

THERMISCHE EIGENSCHAFTEN AROMATISCHER POLYESTERIMIDE MIT NAPHTHYLRINGEN IN DER SEITENKETTE

Z. JEDLIŃSKI, U. GAIK UND M. FUDAL

Institut für Polymere der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Zabrze (Polen)

(Eingegangen am 2 Juli 1977)

ABSTRACT

Polyesterimides, a new type of heterocyclic polymer containing polynaphthalene rings in the side chain, were obtained and their thermal properties investigated. The thermal stability of polyesterimides was studied using differential thermal analysis and thermogravimetric analysis and by determining the weight loss under isothermal conditions.

In particular, the sample of poly-*p*-phenylene pyromellitesterimide was examined in order to explain the various processes taking place during the exposure of the polyesterimide to high temperatures and to determine some kinetic parameters of the decomposition reactions involved.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Reihe von Polyesterimiden, ein neuer Typ von heterozyklischen Verbindungen mit Polynaphthalenseitenketten, synthetisiert und auf ihre thermische Eigenschaften untersucht.

Die Wärmebeständigkeit von Polyesterimiden wurde mit Hilfe der derivatographischen Analyse und der Messung der Masseverluste bei isothermer Alterung bestimmt.

Am Beispiel des Polypyromellitsäureesterimids aus *p*-Phenylendiamin wurde auf Grund der Ergebnisse der thermischen Analyse ein Versuch zur Aufklärung der während der langzeitigen Temperatureinwirkung in der Probe stattfindenden Prozesse unternommen. Einige kinetische Parameter der Zersetzungsreaktion des Polymeren wurden bestimmt.

EINLEITUNG

Die Polyesterimide gehören zu der Gruppe der heterozyklischen stickstoffhaltigen Polymeren, die sich durch hohe Temperatur- und Oxydationsbeständigkeit auszeichnen. Diese Polymere werden durch chemische Modifizierung von aromatischen Polyimiden gewonnen, die auf der Einführung von Esterblöcken in die Polyimidkette

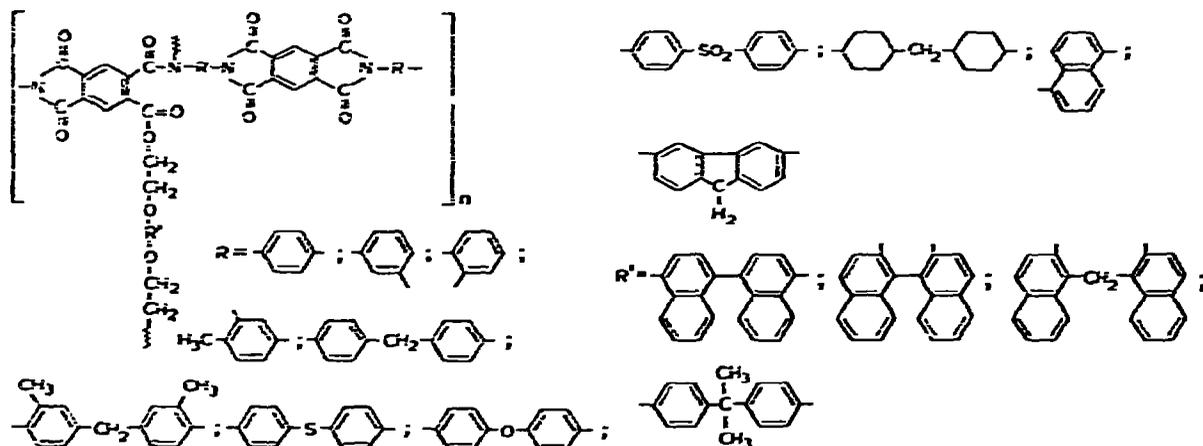
beruht. Dadurch wird die Elastizität der üblicherweise steifen Polymere molekule erhöht und die Möglichkeit der Konformationsänderungen gegeben. Im Vergleich mit den Polyimiden weisen die aromatischen Polyesterimide wesentlich bessere mechanische Eigenschaften auf; in erster Linie sind sie elastischer, was auf Kosten einer nur geringer Minderung ihrer Temperaturbeständigkeit geschieht.

In den letzten Jahren wurden viele Arbeiten der Wärmebeständigkeit von Polyesterimiden¹⁻⁴ gewidmet, sie betrafen jedoch ausschliesslich die aromatischen Polyesterimide mit den Endgruppen in der Hauptkette.

