



宁波市第二届学术大会

科技促进宁波城市的发展

论文集

下册

2002年12月12日—15日

宁波市第二届学术大会

论

文

集

(下册)

主编 周忠德

浙江大學出版社

责任编辑 樊晓燕 孙海荣

封面设计 俞亚彤

出版发行 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江上虞印刷厂

开 本 889mm×1194mm 1/16

印 张 71.375

字 数 1827 千

版 次 2002 年 12 月第 1 版 2002 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-900647-34-1/G·13

定 价 200.00 元(上、下册)

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

编辑委员会

主 编:周忠德

常务副主编:王文玲

副 主 编:陈 刚 高浩其 陆传生 王丽萍

黄士力 王志方 任炽刚 王德扬

赵宝荣 冯永铭 汤星辉

编 委:(按姓氏笔画排列)

丁燕莹 王硕威 王树槐 王浙浦 王溢澄

韦 平 厉小东 邝善侦 朱丰盛 任信良

刘增凯 纪 松 李永龙 李承宪 陆传统

陆志敏 陈大敏 陈为民 陈诗华 陈绥芬

陈继洪 杨增波 林晓嵩 胡 刚 胡宪子

赵 峰 倪国君 徐友芳 徐日新 翁劲草

陶成波 梁 斐 章仲根 黄婉利 储嘉康

楼光云 潘前鸿

编 辑 组:汤丹剑 刘 默 朱建中 施 英 徐琴岳

序

在党的十六大胜利闭幕的大喜日子里,宁波市科协牵头组织的宁波市第二届学术大会将于2002年12月12—14日召开。本次学术大会是我市科技界继2000年9月成功举办市首届学术大会以来的又一次科技盛会。届时,十余名两院院士和知名学者将与我市2000多名科技工作者代表一起,围绕“科技促进城市发展”的主题开展高层次、多学科的学术交流与研讨。

大会设一个主会场、两个主题研讨会和六个专题研讨会,围绕数字宁波建设、生态城市建设及中国热塑树脂的生产技术与后加工发展、全科医学、新材料技术及产业发展、宁波城市发展与心理卫生现状与未来、信息化带动企业现代化、知识与教育等专题开展研讨、学术交流和展览。64个市级学会、11个县(市)区科协和相关的企事业单位科协及有关单位、有关科技人员参与了大会的组织工作。

组织跨学科、跨部门、跨地区、跨行业的专家学者为宁波市的科技进步、经济建设与社会发展献计献策,是我市科技界认真贯彻落实十六大精神和江泽民同志“三个代表”重要思想的实际行动,是推进我市科技创新体系建设的内在需求。

为了把学术大会办成宁波市学术交流的重要载体,展示近两年来我市科技工作者的学术思想、学术成果和充满生机的学术氛围,特编辑出版《宁波市第二届学术大会论文集》。论文征集工作得到了全市广大科技工作者的热烈响应和支持。大会组委会收到了一大批高质量的论文。经编委会筛选和终审,论文集共收录235篇论文,全书182万字,分为上、下两册,体现了原创性强、质量高、与宁波科技发展现实结合紧的特点,充分展示了我市科技工作者在“数字城市建设”、“生态城市建设”、“全科医学”“城市发展与心理卫生现状与未来”“信息化带动企业现代化”等学科领域的真知卓见,供专家学者相互交流,相互启迪,促进科技进步与创新。

《宁波市第二届学术大会论文集》的编辑出版工作得到了广大科技工作者和有关部门的热情支持和帮助,在此一并表示感谢!

