

文章编号: 1005—8893 (2003) 04—0008—03

# N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺合成研究

张东亮<sup>1</sup>, 蒋必彪<sup>1</sup>, 方建波<sup>1</sup>, 李海芹<sup>2</sup>

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 以马来酸酐和对氨基酚为原料, 在较低的温度下, 采用两步法合成了 N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺, 研究了原料配比、反应时间、催化剂用量等对产率的影响, 确定了优化合成条件, 对所合成的化合物进行了表征。

关键词: N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺; 马来酸酐; 对氨基酚; 合成

中图分类号: O 633.4

文献标识码: A

马来酰亚胺是合成耐热聚合物的单体, 它们与乙烯基单体共聚合可制备耐热性高分子材料。这方面的共聚合研究已越来越引起人们的关注<sup>[1]</sup>, 开发各种 N—取代基马来酰亚胺刚性耐热单体尤其受到人们的重视。N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺 (HPM) 含有热定性好的马来酰亚胺杂环刚性基团以及苯环上的端羟基, 通过—OH 基团可引入柔性桥接基团如硅氧键合具有优良溶解性、韧性及低吸湿率的含硅双马来酰亚胺<sup>[2-3]</sup>; 还可引入溴代丁酰氧基合成一种新颖自引发聚合单体以制备耐热性能优异的超支化聚合物。合成 HPM 一般采用酯交换法, 先将马来酸酐 (MAH) 与对氨基酚 (PAP) 生成 N—(4—羟基苯基)马来酰胺酸, 再在乙酸酐及乙酸盐作用下反应生成 N—(4—乙酰氧基苯基)马来酰亚胺, 然后在醇溶剂中以对甲苯磺酸<sup>[3]</sup>或杂多酸<sup>[4]</sup>为催化剂长时间回流, 经酯交换反应生成 HPM。本文采用两步法合成 HPM, 中间体 N—(4—羟基苯基)马来酰胺酸不经分离, 直接改用五氧化二磷及浓硫酸进行脱水成环, 省去酯交换过程, 缩短了工艺流程和生产周期, 而且总收率较高, 有利于工业生产。

## 1 实验部分

\* 收稿日期: 2003—09—26

基金项目: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 张东亮 (1965—), 男, 江苏常州人, 副教授, 主要从事高分子材料合成工艺及化学改性等方面研究; 2—本院化学工程系 2003 届毕业生。

### 1.1 主要化学试剂和仪器

马来酸酐 (化学纯, 上海试剂三厂)、对氨基酚 (化学纯, 上海化学试剂公司)、N,N—二甲基甲酰胺 (分析纯, 上海试剂一厂)、五氧化二磷 (分析纯, 上海业联联合化工公司)。岛津 IR—460 型红外光谱仪, WATERS2010 高效液相色谱仪。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 N—(4—羟基苯基)马来酰胺酸的合成

在装有搅拌器温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 按配比加入马来酸酐及溶剂 N,N—二甲基甲酰胺 (DMF), 搅拌溶解后, 逐渐加入 4—氨基酚, 反应放热, 反应液变为淡黄色, 瓶壁析出黄色沉淀, 室温下继续搅拌反应 20 min。

#### 1.2.2 N—(4—羟基苯基)马来酰胺的合成

上步反应液升温到 70 ℃, 滴加预先配制溶于 DMF 的五氧化二磷与浓硫酸混合溶液, 滴加完毕再恒温反应 4 h, 冷却后反应液倾入冰水中沉淀, 抽滤得黄色产物, 用 NaHCO<sub>3</sub> 溶液浸泡过夜, 抽滤, 蒸馏水洗至中性, 晾干得粗产品, 再经异丙醇重结晶, 室温真空干燥得桔黄色针状晶体 HPM。

