

N,N-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺的催化合成

曹 娜^{1,2} 袁海涛^{1,2} 符玉华^{1*} 贺军辉¹

(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 由顺丁烯二酸酐和 4,4'-二氨基二苯基甲烷两步法合成 N,N-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺, 以甲苯和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 用水沉析、旋转蒸发两种方式处理产品, 并且对比了催化剂对甲苯磺酸和干氢催化树脂的催化效果。还讨论了反应温度、DMF 等因素的影响。结果表明: 树脂的催化效果优于对甲苯磺酸的催化效果, 并且树脂可以反复使用。第一步酰胺化在室温下反应, 第二步在树脂催化作用下, 溶剂和水共沸不断蒸出生成的水, 而且加入 DMF 可使环化反应在均相状态下进行。由核磁共振谱图分析合成的产品, 其纯度高。产品熔点在 155 ~ 159 °C 之间, 最高收率达 92.18 %。

关键词: 顺丁烯二酸酐; 4,4'-二氨基二苯基甲烷; N,N-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺; 干氢催化树脂

中图分类号: TQ323.7

N,N-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)是具有双官能团的有机物, 其双键的高度亲电子性使之易与多种亲核试剂反应。BMI 是双马来酰亚胺聚合物的主要单体, 其聚合物具有良好的耐高温性, 耐辐射性, 耐湿性及低吸水性, 被广泛应用于航空航天、电子、绝缘材料等领域^[1-3]。

BMI 的合成方法目前主要有两种: 醋酸酐脱水法, 由于此法需要消耗大量无法回收的醋酸酐和溶剂, 并且溶剂和副产品醋酸造成大量废水难以处理, 因而此法生产的 BMI 成本较高; 共沸蒸馏法, 在酸性催化剂作用下热闭环脱水, 同时利用水与溶剂形成的共沸物将水蒸出反应器, 从而加快了热闭环反应, 并且溶剂可以回收反复使用, 但是此法反应时间较长, 在较高温度下容易产生褐色树脂状黏稠物^[3-4]。

本文采用共沸蒸馏法两步合成 BMI, 添加极性溶剂使热闭环反应在均相下进行, 以尽量避免局部过热现象引发的副反应, 并且采用一种新型高效的催化剂——干氢催化树脂, 这类催化剂曾用于催化合成 N-苯基马来酰亚胺^[5], 可以反复使用, 但尚未见到用于催化合成 BMI 的报道, 同时对比了催化剂对甲苯磺酸和干氢催化树脂的催化效果。

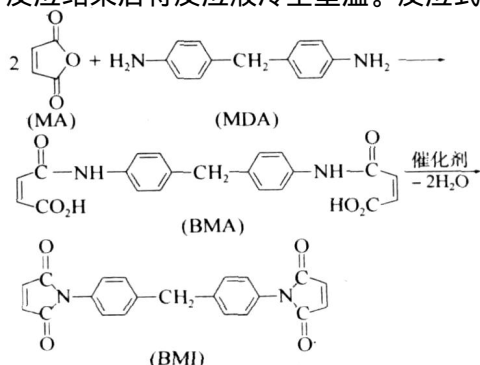
1 实验部分

1.1 实验原料

顺丁烯二酸酐(MA), 山西新和太明化工有限公司; 4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA), 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 干氢催化树脂, 南开大学化工厂; 以上均为工业品。甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲苯、二甲基乙酰胺、对甲基苯磺酸, 均为分析纯, 北京化工厂。

1.2 BMI 的合成

合成 BMI 包括两步反应。第一步酰胺化反应: 在装有温度计、冷凝器、分水器的三口烧瓶中加入 MA、甲苯, 在磁力搅拌下 40 ~ 50 °C 加热至 MA 完全溶解。然后逐渐滴加用 DMF 溶解的 MDA, 瓶中迅速生成黄色膏状中间体 BMA; 滴完后室温下反应 120 min 左右。第二步环化反应: 向反应液中加入催化剂和阻聚剂, 升温回流, 反应至分水器中无水珠出现。反应结束后将反应液冷至室温。反应式如下:



收稿日期: 2007-07-03

第一作者: 女, 1980 年生, 博士生

* 通讯联系人

E-mail: fuyuhua@mail.ipc.ac.cn

1.3 产品性能测试

用 XT4 型(北京泰克仪器有限公司)熔点仪测试产品的熔点。以氘代丙酮((CD₃)₂CO)为溶剂,用 Avance DPX-400 型(德国 Bruker 公司)的核磁共振仪分析产品。