宁波市第二届学术大会组委会
2002年12月

目 录

中国热塑树脂生产技术与后加工发展

1. ABS 树脂耐热改性剂 叶照坚, 邱孟杰(3)
2. BOPP 专用料的开发与市场分析 陈建国(8)
3. $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-8-羟基喹啉}$ 催化体系催化丙烯酸甲酯聚合
..... 杨科芳, 胡富陶, 王永红等(13)
4. $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化丙烯酸丁酯的聚合 胡富陶, 王永红, 杨科芳等(18)
5. Fe-Al 催化马来酸酐与苯基环氧乙烷开环共聚 王永红, 胡富陶, 杨科芳等(22)
6. HDPE, POE 增韧改性聚丙烯的研究 陈定利(25)
7. PP/纳米 CaCO_3 复合材料研究(2)* 徐立新, 钟明强(28)
8. 丙烯酸固相接枝聚丙烯反应工艺研究 杨小波, 詹晓力, 陈丰秋等(35)
9. 玻璃纤维增强聚丙烯改性研究 王 玲(41)
10. 超细碳酸钙增韧聚丙烯的研究 肖若平, 聂通元, 杨来琴等(45)
11. 聚丙烯固相接枝丙烯酸聚合动力学研究 詹晓力, 杨小波, 陈丰秋等(49)
12. 聚丙烯汽车配件专用料开发 黄婉利, 王 玲, 罗望群等(57)
13. 聚酰胺工程塑料改性研究进展 包永忠, 黄志明, 翁志学(63)
14. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展 马永梅, 漆宗德, 王佛松(66)
15. 热分析方法在高聚物中的应用研究 杨来琴(75)

全科医学

1. 社区卫生服务公关模式探索 蔡建国, 周慧娜(81)
2. 浅谈健康教育在高血压病人动态管理中的作用 陈秀丽, 林晓尚, 董群群(85)
3. 从执业助理医师资格考试谈目前社区医疗队伍建设 程典□(88)
4. 发展社区卫生服务工作之重点 范聚生, 周 妮(90)
5. 梅园社区高血压综合防治工作及其短期效果分析 冯玲梧(92)
6. 老年人阻塞性睡眠呼吸暂停低通气综合征临床特点探讨 傅卜年, 王世玉, 黄依琴(95)
7. 白鹤社区卫生服务中心工作的现状、对策 甘 红(99)
8. 宁波市西门街道社区居民高血压病的调查 何 佳, 朱燕文(103)
9. 社区高龄老人脑出血昏迷的非手术疗法 洪孝娟(106)
10. 探索“计生、卫生”工作合二为一 黄泰林(108)
11. 我国高血压社区综合防治进展 江 军, 俞 敏(111)
12. 浅谈社区胃癌的防治 李泉晶, 施义方(115)
13. 浅谈全科医学的入门教育 林晓嵩, 邢文华(117)

14. 藁草染土粉尘对工人健康影响的研究 肖国兵,王仁元,徐来荣(120)

15. 社区卫生服务开展康复护理的探讨 骆桂钗(126)

16. 21 世纪传染病与寄生虫病防治面临的新问题 缪正秋(128)

17. 全科医师岗位培训的实践与体会 宋前流,国 萍(132)

18. 如何提高计划免疫工作质量的几点体会 张 蓉(134)

19. 社区家庭病床康复服务模式探讨 张子言(136)

20. 全科医学在高等医学教育中的作用 章锁江,林晓嵩(139)

21. 糖尿病社区健康教育的探讨 周菊芝(143)

22. 浅论信息技术在社区卫生服务中的意义与应用 朱燕文,何 佳,周英芬(145)

新材料技术及产业发展

1. 两元 P-型梯度结构热电材料 $FeSi_2/Bi_2Te_3$ 的制备与性能 崔教林,赵新兵,朱铁军等(151)

2. 纳米光催化空气净化技术研究 周宇松,李广维,郭洪光等(156)

3. 采用改进的 SHPB 方法对泡沫铝动态力学性能的研究 王永钢,施绍裘,王礼立(160)

4. 纳米级微胶乳皮革填充树脂的研究与开发 邵双喜(168)

5. Study on the Magnetic Texture in Cast/ Hot-pressed Magnets 潘 晶,刘新才(172)

6. 纳米晶软磁材料的复合处理技术研究 纪 松,谭锁奎,张延松等(179)

