

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*бис*-МАЛЕИМИДАМИНОВ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Хабенко А. В., Титкова З. Л., Волков В. С.,
Левшинов В. С., Долматов С. А.

Методом термогравиметрии исследована кинетика термодеструкции четырех различных по химическому строению типов поли-*бис*-малеимидаминов, полученных сплавлением *бис*-малеимидов и ароматических диаминов, при изменении мольной доли m ароматических диаминов в смеси от 0,2 до 0,4. Вычислены значения эффективных энергий активации E и предэкспоненциальных множителей A . Установлена линейная зависимость между E и m , а также между E и $\ln A$ у всех типов исследованных поли-*бис*-малеимидаминов.

С конца 60-х годов стал промышленно доступен новый класс полиимидов — термореактивных полиимидов на основе малеинового ангидрида и ряда ароматических диаминов: диаминодифенилметана, диаминодифенилового эфира и метафенилендиамина [1]. Эти реактопласти, получившие название поли-*бис*-малеимидаминов, синтезируют в две стадии: на первой стадии из малеинового ангидрида и ароматического диамина получают *бис*-малеимид; на второй стадии из *бис*-малеимида и диамина получают поли-*бис*-малеимидамины путем реакции нуклеофильного присоединения активного водорода аминогруппы ароматического диамина к двойной связи *бис*-малеимида, активированной сопряжением с карбонильной группой. В зависимости от мольной доли m ароматического диамина в его смеси с *бис*-малеимидом получают либо реактопласти — поли-*бис*-малеимиды при $m=0$ и поли-*бис*-малеимидамины при $0 < m < 0,5$, — либо термопласти — линейные поли-*бис*-малеимидамины при $m=0,5$. В промышленном варианте синтеза получают реактопласти при $m \approx 0,3$, в основном на один моль ароматического диамина берут 1,5–2,5 моля *бис*-малеимида.

Опыт работы авторов по синтезу и исследованию свойств ряда электропроводящих материалов на основе поли-*бис*-малеимидаминов таких, как компаунд ПИК-220 (ТУ 596-21-75), связующее ИД-91 (ТУ 1-596-57-78), высокотекущий гранулированный стекловолокнит «Имилон-С» (ТУ 6-11-15-96-79), а также самосмазывающиеся материалы, показал, что почти все поли-*бис*-малеимидамины независимо от строения диаминов и *бис*-малеимидов, из которых они синтезированы, обладают физико-механическими свойствами, изменяющимися в узком интервале, и имеют термостойкость на уровне класса «Н». Это дало основание предполагать, что основным параметром строения этих полимеров, влияющим на свойства материалов на их основе, будет степень сшивания, которую можно регулировать изменением мольной доли диамина в реакционной массе.

Образование молекулярной цепи поли-*бис*-малеимидамина и ее спиление связаны с протеканием двух реакций: присоединение аминогруппы к двойной связи малеимидного цикла *бис*-малеимида, взятого в избытке, и последующее раскрытие двойной связи. Первая реакция является тер-

мически обратимой, и известно, что при нагревании происходит разрыв азот-углеродной связи с образованием малеимидного цикла [2]. Таким образом, возникает предположение, что термодеструкция поли-бис-малеимидаминов сопровождается деполимеризацией с испарением диамина как более летучего компонента. Это дает возможность рассматривать кинетику потери веса поли-бис-малеимидаминов на первой стадии аналогично пиролизу ПТФЭ и применять для ее изучения те же методы.

Известно, что кинетические параметры процесса потери веса полимеров при изотермическом определении и термогравиметрии нередко совпа-

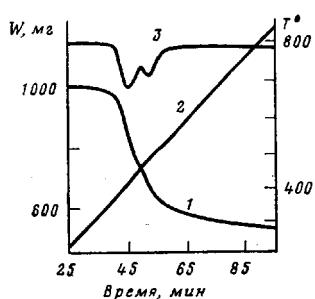


Рис. 1

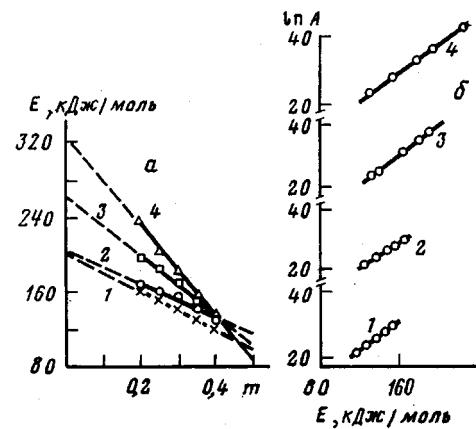


Рис. 2

Рис. 1. Типичный вид термогравиметрической (ТГ) (1), температурной (2) и дифференциальной ТГ (3) кривых, полученных при термодеструкции поли-бис-малеимидаминов

Рис. 2. Зависимость E от m (а) и $\ln A$ от E (б) для полимеров, полученных на основе МБМИ + ДАДФЭ (1), МБМИ + ДАДФМ (2), МФБМИ + ДАДФЭ (3) и МФБМИ + ДАДФМ (4)

дают между собой и коррелируют с изменением их механических, электрических и других физических свойств [3]. В литературе имеется большое количество сведений о зависимости физико-механических и химических свойств поли-бис-малеимидаминов от температуры, но отсутствуют данные по кинетике термодеструкции.