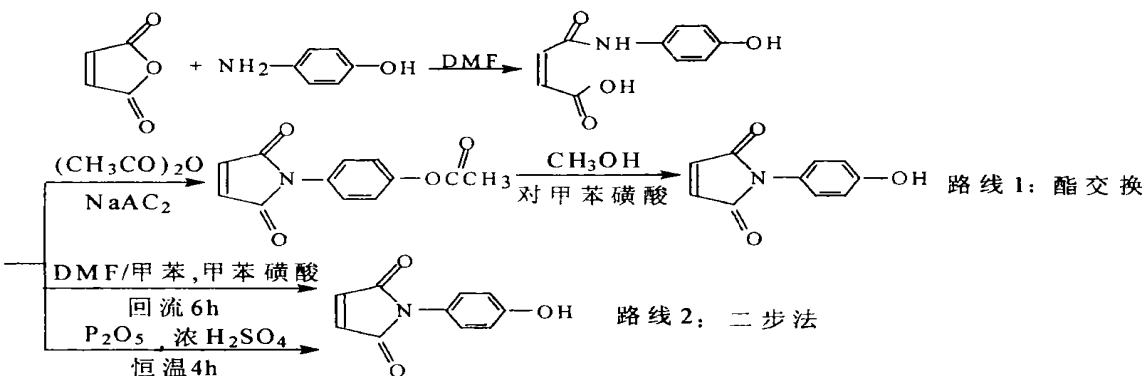
### 1.3 产物纯度鉴定与红外光谱分析

产物经异丙醇重结晶, 室温真空干燥, 用高效液相色谱测定纯度, 毛细管法测熔点, 并用 KBr 压片法在岛津 IR-460 型红外光谱仪进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成工艺路线的比较与选择

合成 HPM 有两条工艺路线, 传统方法路线 1 为酯交换化学脱水法, 该方法分 3 步, 第 1 步成酸, 第 2 步乙酸酐及乙酸盐作用下脱水成环生成 N



— (4-乙酰氧基苯基) 马来酰亚胺, 第 3 步在甲醇溶剂中长时间回流经酯交换反应生成 HPM。酯交换法经过 3 步反应, 工艺路线及反应时间较长, 产率较低。路线 2 为两步脱水法, 文献 [3] 先合成并分离出中间体 N- (4-羟基苯基) 马来酰胺酸 (产率 93.6%), 再用甲苯磺酸作脱水催化剂, 在甲苯和 DMF 溶剂中加热回流 6 h (该步产率 62.6%), 二步总收率为 58.6%, 本文采用路线 2, 不分离中间体, 直接用  $P_2O_5$  和  $H_2SO_4$ , 在较低温度下进行环化脱水 3~4 h 生成 HPM, 本方法不必分离中间产物, 并省去酯交换过程, 缩短了工艺流程和生产周期, 而且总收率提高到 72% 以上。

### 2.2 马来酸酐与 4-氨基酚配比的影响

马来酸酐与 4-氨基酚的配比对产率有较大影响。由图 1 可见, 当增加马来酸酐与 4-氨基酚的物质的量比, 反应收率随之明显增加, 但两者配比增大到 1.15 时, 收率增加趋于平缓。从反应原理可知, MAH 与 PAP 是等物质质量反应, 原料理论配比应为 1:1, 然而, MAH 适当过量有利于反应进行完全, 此外, 还可避免因马来酸酐吸潮使其用量不足, 故适宜的原料配比为 1.15~1.2:1。

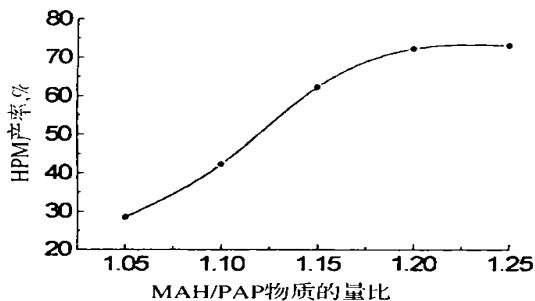


图 1 马来酸酐与 4-氨基酚比对产率的影响

### 2.3 成酸时间对 HPM 产率的影响

MAH 与 PAP 的酰胺化反应生成 N- (4-羟

基苯基) 马来酰胺酸为放热反应, 常温下可顺利进行, 中间产物在温度升高的情况会发生自聚, 故保持在 0~15℃ 下进行反应, 固定其它条件, 成酸时间对产率的影响结果见图 2, 由图 2 可见, 延长成酸时间, HPM 产率增加不明显, 说明成酸反应较快, 成酸时间对产率影响不大。

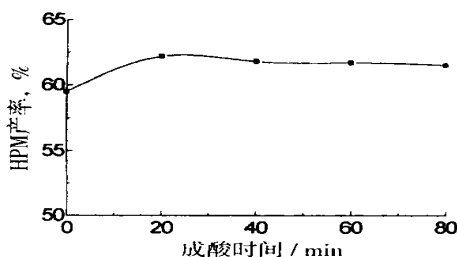


图 2 成酸时间对 HPM 产率的影响

### 2.4 脱水时间对 HPM 产率的影响

脱水闭环反应时间对收率有较大影响。图 3 为脱水时间对 HPM 产率的影响曲线, 随着脱水反应时间的增加, 起初收率随之增加较大, 当反应时间增加到 4 h 时, 产率达到最高值, 继续延长反应时间, 收率反而呈下降趋势。这是由于反应时间过长, 残余的反应物和中间产物生成副产物增多, 不