Das Ziel unserer Arbeiten war es, den Einfluss von Estergruppe in der Seitenkette des Polyimids auf seine thermischen Eigenschaften zu bestimmen. Den Gegenstand der Untersuchungen bildeten die aromatischen Polyesterimide, deren Synthese bereits beschrieben wurde^{5, 6} und die auf dem Wege der dreistufigen Kondensation von Pyromellitsäuredianhydrid mit einem aromatischen oder alizyklischen Diamin und Diol gewonnen werden.

Als Diamine wurden *p*-Phenylendiamin (*p*-PhDA), *m*-Phenylendiamin (*m*-PhDA), *o*-Phenylendiamin (*o*-PhDA), 2,4-Diaminotoluol (2,4-DAT), 1,5-Naphthylendiamin (1,5-NDA), 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA), 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDT), 4,4'-Diaminodizylohexylmethan (MDCHA), 4,4'-Diaminodiphenyläther (DAPhE), 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (TDA), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (DAPhS) und 9,9'-Bis(4-aminophenyl)fluoren (DAPhF) eingesetzt. Als Dirole verwendete man in der Veresterungsreaktion alkoxylierte Derivate von Dihydroxydinaphthyl und Dian: 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1', 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1', Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)-methan und 2,2'-Bis[4-(2-hydroxyäthoxy)phenyl]-propan.

Die Struktur von derartigen Polyesterimiden stellt folgende Formel dar.



Diese Polymere enthalten die Estergruppen in der Seitenkette. Wegen der Anwesenheit von kondensierten aromatischen Ringen in der kurzen Kette und der Vernetzungsmöglichkeit sollten sie eine höhere Temperaturbeständigkeit als die bisher bekannten Polymere mit Estergruppen in der Hauptkette aufweisen.

EXPERIMENTELLES

Die Thermogramme der isothermischen Masseverluste wurden mit dem Gerät Setaram Vacuum Thermobalance System, bestehend aus der Thermowaage Model B60 und dem Ofen Setaram Furnace 1600°C, gemessen. Die Geschwindigkeit der Masseverluste wurde mit dem Rechner Setaram Time Derivative Computer bestimmt.

Die Temperatur wurde mit dem Programmiergerät PT300 und dem Regler RT 3000 mit einem Pt-Rh 10/Pt - Thermoelement geregelt und programmiert.

Die isotherme Alterung der Proben wurde in einem Wärmeschrank vorgenommen, der mit einem Joens RK-Regler mit Pt-Widerstandsthermometer versehen wurde (100 $\Omega/0^\circ\text{C}$), der eine Stabilität von $\pm 2.5^\circ\text{C}$ sicherte.

Die derivatographische Analyse wurde mit Hilfe eines Derivatographen Paulik-Paulik-Erdey MOM durchgeführt, das eine gleichzeitige Aufzeichnung von 4 Kurven ermöglichte: T, DTA, TG, DTG.

Die Masse der analysierten Proben betrug 150 mg.

Man verwendete eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{Min}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Bestimmung der Wärmebeständigkeit der synthetisierten Polyesterimide wurden sie den thermogravimetrischen Untersuchungen in der Stickstoff- und Luftatmosphäre unterzogen, wobei man einem Temperaturanstieg von $10^\circ\text{C}/\text{Min}$ verwendete. Die dynamische Thermogravimetrie zeigte, dass die durch Imidisierung bei 300°C gewonnenen Polypyromellitesterimidfolien geringe Masseverluste (kleiner als 6%) bis zu einer Temperatur von 400°C und erst oberhalb dieser Temperatur einen starken Masseverlust erfahren.

Es ist zu betonen, dass für die besten bisher bekannten linearen aromatischen Polyesterimide diese Werte bei 400°C wenigstens 10% betragen⁷.

In der Tabelle 1 wurden die Temperaturen des Zerfallsbeginns und des Zerfallsmaximums zusammen mit den Masseverlusten für die aus verschiedenen Diaminen und einem gemeinsamen Diol, in der Tabelle 2 für die aus einem Diamin und verschiedenen Diolen hergestellten Polyesterimide aufgeführt.

