

УДК 541.64:536.6

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ 4,4'-(N,N'-БИСМАЛЕИМИД)ДИФЕНИЛМЕТАН- 2,2'-ДИАЛЛИЛБИСФЕНОЛ А<sup>1</sup>

© 2001 г. Б. А. Розенберг\*, Э. А. Джавадян\*, Р. J. Morgan\*\*, Е. E. Shin\*\*

\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*Advanced Materials Engineering Experiment Station  
Michigan State University, 2203 Eastman Avenue  
Midland, MI 48640, USA

Поступила в редакцию 27.06.2000 г.  
Принята в печать 28.09.2000 г.

Методом ДСК и изотермической калориметрии изучена кинетика термически индуцируемого процесса отверждения системы 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)дифенилметан-2,2'-диаллилбисфенол А и ряда модельных систем с использованием монофункциональных соединений (N-фенилмалеимид и 2-аллилфенол) при различных соотношениях компонентов. Показано, что процесс отверждения в экви-функциональной системе протекает в двух температурных областях с максимумами скорости при 230–240 и 330–340°C, соответствующих двум основным реакциям: конденсации малеимидных и аллильных групп и последующего сшивания за счет радикальной полимеризации образовавшихся на первой стадии пропенильных групп и непрореагировавших аллильных групп. Энталпия раскрытия двойной связи малеимидной группы в реакции ее конденсации с аллильной группой и полимеризации, равна для обеих реакций 92 кДж/моль. Установлено, что конкурирующей реакцией на первой стадии является гомополимеризация малеимидных групп, протекающая автокатализически и инициируемая свободными радикалами, образующимися при термическом распаде донорно-акцепторной пары малеимидная группа – пропенильная группа. Роль этой реакции возрастает при увеличении избытка малеимидных групп по сравнению с аллильными группами в исходной смеси и падает при увеличении температуры реакции. При повышении температуры возрастает роль термически индуцируемой гомополимеризации малеимидных групп. Показано, что кинетика реакции в области 140–200°C хорошо описывается с учетом конкуренции указанных выше реакций. Определены кинетические параметры реакций для всех исследованных систем.

### ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе бисмалеимидов в последние два десятилетия являются объектом многочисленных исследований, направленных на совершенствование их технологических и эксплуатационных свойств. Такой интерес вызван прежде всего тем фактом, что полимеры на основе бисмалеимидов, особенно система 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)-дифенилметан (БМДМ)-2,2'-диаллилбисфенол А

(ДАБФА), стали широко использовать в качестве матриц для производства армированных углеродным волокном композитов. Полимеры на основе последней системы отличаются не только высокими эксплуатационными характеристиками, но и превосходными технологическими свойствами.

В последние годы выполнен ряд работ, направленных на выяснение кинетики и механизма отверждения системы БМДМ-ДАБФА [1–8]. Приведенные работы позволили понять основные черты механизма отверждения этой сложной системы. Критический обзор работ, посвященных исследованиям механизма отверждения ука-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33195).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

занной системы и последние достижения в данной области представлены в работе [9]. Выводы, сделанные в цитированных работах, основаны на экспериментальных исследованиях только эквимольной смеси реагентов и нуждаются в подтверждении при более широком варьировании соотношения компонентов. Настоящая работа посвящена изучению кинетики отверждения как реальной системы, так и низкомолекулярных модельных соединений – N-фенилмалеимида (ФМИ) и 2-аллилфенола (АФ) при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и изотермической калориметрии. Метод ДСК использовали ранее лишь для качественной феноменологической характеристики отверждения системы БМДМ–ДАБФА [1, 10–13] и никаких выводов о механизме отверждаемой системы сделано не было. В настоящей работе, кроме получения количественной кинетической информации при помощи методов калориметрии, проведена также проверка и уточнение некоторых выводов о механизме изучаемой реакции, сделанных нами в работе [9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика используемых реагентов дана в работе [9]. Кинетику процесса тепловыделения в процессе отверждения при нагревании от 20 до 400°C изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра “Дюпон-910” в сканирующем режиме при скорости нагревания 5 град/мин в атмосфере азота, кинетику реакций в изотермическом режиме – с использованием микрокалориметра МКС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Метод ДСК*

На рис. 1а представлены кривые ДСК для исследованных систем. Как видно, эти данные четко характеризуют температурные области протекания соответствующих реакций.

**Гомополимеризация компонентов.** Как и следовало ожидать, на кривых ДСК для ФМИ и БМДМ проявляется один пик, связанный с радикальной полимеризацией этих соединений по малеимидной группе. Температурная область полимеризации ФМИ, как оказалось, почти на 100°C сдвинута в область высоких температур по сравнению с БМДМ. Вторая отличительная особенность в поведении БМДМ и его монофункционального аналога заключается в существенной неполноте полимеризации БМДМ из-за застекловывания отверждющейся системы, тогда как ФМИ полимеризуется практически нацело с  $\Delta H = 82.9$  кДж/моль, что находится в согласии с известными данными для

среднего значения энталпии раскрытия двойной связи [14].