Цель настоящей работы — исследование методом термогравиметрии кинетики процесса термодеструкции поли-бис-малеимидаминов.

В данной работе исследовали полимеры, полученные сплавлением при температуре 170–200° в течение 15–75 мин тщательно перемешанных порошков бис-малеимида и ароматического диамина. В качестве бис-малеимидов использовали N,N' -метилен-ди-*n*-фенилендималеимид (МБМИ) (ТУ 6-09-06-386-74) и N,N' -*m*-фенилендималеимид (МФБМИ) (МР ТУ 6-09-627-76), а в качестве ароматических диаминов использовали 4,4'-диаминодифенилметан (ДАДФМ) (ТУ 6-09-1374-71) и 4,4'-диамино-дифениловый эфир (ДАДФЭ) (ТУ 6-09-5745-68). Было приготовлено четыре типа образцов поли-бис-малеимидов: МБМИ+ДАДФМ, МБМИ+ДАДФЭ, МФБМИ+ДАДФМ, МФБМИ+ДАДФЭ. В каждом образце мольная доля диамина изменялась от 0,2 до 0,4 с шагом 0,05 моля. Исследование проводили на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдеи» фирмы «МОМ» (Венгрия) при следующем режиме: навеска 1000 мг, чувствительность весов 1000 мг, скорость нагревания образца 10 град/мин, диапазон температур 20–900°, чувствительность термогравиметрии по производной ТГП-1/15, атмосфера – воздух. Образцы полимеров загружали в платиновый тигель с крышкой. Для каждого из 20 вариантов образцов было сделано не менее двух опытов. Типичный вид полученных кривых представлены на рис. 1.

Кинетические параметры процесса термодеструкции определяли только для первой стадии процесса в интервале температур 300–450°¹, используя формальное уравнение

¹ Тепловых эффектов в этом интервале температур не наблюдали.

нение кинетики

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n,$$

где $\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_k}$ — относительная потеря веса, (W_0 , W , W_k — начальный, текущий и конечный вес образца соответственно, мг); T — абсолютная температура, К; A — предэкспоненциальный множитель; $q = dT/dt$ — постоянная скорость нагревания образца, град/мин; E — эффективная энергия активации, ккал/моль; R — газовая постоянная, ккал/моль·град; n — порядок реакции.

Таблица 1

Значения кинетических параметров E и $\ln A$ процесса термодеструкции поли-бис-малеимидаминов, рассчитанные по методу Горовица — Метцгера при $n=1$

Образец полимера	Мольная доля ароматического диамина	E , кДж/моль	$\ln A$	T_0	T_m^*
МБМИ + ДАДФЭ	0,40	126±2,5	21,2±0,8	255	401±3
	0,35	136±3,4	23,4±1,2	257	397±7
	0,30	147±2,9	25,2±1,0	268	393±6
	0,25	158±2,9	27,1±0,6	272	406±5
	0,20	166±20,0	28,7±3,1	275	420±1
МБМИ + ДАДФМ	0,40	135±0,4	22,7±0,1	264	401±2
	0,35	148±2,9	25,3±0,9	269	405±7
	0,30	160±0,8	27,1±0,1	280	405±1
	0,25	170±7,5	28,1±2,0	296	414±5
	0,20	176±14,0	29,1±2,8	301	420±1
МФБМИ + ДАДФЭ	0,40	140±5,0	24,2±1,1	258	380±1
	0,35	153±5,0	26,0±1,1	261	381±1
	0,30	179±3,8	31,3±0,7	278	387±3
	0,25	195±16,0	34,3±3,0	283	390±1
	0,20	205±4,6	35,8±1,9	291	405±1
МФБМИ + ДАДФМ	0,40	141±0,8	24,4±0,2	259	390±1
	0,35	166±0,4	28,6±0,1	275	390±1
	0,30	191±9,6	33,2±1,7	287	385±7
	0,25	213±6,7	36,4±0,1	304	400±1
	0,20	247±14,0	42,0±1,1	319	410±1

Примечание. Для E и $\ln A$ приведены среднеарифметические значения \pm среднеквадратичные отклонения; для T_m^* — среднее значение \pm максимальная абсолютная ошибка.

