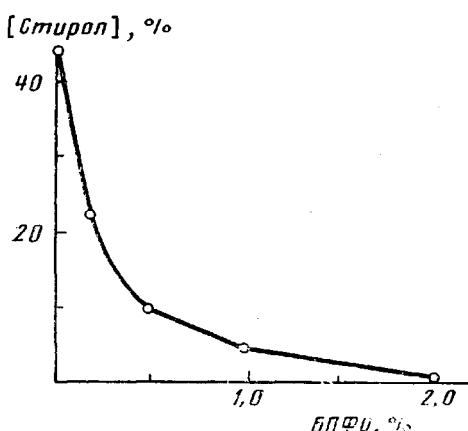


Рис. 3. Зависимость количества стирола, образовавшегося при термической деструкции смесей ПС с БПФО II, от содержания БПФО II

твёрждается результатами хроматографического и масс-спектрометрического анализа, согласно которым продукты деструкции не содержат бромированных стиролов. Кроме того, по данным элементного анализа, суммарное содержание брома во фракциях 2 и 3 продуктов деструкции смеси ПС – БПФО II не превышает 5% от общего содержания брома, что значительно ниже содержания брома в случае бромирования большей части образующегося при деструкции стирола.

Предположение об ингибировании цепного процесса деполимеризации ПС подтверждается также тем, что влияние БПФО на образование стирола наблюдается при очень незначительном содержании БПФО в смеси с ПС. На рис. 3 представлена зависимость количества стирола в продуктах пиролиза смесей ПС с БПФО II от содержания последнего. Видно, что уже при содержании БПФО 2%, выход стирола уменьшается до 1%. Следует также отметить, что БПФО, эффективность которых как антипиренов в смесях с ПС выше, чем ДБДФО, уступает последнему в смесях с ПЭ [3]. По-видимому, различие обусловлено тем, что для ПЭ не характерен процесс деполимеризации при термической деструкции [4].

Таким образом, при действии БПФО как антипиренов для ПС наряду с общим для галогенсодержащих антипиренов фактором, связанным с образованием галогенводородов и тригалогенидов сурьмы (в том случае, когда в полимер добавлен  $Sb_2O_3$ ) [7], играет роль изменение направления процесса термической деструкции ПС, приводящее к уменьшению количества летучих горючих продуктов деструкции.

уменьшается. Следовательно, обнаруженное влияние БПФО на состав продуктов деструкции ПС обусловлено наличием атомов Br в молекулах БПФО, определяющих характер процесса термического разложения этих полимеров. Отсутствие или значительное понижение содержания стирола в продуктах термической деструкции смесей ПС и БПФО и ПС и БПФО с  $Sb_2O_3$ , видимо, обусловлено ингибицией продуктами термического разложения БПФО реакций деполимеризации ПС. Альтернативное объяснение наблюдавшегося изменения состава продуктов деструкции ПС в присутствии БПФО – бромирование продуктов деструкции бромом, выделяющимся из БПФО, не подтверждается результатами хроматографического и масс-спектрометрического анализа, согласно которым продукты деструкции не содержат бромированных стиролов. Кроме того, по данным элементного анализа, суммарное содержание брома во фракциях 2 и 3 продуктов деструкции смеси ПС – БПФО II не превышает 5% от общего содержания брома, что значительно ниже содержания брома в случае бромирования большей части образующегося при деструкции стирола.

Предположение об ингибировании цепного процесса деполимеризации ПС подтверждается также тем, что влияние БПФО на образование стирола наблюдается при очень незначительном содержании БПФО в смеси с ПС. На рис. 3 представлена зависимость количества стирола в продуктах пиролиза смесей ПС с БПФО II от содержания последнего. Видно, что уже при содержании БПФО 2%, выход стирола уменьшается до 1%. Следует также отметить, что БПФО, эффективность которых как антипиренов в смесях с ПС выше, чем ДБДФО, уступает последнему в смесях с ПЭ [3]. По-видимому, различие обусловлено тем, что для ПЭ не характерен процесс деполимеризации при термической деструкции [4].

Таким образом, при действии БПФО как антипиренов для ПС наряду с общим для галогенсодержащих антипиренов фактором, связанным с образованием галогенводородов и тригалогенидов сурьмы (в том случае, когда в полимер добавлен  $Sb_2O_3$ ) [7], играет роль изменение направления процесса термической деструкции ПС, приводящее к уменьшению количества летучих горючих продуктов деструкции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А., Гефтер Е. Л., Короткевич С. Х., Рило Р. П. // Полимерные материалы с пониженной горючностью/Под ред. Праведникова А. Н. М., 1986. С. 71.
2. Burleigh P. H., Namet P. C., Moore P. O., Jay T. A. // J. Fire Retard Chem. 1980. V. 7. № 1. P. 47.
3. 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. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1060.
4. Мадорский С. // Термическое разложение органических полимеров. М., 1967. С. 44.
5. Dodson B., McNeil I. C. // J. Polymer Sci. A-1. 1976. V. 14. № 2. P. 353.
6. McNeil I. C., Stevenson W. T. K. // Polymer Degrad. and Stab. 1985. V. 10. P. 211.
7. Pitts J. J. // J. Fire and Flammab. 1972. V. 3. P. 51.

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

Поступила в редакцию  
26.VI.1987

УДК 541.64:539.2

## К ВОПРОСУ ОБ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Белоусов В. Н., Коцев Б. Х., Микитаев А. К.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных эффекту антипластификации полимеров [1–5]. Несмотря на большой экспериментальный материал, механизм этого явления выяснен неполностью. Тем не менее очевидно, что эффекты как пластификации, так и антипластификации связаны со способами взаимодействия молекул пластификатора с полимерной матрицей и в связи с этим — с ее структурной организацией.

Проведенные к настоящему времени исследования структуры аморфных полимеров дают возможность говорить о наличии в них элементов упорядоченности [6]. Эту точку зрения подтверждают полученные ранее результаты [7], позволяющие рассматривать стеклование аморфных полимеров как двухстадийный процесс, связанный с их микрогетерогенностью на сегментальном уровне. Для ряда полимеров показано наличие двух характерных температур:  $T_c$ , при которой размораживается сегментальная подвижность в плотноупакованных кластерах, и  $T_c'$ , составляющей для разных полимеров (0,85–0,94)  $T_c$  и обусловленной реализацией сегментальной подвижности в менее плотноупакованных межкластерных областях. В частности, для ПК были получены значения  $T_c=423$  и  $T_c'=373$  К. Был также сделан вывод о том, что основная часть свободного объема полимера сосредоточена в межкластерных областях [8].

В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии было исследовано влияние пластификации на переходы в области стеклования ПК ( $M_r=35 \cdot 10^3$ ) на основе бисфенола А.

В качестве пластификаторов использовали диэтилфталат (ДЭФ) и дибутилфталат (ДБФ), которые вводили в необходимом количестве в ПК при приготовлении хроматографической насадки из общего растворителя — хлороформа. Методики приготовления образцов, проведения измерений и обработки результатов описаны в работах [8, 9]. Исследование контрольных образцов методом широкогоугловой рентгеноискривления дифрактометрии показало отсутствие в них кристалличности во всем диапазоне концентраций введенных пластификаторов.

Диаграммы удерживания при использовании в качестве пробы бензола для трех образцов ПК, содержащих 0, 0,01 и 0,05 объемных долей ДБФ,