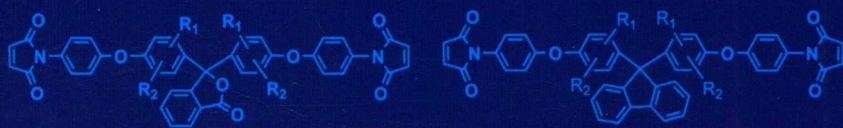
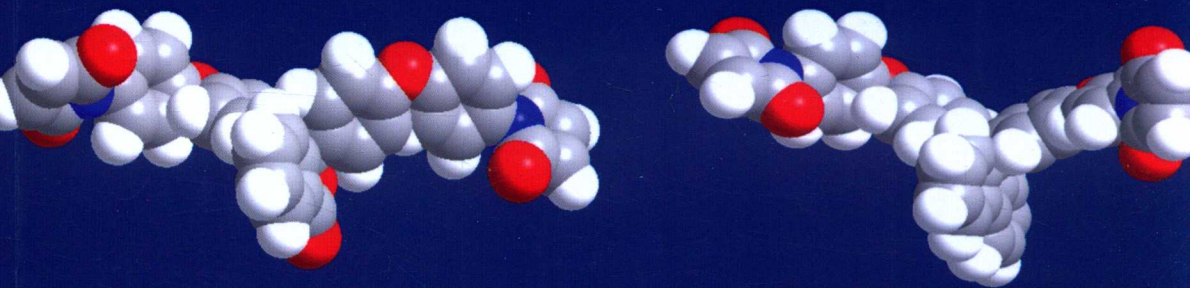


含芳杂环结构 双马来酰亚胺树脂

陈平 熊需海 著

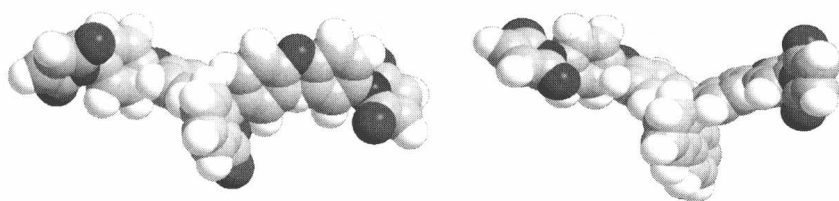


化学工业出版社

含芳杂环结构 双马来酰亚胺树脂

*Aromatic Heterocyclic
Bismaleimide Resin*

陈平 熊需海 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书首先从聚合物分子结构设计原理出发,介绍了含酞 Cardo 环结构链延长型 BMI (PBMI)、含芴 Cardo 环结构链延长型 BMI (FBMI) 和含 1,3,4-噁二唑不对称结构链延长型 BMI (ZBMI) 单体的设计合成方法及结构表征。然后,论述了一系列长期耐温性能在 260~320℃ (可调控) 的 PBMI、FBMI 和 ZBMI 可溶性耐高温 BMI 树脂的制备,并对其树脂溶解性能、耐热性能、固化行为、反应动力学及机理、树脂固化物结构与性能的关系等进行了详细论述。

本书可供从事高性能高分子树脂材料、航空航天材料科学研究、技术开发及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

含芳杂环结构双马来酰亚胺树脂/陈平,熊需海著.
北京:化学工业出版社,2016.3

ISBN 978-7-122-26207-3

I. ①含… II. ①陈…②熊… III. ①聚酰亚胺-树脂
IV. ①TQ323.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 008418 号

责任编辑:赵卫娟

装帧设计:韩 飞

责任校对:宋 玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 15³/₄ 字数 265 千字 2016 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