Als ein Kriterium für Zerfallsbeginn wurde die Temperatur angenommen, bei der der Anfang eines Peaks in der DTG-Kurve beobachtet wurde, für Zerfallsmaximum wurde die Temperatur des Maximums dieses Peaks angenommen. Wie aus den Daten in Tabelle 1 ersichtlich ist, hängen die Temperatur des Zerfallsbeginns und der entsprechende Masseverlust stark von dem eingesetzten Diamin ab. Die Polyesterimide, die aus Diaminen mit alizyklischen Systemen (Tabelle 1, Nr. 11) oder mit durch Heteroatome verbundenen aromatischen Ringen (Tabelle 1, Nr. 8 und 10) hergestellt wurden, wiesen in der Regel niedrigere Temperaturen des Zerfallsbeginns auf, als die Systeme, die ausschliesslich aus aromatischen Ringen bestehen. Im Fall von aromatischen Diaminen übt auch die Anzahl der aromatischen Ringe in dem Diamin und die Isomerie einen Einfluss auf die Wärmebeständigkeit der Polymere

TABELLE 1

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE DER POLYPYROMELLITESTERIMIDE AUS 4,4'-DI(2-HYDROXYÄTHOXY)-DINAPHTHYL-1,1'
TEMPERATURANSTIEG 10°C/MIN.

| Nr. | Diamin | Temperatur des Zerfalls- beginns (°C) | Masse- verlust (%) | Temperatur des Zerfalls- maximums (°C) | Masse- verlust (%) | Masseverlust bei 900°C (%) |
|-------------------|----------------|---|--------------------------|--|--------------------------|----------------------------------|
| <i>Luft</i> | | | | | | |
| 1 | <i>p</i> -PhDA | 530 | 10,5 | 610 | 35,4 | 73,5 |
| 2 | <i>m</i> -PhDA | 480 | 6,7 | 610 | 28,0 | 72,0 |
| 3 | <i>o</i> -PhDA | 400 | 12,0 | 540 | 31,5 | 70,0 |
| 4 | 2,4-DAT | 485 | 10,3 | 600 | 32,1 | 77,6 |
| 5 | 1,5-NDA | 470 | 6,2 | 610 | 27,4 | 75,0 |
| 6 | MDA | 500 | 7,2 | 580 | 24,0 | 64,5 |
| 7 | MDT | 480 | 8,0 | 575 | 26,0 | 71,5 |
| 8 | DAPhE | 460 | 6,8 | 580 | 21,5 | 68,0 |
| 9 | TDA | 530 | 5,0 | 620 | 21,0 | 66,6 |
| 10 | DAPhS | 450 | 6,0 | 550 | 25,6 | 73,7 |
| 11 | MDCHA | 400 | 6,0 | 480 | 41,3 | 100,0 |
| 12 | DAPhF | 520 | 5,3 | 630 | 17,3 | 57,6 |
| <i>Stickstoff</i> | | | | | | |
| 1 | <i>p</i> -PhDA | 540 | 10,0 | 620 | 36,5 | 48,2 |
| 2 | <i>m</i> -PhDA | 520 | 7,5 | 600 | 24,0 | 45,5 |
| 3 | <i>o</i> -PhDA | 410 | 11,3 | 550 | 26,6 | 51,5 |
| 4 | 2,4-DAT | 505 | 10,4 | 580 | 23,5 | 44,7 |
| 5 | 1,5-NDA | 515 | 7,5 | 600 | 28,0 | 43,5 |
| 6 | MDA | 500 | 7,0 | 560 | 20,0 | 47,2 |
| 7 | MDT | 480 | 8,5 | 550 | 21,5 | 41,5 |
| 8 | DAPhE | 520 | 7,4 | 580 | 24,0 | 45,4 |
| 9 | TDA | 520 | 5,0 | 580 | 20,2 | 48,5 |
| 10 | DAPhS | 470 | 10,0 | 540 | 24,5 | 49,7 |
| 11 | MDCHA | 430 | 8,5 | 480 | 42,0 | 100,0 |
| 12 | DAPhF | — | — | — | — | — |

aus. Das Polymer aus Naphthylendiamin (Tabelle 1, Nr. 5) weist eine geringere Wärme beständigkeit als die aus *p*-Phenylendiamin oder Diaminderivate des Fluorens gewonnenen Polymere auf (Tabelle 1, Nr. 1 und 12). Das aus *p*-Phenylendiamin gewonnene Polymer (Tabelle 1, Nr. 1) war wesentlich beständiger, als die aus dem *meta*- und *ortho*-Isomeren (Tabelle 1, Nr. 2 und 3) gewonnenen Polymere. Die Polyesterimide aus *p*-Phenylendiamin, 9,9'-Bis-(4-aminophenyl) fluoren, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid und 4,4'-Diaminodiphenylmethan wiesen die höchsten Temperaturen des Zerfallsbeginns und des Zerfallsmaximums auf. Die relativ hohe Stellung von den zwei letzten Polymeren in der Reihe der Temperaturbeständigkeit bestätigt die Dine-Hartsche Hypothese⁸, dass die Verbindungsbrücken vom Typ $-S-$, $-CH_2-$ infolge der Thermoxydation zuerst zu den Gruppen $-SO_2-$ und $-CO-$ oxydiert

