

文章编号:1674-2869(2011)11-0055-04

N-苯基马来酰亚胺的制备与表征

魏 宇,袁 军^{*},冯锦峰,陈小霞

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了提高 N-苯基马来酰亚胺的产率与纯度,以顺丁烯二酸酐和苯胺为原料,酸性离子液体作催化剂及脱水剂,对苯二酚为阻聚剂采用两步法制得 N-苯基马来酰亚胺.结果表明催化剂与原料最佳配比(物质的量的比)为 0.093:1,产品产率可达 86.03%,纯度为 97.42%.

关键词:N-苯基马来酰亚胺;顺酐;离子液体;合成

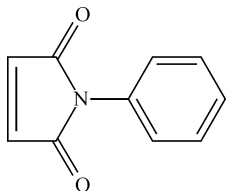
中图分类号:TQ072

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.014

0 引 言

N-苯基马来酰亚胺(N-PMI)的英文名称是 N-phenylmaleimide,简称单马,是一种浅黄色晶体,熔点为 88~90 ℃,沸点为 162~163 ℃^[1-2].难溶于水,易溶于乙醇,甲苯,环己烷等有机溶剂.其结构式为:



从其结构上可以看出,它是一种具有 1,2-二取代乙烯基结构的五元环状单体,若将其嵌入高分子链中可以增加大分子链的内旋阻力,从而提高聚合物的刚性及耐热性,因此 N-PMI 被广泛应用于高分子材料的耐热改性^[3]. N-PMI 是一种强的亲二烯体,广泛用于 Diels-Alder 反应,进行二烯合成,因而可以作为聚合物的原料和改性剂^[4].

N-苯基马来酰亚胺的合成分为一步法,两步法和三步法.但一步法的条件难以控制,而三步法的成本耗费高,毒性大,程序复杂,所以一步法和三步法均没有实际应用价值^[5-9].

现在生产上主要采用的是两步法,即苯胺和顺酐在溶剂中反应生成酰亚胺酸,再进行脱水环化,最后经处理得到产品.传统的实验是用磷酸做脱水剂进行环化,但用磷酸做催化剂时产率低,并且不能重复利用,因此我们在合成条件上进行了

进一步的研究.我们采用酸性离子液体四甲基硫酸氢铵作为催化剂,因为它不挥发、不可燃、毒性小、产率高,并且可以重复利用^[10].

1 实验部分

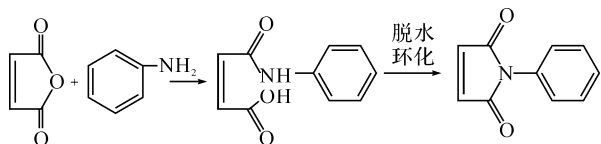
1.1 主要原料和试剂

所用试剂顺丁烯二酸酐、对甲苯磺酸、苯胺、对苯二酚、硫酸氢钠、四甲基溴化铵、甲苯、丙酮等均的分析纯.如未经说明,试剂均未作预处理.

所用仪器有 Nicolet 6700 型 FT-IR 红外光谱;GC-16A 气相色谱仪;ZQ2000 高效液相色谱质谱仪(美国, Waters);Varian Inova 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂, 300 Hz; RY-1 熔点仪(天津市分析仪).

1.2 实验原理

该反应分两步完成,第一步顺丁烯二酸酐与苯胺进行氨化反应,生成 N-苯基马来酰胺酸,第二步 N-苯基马来酰胺酸进行脱水闭环生成目标产物 N-苯基马来酰亚胺.



1.3 实验步骤

1.3.1 酸性离子液体四甲基硫酸氢铵的制备

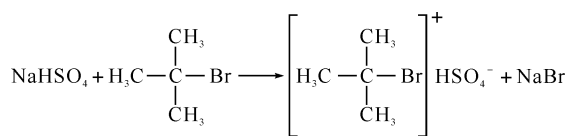
在密闭的 100 mL 三口烧瓶中加入 15.40 g (0.1 mol) 四甲基溴化铵和 13.80 g (0.1 mol) 硫酸氢钠,再加入 30 mL 甲醇,在恒温磁力搅拌器下于

收稿日期:2011-10-14

作者简介:魏 宇(1987-),女,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:高分子化学与物理.

指导老师:袁 军,男,教授,博士.研究方向:固体废弃物的再生利用、功能高分子材料的合成及应用研究. * 通信联系人

40 ℃ 反应 24 h. 过滤, 滤液旋蒸, 得黄色粘性液体, 产率为 93.02%. 其反应原理如下.