双马来酰亚胺树脂 (BMI) 是继环氧树脂 (EP) 之后又一种高性能热固性树脂, 它既具有聚酰亚胺树脂 (PI) 的耐高温、耐辐射、耐湿热、模量高、吸湿率低和热膨胀系数小等优点, 又兼具 EP 的易加工性, 在多方面满足了先进聚合物基复合材料的要求。目前, BMI 树脂已成为高性能热固性树脂中综合性能最佳的基体树脂, 已经逐步取代 EP 成为航空航天结构复合材料的主导基体材料。然而, 未改性的 BMI 存在熔点高、溶解性不佳、固化物交联密度高、质脆, 其复合材料抗冲击性能和抗应力开裂能力较差等一系列缺点。为了改善上述缺点, 国外从 20 世纪 70 年代开始, 采用两种或多种 BMI 单体共聚、BMI 单体与其它反应性单体或电子富集物共聚等方法, 通过共聚破坏 BMI 分子晶体结构的规整性, 使其无序化, 进而降低 BMI 分子间的作用力和结晶能力, 达到降低熔点、增加溶解性及改善成型工艺性的目的。先后研制开发成功多个牌号的改性 BMI 树脂, 如 F-178、V378-A、V391、R6451、XU292、RD85-101、X5245C、X5250 等, 并在 F-22、F-35 多种型号飞机的机翼肋、桁条、“T”和“I”型横梁等承力结构部件上得到广泛应用。

我国在该领域的研究工作起步较晚, 但是发展速度很快, 自 20 世纪 80 年代, 中航工业北京航空制造工程研究所、北京航空材料研究院、西北工业大学等先后研制开发成功 QY8911、4502、5405 等诸多牌号的共聚改性 BMI 树脂, 并在多种歼击机型号的二十几种不同形式的结构件上成功应用。但是, 这些产品在一定程度上依然存在耐温性能不高 (长期使用温度低于 220°C)、固化后加工温度高、成型工艺性不佳等一系列亟待解决的关键技术难题。高性能热固性树脂基体在我国航空航天、武器装备等高新技术领域的应用依然任重道远。

基于此, 本书作者及其所领导的“先进聚合物基复合材料”团队, 在精细化工国家重点实验室、三束材料改性教育部重点实验室和辽宁省先进聚合物基复合材料重点实验室科研平台的大力支持下, 在承担完成国防“十二

五”基础科研重点项目（项目编号：A3520110001）、辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目（项目编号：LNR2013002）、辽宁省重点科技攻关项目（2007403009）过程中，针对国内目前高性能纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料品种少、耐温等级较低、成型工艺不佳等关键技术难题，进行了近十年的潜心研究，相继攻克了耐高温 BMI 单体的设计合成、改性树脂基体的制备等一系列关键技术。现将有关的内容进行系统归纳与整理，并撰写成本书。今天付梓完成与读者见面，喜闻我们团体主持完成的“含芳杂环耐高温双马来酰亚胺树脂及其先进复合材料制备关键技术”获得了辽宁省科学技术奖技术发明一等奖，倍感欣慰。期望，本书的出版发行对我国从事高分子材料的科技工作者了解与运用该研究领域的最新成果将有所裨益。

在这里首先要感谢我的学生夏连连博士、张丽影博士及朱能波硕士、卢放硕士、张金祥硕士、翟雪姣硕士、徐懿硕士和许多我已经不记得名字的本科生；他们给我们团队留下了大量珍贵的实验数据，如果没有他们的辛勤劳动，这本书是不可能完成的。还要感谢为获得这些实验数据而努力工作的测试人员。感谢化学工业出版社及编辑的大力支持，玉成此事。特别感谢大连市人民政府学术专著资助出版评审委员会出版基金的资助。

