

УДК 541.64 : 542.944.1

© 1990 г. А. В. Антонов, Р. М. Гитина, Е. Д. Рогожкина,  
А. Л. Изюмников, И. Л. Журавлева, Ю. С. Богачев, С. Н. Новиков

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БРОМИРОВАННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

Синтезирован ряд бромированных ПС, различающихся содержанием брома в макромолекулах. Исследованы молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров; показано, что бромирование ПС сопровождается деструкцией полимера. Исследована термическая деструкция бромированных ПС на воздухе и в инертной среде. Разложение синтезированных полимеров проходит в две стадии, причем кислород воздуха по-разному влияет на скорость первой и второй стадии. Установлено, что при термической деструкции бромированных ПС происходит дегидробромирование, разрыв цепи по закону случая и деполимеризация. Вклад каждой реакции зависит от содержания брома в полимерах и наличия сшитых структур.

Галоидирование полимеров — один из способов модификации их свойств. Введение брома в ПС должно оказывать влияние на целый ряд свойств полимера — термические характеристики, горючесть, конформацию полимерной цепи, физико-механические свойства. Однако несмотря на то что бромирование ПС описано ранее [1, 2], сведения о влиянии степени бромирования на свойства бромированных полистиролов (БПС) практически отсутствуют. В связи с этим представляло интерес синтезировать БПС с различным содержанием брома и исследовать зависимость свойств полимеров от степени бромирования.

Синтез БПС осуществляли бромированием ПС (марки ПСМД) двумя бромирующими агентами — бромом и бромистым хлором в дихлорэтане (ДХЭ). Использовали ДХЭ квалификации технический и подвергнутый дополнительной очистке — перегонка над  $P_2O_5$ . Бромистый хлор получали при добавлении  $Cl_2$  к раствору брома в ДХЭ при  $-10^\circ$ . При бромировании ПС использовали катализатор  $SbCl_3$  (5% от массы ПС), очищенный возгонкой. Реакцию вели в 20%-ном избытке бромирующего агента. Полимеры очищали переосаждением из растворов в ДХЭ метанолом. Спектры протонного магнитного резонанса БПС-22,5 — БПС-68 записаны на спектрометре BS-497 фирмы «Tesla» с рабочей частотой 100 МГц в  $CDCl_3$ .

Термостойкость БПС на воздухе и в инертной среде аргоне оценивали по данным ТГА, полученным на дериватографе Q-4000, при скорости нагревания 5 град/мин и навеске 0,1 г. При исследовании продуктов деструкции термическое разложение БПС проводили в вакууме в изотермическом (40 мин при  $340^\circ$ ) и динамическом (5 К/мин до  $550^\circ$ ) режимах. Продукты деструкции, полученные в динамическом режиме, фракционировали. К первой фракции относили нелетучий при температуре пиролиза остаток, ко второй — высококипящие продукты, летучие при  $550^\circ$  и нелетучие при  $80^\circ$  и пониженном давлении, и к третьей — низкокипящие соединения, летучие при  $80^\circ$  и пониженном давлении. Кинетику дегидробромирования изучали при скорости нагревания 5 К/мин в токе аргона ( $1 \text{ см}^3/\text{с}$ ), определяя  $HBr$  и  $Br_2$  титрованием поглощающего эти продукты водного раствора  $NaOH$ .

Идентификацию конденсируемых продуктов деструкции проводили методами ГХ- и ИК-спектроскопии. Температуры стеклования полимеров определяли методом микрокалориметрии на сканирующем макрокалориметре «Mettler DSC-30». Кислородный индекс измеряли согласно ГОСТу 21793-76. Средние значения ММ полимеров определяли по методике [3], на хроматографе фирмы «Waters» с двумя ультрастирагелевыми колонками — линейной и 500 Å. Величину  $\bar{M}_v$  — средней ММ, соответствующей максимуму хроматографического пика — рассчитывали, используя универсальную калибровочную зависимость Бенуа (УКЗ) и значение характеристической вязкости  $[\eta]$  полимера в ТГФ. Из полученных хроматограмм с использованием обычной калибровочной зависимости (ОКЗ) рассчитывали также различные средние ММ эквивалентных цепей ПС.