При полимеризации ДАБФА на кривых ДСК четко обнаруживаются два пика с максимумами при 240 и 341°C. Общая энталпия полимеризации равна 44.7 кДж/экв, а доля энталпии на первом пике составляет около 20%. Полимеризация ДАБФА в области 240–300°C приводит к образованию очень хрупкого высокосшитого и высоконапряженного полимера, который самопроизвольно отслаивается от стенок сосуда при охлаждении и растрескивается. Эти наблюдения показывают, что избыток ДАБФА в смеси БМДМ–ДАБФА является крайне нежелательным, хотя с точки зрения улучшения технологических свойств композиции избыток ДАБФА является весьма благоприятным.

**Система БМДМ–ДАБФА и модельные системы.** На рис. 1б представлены кривые ДСК для эквифункциональных систем БМДМ–ДАБФА, ФМИ–ДАБФА и БМДМ–АФ. Как видно, две первых системы ведут себя практически одинаково, тогда как третья система отличается от двух первых. Весь процесс в последней системе протекает в одной температурной области с максимумом 226°C, тогда как в первых двух системах основные реакции идут в двух температурных областях с максимумами при ~240 и ~335°C. Эти максимумы соответствуют двум основным реакциям [9]: поликонденсации малеимидных и аллильных групп и последующего высокотемпературного сшивания за счет гомополимеризации образовавшихся пропенильных групп. Пока остается не ясным, почему третья система столь разительно отличается от первых двух, т.е. почему в этой системе не проявляется высокотемпературная реакция сшивания. При этом энталпии отверждения в расчете на одну двойную связь для первой и третьей системы, как и следовало ожидать, весьма близки и составляют соответственно 82.3 и 91.5 кДж/экв.

### *Метод изотермической калориметрии*

Отверждение эквифункциональной системы БМДМ–ДАБФА без учета реакции дегидратации протекает по упрощенной кинетической схеме:



где М и А – малеимидные и аллильные группы соответственно БМДМ и ДАБФА, Ad – продукт их поликонденсации (“епе” аддукт) и  $(Ad)_n$  – продукт сшивания “епе” аддукта за счет радикальной полимеризации пропенильных групп. Согласно данным работ [3, 5–9] и результатам настоящей работы, реакция сшивания интенсивно протекает