最后，感谢所有为传承材料科学与工程文明接力而不计荣誉的国内外文献资料的著作者。正是他们的辛勤努力才使我们的科学知识得以延续。

谨以此书献给世界反法西斯胜利 70 周年暨中国人民抗日战争胜利 70 周年。祝愿伟大的祖国繁荣昌盛；人民幸福安康。

著者

2015 年 12 月

第 1 章 绪论

1

- 1.1 双马来酰亚胺树脂 1
- 1.2 双马来酰亚胺树脂的发展概况 1
- 1.3 双马来酰亚胺的合成 2
 - 1.3.1 乙酸酐脱水闭环法 3
 - 1.3.2 热脱水闭环法 6
 - 1.3.3 共沸脱水闭环法 6
 - 1.3.4 微波辅助脱水闭环法 7
 - 1.3.5 其它脱水闭环法 8
- 1.4 双马来酰亚胺的结构与性能 8
 - 1.4.1 BMI 的溶解性 8
 - 1.4.2 BMI 的熔点 9
 - 1.4.3 BMI 的反应活性 9
 - 1.4.4 BMI 的耐热性 11
 - 1.4.5 BMI 的热稳定性 11
- 1.5 双马来酰亚胺的固化 13
 - 1.5.1 BMI 的热固化 13
 - 1.5.2 BMI 的微波固化 14
 - 1.5.3 BMI 的电子束辐射固化 15
 - 1.5.4 BMI 的紫外线固化 16
- 1.6 双马来酰亚胺的改性 17
 - 1.6.1 烯丙基类化合物共聚改性 17
 - 1.6.2 二元胺扩链改性 20
 - 1.6.3 热固性树脂改性 21
 - 1.6.4 热塑性树脂改性 25

1.6.5	功能化无机化合物改性	27
1.6.6	合成新型的 BMI 单体	28
1.7	含酞(茚)Cardo 聚合物的研究进展	29
1.7.1	含酞 Cardo 环聚合物的研究	29
1.7.2	含茚 Cardo 环聚合物的研究	30
1.8	含噁二唑基团化合物的研究进展	31
1.8.1	合成 1,3,4-噁二唑类化合物的主要方法	31
1.8.2	含 1,3,4-噁二唑聚合物的研究	32
	参考文献	34

第 2 章 合成树脂制备与表征方法

50

2.1	原材料及仪器	50
2.1.1	原材料	50
2.1.2	仪器	51
2.2	含酞 Cardo 环结构双马来酰亚胺单体 (PBMI) 的合成	51
2.2.1	二硝基化合物的合成	51
2.2.2	二氨基化合物的合成	52
2.2.3	双马来酰胺酸的合成	52
2.2.4	双马来酰亚胺 (PPBMI, MPBMI, IPBMI) 的合成	52
2.3	含茚 Cardo 环结构双马来酰亚胺单体 (FBMI) 的合成	52
2.3.1	芳酯型 FBMI 单体的合成	52
2.3.2	芳醚型 FBMI 单体的合成	53
2.4	含 1,3,4-噁二唑分子结构不对称双马单体 (ZBMI) 的合成	54
2.4.1	4-硝基苯甲酰肼的合成	54
2.4.2	3-甲基-4'-硝基二苯醚和 4-甲基-4'-硝基 二苯醚的合成	55
2.4.3	3-(4-硝基苯氧基)-苯甲酸和 4-(4-硝基苯氧基)- 苯甲酸的合成	55
2.4.4	二硝基化合物 (m-ZDN、p-ZDN) 的合成	55

2.4.5	二胺基化合物 (m-ZDA、p-ZDA) 的合成	56
2.4.6	双马来酰亚胺单体 (m-Mioxd、p-Mioxd) 的合成	56
2.5	双马来酰亚胺及其改性树脂固化物的制备	56
2.5.1	PBMI 浇铸体的制备	56
2.5.2	PPBMI/DABPA 树脂及浇铸体的制备	57
2.5.3	PPBMI/MBMI/DABPA 树脂及浇铸体的制备	57
2.5.4	PPBMI/DDS/E-51 树脂及浇铸体的制备	57
2.5.5	FBMI 树脂玻璃布复合物的制备	57
2.5.6	PFBMI/DABPA 及 MFBMI/DABPA 树脂及其玻璃布复合物的制备	58
2.5.7	PFBMI/MBMI/DABPA 树脂及其浇铸体的制备	58
2.5.8	纤维增强 ZBMI/MBMI 树脂基复合材料的制备	58
2.5.9	ZBMI/DABPA 树脂及其复合材料的制备	59
2.5.10	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂及其浇铸体的制备	59
2.5.11	二元胺扩链 BMI 共聚物 (ZM) 及其改性树脂浇铸体的制备	59
2.6	结构性能表征方法	60
	参考文献	62