Таблица 1

## Условия синтеза и свойства БПС

Полимер	$T^\circ$	Броми-рующий агент	Общее ** содержание брома, %	Содержа-ние *** Br в алифатической части	КИ	$T_c^\circ$	$\bar{N}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{N}_p \cdot 10^{-3}$
ПС	—	—	0	0	18	100,2	2,35	2,50
БПС-22,5	20	Br <sub>2</sub>	22,5	0	29	123,3	2,08	2,02
БПС-45	50	Br <sub>2</sub>	45	0	48	156,5	1,09	1,41
БПС-60	50	BrCl	60	0,7	>60	166,6	0,79	1,09
БПС-68	50	BrCl	68	0,1	—	184,4	1,27	1,10
БПС-71	50	BrCl *	71	—	—	244,9	—	—

\* Использовали 35%-ный избыток BrCl.

\*\* Данные элементного анализа.

\*\*\* Значения определены методом ПМР.

В табл. 1 приведены условия синтеза и свойства БПС. Как видно, при использовании в качестве бромирующего агента Br<sub>2</sub> не удалось получить полимер с содержанием брома более 45%. Бромистый хлор — более эффективный бромирующий агент по сравнению с молекулярным бромом: полимер с 60%-ным содержанием брома получили при проведении реакции в ДХЭ квалификации технический, использование очищенного растворителя позволяет увеличить степень бромирования до 68%. Увеличение избытка BrCl до 35% приводит к образованию нерастворимого полимера с содержанием брома 71%.

В табл. 1 приведены значения степени полимеризации  $\bar{N}_p$  и средневесовой  $\bar{N}_w$ , рассчитанных из хроматограмм с использованием УКЗ и ОКЗ соответственно. Как известно, средние ММ, вычисленные по УКЗ, приближаются к значениям, получаемым абсолютными методами, тогда как соответствующие значения рассчитываемые по ОКЗ, могут отличаться от истинных вследствие различия в структуре макромолекул и термодинамического качества элюента для исследуемого и стандартного полимеров. Как видно из этой таблицы, бромирование ПС приводит к уменьшению средней степени полимеризации  $\bar{N}_p$ , что однозначно свидетельствует о деструкции полимера. При введении до одного атома брома на звено ПС значение  $\bar{N}_w$  близко к  $\bar{N}_p$ . При дальнейшем увеличении содержания брома наблюдается заметное снижение  $\bar{N}_w$  по сравнению с  $\bar{N}_p$ , это обусловлено уменьшением гидродинамического объема клубков вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя или появления внутримолекулярных спиралей. Однако при введении 68% брома значения  $\bar{N}_w$  выше  $\bar{N}_p$ , по-видимому, это связано с компенсирующим влиянием возрастания равновесной жесткости цепей вследствие большого содержания атомов брома.

Спектры ПМР бромированных ПС содержат пики, соответствующие метиновым и метиленовым протонам основной цепи и протонам бензольных колец. Содержание брома в алифатической части макромолекул рассчитано из соотношения и интенсивностей сигналов протонов в метиновых и метиленовых (хим. сдвиг  $\delta=1,45-2,65$  м. д.) и бромметиленовых группах (хим. сдвиги  $\delta=3,63-3,72$  м. д.). Как видно из табл. 1, алифатическая часть макромолекул не бромируется молекулярным бромом. При использовании BrCl содержание брома в алифатической части зависит от степени очистки ДХЭ.

При содержании брома в БПС до 45 вес.% (~1 атом на бензольное кольцо) пик, характерный для метинового водорода, сдвигается:  $\delta=1,91$  у ПС,  $\delta=1,68$  м. д. у БПС-22,5 и  $\delta=1,54$  м. д. у БПС-45, т. е. находится в области, характерной для пиков метиленовых протонов ПС ( $\delta=1,45$  м. д.). Известно аналогичное изменение хим. сдвигов алифатических протонов ПС, связанное с изменением характера взаимодействия фенильных групп. При

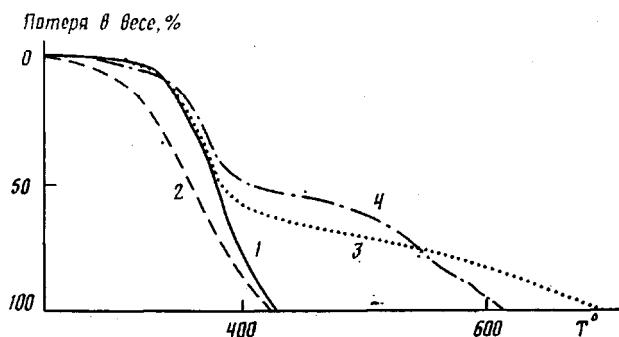


Рис. 1. Термогравиметрические кривые ПС (1, 2) и БПС-60 (3, 4) в аргоне (1, 3) и на воздухе (2, 4)

