

# *N, N'*-间苯撑双马来酰亚胺的合成中试研究

朱广用<sup>1</sup>, 谢峰<sup>1,2</sup>

(1. 四川理工学院, 四川 自贡 643000; 2. 内江师范学院, 四川 内江 641122)

**摘要:** 对以乙酸为溶剂, 以马来酸酐和间苯二胺为主要原料合成间苯撑双马来酰亚胺进行了中试研究; 马来酸酐和间苯二胺的摩尔比采用 2.1:1, 第一步反应温度为 45℃, 反应时间为 30 min, 第二步反应温度为 45℃, 反应时间为 3h, 在该优化条件下, 中试产品的平均收率可达 90%。通过红外光谱和质谱对产品进行了表征, 进一步证实了产品的结构。

**关键词:** 间苯撑双马来酰亚胺; 中试; 合成

中图分类号: TQ225.262

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0073-03

## Pilot research for producing *N, N'*-*m*-phenylenedimaleimide

ZHU Guang-yong<sup>1</sup>, XIE Feng<sup>1,2</sup>

(1. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Neijiang Teachers College, Neijiang 641122, China)

**Abstract:** A pilot run for preparation of *N, N'*-*m*-phenylenedimaleimide by the reaction of maleic anhydride and *m*-phenylene-diamine in acetic acid is made. When the reaction is carried out at 45℃ for 30 minutes in the first step and for 3 hours in the second step, the average yield of pilot test is 90%, wherein the mole ratio of maleic anhydride to *m*-phenylene-diamine is 2.1 to 1. The product is characterized by FTIR and mass chromatogram, and its structure is further confirmed.

**Key words:** *N, N'*-*m*-phenylenedimaleimide; pilot research; preparation

双马来酰亚胺是以马来酰亚胺为活性端基的一类双官能团化合物, 可以与多种化合物共聚改性为韧性耐热树脂。因其主链含有芳环和氮杂环结构, 赋予这类树脂以耐高温、耐湿热、耐辐射、高绝缘、阻燃、耐摩擦等多种优异性能, 已广泛应用于国防、航空航天、电子、电机等领域<sup>[1]</sup>。间苯撑双马来酰亚胺是一种多功能橡胶助剂, 是橡胶重要的配合材料。间苯撑双马来酰亚胺在橡胶加工过程中既可作硫化剂, 还可作为防焦剂和增黏剂, 既适用于通用橡胶, 也可用于特种橡胶和橡塑并用体系<sup>[2-7]</sup>。

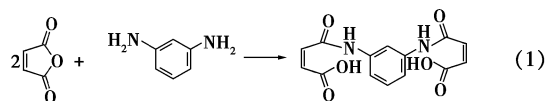
随着橡胶助剂用量的不断增加, 间苯撑双马来酰亚胺作为一种性能优异的多功能橡胶助剂, 它的合成研究具有重大意义。到目前为止, 国内外相关马来酰亚胺合成方法的报道不多, 而且都是实验室规模。根据文献[8-9]介绍, 马来酰亚胺的合成分为乙酸酐脱水法和共沸法。乙酸酐脱水法以丙酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等作溶剂, 以乙酸酐做脱水剂进行反应, 这些溶剂不但价格昂贵, 而且有很大的毒性, 并且在反应中产生大量的副产物乙酸, 使产物成本升高。共沸法是采用苯与甲苯作溶剂, 在催化剂存在下回流脱水进行反应, 生成水不断地借助

分水设备从反应体系中分离出去, 但该方法反应温度较高, 反应不容易控制, 并且产生一些安全性问题, 对环境也有一定的污染。笔者对乙酸酐脱水法进行改进, 采用乙酸作溶剂, 以马来酸酐与间苯二胺为主要原料, 合成间苯撑双马来酰亚胺, 乙酸在环化脱水过程中生成的副产物是乙酸, 乙酸(同时也是溶剂)可回收利用, 不仅降低了生产成本, 而且避免了使用苯类等毒性溶剂, 有利于环境保护, 并且反应温度不高, 操作条件温和, 反应容易控制, 更易于工业化生产。

## 1 材料与方法

### 1.1 合成原理

间苯撑双马来酰亚胺的合成采用马来酸酐和间苯二胺为主要原料, 首先进行第一步酰化反应, 生成中间产物间苯撑双马来酰胺酸, 中间产物不进行分离, 在催化剂存在下直接进行第二步脱水闭环反应, 生成目的产物间苯撑双马来酰亚胺, 该反应方程式为:

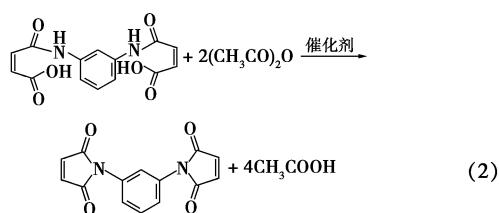


收稿日期: 2008-04-13

基金项目: 四川省应用基础研究项目(2006J13-037)