第3章 含酐 Cardo 环结构链延长型双马来酰亚胺的合成表征及其性能

64

3.1	PBMI 单体的合成与表征	64
3.1.1	二硝基化合物的合成与表征	64
3.1.2	二氨基化合物的合成与表征	69
3.1.3	双马来酰胺酸的合成与表征	72
3.1.4	双马来酰亚胺的合成与表征	72
3.2	PBMI 单体的溶解性能与固化行为	76
3.2.1	PBMI 单体的溶解性能	76
3.2.2	PBMI 单体的固化行为	77

3.3 PBMI 固化物的热性能和吸湿行为	78
3.3.1 PBMI 固化物的 FTIR 表征	78
3.3.2 PBMI 固化物的热稳定性	78
3.3.3 PBMI 固化物的动态力学性能	80
3.3.4 PBMI 固化物吸湿行为	81
参考文献	82

第4章 含酐 Cardo 环结构改性双马来酰亚胺树脂 的制备及其性能

84

4.1 PPBMI/DABPA 共聚树脂体系	84
4.1.1 PPBMI/DABPA 树脂的固化行为及固化机理	84
4.1.2 PPBMI/DABPA 树脂固化物的动态力学性能	95
4.1.3 PPBMI/DABPA 树脂固化物的热稳定性	96
4.1.4 PPBMI/DABPA 树脂固化物的力学性能	97
4.1.5 PPBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿行为	97
4.2 PPBMI/MBMI/DABPA 共聚树脂体系	98
4.2.1 PPBMI/MBMI/DABPA 树脂的固化行为	98
4.2.2 PPBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的动态 力学性能	99
4.2.3 PPBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的热稳 定性	102
4.2.4 PPBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的力学 性能	105
4.2.5 PPBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿 行为	107
4.3 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂体系	108
4.3.1 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂固化机理	108
4.3.2 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂固化物的动态 力学性能	114
4.3.3 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂固化物的热稳 定性	116
4.3.4 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂固化物的力学 性能	117

4.3.5 E-51 改性 PPBMI/DDS 树脂固化物的吸湿行为	119
参考文献	119

第 5 章 含苄 Cardo 环结构链延长型双马来酰亚胺的合成表征及其性能 122

5.1 芳酯型 FBMI 单体的合成与性能	122
5.1.1 芳酯型 FBMI 单体的合成与表征	122
5.1.2 芳酯型 FBMI 单体的固化行为	132
5.1.3 芳酯型 FBMI 单体的溶解行为	133
5.1.4 芳酯型 FBMI 固化物的化学结构	133
5.1.5 芳酯型 FBMI 玻璃布复合物的动态力学性能	134
5.1.6 芳酯型 FBMI 固化物的热稳定性	135
5.1.7 芳酯型 FBMI 固化物的吸湿行为	136
5.2 芳醚型 FBMI 单体的合成与性能	137
5.2.1 芳醚型 FBMI 单体的合成与表征	137
5.2.2 芳醚型 FBMI 单体的溶解行为	148
5.2.3 芳醚型 FBMI 单体的固化行为	148
5.2.4 芳醚型 FBMI 固化物的化学结构	151
5.2.5 芳醚型 FBMI 玻璃布复合物的动态力学性能	152
5.2.6 芳醚型 FBMI 固化物的热稳定性	154
5.2.7 芳醚型 FBMI 固化物的吸湿行为	154
参考文献	155

第 6 章 含苄 Cardo 环结构改性双马来酰亚胺树脂的制备及其性能 157

6.1 芳醚型 FBMI/DABPA 共聚树脂体系	157
6.1.1 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂的固化行为	157
6.1.2 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂的固化动力学	159
6.1.3 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂的固化机理	162
6.1.4 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂固化物的动态力学性能	165
6.1.5 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂固化物的热稳	