степени бромирования выше 60% пик метинового протона сдвигается в слабое поле: у БПС-60  $\delta=2,56$  м. д. и БПС-68  $\delta=2,64$  м. д. По-видимому, это связано с появлением брома в орто-положении ароматического кольца и его взаимодействием с метиновым водородом. Следует отметить, что значение хим. сдвига у метиленовых протонов при бромировании практически не изменяется.

Следует отметить, что введение брома в количестве  $\leq 1$  атома на бензольное кольцо (БПС-22,5 и БПС-45) приводит к сдвигу пиков ароматических протонов в область сильных полей (для ПС  $\delta=6,60$  м. д., для БПС-22,5 и БПС-45 6,40 м. д.). При более высокой степени бромирования происходит уменьшение интенсивности пика с хим. сдвигом 6,40 м. д. и появляются пики с  $\delta=7,40$  и 7,70 м. д. Наблюдаемое изменение значений хим. сдвигов нельзя объяснить индуктивным эффектом брома на экранирование ароматических протонов, поскольку изменение хим. сдвига при бромировании низкомолекулярных ароматических соединений имеет противоположное направление [5]. По-видимому, бромирование влияет на взаимодействие бензольных колец ПС друг с другом, обусловливающее экранирование ароматических протонов за счет кольцевых токов, причем в зависимости от степени бромирования может происходить как усиление, так и ослабление взаимодействия.

ИК-спектры БПС также указывают на протекание при бромировании реакции замещения в бензольном кольце. По мере увеличения степени бромирования уменьшаются и практически исчезают полосы поглощения 700–710  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для пяти и четырех незамещенных атомов H, и полосы 750–760  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие неплоским деформационным колебаниям связи C–H [6]. Кроме того, появляются новые полосы поглощения: 860  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для одного или двух незамещенных атомов H в бензольном кольце, и 590  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующая колебанию связи C<sub>Ar</sub>–Br; интенсивность этих полос возрастает при увеличении степени бромирования.

Таким образом, введение массивных и полярных заместителей должно сопровождаться уменьшением кинетической гибкости цепей. Действительно, как видно из табл. 1, по мере увеличения содержания брома в полимере закономерно возрастает температура стеклования. Введение брома в ПС приводит к существенному возрастанию кислородного индекса (КИ), однако высокая хрупкость БПС не позволяет использовать их в качестве термопластов, что не исключает возможности их применения как компонентов полимер-полимерных композиций.

На рис. 1 представлены кривые ТГА полистирола и БПС-60 в инертной среде и на воздухе. Термическая деструкция БПС-60, как и остальных БПС, протекает в две стадии на воздухе и в инертной среде. По данным ТГА были определены температуры, соответствующие 1%-ной потери массы  $T_1$ , 10%-ной потери веса  $T_{10}$  и 50% потери веса  $T_{50}$ . Значения  $T_1$ ,  $T_{10}$  и  $T_{50}$ , а также скорости потери веса на первой и второй стадии представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Результаты ТГА бромированных ПС

Полимер	$T_1^\circ$		$T_{10}^\circ$		$T_{50}^\circ$		Скорость потери веса, %/мин			
							стадия I		стадия II	
	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух
ПС	290	255	345	310	385	355	8,75	8,1	—	—
БПС-22,5	335	330	355	350	385	380	8,55	7,50	0,65	0,15
БПС-45	330	327	351	350	377	375	6,25	4,35	1,25	0,45
БПС-60	315	310	345	350	385	385	6,00	4,30	1,75	0,75
БПС-68	325	315	358	348	385	375	6,25	5,00	1,55	0,80
БПС-71	305	300	352	350	435	390	5,90	4,55	2,00	1,00