TABELLE 2

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE DES POLYPYROMELLITIMIDES UND DER MIT VERSCHIEDENEN DIOLEN HERGESTELLTEN POLYPYROMELLITESTERIMIDE DES 4,4'-DIAMINODIPHENYLÄTHERS

| Nr. Diol | Temperatur des Zerfallsbeginns (°C) | Masseverlust (%) | Temperatur des Zerfallsmaximums (°C) | Masseverlust (%) | Masseverlust bei 900°C (%) |
|---|-------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|----------------------------|
| <i>Luft</i> | | | | | |
| 1 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 460 | 6,8 | 580 | 21,5 | 68,0 |
| 2 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 495 | 8,0 | 620 | 17,3 | 61,1 |
| 3 2,2-Bis[4(2-hydroxyäthoxy)phenyl]propan | 480 | 6,2 | 600 | 17,0 | 61,5 |
| 4 Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methan | 500 | 5,0 | 610 | 11,0 | 54,0 |
| 5 Polyimid | 485 | 1,9 | 635 | 17,6 | 53,3 |
| <i>Stickstoff</i> | | | | | |
| 1 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 500 | 6,6 | 580 | 24,0 | 45,4 |
| 2 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 540 | 9,6 | 600 | 16,6 | 38,2 |
| 3 2,2-Bis[4(2-hydroxyäthoxy)phenyl]propan | 550 | 8,4 | 600 | 13,5 | 38,5 |
| 4 Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methan | 555 | 6,2 | 620 | 14,7 | 35,9 |
| 5 Polyimid | 555 | 2,6 | 630 | 17,2 | 34,9 |

werden und erst dann ihr Zerfall unter Bildung von niedermolekularen Produkten folgt, der an dem TG-Verlauf sichtbar wird. Von einem solchen Zerfall von Polyesterimiden aus 4,4'-Diaminodiphenylsulfid und 4,4'-Diaminodiphenylmethan in der Luft zeugt auch eine Erniedrigung der Temperatur des Zerfallsmaximums in der Stickstoffatmosphäre.

Für die übrigen Polyesterimide unterscheiden sich die in der Luft und in N₂ gemessenen Zerfallstemperaturen wenig voneinander, die Masseverluste sind jedoch in der Luft grösser, da die Oxydationsprozesse überwiegen. Dieser Unterschied tritt besonders deutlich bei der Analyse des bei 900°C verbleibenden Rückstandes hervor.

Die durchgeführten analogen Untersuchungen der aus einem Diamin, dem 4,4'-Diaminodiphenyläther, und verschiedenen Diolen (Tabelle 2) hergestellten Polyesterimide erlaubten keine Feststellung eines so eindeutigen Zusammenhanges zwischen der Diolstruktur und der Temperaturbeständigkeit, wie das bei den Diaminen der Fall war.

Die geringsten Masseverluste und die höchsten Zerfallstemperaturen wiesen die auf der Basis von Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methan hergestellten Polymere auf.

Dieser unübliche Einfluss der Methylenbrücke, -CH₂-, die normalerweise als ein Element betrachtet wird, das die Beweglichkeit der Segmentbewegungen erhöht und dadurch gewisse Parameter, wie z.B. Temperatur des Zerfallsbeginns, verschlechtert, wie wir es in unseren früheren Arbeiten über aromatische Polyester und