1.3.2 N-苯基马来酰亚胺的制备 在装有搅拌器, 温度计和恒压滴液漏斗装置的三口烧瓶中加入 23.25 g 马来酸酐和 100 mL 丙酮, 搅拌使之溶解. 用恒压滴液漏斗缓慢滴加 20.00 g 苯胺和 43 mL 丙酮的混合液. 控制滴加速度使体系温度控制在 10 ℃ 以下, 有大量黄色固体产生. 滴加完毕后撤去冷却装置, 在 55~60 ℃ 下加热回流 1 h. 抽滤, 将滤饼于 50 ℃ 烘干. 即可得到中间产品: N-苯基马来酰氨酸.

将 N-苯基马来酰亚胺酸和 5 g 酸性离子液体四甲基硫酸氢铵及 4.85 g 对甲苯磺酸一起加入装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中, 再加入 0.3 g 对苯二酚和几粒沸石, 加热到沸腾, 温度保持在 112 ℃, 反应回流, 分水器的水面不再上升, 此时反应结束, 三口烧瓶中液体分层, 上层呈浅黄色, 下层为深黄色油状. 将上层液体倒出, 用 5% 的碳酸氢钠洗涤, 用旋转蒸发仪对其进行蒸馏, 最后用环己烷对产品进行热萃取, 结晶即可, 产率约为 86.03%. 其中离子液体可以重复利用 5 次.

2 结果与讨论

2.1 各因素对反应收率的影响

2.1.1 酸性离子液体用量对 N-苯基马来酰亚胺产率的影响 取 23.25 g 顺丁烯二酸酐, 20.00 g 苯胺, 4.85 g 对甲苯磺酸, 0.3 g 对苯二酚, 考察酸性离子液体四甲基硫酸氢铵的用量对产品产率的影响, 实验结果见图 1.

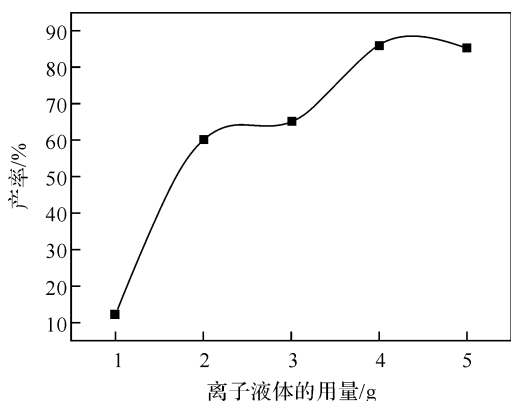


图 1 酸性离子液体用量对产品产率的影响

Fig.1 Influence about the amount of acidic ionic liquids

由图 1 可知酸性离子液体对反应的促进作用

较为明显, 增加酸性离子液体的用量, 产品产率增大, 当酸性离子液体的用量增大到一定程度时, 产率反而下降. 故酸性离子液体的最佳用量为 4.00 g, 即催化剂与原料物质量之比为 0.093:1 时最佳.

2.1.2 重复利用酸性离子液体对 N-苯基马来酰亚胺产率的影响 取 23.25 g 顺丁烯二酸酐, 20.00 g 苯胺, 4.85 g 对甲苯磺酸, 0.3 g 对苯二酚, 4.00 g 酸性离子液体, 考察重复利用酸性离子液体对 N-苯基马来酰亚胺产率的影响, 实验结果见图 2.

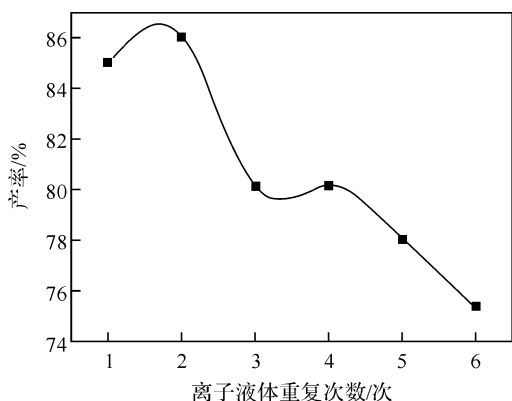


图 2 酸性离子液体重复利用次数对产品产率的影响

Fig.2 Influence about reuse times of acidic ionic liquids

由图 2 可知, 酸性离子液体可以重复加以利用, 但当重复利用达到一定程度时产品产率将会减小, 并且反应时间变长. 故该离子液体最佳重复利用次数为 4 次. 从图中还可以看出当离子液体重复利用一次时产率最高, 因为离子液体的溶解性十分强, 所以当第一次使用离子液体作为催化剂时离子液体中溶解了部分溶剂, 故其产率偏低.