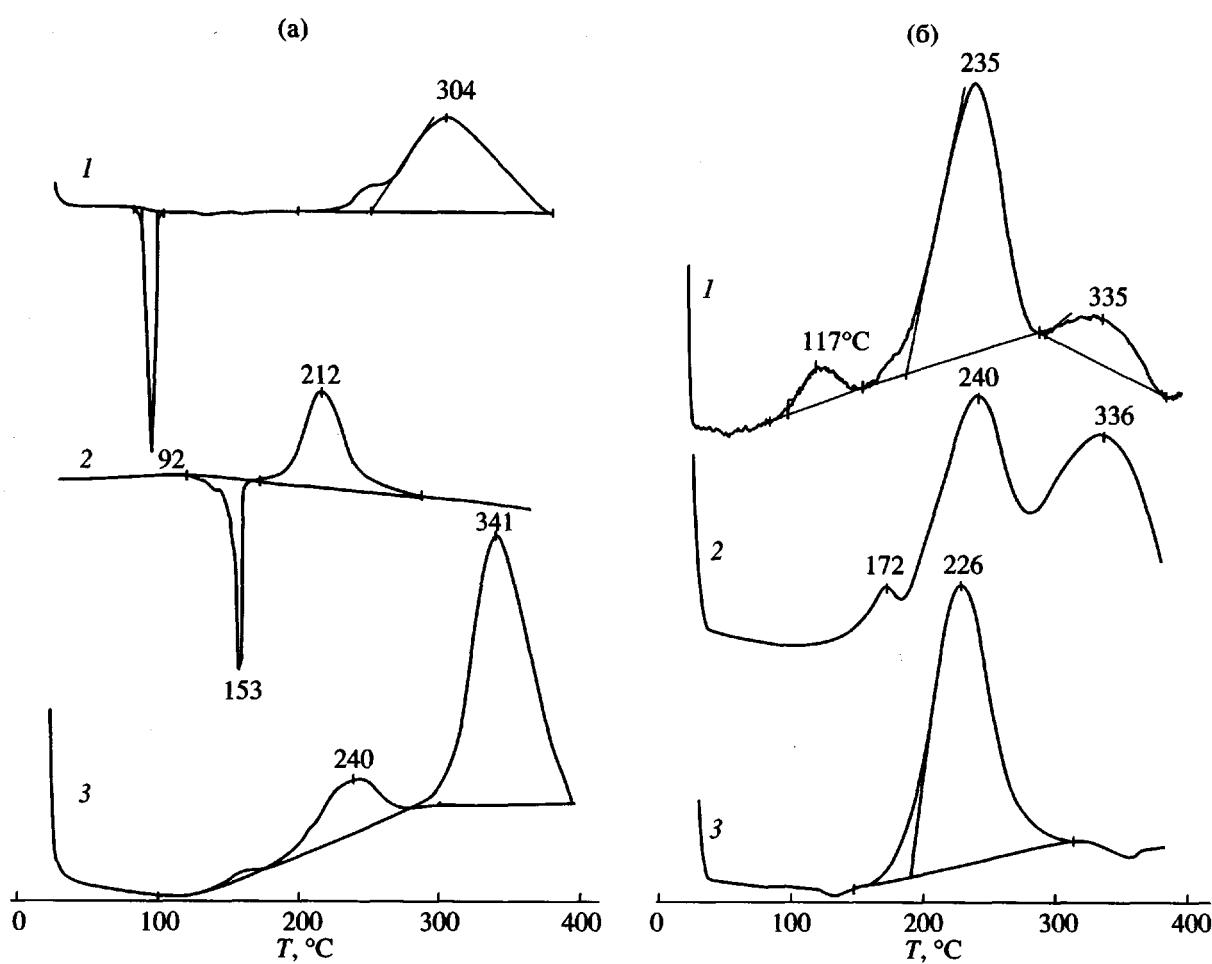


Рис. 1. Кривые ДСК исходных веществ (а) и смесей (б). а: 1 – ФМИ, 2 – БМДМ, 3 – ДАБФА; б: 1 – БМДМ–ДАБФА, 2 – ФМИ–ДАБФА, 3 – БМДМ–АФ.

только при высоких температурах. Учитывая эти результаты, можно записать, что наблюдаемое тепловыделение в процессе отверждения (наблюданная энталпия реакции)

$$\sum \Delta H = -(j\Delta H_M + i\Delta H_A) + i\Delta H_{Ad}$$

Здесь  $j$  и  $i$  – количество молей прореагировавших малеимидных и аллильных групп соответственно, причем  $j \geq i$ ;  $\Delta H_M$ ,  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_{Ad}$  – энталпии раскрытия малеимидной, аллильной и пропенильной двойных связей. Приведенное уравнение теплового баланса дает возможность определить энталпию раскрытия всех типов двойных связей, варьируя соотношение компонентов и определяя в независимом эксперименте методами ИК- или ЯМР-спектроскопии концентрации всех типов двойных связей [9].

Кинетические кривые реакций при 200°C для всех исследованных систем в наглядном виде представлены на рис. 2. Аналогичный вид имеют

и кинетические кривые при более низких температурах.

На рисунках на оси ординат приведена величина наблюдаемой теплоты реакции в расчете на одну аллильную группу. Из зависимости предельной теплоты реакции от количества молей прореагировавших малеимидных групп в соответствии с приведенным выше уравнением теплового баланса можно определить теплоту раскрытия малеимидной двойной связи. Как видно из рис. 2, предельная теплота реакции для всех исследованных систем пропорциональна концентрации малеимидных групп, откуда следует, что теплота раскрытия малеимидной связи равна 92.0 кДж/моль.

Следует отметить, что во всех исследованных системах, включая и систему БМДМ–ДАБФА, при 200°C реакция по малеимидным группам доходит до конца, тогда, как отмечено выше, гомополимеризация БМДМ при 200°C прекращается из-за застекловывания при низких глубинах пре-