酸值的测定^[3]:取 BMI 样品 0.1 g (精确至 0.0001 g)置于 100 mL 三角烧瓶中,加入 20 mL 二甲基乙酰胺溶解试样;再加入 2 滴 0.1 % 溴百里香酚蓝溶液,用 0.1 mol/L KOH-乙醇标准溶液滴定至试液由黄色变为绿色,并维持 30 s 不变即为终点,同时做空白试验和平行试验。酸值(mg KOH/g)按下式计算:

$$\text{酸值} = 56.1c \cdot (V - V_0) / m$$

其中: c 为 KOH-乙醇标准溶液的浓度, mmol/L; V 为消耗的 KOH-乙醇溶液体积, mL; V_0 为空白试验所消耗的 KOH-乙醇溶液体积, mL; m 为 BMI 试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

合成 BMI 的第一步酰胺化反应是放热反应,反应速度很快,温度不宜过高以尽量避免 MDA 与 MA 的碳碳双键发生潜在的 Michael 加成反应。

第一步反应温度对产物的影响见表 1。从表 1 可以发现,第一步反应温度分别在室温和 70 °C 时,产物的熔点、酸值接近,但室温下反应得到的产率稍高。

表 1 第一步反应温度对产物的影响(甲苯溶剂、树脂催化)

Table 1 Effect of varying the temperature of the first-step reaction (toluene solvent and resin catalyst)

反应温度/ min	均相时间/ min	产物酸值/ (KOH mg/g)	产物熔点/ °C	产率/ %
室温	70	7.48	156 ~ 158	89.22
70	80	7.74	157 ~ 159	87.43

第一步反应温度分别在室温和 70 °C 时,合成的产物的 ¹H-NMR 谱图,如图 1 所示。从图 1 可以看出,室温和 70 °C 时,所得到的产物的 ¹H-NMR 谱图相近。并且从图 1 也可以看出,除去 (CD₃)₂CO 的峰值 = 2.052 和产物中少量的水的峰值 = 2.83,以及未水洗完全残留的少量 DMF 的峰值 : 8.019; 2.97; 2.883 的影响,所得产物的峰值与 BMI 的标准 ¹H-NMR 峰值 : A 4.033 (2H, CH₂); B 7.152

(4H, CH=CH); C 7.28 (4H, ArH); D 7.35 (4H, ArH) 相符^[6]。

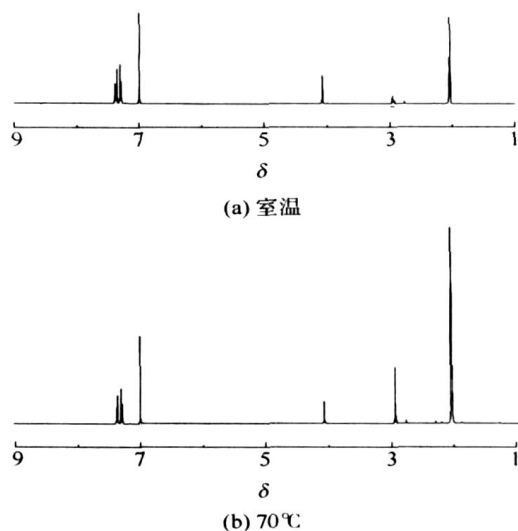


图 1 第一步反应不同温度时 BMI 的 ¹H-NMR 谱图
(甲苯溶剂、树脂催化)

Fig 1 ¹H-NMR spectra of BMI obtained by carrying out the first-step reaction at different temperatures
(toluene solvent and resin catalyst)

2.2 反应溶剂的影响

第二步反应在溶剂与水的共沸点下进行,采用溶剂与水共沸的方法将反应生成的水带出反应器有利于反应向右进行,提高产率。本文使用非极性溶剂甲苯,因为其常压沸点较低,如果溶剂沸点太高,虽然可能减少反应时间,但闭环温度过高容易有褐色黏稠状副产物生成^[4]。下面对甲苯和二甲苯分别作溶剂时作一下比较。

分别用甲苯和二甲苯作溶剂时对产物的影响见表 2。从表 2 可以看出,甲苯作溶剂比二甲苯作溶剂时得到的产物的酸值较低,熔点较高且熔程较窄。

表 2 甲苯和二甲苯作溶剂时对产物的影响(树脂催化)

Table 2 Comparison of toluene and xylene as reaction solvent (resin catalyst)