定性	167
6.1.6 芳醚型 FBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿性能	168
6.2 PFBMI/MBMI/DABPA 共聚树脂体系	169
6.2.1 PFBMI/MBMI/DABPA 树脂的固化行为	169
6.2.2 PFBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的动态力学性能	171
6.2.3 PFBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的热稳定性	172
6.2.4 PFBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的力学性能	173
6.2.5 PFBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿性能	176
参考文献	176

第7章 含1,3,4-噁二唑芳杂环不对称结构双马来酰亚胺的合成表征及其性能

178

7.1 ZBMI 的设计合成与表征	178
7.1.1 4-硝基苯甲酰肼的合成与表征	179
7.1.2 3-甲基-4'-硝基二苯醚和 4-甲基-4'-硝基二苯醚的合成与表征	181
7.1.3 3-(4-硝基苯氧基)-苯甲酸和 4-(4-硝基苯氧基)-苯甲酸的合成与表征	183
7.1.4 二硝基化合物的合成与表征	185
7.1.5 二氨基化合物的合成与表征	188
7.1.6 ZBMI(m-Mioxd、p-Mioxd)的合成与表征	190
7.2 ZBMI 单体及其固化物性能	194
7.2.1 ZBMI 单体的溶解性能	194
7.2.2 ZBMI 单体的固化行为	195
7.2.3 ZBMI 固化物的耐热性能	198
参考文献	200

第8章 含1,3,4-噁二唑芳杂环结构改性 BMI 树脂制备及其性能

202

8.1	ZBMI/MBMI 共聚树脂体系及其复合材料性能	202
8.1.1	ZBMI/MBMI 树脂的固化行为	202
8.1.2	ZBMI/MBMI 树脂固化物的耐热性能	203
8.1.3	ZBMI/MBMI 树脂复合材料的动态力学性能 ...	204
8.2	ZBMI/DABPA 共聚树脂体系	205
8.2.1	ZBMI/DABPA 树脂的固化行为	206
8.2.2	ZBMI/DABPA 树脂的固化反应机理	210
8.2.3	ZBMI/DABPA 树脂固化物的热稳定性	212
8.2.4	m-Mioxd/DABPA 树脂基复合材料的力学 性能	212
8.2.5	m-Mioxd/DABPA 树脂基复合材料的动态 力学性能	213
8.2.6	m-Mioxd/DABPA 树脂基复合材料的吸湿 性能	214
8.3	ZBMI/MBMI/DABPA 共聚树脂体系	215
8.3.1	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂固化行为	215
8.3.2	m-Mioxd/MBMI/DABPA 预聚物的溶解 性能	216
8.3.3	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的耐热 性能	217
8.3.4	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的动态 力学性能	218
8.3.5	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的力学 性能	219
8.3.6	ZBMI/MBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿 性能	222
8.4	含 1,3,4-噁二唑结构二元胺改性 BMI 树脂体系	222
8.4.1	ZDA/MBMI 树脂固化行为	223
8.4.2	ZDA/MBMI 树脂的固化机理	225
8.4.3	ZDA/MBMI 树脂固化物的热稳定性	227
8.4.4	ZM/MBMI/DABPA 树脂的固化行为	228
8.4.5	ZM/MBMI/DABPA 树脂固化物的热稳定性 ...	230

8.4.6	ZM/MBMI/DABPA 树脂固化物的动态力学性能	230
8.4.7	ZM/MBMI/DABPA 树脂固化物的力学性能 ...	232
8.4.8	ZM/MBMI/DABPA 树脂固化物的吸湿性能 ...	234
参考文献		235

第 1 章

绪 论

1.1 双马来酰亚胺树脂

双马来酰亚胺 (Bismaleimide, 简称 BMI) 是以马来酰亚胺为活性端基的双官能团化合物, 其通式如图 1.1 所示。BMI 树脂是指用 BMI 制备的树脂总称, 是聚酰亚胺树脂体系派生出来的一类热固性树脂^[1~3]。