Таблица 3

## Количественный и качественный состав продуктов деструкции БПС, полученных в условиях динамического нагревания

Полимер	Фракция I, % (нелетучий остаток)	Фракция II, % (олигомеры)	Фракция III, %			НВг
			всего	стирол	бромстирол	
ПС	2	35	60	59	0	0
БПС-22,5	20,3	28	58	24	25,2	3,6
БПС-45	21,1	38	35	9	21	5,9
БПС-60	48,4	28	≤0,5	—	—	23,6
БПС-68	45,0	28	≤0,5	—	—	27,0
БПС-71	54,2	25,7	≤0,5	—	—	20,1

Из табл. 2 видно, что потеря веса у БПС происходит при более высоких температурах, чем у ПС, а содержание брома не оказывает существенного влияния на начало разложения полимера. Кислород воздуха не влияет на начало первой стадии потери веса БПС. В аргоне первая стадия проходит быстрее, чем на воздухе. Следует отметить, что деструкция бромированных полифениленоксидов проходит также быстрее в аргоне, чем на воздухе [7]. Чем выше содержание брома в полимере, тем меньше потеря веса на первой стадии, и скорость потери веса практически не зависит от содержания брома для БПС-45 – БПС-71 как в инертной среде, так и на воздухе.

Скорость второй стадии на воздухе выше, чем в инертной среде, причем с увеличением содержания брома скорость потери веса возрастает. Полная потеря веса у БПС наблюдается на воздухе при  $600^\circ$ , а в аргоне при  $700^\circ$ . Таким образом, кислород воздуха по разному влияет на потерю веса БПС: на первой стадии замедляет потерю веса, а на второй стадии ускоряет.

В табл. 3 приводятся результаты исследования пропиолиза БПС в условиях динамического нагревания полимера. Для деструкции БПС с низким содержанием брома (22,5 и 45 %), как и при деструкции ПС, характерно образование значительных количеств мономера. При деструкции БПС с высоким содержанием брома (60–71 %) образуется большое количество НВг и нелетучего остатка. При деструкции БПС в изотермических условиях, ММ падает более чем на порядок, в то время как ММ полистирола уменьшается вдвое. По-видимому, разрыв цепи по закону случая у БПС более вероятен, чем у ПС.

На рис. 2 представлены кинетические кривые выделения НВг при термическом разложении БПС. Количество НВг, отнесенное к содержанию Br в полимерах, при разложении БПС-60, БПС-68 и БПС-71 выше, чем у БПС-22,5 и БПС-45. Дегидробромирование БПС-60 и БПС-68 проходит в две стадии. На первой стадии ( $350$ – $400^\circ$ ) скорость выделения брома

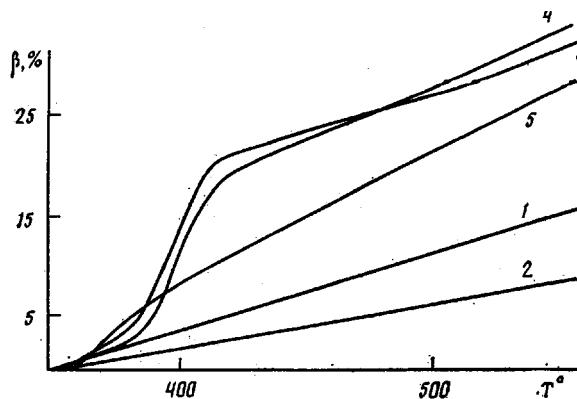
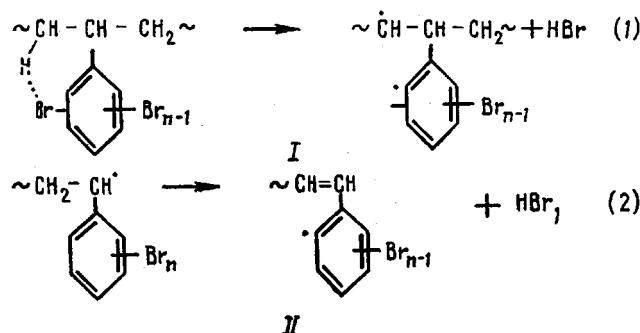


Рис. 2. Кинетические кривые выделения HBr при термическом разложении: БПС-22,5 (1), БПС-45 (2), БПС-60 (3), БПС-68 (4), БПС-71 (5)  $\left( \beta = \frac{\text{выделившийся бром}}{\text{исходный бром}}, \% \right)$

выше, чем на второй ( $>400^\circ$ ). У БПС-22,5, БПС-45 и БПС-71 выделение HBr имеет линейный характер.