利于主反应导致产率下降。脱水时间 4 h 为宜。

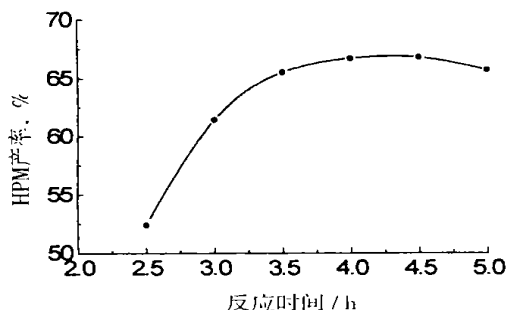


图 3 反应时间对 HPM 产率的影响

## 2.5 脱水剂用量对 HPM 产率的影响

N—(4—羟基苯基)马来酰胺酸的脱水成环步骤改用五氧化二磷及浓硫酸进行化学脱水，脱水剂用量直接影响反应进程，固定其它条件，考察五氧化二磷用量对产率的影响，实验结果如图 4 所示。由图可见， $P_2O_5$  用量过少，反应进行不彻底，产品收率低；用量过大，副产物都增多，导致产品收率下降。 $P_2O_5$  与 PAP 适宜物质的量比为 0.45 ~ 0.5 : 1。

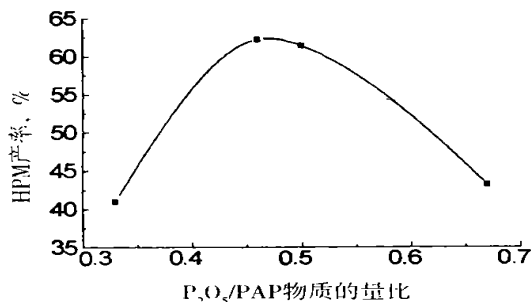


图 4 脱水剂用量对 HPM 产率的影响

## 2.6 产物纯度鉴定与红外光谱分析

产物用异丙醇重结晶，室温真空干燥，经高效

液相色谱测定 N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺纯度为 99.45%。毛细管法测得熔点为 181 ~ 183 °C。用 KBr 压片法进行红外光谱测定，所得 IR 谱图中有表征酰亚胺环上 C=O 特征吸收峰 1702  $cm^{-1}$ 、1778  $cm^{-1}$ 、717  $cm^{-1}$  及 C—N—C 的吸收峰 1395  $cm^{-1}$ 、1146  $cm^{-1}$ 。在 3482  $cm^{-1}$  附近存在很强—OH 特征吸收峰，在 1522  $cm^{-1}$  处出现苯环吸收峰，1603  $cm^{-1}$  有 C=C 吸收峰，而 1190  $cm^{-1}$  处没有出现表征产物聚合 C=C 键打开后的 C—N—C 特征峰，表明产物确是 N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺。

## 3 结 论

采用五氧化二磷及浓硫酸在较低温度下进行化学脱水，两步法合成了 N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺，其优化合成条件为：马来酸酐与 4—氨基酚适宜物质的量比为 1.15 ~ 1.2 : 1， $P_2O_5$  与 PAP 物质的量比为 0.45 ~ 0.5 : 1，脱水反应 4 h。

## 参考文献:

- [1] Doi T, Akimoto A, Otsu T. Alternating Copolymerization of N—(alkyl substituted phenyl) Maleimides with Isobutene and Thermal Properties of the Resulting Copolymers [J]. J Polym Sci (Part A) Polym Chem, 1996, 34: 367.
- [2] 郝建军, 江路霞, 蔡兴贤. 二元胺扩链含硅双马来酰亚胺齐聚物的合成及其性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11 (1): 116—121.
- [3] 郝建军, 江路霞. 含聚硅氧烷链双马来酰亚胺的合成与表征 [J]. 应用化学, 1994, 11 (6): 57—60.
- [4] 乐治平, 李凤仪. N—(4—羟基苯基)马来酰亚胺的催化合成研究 [J]. 南昌大学学报 (理科版), 1999, 23 (2): 120—122.

## Study on the Synthesis of N—(4—hydroxyphenyl) Maleimide

ZHANG Dong—liang<sup>1</sup>, JIANG Bi—biao<sup>1</sup>, FANG Jian—bo<sup>1</sup>, LI Hai—qin<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** N—(4—hydroxyphenyl) maleimide was synthesized from maleic anhydride and 4—aminophenol by two—step method in lower temperature. The effects of the ratio of maleic anhydride to 4—aminophenol, reaction time, amount of catalyst on yield were studied. The optimum reaction conditions were obtained, and the structure of the product was characterized by IR.

**Key words:** N—(4—hydroxyphenyl) maleimide; maleic anhydride; 4—Aminophenol; synthesis