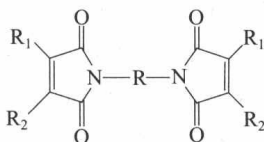


图 1.1 BMI 的结构式

20 世纪 50 年代, 人们发现聚酰亚胺具有卓越的力学性能, 电性能, 耐热、耐辐射及耐溶剂等特性。但是缩聚型聚酰亚胺通常在成型加工过程中伴随着酰亚胺化反应的进行, 有小分子放出, 制品中易产生孔隙, 难以制备高质量、致密的厚壁材料。这导致了缩聚型聚酰亚胺仅用作耐高温的薄膜或涂料而不能用作先进复合材料的基体树脂。为了克服缩聚型聚酰亚胺的缺点, 几种加聚型聚酰亚胺相继开发出来, 其中双马来酰亚胺是最重要的品种。双马来酰亚胺具有与典型热固性树脂相似的流动性和可模塑性, 可热熔成型, 在成型过程中无小分子放出、收缩率小。另外, 双马来酰亚胺固化物的结构致密且耐高温、耐辐射、耐湿热, 强度、模量高, 吸湿率低, 同时高温力学性能优越, 特别适合用作先进聚合物基复合材料的基体和高性能胶黏剂。为此, 各国对 BMI 树脂的性能研究和应用开发非常重视, 迄今为止已研发出一系列性能优异的 BMI 树脂^[3~5]。

1.2 双马来酰亚胺树脂的发展概况

BMI 树脂是一种相对年轻的高性能热固性树脂。1964 年法国的 Rhone-

Poulence 公司获得了第一份关于 BMI 树脂的专利授权^[3~5]。该专利揭示了通过 BMI 单体的均聚或共聚制备加聚型聚酰亚胺树脂的方法。随后一系列关于聚双马来酰亚胺-芳胺树脂的专利被申请。大量基于这些专利的 BMI 树脂实现了商业化并被应用于生产印刷电路板和模塑制品。由于 Rhone-Poulence 公司的大力推广，越来越多的研究组织认识到 BMI 树脂在耐高温聚合物基复合材料和胶黏剂领域的潜在价值，BMI 树脂得到蓬勃的发展。继 Rhone-Poulence 公司推出的 Kerimide 系列树脂之后，德国的 Boots Techno-chemic 公司开发了 Compimide 系列树脂。另外，美国 Hexcel, Polymeric, Ciba-Geigy, Narmco 等公司也积极地参与了 BMI 树脂的研制，成功开发出多个牌号的 BMI 树脂，例如：F-178, V378-A, V391, R6451, XU292, RD85-101, X5245C, X5250 等。特别是 Ciba-Geigy 的 XU292 和 Narmco 的 X5245C、X5250 牌号树脂都具有良好的加工性能，其固化物耐热等级高、韧性优异，与碳纤维复合制备的连续纤维增强复合材料广泛应用于军用飞机、民用飞机或宇航器件的承力或非承力构件^[1]。

我国的 BMI 树脂研究起步于 20 世纪 70 年代初，当时主要应用于电器绝缘材料、砂轮黏合剂、橡胶交联剂及塑料添加剂等方面。80 年代后，我国开始了对先进复合材料 BMI 树脂基体的研究，并取得了诸多的科研成果，部分成果已商品化。例如，为满足不同行业的需要，航空部 625 所开发出 QY8911 系列 BMI 树脂，该牌号树脂是我国第一个通过国家鉴定并于 1992 年获得国家科技进步奖的 BMI 树脂基体；西北工业大学也研制出 5405, 4501A, 4501B, 4502, 4503, 4504 等牌号的 BMI 树脂^[1,3~5]。

1.3 双马来酰亚胺的合成

早在 1948 年，美国人 Searle 就获得了 BMI 单体合成的专利^[6]。此后，在 Searle 法的基础上改进合成了各种不同结构和性能的 BMI 单体。一般来说，BMI 单体的合成路线包括两个步骤：①2mol 马来酸酐与 1mol 二元胺反应生成双马来酰胺酸；②双马来酰胺酸脱水环化生成 BMI。选用不同结构的二元胺和马来酸酐并采用适当的反应条件、工艺配方、提纯及分离方法等，可获得不同结构与性能的 BMI 单体，其反应流程如图 1.2 所示。