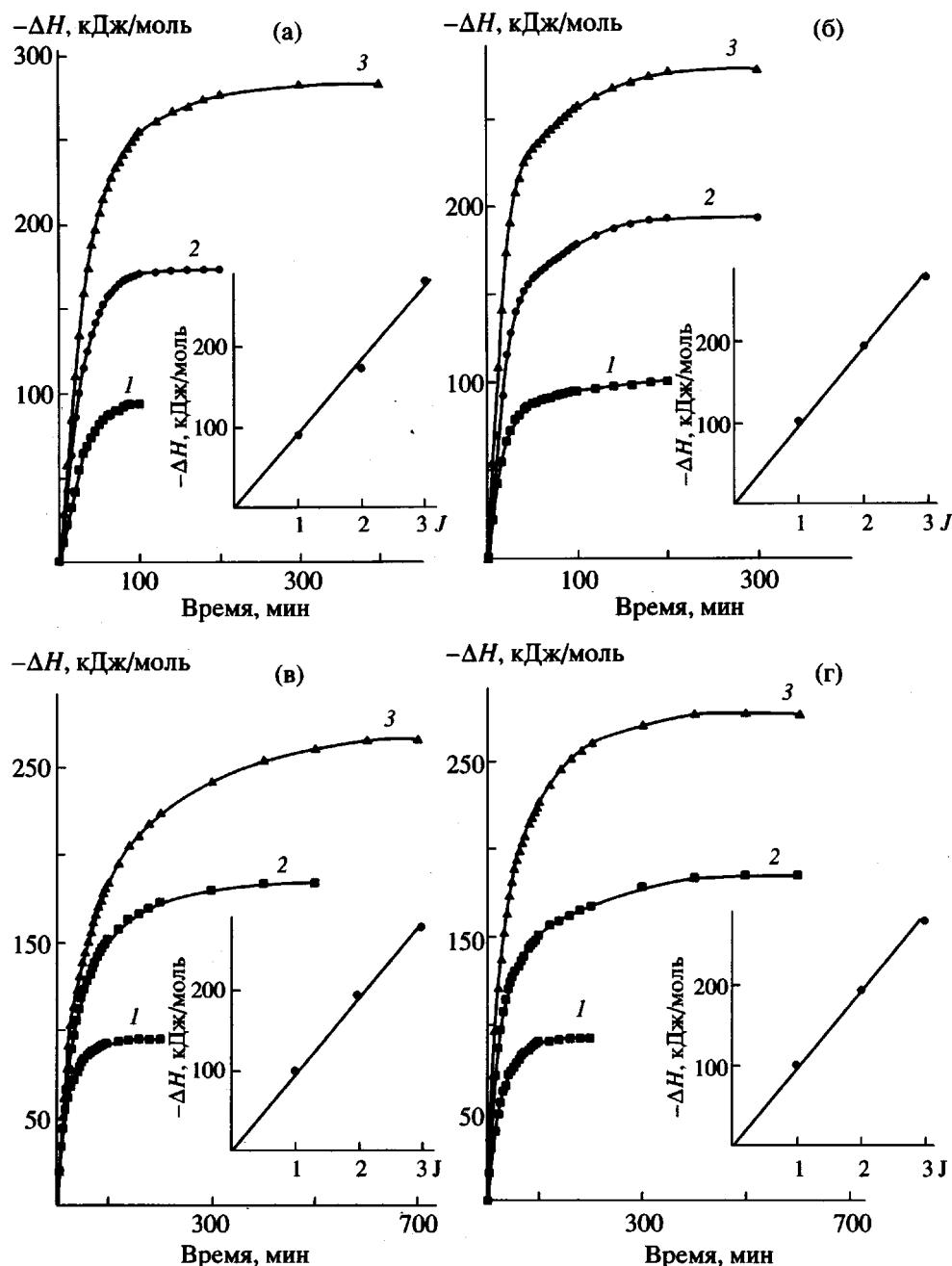


Рис. 2. Изменение энталпии в системах ФМИ-АФ (а), БМДМ-АФ (б), ФМИ-ДАБФА (в), БМДМ-ДАБФА (г) при соотношении малеимидных и аллильных групп  $J = 1$  (1), 2 (2) и 3 (3) при 200°C. Для всех систем приведены также зависимости предельного тепловыделения от соотношения малеимидных и аллильных групп  $J$  (врезки).

вращения, а гомополимеризация ФМИ при этой температуре вообще не протекает. Полимеризация БМДМ отсутствует при 160°C, однако в присутствии аллильного компонента расходование избыточных (по сравнению с аллильными группами) малеимидных групп имеет место даже при 140°C (рис. 3).

Результаты исследования температурной зависимости величины предельной теплоты, приведенной к концентрации аллильных групп, представлены на рис. 3. Как видно, при более низких температурах (140 и 160°C) реакция при избытке малеимидных групп не доходит до конца, тогда как в эквифункциональной системе реакция пол-

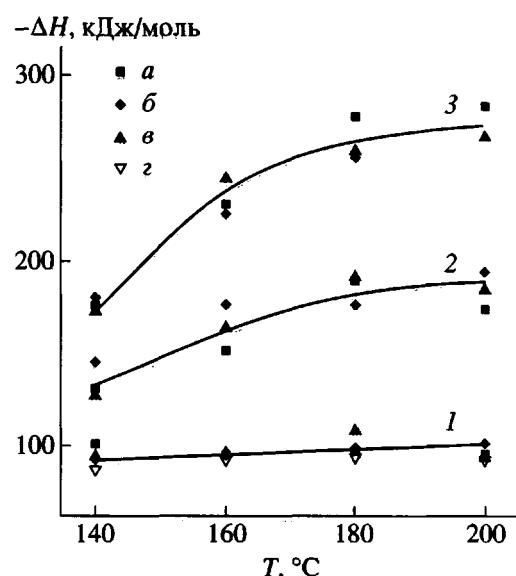


Рис. 3 Температурная зависимость предельного тепловыделения в системах ФМИ-АФ (а), БМДМ-АФ (б), ФМИ-ДАБФА (в), БМДМ-ДАБФА (г) при соотношении малеимидных и аллильных групп  $J = 1$  (1), 2 (2) и 3 (3).