溶剂	溶剂沸点/ °C	均相时间/ min	产物熔点/ °C	产物酸值/ (KOH mg/g)
甲苯	110	80	156 ~ 159	8.50
二甲苯	136	30	152 ~ 156	9.28

比较二甲苯作溶剂时得到的产物的 ¹H-NMR 谱图(图 2)和甲苯作溶剂时产物的 ¹H-NMR 谱图(图 1),可以看出:二甲苯作溶剂时得到的产品在

为 6.5~8.5 及 4 左右有少量杂峰,这可能是由于在回流温度较高时有少部分的 BMI 的低聚物或 MDA 与 BMI 的加成物生成。

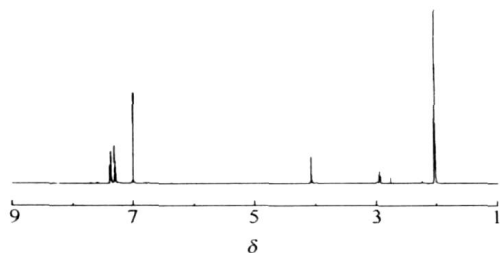


图 2 二甲苯作溶剂时产物的¹H-NMR 谱图(树脂催化)

Fig 2 ¹H-NMR spectrum of the product with xylene as reaction solvent (resin catalyst)

从以上讨论可以看出,甲苯作溶剂的效果优于二甲苯作溶剂的效果。甲苯量不能太少,否则第一步反应时反应物料太黏稠,分散性不好,反应不完全,容易使第二步发生副反应;甲苯太多又会降低反应液的浓度,减缓反应速度,反应时间长,副产物增加。在 MDA 为 0.01 mol 时,加入甲苯的量以观察第一步反应时物料能被搅动为标准,参照文献[5]取 22 mL 左右。

2.3 分步反应的影响

如果采用一步反应,即 MA、MDA、催化剂、阻聚剂和溶剂一次性加到反应器中,然后升温回流,反应脱除的水份可能使部分顺酐水解成顺丁烯二酸,这样会导致参加主反应的顺酐减少,使得顺酐与二胺的摩尔比达不到 2:1,过量的胺与产品加成生成一些副产物,而且顺丁烯二酸会因受热重排成副产物富马酸^[7]。由于转化成中间体的程度直接影响到第二步闭环成最终产物 BMI 的反应,所以采取两步反应,即 MA 与 MDA 先室温反应 120 min 充分转化为 BMA 中间体,再加催化剂、阻聚剂升温回流进行环化反应。

一步反应与两步反应的比较见表 3。从表 3 可

表 3 一步反应与两步反应的比较

Table 3 Comparison of one-step reactions and two-step reactions

反应类别	回流时间/h	均相时间/min	产物熔点/°C	产物酸值/(KOH mg/g)	产率/%
一步反应	240	105	144~150	17.58	83.80
	360	105	154~158	6.72	88.32
两步反应	240	70	156~158	6.08	89.22

以看出,同样回流反应 240 min 时,一步反应没有两步反应的效果好。一步反应只有回流 360 min 时得到的产品的熔点、酸值、产率等值,才与两步反应得到的产品的值相近。并且两步反应生成的中间体不需要从反应液中分离出来,可直接通过循环脱水得到产品 BMI。这样操作比较简单,也避免了分离出 BMA 的损耗。

2.4 极性溶剂 DMF 的影响

由于中间产物 BMA 在芳烃溶剂中的溶解度小,导致反应液中有固状物析出。环化反应如在非均相状态进行,反应速度缓慢,而且容易局部过热,引起反应体系中双键的聚合,产生褐色黏稠状副产物,从而使最终合成的产品熔点偏低且熔程较宽。芳烃中加入极性溶剂 DMF 可大大改善中间产物的溶解性,回流一段时间后反应液变成均相,可以缩短脱水反应时间^[8]。DMF 的加入量,影响反应变成均相的时间,也影响产品的质量。

DMF 的用量对反应的影响见表 4。从表 4 可以看出,随着 DMF 加入量的减小,反应液变为均相的时间延长,产物性能变差。如果 DMF 添加量少于 7 mL 时,物料比较黏稠致使搅拌不均匀,局部过热,结果产物中有褐色黏稠状副产物。但是 DMF 量不宜过多,因为水洗滤饼时 DMF 进入废水中,这样不但提高了成本,而且增加了废水处理的难度,所以应尽量降低 DMF 的用量。

表 4 DMF 用量对反应的影响(0.01 mol MDA)