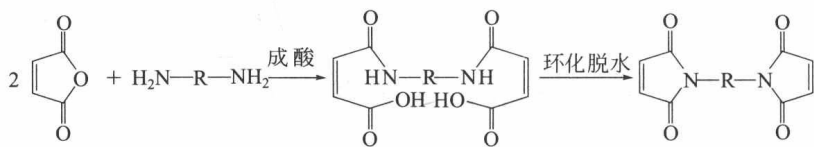


图 1.2 BMI 的合成

第一步：成酸反应是放热反应，通常在室温下进行，反应放出的热量能够促进反应的进行；有时为了确保反应完全，在反应后期升高体系的温度。如果二元胺的活性太高，反应过于激烈，为了避免副反应的发生，则采用低温反应。该步反应的溶媒选用的原则是只要能溶解马来酸酐和二元胺且不参与反应即可。一般首选低沸点的丙酮、四氢呋喃、氯仿等非质子型溶剂，中间体双马来酰胺酸能够从这些溶剂中析出，因而后处理简单，直接过滤、用新鲜溶剂冲洗滤饼即可得到高纯度的产品；当二元胺难溶解于上述溶剂时，则选用 *N,N*-二甲基甲酰胺（DMF），*N,N*-二甲基乙酰胺（DMAc），*N*-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）等强极性非质子溶剂，但是生成物双马来酰胺酸也能溶于这些溶剂，所以反应结束后需要加入不良溶剂进行析出沉淀，后处理麻烦。

第二步：酰亚胺环化脱水反应，根据闭环条件的不同，主要包括：乙酸酐脱水闭环法、热脱水闭环法、共沸脱水闭环法、微波辅助脱水闭环法以及其它脱水闭环法。

1.3.1 乙酸酐脱水闭环法

乙酸酐脱水闭环法根据溶剂对反应物和产物溶解性的不同又分为均相法和非均相法。其标准步骤是：将中间体（双）马来酰胺酸悬浮于或溶解于溶剂中，溶剂可以是丙酮、氯仿、DMF、DMAc 或者混合溶剂等，在 50~60℃ 下加入催化剂（醋酸盐）和助催化剂（三乙胺），然后加入脱水剂乙酸酐，环化脱水数小时即得到产品。采用这种方法可以在较低的温度下合成 BMI，产率高，且 BMI 单体质量好。但此法消耗大量的乙酸酐，成本较高^[7]。

该方法发展较早，工艺成熟，特别用丙酮作溶剂，是目前国内合成 BMI 单体的通用方法。但是双马来酰胺酸脱水环化的反应机理复杂，对反应条件非常敏感，操作不当往往得不到高收率、高纯度的产品。例如：当用乙酸钠作为催化剂时，重结晶纯品的产率一般只有 65%~75%。产率低的原因是在酰亚胺环化过程中伴随有多种副产物的生成，例如：异酰亚胺化产物，乙酰化产物，马来酰亚胺-乙酸加成物，以及化合物两端发生不同反应而得到混合官能团化合物。以二苯甲烷双马来酰亚胺（MBMI）的合成为例，根据温度，催化剂用量、类型，溶剂等反应条件的不同在反应体系中可能生成如图 1.3 所示的一种或几种化合物。其中，马来异酰亚胺是主要副产物，它是一种动力学控制产物，在乙酸钠催化下通过异构化反应能转变成热力学稳定的马来酰亚胺。高浓度的催化剂有利于马来酰亚胺的生成，对异酰