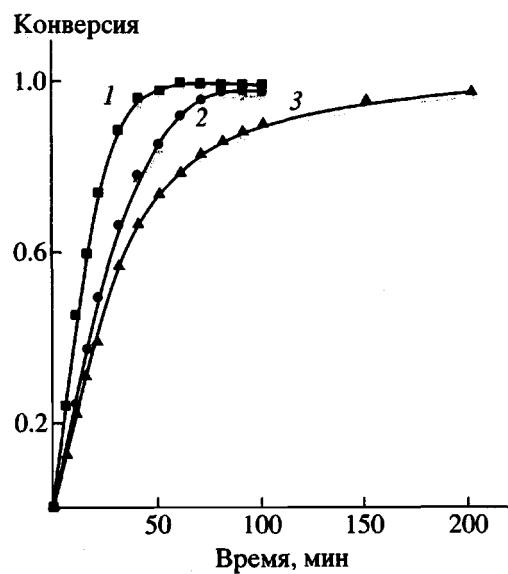


Рис. 4. Изменение глубины превращения по малеимидным группам в системах БМДМ-ДАБФА при 200°C при соотношении малеимидных и аллильных групп в исходной смеси равном 1 (1), 2 (2) и 3 (3).

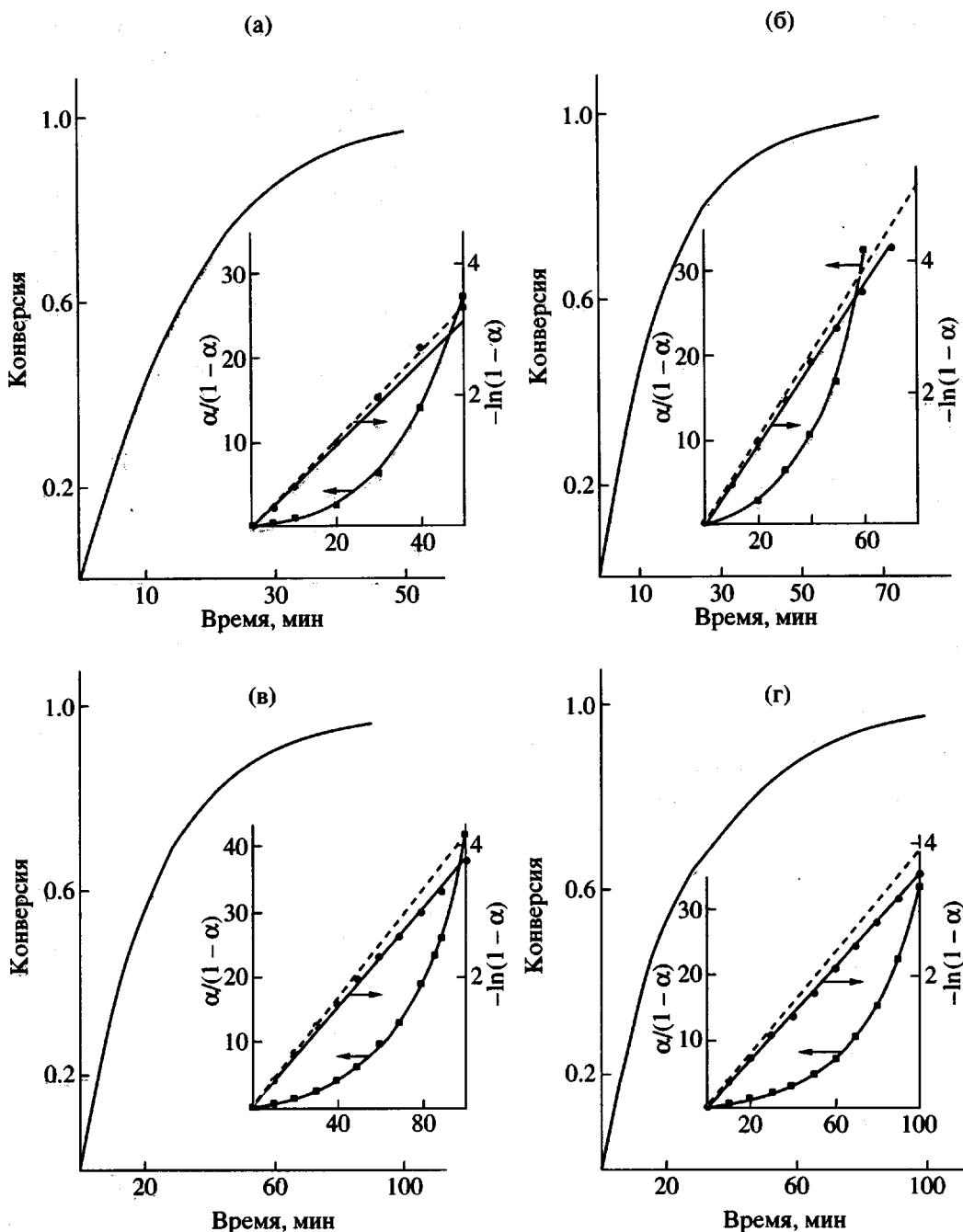
ностью протекает до возможного предела. При температурах выше 180°C реакция доходит до конца при всех исследованных соотношениях компонентов.