2.2 N-苯基马来酰亚胺的表征

2.2.1 熔点测试 利用 RY-1 熔点仪测熔点, N-苯基马来酰亚胺的熔点为 88~89 ℃, 熔程仅 2 ℃, 所以产品的纯度很高.

2.2.2 N-苯基马来酰亚胺的红外谱光分析

N-苯基马来酰亚胺的红外光谱如图 3 所示. 在 3 100 cm^{-1} 出现的峰是苯环或 C=C 上氢的伸缩振动吸收峰, 1 710 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1 590 cm^{-1} 、1 510 cm^{-1} 、1 460 cm^{-1} 为芳环的骨架振动吸收峰, 1 980 cm^{-1} 、1 960 cm^{-1} 、1 900 cm^{-1} 处为苯环骨架的倍频吸收峰, 1 310 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动吸收峰, 1 210 cm^{-1} 、1 150 cm^{-1} 、1 070 cm^{-1} 、1 030 cm^{-1} 为芳环上 C—H 面内弯曲振动, 756 cm^{-1} 、700 cm^{-1} 为芳环上 C—H 面外弯曲振动. 与目标产物 N-苯基马来酰亚胺的结构相符合.

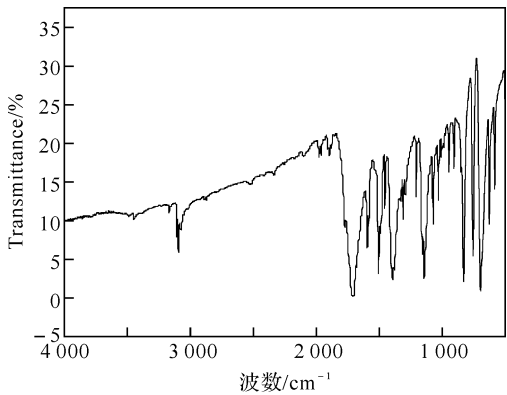


图 3 N-苯基马来酰亚胺的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR of N-phenyl maleimide

2.2.3 N-苯基马来酰亚胺的氢核磁共振光谱分析 其核磁谱图如图 4 所示。 $\delta=7.482\sim7.348$ 多重峰为苯环上的 5 个氢的化学位移, $\delta=7.335$ 、 $\delta=6.848$ 对应的是双键上的 2 个氢的化学位移, $\delta=0.5\sim\delta=4$ 中的峰为热萃取时所用的环己烷上的氢的吸收位移或溶剂吸收位移。