Table 4 Effect of amount of added DMF on reaction (0.01 mol MDA)

V_{DMF}/mL	均相时间/min	产物熔点/°C	产物酸值/(KOH mg/g)	产率/%
5	> 240	152~156	17.53	47.40
7	180	155~157	9.46	82.40
9	70	156~158	7.48	89.22

2.5 催化剂的选择

对甲苯磺酸和干氢催化树脂分别作催化时的比较见表 5。从表 5 可以看出,树脂作催化剂比对甲苯磺酸作催化剂时,反应液变成均相所需的时间少,并且所得产物的酸值小。用酸值可以评价 BMA 环化成 BMI 的程度,BMA 环化成 BMI 后羧基减少,所以酸值越小说明环化程度越高。

比较树脂作催化剂时产物的¹H-NMR 谱图(图 1)和对甲苯磺酸作催化剂时产物的¹H-NMR 谱图

表 5 催化剂的比较

Table 5 Comparison of catalysts

催化剂种类	催化剂用量 * w/ %	均相时间/ min	产物酸值/ (KOH mg/ g)
对甲苯磺酸	6	165	42.46
	12	45	24.27
	24	20	22.11
干氢催化树脂	100	60	6.08

* 以 MDA 的质量计

(图 3), 可以看出: 树脂作催化剂比对甲苯磺酸作催化剂时, 产物的杂质峰少。

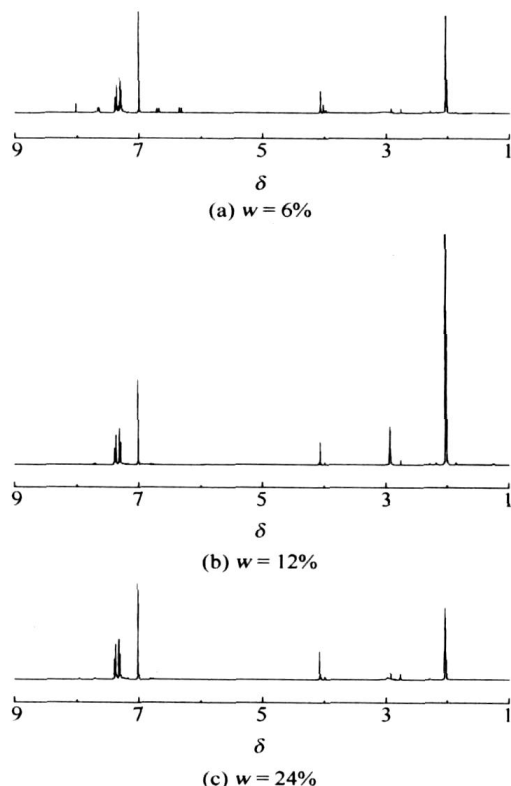


图 3 不同用量对甲苯磺酸催化得到的 BMI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of BMI prepared using varying amount of *p*-toluenesulfonate as catalyst

从图 3 还可以看出, 当对甲苯磺酸用量由 6% 增加到 12% 时, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的杂质峰数减少。这是由于催化剂量少时反应不完全, BMA 转化成 BMI 的比例偏低, 这些杂峰主要是未完全关环的物质以及一些低聚物和加成物, 而且可能有部分顺酐水解, 导致副产物马来酸和富马酸生成。从表 5 可以看出, 当对甲苯磺酸用量由 6% 增加到 24% 时, 反应液变为均相所需的时间减少, 产品的酸值减小。

但是当使用 24% 的对甲苯磺酸时, 与 12% 的对甲苯磺酸相比, $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的杂峰数又稍有增加, 说明催化剂过量也会生成其他副产物。

由以上分析可以判断, 虽然树脂与对甲苯磺酸均含有磺酸基, 都是氢离子起催化作用, 但是对甲苯磺酸的催化效果没有树脂的催化效果好。更重要的是对甲苯磺酸作为催化剂不能重复使用, 而树脂可以重复使用。并且对甲苯磺酸为有机酸, 当使用量过多时很容易引发副反应, 而树脂作为催化剂引发的副反应少。

2.6 反应液的处理方式及回收甲苯的使用

反应结束后反应液中除溶剂甲苯、DMF、产品外, 还有过量的顺酐, 由于顺酐易水解所得到的顺丁烯二酸易溶于水, DMF 也易溶于水, 而产品难溶于水, 所以可以采用水沉析的处理方式, 往反应液中加水将产品沉析出来。然后抽滤、水洗滤饼, 烘干得浅黄色的产品 BMI。将滤液倒入分液漏斗, 静置分层后, 将上层带有部分产品的黄色甲苯回收。回收的甲苯可以用于下一次的反应。