Используя полученное значение теплоты раскрытия малеимидной связи, кинетические кривые могут быть представлены в привычном виде: глубина превращения малеимидных групп как функция времени. Типичные кинетические кривые для системы БМДМ-ДАБФА при различных мольных соотношениях компонентов приведены на рис. 4. При всех исследованных соотношениях компонентов при 200°C конверсия по малеимидным группам доходит до единицы.

На основании полученных кинетических и термодинамических данных можно сделать некоторые важные выводы о механизме изучаемых реакций. Как показали эксперименты, для нестехиометрических соотношений компонентов в системе БМДМ-ДАБФА расходование второй и третьей малеимидных групп, избыточных по сравнению с аллильными группами, характеризуется таким же тепловым эффектом, как и первой малеимидной группы. Есть три возможных пути расходования избыточных по сравнению со стехиометрией малеимидных групп: гомополимеризация малеимидной группы, образование чередующегося сополимера путем альтернативной сополимеризации малеимидной и пропенильных групп "ен-аддукта" и статистическая сополимеризация малеимидных и аллильных групп.

Как было показано нами ранее [9], термически индуцируемая гомополимеризация малеимидных групп при температурах ниже 200°C идет с очень низкой скоростью. При этом скорость гомополимеризации лимитируется при сравнительно низких температурах низкой скоростью инициирования. Так, при 160°C гомополимеризация не наблюдается вовсе, однако при добавлении инициаторов радикального типа полимеризация протекает. Поэтому первый путь следует отвергнуть. Если бы реализовался второй путь, то выделившееся при этом тепло должно было бы быть равно сумме теплот раскрытия малеимидной и пропенильной групп, что не соответствует действительности. Образование статистического сополимера по третьему пути также маловероятно, поскольку аллильная группа еще менее активна при гомополимеризации и требует существенно более высоких температур, чем малеимидная группа, т.е. скорость полимеризации при статистической сополимеризации компонентов, как и при гомополимеризации, определяется скоростью инициирования. Ранее [9] было показано, что механизм альтернативной сополимеризации малеимидных и аллильных групп, предложенный в работе [2], также не имеет места.

В связи с этим единственным возможным объяснением наблюдаемой кинетики реакций нестехиометрических смесей с избытком малеимидных



**Рис. 5.** Кинетические кривые реакций и их анаморфозы в координатах первого и второго порядка (врезки) для эквифункциональных систем ФМИ-АФ (а), ФМИ-ДАБФА (б), БМДМ-АФ (в), БМДМ-ДАБФА (г) при 200°C.

групп может служить предположение о том, что термическое инициирование радикальной полимеризации малеимидных групп в указанных системах осуществляется за счет образования бирадикала из донорно-акцепторной пары, образованной малеимидной и пропенильной группами. Естественно, что такая реакция требует значи-

тельно меньшей энергии активации и может протекать при достаточно низких температурах, т.е. акт инициирования осуществляется по механизму термически индуцируемой альтернативной сополимеризации. Далее рост цепи может осуществляться как за счет гомополимеризации, так и статистической сополимеризации; при этом, однако,

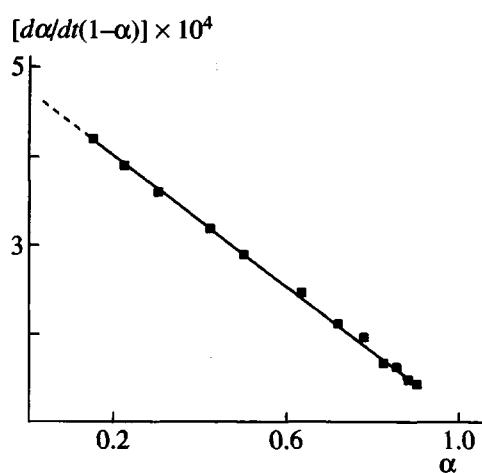


Рис. 6. Кинетика реакции эквифункциональной смеси ФМИ–ДАБФА при 200°C в координатах уравнения (3).

следует предположить намного большую активность малеимидной группы по сравнению с пропенильной.

Таким образом, избыточные по сравнению со стехиометрическим соотношением для системы БМДМ–ДАБФА и соответствующих модельных систем малеимидные группы реагируют при достаточно низких температурах за счет ускорения

иницирования по механизму альтернатной copolymerизации малеимидной и пропенильной группы, образовавшейся при поликонденсации малеимидных и аллильных групп (механизм "ene" реакции). Подчеркнем, что гомополимеризация малеимидов в этих условиях невозможна вообще или протекает с низкими скоростями.