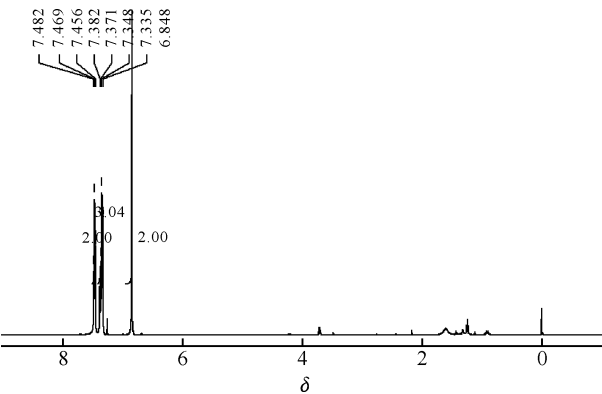


图 4 N-苯基马来酰亚胺的氢核磁共振

Fig. 4 ¹H NMR of N-phenyl maleimide

从图 3 和图 4 可以看出,合成的物质为目标产物 N-苯基马来酰亚胺。

2.2.4 纯度测试 N-苯基马来酰亚胺的高效液相色谱图如图 5 所示。

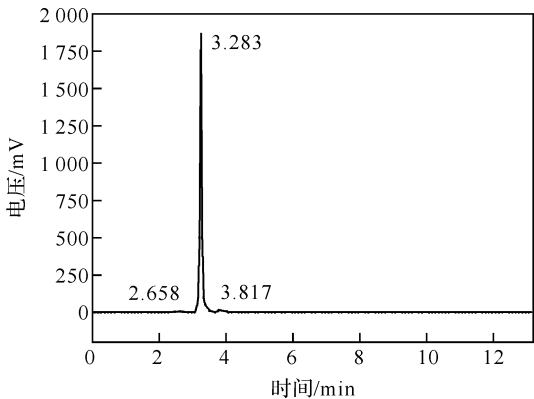


图 5 N-苯基马来酰亚胺的高效液相色谱图

Fig. 5 HPLC of N-phenyl maleimide

N-苯基马来酰亚胺的气相色谱图如图 6 所示。

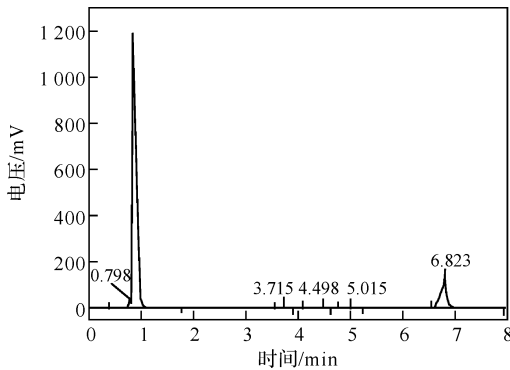


图 6 N-苯基马来酰亚胺的气相色谱图

Fig. 6 GC of N-phenyl maleimide

从气相色谱和高效液相色谱可以看出 N-苯基马来酰亚胺的纯度为 97.42%。

3 结 语

a. 本实验以顺丁烯二酸酐和苯胺为原料,成功的以二步法合成了目标产物 N-苯基马来酰亚胺,该反应工艺简单易行,便于操作。

b. 采用酸性离子液体四甲基硫酸氢铵做为催化剂和脱水剂,不仅使产率和反应速度有了较大的提高,而且做到了重复利用,较大的降低了反应成本。

c. 经过多次实验,得到了反应最佳条件:酸性离子液体与原料最佳物质质量之比为 0.093:1;最佳重复利用次数:5 次;阻聚剂用量 0.2 g;产品产率在 86%左右。

参考文献:

[1] 史法胜. N-苯基马来酰亚胺的合成研究[J]. 山东化工, 2008, 37: 16-20.

[2] 崔健. N-苯基马来酰亚胺的合成研究进展及应用[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(2): 53-55.

[3] 贾海红, 郑纯智, 刘玮炜. N-苯基马来酰亚胺的合成及应用进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19(1): 36-38, 44.

[4] 王新江, 还兰红. N-苯基马来酰亚胺的应用与合成[J]. 化学工业与工程技术, 2001, 21(1): 19-26.

[5] 张建华. N-苯基马来酰亚胺的应用及合成技术进展[J]. 河南化工, 2002(9): 6-7.

[6] 李海燕, 潘锦. ABS 树脂耐热改性剂-N-苯基马来酰亚胺[J]. 精细与专用化学品, 2001, 10(10): 25-26, 28.

[7] 梁西良, 薛用强, 郑雪岩, 等. N-苯基马来酰亚胺合成方法[J]. 化学与粘合, 2000, 22(2): 85-86.

[8] 贾海红, 郑纯智, 刘玮炜. N-苯基马来酰亚胺的合成及应用进展[J]. 热固性树脂, 2004, 19(1): 36, 38.

[9] Tsumura, Ryuichiro. Preparation process of N-substituted maleimides[P]. EP 0403240, 1990-12-19.

[10] GALINSKI M, LEWANDOWSKI A, STEPNIAK I. Ionic liquids as electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 55-67.

Preparation characterization of N-phenyl maleimide

WEI Yu ,YUAN Jun ,FENG Jin-feng ,CHEN Xiao-xia

(School of Materials Science and Engineering,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China)

Abstract: To improve the yield and the purity of N-phenyl maleimide,N-phenyl maleimide was produced by the way of two-step method. In this experiment,we used the maleic anhydride and aniline as raw materials,the acidic ionic liquid as catalyst and dehydrating agent,the hydroquinone as inhibitor. The results show that the optimum reaction conditions are as follows;the molar ratio of catalyst and raw materials is 0.093:1,the yield of N-phenyl maleimide reaches 86.03% and the purity is 97.42%.

Key words: N-phenyl maleimide;maleic anhydride;ionic liquids;reaction

本文编辑:龚晓宁



(上接第 54 页)

Mechanical properties of waterborne epoxy resin modified concrete material

LI Ming ,WANG Yan ,HU Ji-liang ,ZHANG Min-long

(School of Materials Science and Engineering,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China)

Abstract: In the experiment of waterborne epoxy resin modified concrete material, the change of modified concrete mechanical properties by different curing agents,waterborne epoxy resin proportions and curing conditions was studied and the fractured surface of the concrete modification was observed. Experimental results indicate,(1) curing agent with good water-solubility had better effect on mechanical properties of modified concrete,(2)with increase of waterborne epoxy resin proportion, modified concrete has lower brittleness,higher flexibility and better formability,(3)with the increase of age,compressive strength and flexural strength raise in various degrees,(4)the modification changes pore structure and decreases tiny cracks in the modified concrete.

Key words: waterborne epoxy resin;curing agent;modification;mechanical properties

本文编辑:龚晓宁