Было предположено, что процесс термодеструкции в указанном интервале температур обусловлен одной реакцией первого порядка, и расчеты проводили по методу Горовица — Метцгера [4] при $n=1$. Для проверки правильности этого предположения все кинетические параметры термодеструкции E , A и n некоторых образцов полимеров определяли также поисковым методом — путем минимизации критерия F , представляющего собой сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от расчетных

$$F(E, n, A) = \sum_{i=1}^N \left[\left(\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_i - \ln A - \frac{E}{RT} + n \ln (1 - \alpha_i) - \ln q \right) \right] \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_i^2,$$

где N — количество экспериментальных точек, снятых с термогравиметрической кривой. Использование этого критерия основано на предположении о нормальном законе распределения погрешностей измерения в данных экспериментах, что вполне допустимо с учетом свойств центральной предельной теоремы теории вероятности. Значения $(d\alpha/dT)_i$ в i -й точке определяли с помощью параболической интерпретации по схеме Эйткена. Минимизацию критерия проводили комплекс-методом Бокса [5]. При этом задачу поиска вектора оценок кинетических параметров формулировали в виде задачи нелинейного программирования, т. е. на область поиска параметров накладывали ограничения, обусловленные их физическим смыслом. Все расчеты проводили на ЭВМ.

Таблица 2

Значения кинетических параметров термодеструкции поли-бис-малеимидаминов, рассчитанные поисковым методом

Мольная доля аро- матиче- ского диамина	<i>E</i> , кДж/моль	<i>ln A</i>	<i>n</i>	<i>E</i> , кДж/моль	<i>ln A</i>	<i>n</i>
	МБМИ+ДАДФЭ			МФБМИ+ДАДФМ		
0,40	130±5,0	21,0±0,1	1,21±0,10	137±4,6	23,5±0,8	1,17±0,10
0,20	162±8,0	26,8±1,3	1,15±0,27	231±13,0	38,6±2,7	0,95±0,17

Результаты расчетов кинетических параметров *E* и *ln A* по методу Головица — Метцгера приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты, полученные поисковым методом. Как видно из табл. 1 и 2, результаты, полученные двумя различными методами, аналогичны, что подтверждает правильность предположения о том, что *n*=1. Обработка всех термогравиметрических кривых поисковым методом была нецелесообразной из-за его большой трудоемкости. В табл. 1 включены также значения температур начала разложения *T₀*, вычисленные по предложенной Пилояном [6] формуле

$$T_0 = \frac{E}{R \ln (AE/Rq)},$$

и значения температур максимальной скорости разложения *T_m*, которые определяли проецированием вершины соответствующего пика кривой термогравиметрии по производной на кривую температуры.

Из рис. 2, *a* видно, что зависимость энергии активации от мольной доли диамина практически линейна и может быть описана уравнением вида

$$E = a_1 m + b_1$$

На рис. 2, *b* показана зависимость *ln A* от *E* для разных по химическому строению полимеров, которая также оказалась линейной, что свидетельствует о наличии компенсационного эффекта [7]. Аналогично можно записать

$$\ln A = a_2 E + b_2$$

Значения коэффициентов линейной аппроксимации *a₁*, *b₁*, *a₂*, *b₂* показаны в табл. 3. Кроме них в эту таблицу включены значения коэффициентов корреляции *r* и значения изокинетических температур *T₀*. Из табл. 1 и рис. 2, *a* видно, что чем меньше доля ароматического диамина и, следовательно, чем плотнее сшивка, тем больше энергия активации термодеструкции и начальная температура разложения поли-бис-малеимидаминов. Этот результат совпадает с данными по термодеструкции подобных же полимеров на основе алкилен-бис-малеимидов с длинной углеродной цепи между имидными циклами от 2 до 12 [8]. Интересно, что при мольной доле диаминов, равной 0,4, значения *E* у разных поли-бис-малеимидаминов примерно одинаковы и составляют ~135 кДж/моль. С ростом мольной доли ароматического диамина разница в величине *E* возрастает и при *m*=0,2 составляет ~84 кДж/моль. Если на рис. 2, *a* экстраполировать прямые в область, где *m*=0,5, то все четыре прямые не выйдут за пределы области с *E*=105±21 кДж/моль, которую можно интерпретировать как область энергий активации термодеструкции по связи C—N в термопластичных поли-бис-малеимидаминах на основе указанных бис-малеимидов и ароматических диаминов. С другой стороны, при *m*=0 экстра-

Таблица 3

Значения коэффициентов линейной аппроксимации, изокинетических температур и коэффициентов корреляции