作者简介: 朱广用(1971-), 男, 硕士; 谢峰(1958-), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为催化剂及其载体、精细有机化学品的合成等, 15983259666,

simon508@sina.com。



以乙酸作溶剂, 乙酸酐脱水合成法的特点是: 在第二步乙酸酐脱水反应过程中, 副产物乙酸与使用的溶剂相同, 因此溶剂回收比较方便, 并且副产物乙酸可作为溶剂重复使用, 有利于产品成本的降低。

### 1.2 中试生产所需主要原料

中试原料规格全部为工业级, 目标是制备纯度 95% 以上的间苯撑双马来酰亚胺产品。中试生产所需的原料规格及生产厂家如表 1 所示。

表 1 主要原料

原料名称	技术指标	生产厂家
马来酸酐	白色片状固体, 纯度大于 98.5%	江苏仪征贵飞化工有限公司
乙酸酐	澄清液体, 纯度大于 97%	江苏丹化醋酐有限公司
间苯二胺	无色至黄色或棕灰色片状固体	上海安诺芳胺化学有限公司
冰乙酸	澄清液体, 纯度大于 99.8%	上海圣亚化工有限公司

### 1.3 中试生产的工艺流程

根据实验室小试情况, 制定出中试生产工艺流程如图 1 所示。

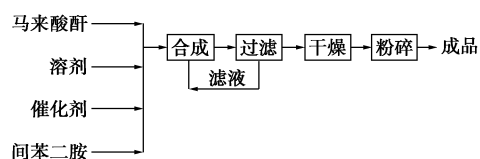


图 1 工艺流程简图

### 1.4 中试生产的主要设备及设备流程

中试生产的主要设备如表 2 所示。

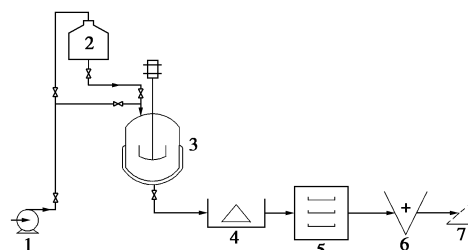
表 2 中试生产的主要设备

设备名称	型号	材质	生产厂家
搪瓷反应釜	K 型(全套)	搪瓷	淄博晨照化工设备有限公司 (200 L)
离心机	SX1000	不锈钢	东邦化工机械有限公司
离心泵	ABF 型	不锈钢	
红外线烘房			自制
粉碎机	FFC-37 型	铁	南昌市冶金实验设备厂

SX1000 型离心机为三足式、人工下卸料、间歇操作的过滤设备。物料通过上部进料管进入设备, 在加速旋转下经布料盘均匀布入转鼓壁, 高速脱液, 物料在离心力场的作用下, 液相穿过过滤介质排出离心机外, 固相物截留在转鼓内, 降速停机后由人工将固相物从转鼓内卸下, 从离心机内部排出, 适合分离含固相物、粒度大于 0.05 mm 的悬浮液。转鼓直径为 1 000 mm, 有效容积为 150 L, 转鼓转速为 1 000 r/min, 材料为碳钢内衬橡胶, 外型尺寸为 2 150 mm × 1 550 mm × 1 050 mm。

搪玻璃反应釜的允许工作压强: 罐内 ≤ 0.4 MPa, 夹套内 ≤ 0.6 MPa。允许工作温度: 罐内 0 ~ 180℃, 夹套内 0 ~ 200℃。允许搅拌转速(锚式): 85 r/min。

中试生产的设备流程图如图 2 所示。



1—泵; 2—高位槽; 3—反应釜; 4—离心机; 5—烘房; 6—粉碎机; 7—筛分器

图 2 设备流程图

### 1.5 中试生产过程

准确称取一定量的冰乙酸, 用泵抽入反应釜中。开启搅拌, 加入定量间苯二胺, 搅拌至完全溶解。称取定量马来酸酐, 缓慢加入反应釜中, 控制反应温度在 45℃ 的条件下反应 30 min。加入催化剂、乙酸酐和阻聚剂, 保持温度在 45℃ 的条件下反应 3 h。将反应混合物冷却到室温, 从反应釜底部放入离心机, 进行离心过滤, 并收集滤液。用水将反应产物洗涤至中性, 用离心机甩干。将甩干产物转移到烘盘中, 在红外线烘房中, 调节温度为 80℃, 烘干 12 h, 将烘干产品粉碎过筛, 包装后入库。

### 1.6 合成产品检测仪器

对合成产品进行定性与定量分析, 所用检测仪器有: ①熔点测定仪, 四川大学分析仪器厂 XRC 型显微熔点仪; ②液相色谱仪, 大连依利特分析仪器有限公司; ③红外光谱仪, Nicolet 公司 6700 型 FT-IR 红外光谱仪; ④质谱仪, Agilent 1100 系列高效液相色谱-离子阱质谱联用仪(VL 型), 配有 ESI(电喷雾电离)离子源(美国安捷伦公司)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品的收率