回收甲苯作溶剂时产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 见图 4。由图 4 可以看出, 回收甲苯反应得到的产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 与图 1 甲苯反应得到的产物的 $^1\text{H-NMR}$ 图一致。

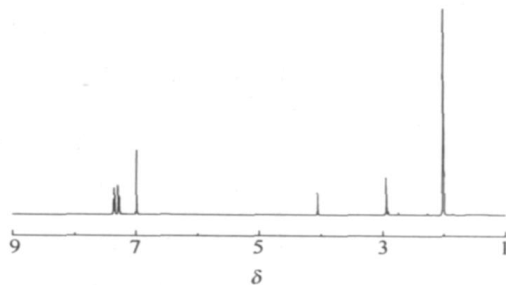


图 4 回收甲苯作溶剂时产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig 4 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of product using recycled toluene as solvent

回收甲苯作溶剂对反应的影响见表 6。从表 6 中产物的酸值、熔点等数值可以看出, 回收甲苯可以直接用于反应。由于上层滤液中含有少量 DMF, 而产品易溶于 DMF, 所以回收甲苯中含有少量的 BMI 而呈黄色, 因而产率也比较高。

对于反应液, 也可以采用旋转蒸发出溶剂的处理方式。由于甲苯的沸点较低并且与 DMF 的沸点相差较多 (152 ~ 154 °C), 所以可以控制一定温度将反应液中大部分甲苯蒸出。DMF 被蒸出的量很少

而产品在甲苯中的溶解度较小,所以蒸出的甲苯纯度较高,为澄清透明无色溶液,可以直接用于下次反应。然后将残留在烧瓶壁上的产品和 DMF 转移至水中,水洗除去 DMF。抽滤、烘干得 BMI。这种旋转蒸发溶剂的处理方式得到的产率为 92.18%,产品其他性能与水沉析的处理方式得到的产品性能接近。

表 6 回收甲苯对反应的影响
Table 6 Effect of recycled toluene on reaction

溶剂	均相时间/ min	产物酸值/ (KOH mg/ g)	产物熔点/ °C	产率/ %
甲苯	70	7.74	156 ~ 158	87.60
回收甲苯	60	9.41	152 ~ 154	92.46

由以上讨论可以得出,水沉析处理方式是简单易行的方法,但是废水量比较大;旋转蒸发出溶剂的方法得到的产率较高,但操作较为繁琐。并且两种处理方式回收的甲苯都可以用于下一次的反应。

2.7 树脂的重复使用

用过的树脂可以直接用于下一次的催化反应。树脂的重复使用效果见表 7。从表 7 可以看出,随着树脂使用次数的增加,其催化活性逐渐降低。并且树脂在使用第二、三次时得到的产率比使用第一次时高,这是因为产品容易包裹在树脂的孔隙中,当使用一次后孔隙基本被填满,所以产品不会再残留在树脂中。可能正是由于这些包裹物填充在孔隙中以及其他杂质使得树脂的催化活性降低,所以树脂使用 2~3 次后,需要活化处理再重复使用。

表 7 树脂重复使用的催化效果
Table 7 Effect of repeated use of resin catalyst

树脂	树脂使用 次数	均相时间/ min	产物酸值/ (KOH mg/ g)	产物熔点/ °C	产率/ %
处理前	1	70	7.48	156 ~ 158	89.22
	2	100	11.03	154 ~ 156	91.54
	3	115	18.42	154 ~ 157	91.54
	4	130	26.51	146 ~ 150	86.03
处理后	1	60	6.78	155 ~ 157	89.39

将使用过的树脂放到烧瓶中,按树脂与浓硫酸 1:3 的比例加入浓硫酸,然后装上搅拌和冷凝管在沸水浴中加热 480 min。冷却后排净酸,将树脂水洗至 pH 为 6 到 7 左右,干燥备用。由表 7 可知,活化处理后的树脂同样具有较高的催化活性。

3 结论

(1) 由 MA 和 MDA 两步合成 BMI,第一步酰胺化在室温下反应得到的产物质量优于 70 °C 反应的产物质量,第二步环化反应采用溶剂与水共沸的方法,将反应生成的水带出反应器,有利于提高产率。