Поли-бис-малеимидамины	a_1 , кДж/моль	b_1 , кДж/моль	r_1	a_2 , моль/кДж	b_2	r_2	T_u , К
МБМИ + ДАДФЭ	-205±5	208±1,7	1,00	0,18±0,002	-0,65±0,4	0,99	680±9
МБМИ + ДАДФМ	-207±16	220±5,0	0,88	0,15±0,010	2,44±1,5	0,94	786±49
МФБМИ + ДАДФЭ	-351±38	279±12,0	0,71	0,18±0,002	-0,86±0,4	0,99	671±9
МФБМИ + ДАДФМ	-515±21	347±6,7	0,80	0,17±0,002	1,08±0,6	0,93	721±1

поляция прямых дает величины энергий активации 240–335 кДж/моль, которые можно рассматривать как энергии активации термодеструкции образцов поли-бис-малеимидов, полученных из исследованных бис-малеимидов.

Температуры максимальной скорости потери веса для всех 20 исследованных образцов поли-бис-малеимидаминов лежат в достаточно узкой области 380–420° и еще меньше изменяются у разных поли-бис-малеимидаминов с одинаковой степенью сшивки. Интересно отметить, что T_u не является наибольшей у полимера с наибольшим значением E . Из рис. 2, б и табл. 3 видно, что прямые, показывающие наличие компенсационного эффекта у исследованных типов полимеров, почти параллельны, т. е. имеют близкие значения тангенса угла наклона, который можно рассматривать как параметр, характеризующий процесс термодеструкции всей исследованной группы полимеров в целом. Он оказывается практически независимым от химического строения и степени сшивки поли-бис-малеимидаминов.

Таким образом, представляется очень вероятным, что использованный авторами метод синтеза ведет только к получению поли-бис-малеимидаминов, т. е. не происходит гомополимеризации бис-малеимидов в присутствии сильных нуклеофилов — ароматических диаминов, являющихся одновременно и свободнорадикальными ингибиторами. Раскрытие имидного цикла бис-малеимидов под воздействием диаминов с образованием поли-бис-малеимидов, присоединяющих затем диамины по двойной связи с образованием разветвленных нециклических полiamидаминов, также не происходит. Не происходит и присоединения активного водорода вторичной аминогруппы в поли-бис-малеимидаминах по двойной связи бис-малеимидов с образованием разветвленных циклических полиимидаминов. Иными словами, предположение о том, что синтезированные поли-бис-малеимидамины образуют гомологические ряды полимеров, отличающиеся только степенью сшивки, получает достаточно убедительное подтверждение. Более того, полученные результаты дают основание утверждать, что, несмотря на различие в химическом строении четырех исследованных типов поли-бис-малеимидаминов, они, с точки зрения термодеструкции, образуют одну структурную группу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mallet M. Proprietes des Polyimides-amines.— Inform. chim., 1972, № 112, S. 201.
2. Matui S., Aida H. Thermal Stabilities of Poly (N-alkylmaleimides).— Polymer, 1976, v. 17, p. 199.
3. Papazian H. A. Prediction of Polymer Degradation Kinetic at Moderate Temperatures from TGA Measurements.— J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, № 10, p. 2503.
4. Horowitz H. H., Metzger G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces.— J. Anal. Chem., 1963, v. 35, № 10, p. 1464.
5. Box M. A New method of constrained optimization and a comparison with other methods.— The Computer J., 1965, v. 8, № 1, p. 42.
6. Пилоян Г. О., Кудинов И. Б. Термический анализ минералов. М.: Наука, 1978, с. 79.
7. Dollimore D., Heal G. R., Krupay B. W. The Use of the Rising Temperature Technique

- to Establish Kinetic Parameters for Solid-State Decompositions Using a Vacuum Microbalance.— Termochem. Acta, 1978, v. 24, p. 293.
8. Hummel D. O., Heinen K. U., Stenzenberger H., Siesler H. Kinetic Data of the Polymerization of Aliphatic bis-maleimides.— J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, p. 2015.

Поступила в редакцию
12.III.1980

**STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF POLY-*bis*-MALEIMIDAMINES
BY THERMOGRAVIMETRY METHOD**

***Khabenko A. V., Titkova Z. L., Volkov V. S.,
Levshanov V. S., Dolmatov S. A.***

Summary

The kinetics of thermal degradation of four types of poly-*bis*-maleimidamines of various chemical structure obtained by alloying of *bis*-maleimides and aromatic diamines with changing of the mole fraction m of aromatic diamines in the mixture from 0.2 up 0.4 has been studied by thermogravimetry method. The values of effective activation energies E and preexponential factors A are calculated. The linear dependence between E and m and E and $\ln A$ for all types of poly-*bis*-maleimidamines is found.