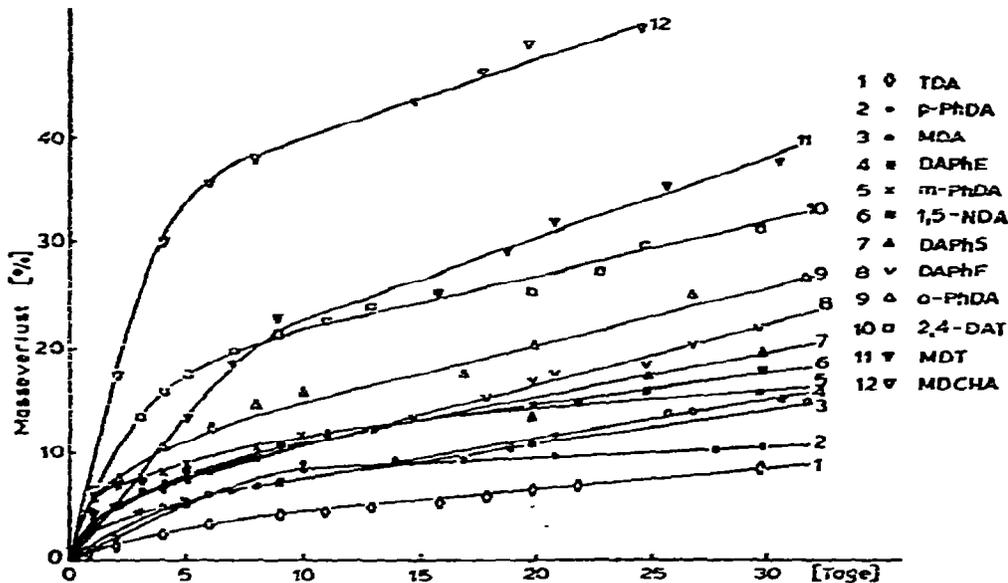


Abb. 1. Isotherme Masseverluste bei 300°C in der Luft für die aus verschiedenen Diaminen und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' hergestellten Polyesterimide.

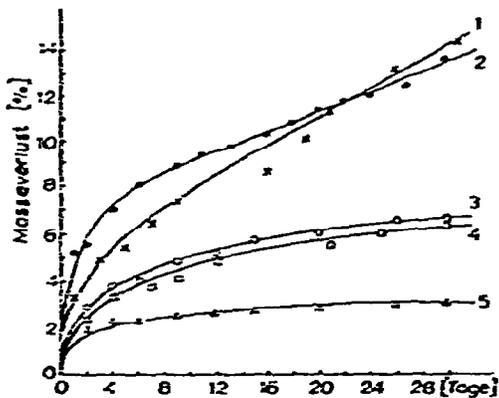


Abb. 2. Isotherme Masseverluste bei 300°C in der Luft. 1, Polyesterimid aus 4,4'-Diaminodiphenyläther und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1'; 2, Polyesterimid aus 4,4'-Diaminodiphenyläther und 2,2-Bis[4-(2-hydroxyäthoxy)phenyl]propan; 3, Polyesterimid aus 4,4'-Diaminodiphenyläther und 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1'; 4, Polyesterimid aus 4,4'-Diaminodiphenyläther und Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methan; 5, Polyimid aus 4,4'-Diaminodiphenyläther.

Polyepoxide⁹ zeigten, kann in diesem Fall dem positiven Einfluss der Vernetzungsdichte zugeschrieben werden. Die erhöhte Beweglichkeit der Seitenkette kann zu der Bildung eines regulären Polymernetzwerkes beitragen.

Zur allseitigen Charakterisierung der Temperaturbeständigkeit wurden die Polyesterimide einer langzeitigen Alterung bei 300°C unterzogen. Die Alterung dauerte 1 Monat. Die Ergebnisse wurden in der Form der Masseverluste-Zeit-Diagramme dargestellt.