Такой вывод позволяет также понять, почему не выполняется закон реакции второго порядка, который должен был наблюдаться для стехиометрических соотношений реагентов. Действительно, если в системе протекает бимолекулярная реакция конденсации, а продукт этой реакции стимулирует полимеризацию малеимидных групп (или сополимеризацию их с пропенильными группами), то справедливо кинетическое уравнение

$$d\alpha/dt = k_1(1-\alpha)^2 M_0 + k_2 \alpha(1-\alpha) M_0, \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости конденсации для стехиометрической системы, а  $k_2$  – эффективная константа скорости полимеризации,  $\alpha$  – глубина превращения малеимидных групп,  $M_0$  – начальная концентрация малеимидных групп. Данное уравнение можно переписать в виде

$$d\alpha/dt = k_1(1-\alpha)M_0[(1-\alpha(1-k_2/k_1))] \quad (2)$$

#### Кинетические параметры процесса отверждения системы БМДМ–ДАБФА и реакций модельных систем

Система	Концентрация компонентов, моль/л	Бимолекулярные константы скорости $k_1 \times 10^4$ , л/моль с				$E_1$ , кДж/моль
		140°C	160°C	180°C	200°C	
ФМИ–АФ	3.77/3.77	0.076	0.25	0.81	1.03	$90.3 \pm 8.3$
	5.02/2.51	0.055	0.18	0.86	1.96	$99.5 \pm 4.2$
	5.63/1.88	0.041	0.18	0.89	1.99	$104.5 \pm 7.5$
БМДМ–АФ	3.78/3.78	0.072	0.30	0.96	2.03	$90.3 \pm 5.8$
	5.02/2.51	0.056	0.38	1.22	2.58	$99.5 \pm 10.8$
	5.65/1.88	0.074	0.47	1.50	3.00	$99.5 \pm 8.3$
ФМИ–ДАБФА	3.61/3.61	0.080	0.27	0.80	1.35	$79.4 \pm 4.2$
	4.88/2.44	0.100	0.27	0.70	1.93	$79.4 \pm 4.2$
	5.52/1.84	0.110	0.34	0.77	2.30	$79.4 \pm 5.0$
БМДМ–ДАБФА	3.62/3.62	0.108	0.30	0.74	1.44	$69.8 \pm 4.2$
	4.90/2.44	–	–	–	1.90	–
	5.57/1.81	–	–	–	2.27	–

При  $k_2/k_1 = \gamma \sim 1$  выражение превращается в уравнение первого порядка; при промежуточных значениях отношения констант скоростей наблюдаемый порядок реакции будет находиться между первым и вторым, при  $\gamma = 0$  выражение превращается в уравнение второго порядка.

На рис. 5 приведены аноморфозы кинетических кривых для эквифункциональных смесей исследованных систем при 200°C по уравнениям второго и первого порядка. Как видно, кинетика реакции не описывается реакцией второго порядка, но хорошо описывается реакцией первого порядка вплоть до достаточно глубоких степеней превращения; однако на глубоких стадиях наблюдается отклонение от закона первого порядка. Такое поведение кинетических кривых свидетельствует о правильности сделанного предположения о механизме расходования малеимидных групп. С другой стороны, эти результаты свидетельствуют о близости констант скорости обеих реакций. Как было показано в работе [9], в эквифункциональной системе ФМИ-ДАБФА при 200°C малеимидные группы расходуются полностью, тогда как 30% аллильных групп остаются неизрасходованными. Это означает, что часть малеимидных групп расходуется по реакции конденсации с константой скорости  $k_1$ , а другая часть групп расходуется по реакции радикальной полимеризации с эффективной константой скорости  $k_2$ .

Для определения констант скорости уравнение (2) удобно переписать в виде

$$\frac{d\alpha/dt}{M_0(1-\alpha)} = k_1 - (k_1 - k_2)\alpha \quad (3)$$

Как и следовало ожидать, уравнение (3) хорошо описывает кинетику реакции вплоть до конца реакции (рис. 6). Отрицательный наклон прямой свидетельствует о том, что  $k_1 > k_2$ . Значения констант скорости для указанной эквифункциональной системы соответственно равны:  $1.31 \times 10^{-4}$  и  $0.3 \times 10^{-4}$  л/моль с.

В таблице приведены значения бимолекулярных констант скорости при различных температурах, определенные по начальным скоростям реакций, для реакции конденсации малеимидной и аллильных групп при их различных соотношениях и энергии активации для всех исследованных систем. Величины констант скорости в пределах экспериментальной ошибки не зависят от соотношения компонентов при температурах ниже 200°C.