(2) 在芳烃溶剂中加入极性溶剂 DMF,可大大改善中间产物的溶解性,使环化反应在均相下进行,缩短脱水反应时间并且减少了副产物的生成。

(3) 用水沉析处理反应液的方式简单易行,旋转蒸发的方法得到的产品产率较高,但是操作较为繁琐。

(4) 干氢催化树脂的催化效果优于对甲苯磺酸的催化效果,并且树脂作催化剂引发的副反应少,树脂作催化剂可以重复使用。树脂作催化剂合成的 BMI 收率高达 92.18%,熔点在 156 ~ 158 °C 之间。使用过的树脂可以直接用于下一次的催化反应,而且树脂经活化后,同样具有较高的催化活性。

参考文献:

- [1] 冯立起,周嗣华. 新技术合成双马来酰亚胺及其应用[J]. 高分子材料,1997,4(2):51-55.
- [2] 汪多仁. 改性双马来酰亚胺的合成与应用进展[J]. 塑料技术,2002(2):13-16.
- [3] 刘景民,王洛礼,林文静. N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺合成方法的研究进展[C]. 第八届全国绝缘材料与绝缘技术学术交流会议论文集,昆明. 2002:224-227.
- [4] 袁军,曾鹰,艾军,等. N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺的均相合成[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2006,32(2):217-220.
- [5] SHUNICHI D, YASU YU KI T. Process for producing N-substituted maleimides:US,4812579[P]. 1989-03-14.
- [6] Spectral database for organic compounds, SDBS [DB/OL]. <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre.index.cgi?lang=eng> (free site organized by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan). 2004-09-30.
- [7] YUICHI K, MASA KAZU N, HITOSHI K, et al. Method for production of maleimides:US,4980483[P]. 1990-12-25.
- [8] RYUICHIRO T, KUNIMITSU F, TERUO M. Preparation process of N-substituted maleimides:US, 5175309[P]. 1992-12-29.

(下转第 603 页)

- [21] FANG Qinhu, HUANG Shiping, WANG Wenchuan. Intercalation of dimethylsulphoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulation study [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 411(1-3): 233 - 237.
- [22] FROST R L, HA T T, KRISTOF J. FT-Raman spectroscopy of the lattice region of kaolinite and its intercalates[J]. Vibrational Spectroscopy, 1997, 13(2): 175 - 186.
- [23] FROST R L, KRISTOF J, PAROZ G N, et al. Role of water in the intercalation of kaolinite with hydrazine [J]. J Colloid and interface Science, 1998, 208(1): 216 - 225.

Molecular dynamics simulation of the intercalation of kaolinite with urea and water

TIAN YuXi HUANG ShiPing WANG WenChuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The intercalation of kaolinite with urea-water mixtures has been studied by molecular dynamics simulations. The results at 300 K show that the basal distance increases with the increasing number of urea molecules and that the system has the maximum basal distance when the mole fraction of urea in the mixture is 0.58. The urea molecules are divided into two layers in the kaolinite: one layer interacts with the surfaces of kaolinite by hydrogen bonding through O—C bonds, and the other interacts by hydrogen bonding via N—H bonds. The water molecules are divided into three layers in the kaolinite, with a small number of water molecules adsorbed on the surface of the material.

Key words: intercalation; kaolinite; urea; water

(上接第 598 页)

Catalytic synthesis of N, N-(4, 4-diphenylmethane) bismaleimide

CAO Na^{1,2} YUAN HaiTao^{1,2} FU YuHua¹ HE JunHui¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The synthesis of N,N-(4,4-diphenylmethane) bismaleimide has been carried out by a two-step reaction of maleic anhydride and 4,4-diaminodiphenylmethane. Toluene and dimethylformamide (DMF) were used as solvent, and the product was isolated by precipitation with water or by rotary evaporation. A dry acid resin was found to be superior to *p*-toluenesulfonate as a catalyst for the second step and furthermore the resin could be used repeatedly. The effects of varying reaction temperature and amount of added DMF were also investigated. The optimum conditions were found to involve carrying out the initial acyl-amination reaction at room temperature, with the second step being catalyzed by the resin with water being removed by co-evaporation with the solvent and sufficient DMF being added to produce a single homogeneous phase. The high purity of the product was confirmed by ¹H-NMR spectroscopy and its melting point (155 - 159 °C). The maximum observed yield was 92.18%.

Key words: maleic anhydride; 4,4-diaminodiphenylmethane; N,N-(4,4-diphenylmethane) bismaleimide; dry acid catalyst resin