Aus den Daten in Abb. 1 folgt, dass die Temperaturbeständigkeit stark von dem

TABELLE 3

DIFFERENTIALTHERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE DER POLYPYROMELLITESTERIMIDE

| Nr. Ausgangsprodukte | | | Temperatur des Beginns der Wärmetönung (°C) | Temperatur des Maxi- mums der Wärmetönung (°C) |
|----------------------|----------------|---|---|--|
| | Diamin | Diol | | |
| <i>Luft</i> | | | | |
| 1 | <i>p</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 500 | 620 |
| 2 | <i>m</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 480 | 610 |
| 3 | <i>o</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 400 | 540 |
| 4 | 2,4-DAT | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 440 | 600 |
| 5 | 1,5-NDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 470 | 610 |
| 6 | MDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 500 | 590 |
| 7 | MDT | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 475 | 580 |
| 8 | DAPhE | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 460 | 585 |
| 9 | TDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 530 | 620 |
| 10 | DAPhS | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 435 | 550 |
| 11 | MDCHA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 400 | 480 |
| 12 | DAPhF | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 520 | 635 |
| 13 | DAPhE | 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 495 | 615 |
| 14 | DAPhE | Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methane | 500 | 610 |
| 15 | DAPhE | 2,2-Bis[4(2-hydroxyäthoxy)phenyl]propan | 480 | 600 |
| <i>Stickstoff</i> | | | | |
| 1 | <i>p</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 520 | 620 |
| 2 | <i>m</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 520 | 605 |
| 3 | <i>o</i> -PhDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 410 | 550 |
| 4 | 2,4-DAT | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 480 | 580 |
| 5 | 1,5-NDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 520 | 600 |
| 6 | MDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 500 | 570 |
| 7 | MDT | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 480 | 550 |
| 8 | DAPhE | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 500 | 570 |
| 9 | TDA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 520 | 590 |
| 10 | DAPhS | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 450 | 540 |
| 11 | MDCHA | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 400 | 490 |
| 12 | DAPhF | 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | — | — |
| 13 | DAPhE | 2,2'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' | 540 | 605 |
| 14 | DAPhE | Di(2-hydroxyäthoxy-1-naphthyl)methan | 550 | 620 |
| 15 | DAPhE | 2,2-Bis[4(2-hydroxyäthoxy)phenyl]propan | 555 | 600 |

zur Synthese eingesetzten Diamin abhängt. Die Polymere aus den Diaminen mit aromatischer Struktur waren viel beständiger, als die mit alizyklisch-aromatischen Einheiten, so z.B. unterscheiden sich die Masseverluste der Polyesterimide aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan und aus 4,4'-Diaminodizylohexylmethan, die durch den Typ des Ringes in der Aminkomponente voneinander abweichen, um ungefähr 40%. Die geringsten Masseverluste nach einer 30-tägigen Alterung wiesen die Polyesterimide aus 4,4'-Diaminodiphenylsulfid (8%) und aus *p*-Phenylendiamin (10,5%) auf, was mit den Ergebnissen der dynamischen Thermogravimetrie über-

einstimmt. Bei der Anwendung von verschiedenen Diolen zur Polyesterimidsynthese wurde kein wesentlicher Einfluss der Diolstruktur auf die thermischen Eigenschaften des Polymeren bei der isothermischen Alterung bei 300°C festgelegt. Die Temperaturbeständigkeit war von derselben Grössenordnung für die Polymere mit Naphthyl- und mit Phenylringen.

Die differentialthermogravimetrische Analyse erlaubte festzustellen, dass die Form des Peaks in der DTA-Kurve von dem Medium abhängig ist. In der Luft sind diese Peaks in zwei Signale aufgespalten, was auf einen Zerfall mit sekundären Oxydationsprozessen hinweist. Aus den DTA-Kurven wurde die Temperatur des Beginns und des Maximums des Auftretens der Wärmetönung für die einzelnen Polyesterimide bestimmt (Tabelle 3). Diese Temperaturen stimmen mit den Temperaturen des Beginns und des Maximums des Zerfalls (Tabellen 1 und 2) überein, die Unterschiede von 5–10°C zugunsten der Wärmeeffekte sind auf einen durch die Trägheit des Systems bedingten Fehler zurückzuführen. Der Zerfall in der Luft ist exotherm, in N₂ dagegen endotherm. Die Temperaturen, bei welchen das Maximum des Wärmeeffektes beobachtet wird, waren jedoch unabhängig von dem Medium fast identisch.