根据实验室的小试数据<sup>[10]</sup>,在车间中试过程中,采用小试过程取得的优化条件,即马来酸酐和间苯二胺的摩尔比为2.1:1,第1步反应温度为45℃,反应时间为30 min,第2步反应温度为45℃,反应时间为3 h,在该优化条件下进行反应,车间中试合成产品的平均收率为90%。产品外观为亮黄色晶体粉末,产品熔点为202℃。

以乙酸作溶剂,一方面有利于溶剂回收,降低了生产成本(乙酸酐在环化脱水过程中生成的副产物为乙酸);另一方面避免了使用苯类等毒性溶剂,有利于环境保护,并且在操作过程中,以乙酸作溶剂时,反应温度要求不高,反应条件温和,操作容易控制,因此该工艺更易于工业化生产。

### 2.2 产品纯度的测定

合成产品的液相色谱图示结果表明:间苯撑双马来酰亚胺的保留时间为3.17 min,合成产品的纯度很高,可达98.3%。

### 2.3 合成产品的红外光谱鉴定

产品经红外光谱检测,所得的红外光谱图结果表明:合成产品出现的特征峰有697.1、827.0、1 147.6、1 368.3、1 455.2、1 499.5、1 604.8、1 720.4、3 105.1  $\text{cm}^{-1}$ 。推测其中3 105.1  $\text{cm}^{-1}$ 处是苯环和马来酸酐双键 C—H 伸缩振动,1 720.4  $\text{cm}^{-1}$ 为 C=O 伸缩振动,1 604.8、1 499.5  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 455.2  $\text{cm}^{-1}$ 为苯环的骨架振动,1 368.3  $\text{cm}^{-1}$ 为 C—N 振动吸收,697.1  $\text{cm}^{-1}$ 和 827.20  $\text{cm}^{-1}$ 为 C—H 弯曲振动<sup>[11-12]</sup>。

### 2.4 合成产品的质谱鉴定

所得质谱图谱如图3所示。间苯撑双马来酰亚胺的相对分子质量为268.22,图3中291.6( $M+23$ )为加钠峰,269.6( $M+1$ )为加氢峰,分子质量相符,这进一步证实合成产品是期望的结构。

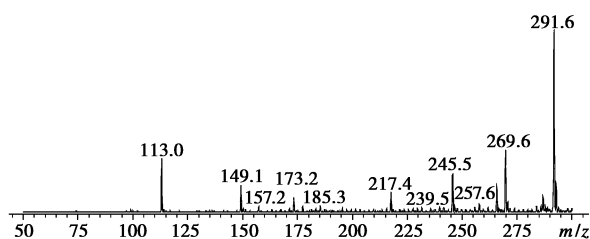


图3 质谱图

## 3 结语

(1)采用乙酸做溶剂,乙酸酐做脱水剂,马来酸酐和间苯二胺的摩尔比采用2.1:1,第一步反应温度为45℃,反应时间为30 min,第二步反应温度为45℃,反应时间为3 h,在该优化条件下,车间中试产品的平均收率可达90%。产品熔点为202℃,产品质量稳定。

(2)合成产品经 FTIR 和质谱进行定性鉴定,证实合成产品是实验所期望结构。合成产品经高效液相色谱分析,产品纯度可达98.3%。

(3)与以往的合成方法相比,该反应路线操作方便,反应条件容易控制,对设备密封要求不高,生产工艺稳定可靠,溶剂易于回收,乙酸作溶剂、乙酸酐脱水法是比较理想的工业生产方法。

## 参考文献

- [1] 梁国正,顾媛娟.双马来酰亚胺树脂[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [2] 刘祖广,陈朝晖,王迪珍.*N, N'*-间苯撑双马来酰亚胺在天然橡胶普通硫磺硫化体系中的应用[J].合成材料老化与应用,2003(1):12-16.
- [3] 陈朝晖,王迪珍.双马来酰亚胺在 ACM 橡胶中的应用[J].特种橡胶制品,2001(1):5-8.
- [4] 陈朝晖,王迪珍.双马来酰亚胺树脂在 NBR 中的应用研究[J].合成树脂及塑料,2001(2):20-22.
- [5] 罗东山,周蓬.*N, N'*-间苯基双马来酰亚胺对 EPDM 交联及网状结构的影响[J].合成橡胶工业,1997(6):350-352.
- [6] Tanox, Inc. (Houston, TX). Bispecific molecules cross-linking ITIM and ITAM for therapy: US, 7118743 [P]. 2006-10-10.
- [7] E I du Pont de Nemours and Company. Composition for improving adhesion of elastomers to polymer compositions: US, 6416834 [P]. 2002-07-09.
- [8] 刘润山,刘景民.二苯甲烷双马来酰亚胺的合成工艺研究进展[J].绝缘材料,2006,39(2):49-52.
- [9] 张国华,邓纯智.*N*-苯基马来酰亚胺合成工艺研究[J].化工时刊,2006(8):43-44.
- [10] 谢峰,朱广用.橡胶硫化剂 *N, N'*-间苯撑双马来酰亚胺的合成[J].化工新型材料,2007(9):60-62.
- [11] Kellner R. 分析化学[M].北京:北京大学出版社,2001:494-496.
- [12] 薛松.有机结构分析[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2005:282-299. ■