亚胺化反应有抑制作用^[8]。

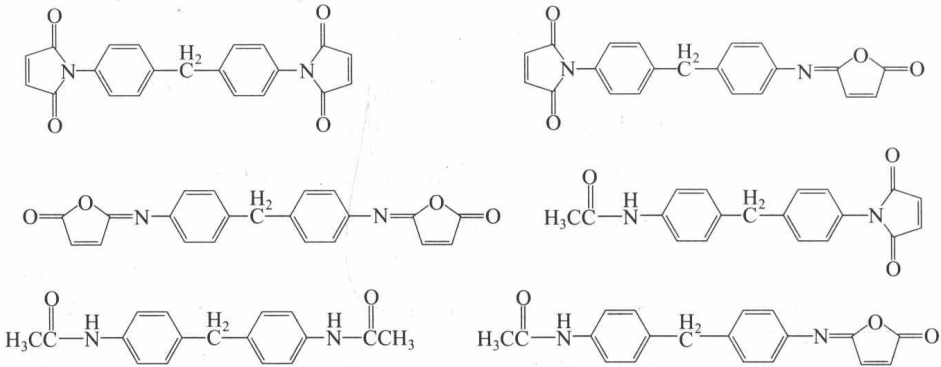


图 1.3 二苯甲烷双马来酰亚胺 (MBMI) 合成过程中的可能产物

为了得到高纯度、高产率的产物，了解反应的发生过程至关重要。图 1.4 显示了较为普遍认可的乙酸酐脱水闭环反应机理^[8]。首先是马来酰胺酸和乙酸酐发生脱水反应生成乙酸-马来酰胺酸混酐，接下来混酐可能通过两种路径失去一个乙酸分子：①酰胺中羰基的氧进攻乙酸-马来酰胺酸混酐中马来酰胺羰基的碳，从而使混酐失去乙酰基阴离子，而酰胺中 N—H 键也同时或随后断裂，从而形成马来异酰亚胺；②酰胺中的氮进攻乙酸-马来酰

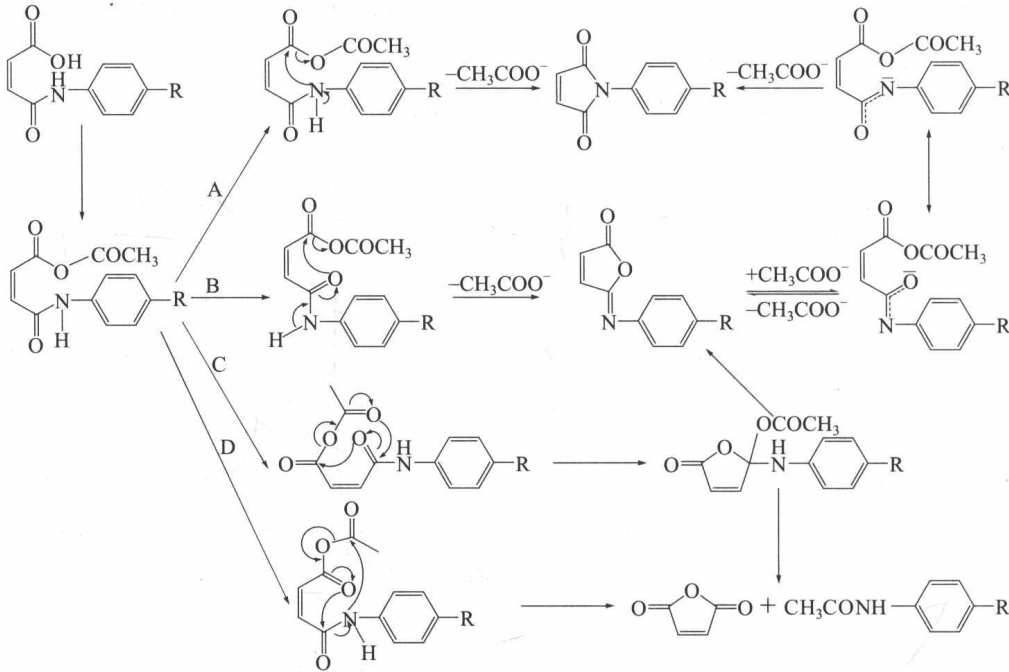


图 1.4 (双) 马来酰胺酸脱水闭环反应机理