Eine Ausnahme bilden hier die Polyesterimide aus 4,4'-Diaminodiphenyl-

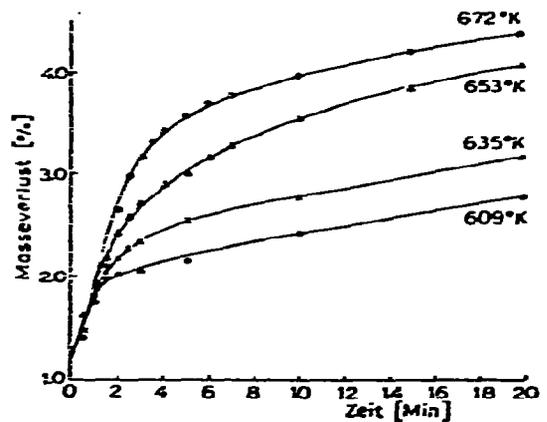
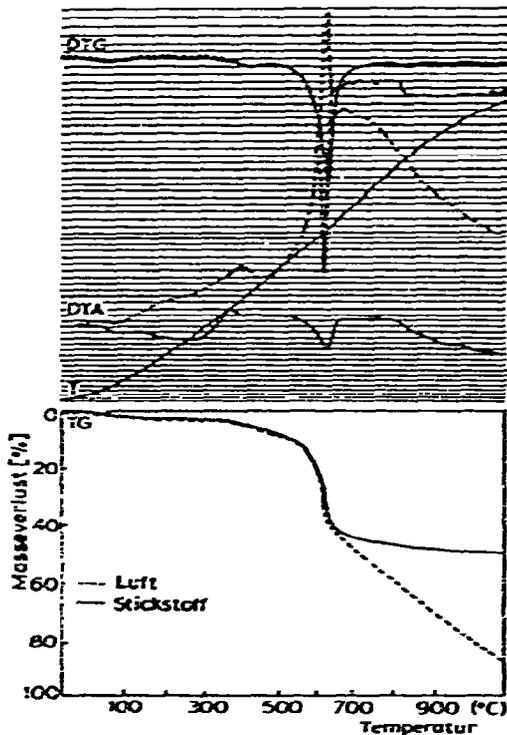


Abb. 3. Derivatogramm des Polyesterimids aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)-dinaphthyl-1,1' in der Luft und im Stickstoff.

Abb. 4. Zeitabhängigkeit des isothermen Masseverlustes des Polypyromellitesterimids aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)-dinaphthyl-1,1' in der Luft bei 609, 635, 653 und 672 K.

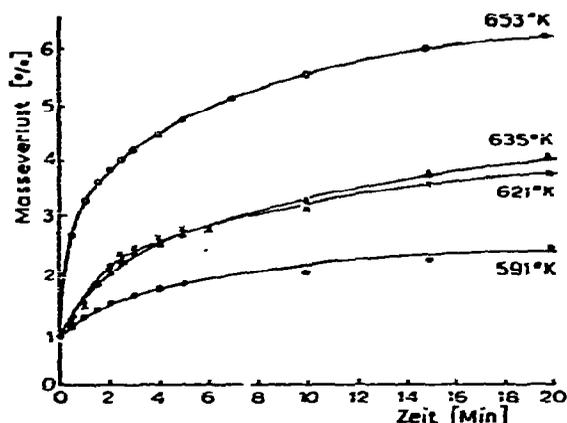


Abb. 5. Zeitabhängigkeit des isothermen Masseverlustes des Polypyromellitesterimides aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' im Vakuum bei 591, 621, 635 und 653 K.

TABELLE 4

MAXIMALE ZERFALLSGESCHWINDIGKEITEN FÜR POLYPYROMELLITSÄUREESTERIMID DES *p*-PHENYLENDIAMINS IN DER LUFT BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

| Temperatur (K) | Maximale Zerfallsgeschwindigkeit (% Masseverlust/Min) |
|----------------|---|
| 609 | 3,1521 |
| 635 | 3,9330 |
| 643 | 4,4745 |
| 672 | 6,6405 |

TABELLE 5

MAXIMALE ZERFALLSGESCHWINDIGKEITEN FÜR POLYPYROMELLITSÄUREESTERIMID DES *p*-PHENYLENDIAMINS IN VAKUUM BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN

| Temperatur (K) | Maximale Zerfallsgeschwindigkeit (% Masseverlust/Min) |
|----------------|---|
| 591 | 9,5760 |
| 621 | 6,8115 |
| 635 | 5,0730 |
| 653 | 2,7360 |

methan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid und 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, für welche diese Temperaturen um ca. 30°C in der Luft höher waren. Ausser dem Hauptpeak wurde auf den DTA-Kurven ein schwaches Signal mit einem Maximum zwischen 300°C und 400°C beobachtet.

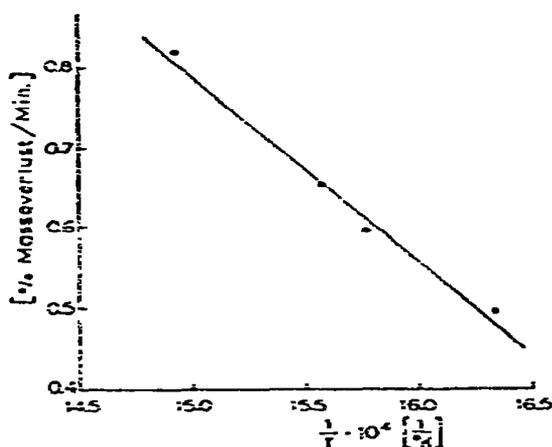


Abb. 6. Abhängigkeit des Logarithmus der maximalen Zerfallsgeschwindigkeit in der Luft des Polypyromellitesterimides aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' von der reziproken Temperatur.