По-видимому, дегидробромирование БПС проходит по двум различным механизмам. Первый реализуется во всех БПС, включает в себя стадию разрыва связи C—Br и последующий отрыв бромом атома водорода от какой-либо из макромолекул. При наличии в ароматическом кольце 2–3 атомов брома, когда паряду с *пара*-положением бром занимает *ортого*- и *мета*-положения (БПС-60 и БПС-68), вероятно, возможно протекание внутримолекулярных реакций



результатом которой является первая (быстрая) стадия образования HBr.

Дальнейшее превращение радикалов I и II приводит к образованию сшивок структур и большого количества олигомеров. Реакции (1) и (2) не происходят при деструкции БПС-71, в котором вследствие наличия сшивок затруднены необходимые конформации, в результате HBr образуется только по первому механизму.

По данным ИК-спектроскопии высококипящие продукты деструкции БПС-60 и БПС-68 содержат группы C=C, связанные с 2,4,5-трибромфенильными заместителями (полосы поглощения 921, 1850 и 1629  $\text{cm}^{-1}$ ), и в меньшей степени — группы C=C, связанные с 2,5-дибромфенильными (917, 1844 и 1629  $\text{cm}^{-1}$ ), 2,4-дибромфенильными (919 и 1629  $\text{cm}^{-1}$ ) и 4-бромфенильными (909, 1826 и 1631  $\text{cm}^{-1}$ ) заместителями [8]. Вместе с тем хроматограммы этой фракции не содержат пиков, соответствующих бромсодержащим стиролам. По-видимому, основная часть фракции представляет собой олигомеры три-, ди- и монобромстиролов, содержащие связи C=C.

В ИК-спектре высококипящих продуктов деструкции БПС-71 содержатся полосы поглощения в области 600–1000  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для замещенных ароматических соединений, и отсутствуют полосы поглощения,

соответствующие связи С=С (в области 910–920, 1830–1850 и 1630 см<sup>-1</sup>). Вероятно, одной из причин того, что ненасыщенные олигомеры не образуются при термодеструкции БПС-71, является отмеченная выше невозможность протекания реакции (2).

Высококипящие продукты деструкции БПС-45 и БПС-22,5 по данным ИК-спектроскопии, в основном состояли из олигомеров стирола и бромстирола. ИК-спектры содержат полосы поглощения 4-бромстирола (1826 и 909 см<sup>-1</sup>), 2-бромстирола (1835 и 916 см<sup>-1</sup>) и стирола (1821 и 907 см<sup>-1</sup>) [8].

Таким образом, при термической деструкции БПС происходит дегидробромирование, разрыв цепи по закону случая, деполимеризация. Вклад каждой реакции зависит от содержания брома в полимерах и наличия спиральных структур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 0047549 ЕПВ.
2. Pat. 4200703 USA.
3. Изыумников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 326.
4. Бови Ф. А. // ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 130.
5. Гордон А., Форд Р. // Спутник химика. М., 1976. С. 288.
6. Белами Л. // Инфракрасные спектры молекул. М., 1957. С. 75.
7. Ворр R. C., Гаур U., Камбуор R. P., Вандерлич B. // J. Therm. Analysis. 1982. V. 25. № 2. P. 243.
8. Nyquist R. A. // Appl. Spectroscopy. 1986. V. 40. № 2. P. 196.

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

Поступила в редакцию:  
18.01.89

A. V. Antonov, R. M. Gitina, Ye. D. Rogozhkina, A. L. Izyumnikov,  
I. L. Zhuravleva, Yu. S. Bogachev, S. N. Novikov

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BROMINATED POLYSTYRENES

#### Summary

Some brominated PS with various content of bromine in macromolecules have been synthesized. Molecular mass characteristics of synthesized polymers were studied, bromination of PS was shown to be accompanied by degradation of a polymer. Thermal degradation of brominated PS in air and in the inert medium was studied. Decomposition of synthesized polymers was shown to proceed in two stages with different oxygen effect on the rate of the first and second stages. Thermal degradation of brominated PS was found to include dehydrobromination, random chain rupture and depolymerization. Contribution of each reaction was shown to depend on the bromine content in polymers and on the presence of crosslinked structures.