При 200°C константы скорости показывают явную тенденцию к росту для всех исследованных

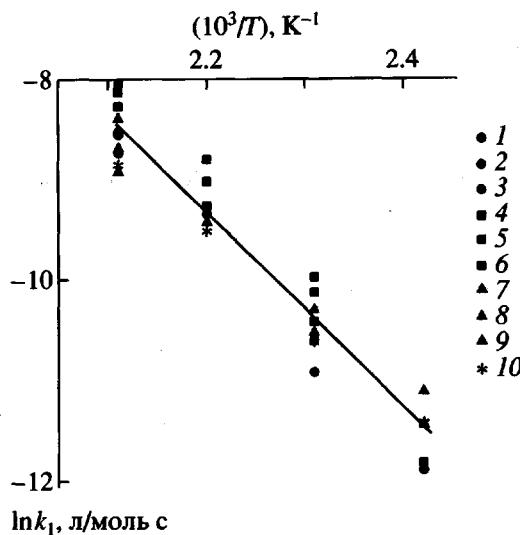


Рис. 7. Температурная зависимость константы скорости  $k_1$  для исследованных систем при различных соотношениях компонентов: 1–3 – ФМИ-АФ, 4–6 – БМДМ-АФ, 7–9 – ФМИ-ДАБФА, 10 – БМДМ-ДАБФА. Соотношение исходных веществ 1 : 1 (1, 4, 7, 10), 2 : 1 (2, 5, 8) и 3 : 1 (3, 6, 9).

систем, что свидетельствует о повышении роли термической гомополимеризации малеимидных групп с ростом температуры. Это отражается также в некотором повышении значений наблюдаемой энергии активации при увеличении избытка малеимидной компоненты. Так, наблюдаемая энергия активации для системы ФМИ-АФ возрастает на 14.6 кДж/моль при изменении соотношения компонентов в 3 раза.

Из таблицы также видно, что реакционная способность слабо зависит от строения реагентов. Тем не менее реакционная способность БМДМ несколько превышает таковую для монофункционального аналога.

На рис. 7 приведена усредненная зависимость константы скорости  $k_1$  от температуры в аррениусовых координатах для всех исследованных систем. Полученное усредненное значение энергии активации  $E_1 = 86.1 \pm 4.2$  кДж/моль.

Авторы выражают благодарность P. Vallad за помощь в проведении эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zahir S., Chaudhari M.A., King J. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1989. V. 25. P. 141.
2. Mijovic J., Andjelic S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 239.

3. Morgan R.J., Shin E., Rozenberg B.A., Yurek A. // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 639.
4. Yuan Q., Huang F. Jiao Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 2. P. 459.
5. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6837.
6. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6845.
7. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 404.
8. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 410.
9. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Morgan R.J., Shin E.E. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 630.
10. Nagai A., Takanashi A., Suzuki M., Katagiri J., Mukoh A. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 11. P. 2241.
11. Mijovic J., Schafran B. // SAMPE J. 1990. V. 26. № 1. P. 51.
12. Lin K.F., Lin J.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 8. P. 1601.
13. Morgan R.J., Yurek R.J., Yen A., Donnellan T. // Polymer. 1993. V. 34. № 4. P. 835.
14. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.

## A Calorimetric Study of the 4,4'-(N,N'-Bismaleimide)diphenylmethane-2,2'-Diallylbisphenol A System

B. A. Rozenberg\*, E. A. Dzhavadyan\*, R. J. Morgan\*\*, and E. E. Shin\*\*

*\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

*\*\*Advanced Materials Engineering Experiment Station, Michigan State University,  
2203 Eastman Avenue, Midland, MI 48640, USA*

**Abstract**—The kinetics of thermal cure of the 4,4'-(N,N'-bismaleimide)diphenylmethane-2,2'-diallylbisphenol A system and some model systems involving monofunctional compounds (N-phenylmaleimide and 2-allylphenol) at different component ratios were studied by the DSC and isothermal calorimetric techniques. It was shown that the cure process in the equifunctional system occurs in two temperature regions with maximum rates at 230–240 and 330–240°C corresponding to two major reactions, the condensation of maleimide and allyl groups and the subsequent crosslinking by radical polymerization of the propenyl groups formed in the first step and unreacted allyl groups. The enthalpy of double bond opening of the maleimide group in its condensation reaction with the allyl group and in the polymerization is equal to 92 kJ/mol for both reactions. It was found that the competing reaction in the first step is the homopolymerization of maleimide groups, which occurs in the autocatalytic mode and is initiated by the free radicals produced by thermal degradation of the maleimide group-propenyl group donor-acceptor pair. The role of this reaction increases with increasing the excess of maleimide over allyl groups in the initial mixture and decreases with increasing the reaction temperature. The elevation of temperature increases the contribution of thermally induced homopolymerization of maleimide groups. The reaction kinetics in the range 140–200°C were shown to be described well with allowance for competition between the aforementioned reactions. The reaction rate parameters were determined for all of the systems examined.