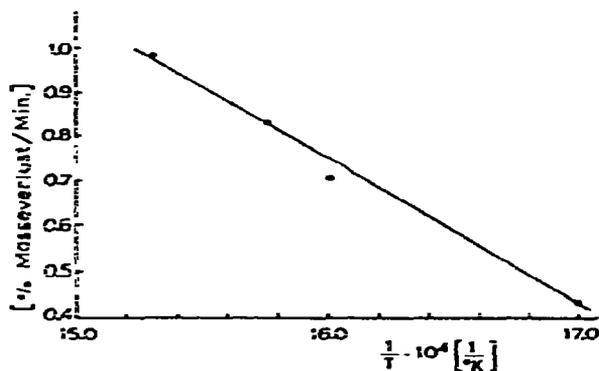


Abb. 7. Abhängigkeit des Logarithmus der maximalen Zerfallsgeschwindigkeit im Vakuum des Polypyromellitesterimides aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' von der reziproken Temperatur.

Dieses Signal war immer exotherm, unabhängig von dem Medium und wurde von einem Masseverlust von ca. 3–6% begleitet. Eine ähnliche Form dieses Signals in der Luft und in Stickstoff und ähnliche Masseverluste weisen auf einen nicht-oxydativen Prozess hin.

Um die Ursache für das Auftreten dieses Signals zu finden, wurde die isothermische thermogravimetrische Analyse des Polyimids aus *p*-Phenylendiamin und 4,4'-Di(2-hydroxyäthoxy)dinaphthyl-1,1' in der Luft und im Vakuum durchgeführt. Es wurde der Zeitverlauf der Masseänderungen einer bei 200°C getrockneten Probe bei 336, 362, 370, 399°C in der Luft und 318, 348, 362, 380°C im Vakuum verfolgt. Die Masseverluste in der Luft wurden in der Abb. 4, im Vakuum in Abb. 5 dargestellt.

Aus den Kurven wurden mit Hilfe eines differenzierenden Rechners die maximalen Geschwindigkeiten der Masseverluste in der Luft (Tabelle 4) und im Vakuum bestimmt (Tabelle 5), aus denen man nach der Arrheniusschen Gleichung $k = Ae^{-E_a/RT}$, wo k die maximale Zerfallsgeschwindigkeit ist, die Aktivierungsenergien bestimmt hat¹⁰.

Die Arrheniusschen Diagramme für die Luft und für Vakuum stellen Abb. 6 und 7 dar.

Die berechneten Aktivierungsenergien von 11,5 kcal/Mol in der Luft und 15,1 kcal/Mol im Vakuum entsprechen den Werten für die Kondensation unter Wasserabspaltung, weisen also auf den Verlauf der Prozesse hin, die mit dem Abschluss der Imidisierung und Vernetzung in dem untersuchten Temperaturbereich von 300–400°C verbunden sind.

LITERATUR

- 1 D. F. Loncrini, *J. Polym. Sci. A-1*, 4 (1966) 1536.
- 2 B. Vollmert, *Kunststoffe*, 56 (1966) 691.
- 3 N. A. Adrova, M. M. Koton und V. N. Benina, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 10 (1968) 137.
- 4 N. A. Adrova, M. M. Koton, A. Mirzaev, M. I. Bessonov und A. P. Rudakov, *Vysokomol. Soedin. Ser. B*, 13 (1971) 764.
- 5 D. Sęk, U. Gaik und Z. Jedliński, *Eur. Polym. J.*, 9 (1973) 593.
- 6 Z. Jedliński, U. Gaik, M. Fudal und D. Sęk, *Eur. Polym. J.*, 12 (1976) 87.
- 7 S. G. Babé, J. De Abajo und J. Fontar, *Angew. Makromol. Chem.*, 21 (1972) 65.
- 8 R. A. Dine-Hart und W. W. Wright, *Makromol. Chem.*, 153 (1972) 237.
- 9 Z. Jedliński, *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*, PWN Warszawa, 1977, p. 81.
- 10 P. E. Slade, L. T. Jenkins und C. D. Doyle, *Techniques and Methods of Polymer Evaluation*, Dekker, New York, 1966, p. 163.