7. 颗粒增强铝基复合材料废料回收的试验研究 费良军,朱秀荣,童文俊等(183)

8. 酸性媒介深黄 GG 稀土染料的制备、表征及染色性能 王 丽,纪利春,樊瑞兴等(190)

9. 改善烧结钕铁硼表面磁场分布的工艺探讨 路河树,张书凯,王育平(194)

10. 未来 3~5 年中国烧结钕铁硼磁体工艺技术展望 梁树勇,丁立军,王惠新等(197)

11. 无污染切削用减摩镀层研究进展 徐雪波,鲍明东(205)

12. 一种有效记录 45# 钢超声酸洗电位的方法 张明华(211)

13. 纳米光催化分解硫化氢试验研究 李广维,周宇松,郭洪光等(215)

14. M16 六角切边模选材的研究及应用 徐金富,徐雪波,张建中(218)

15. 铝锌镁铜系合金的热处理工艺对性能的影响 童文俊,朱秀荣,徐永东等(224)

16. 新型 $A_2[Mo_6Br_{14}]$ 簇合物的合成和晶体结构 ($A=Cs, Tl$) 王 平,许 伟,林建利等(227)

17. 纳米光催化分解甲醛氢试验研究 郭洪光,周宇松,李广维等(231)

18. 宁波磁性材料产业发展的若干思考与对策 郑海平,何晓南(236)

19. 磁控溅射沉积 Ta-W 合金涂层的工艺研究 刘智勇,唐纬虹(241)

20. 由金属氧化物直接制备铽铁(Fe_2Tb)金属间化合物 徐 军(246)

21. 电镀 Ni/Cu/Ni 的 Nd-Fe-B 永磁材料在氢气氛环境中的稳定性研究 贺琦军(250)

22. 工程塑料的热稳定性与回收再利用 朱敬镛(254)

23. 圆柱形弹性滑动触头的研制 张奇伟(261)

24. 冷轧工艺对 SUS430 不锈钢 r 值的影响 孙晓宁(264)

25. 抗静电防眩膜研究进展 吴春春,杨 辉,袁 骏等(268)

26. 21 世纪建筑给水管 缪德伟(273)

27. 高强铝合金中的氢致缺陷 朱旭霞,林高用,张胜华(278)

28. 钢材新缺陷“年轮组织”研究 段莉萍,陈 耘,陈宝琴(284)
29. 非晶晶化工艺对 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 纳米晶软磁粉芯性能的影响
..... 钱坤明,纪 松,吴 敏等(287)

宁波城市发展与心理卫生现状及未来

1. 宁波市民生活压力和心理健康状况研究..... 刘国奇(293)
2. 领导者人格完善与心理卫生..... 张荣昌(303)
3. 6~12岁儿童感觉统合失调及影响因素的对照研究 王晓筋,胡珍玉,徐银儿等(307)
4. 网络心理环境与网络心理障碍..... 陈国明(313)
5. 抑郁症、焦虑症患者睡眠特征探讨..... 冯永铭,庄丽频(317)
6. 小学心理咨询工作的实践与研究..... 王 岚(321)
7. 科学看待学生心理问题..... 刘 波(328)
8. 大学新生的心理困惑与应对策略..... 袁玲俊(332)
9. 农村职高和普高学生心理健康状况调查..... 房聪侠,谢曙光,陈金康(335)
10. 综合医院长期失眠症 34 例分析..... 董 俭(339)
11. 强迫症、精神分裂症患者事件相关电位 P300 对比分析
..... 庄丽频,冯永铭,陈毓麒等(342)
12. 不同个性和血型学生自杀意念状况的调查 袁爱娣(345)
13. 挫折——护生的必修课..... 鲍曙明,国 萍(348)
14. 晚期肿瘤患者抑郁与家庭干预的相关调查及健康教育..... 童建冲,屠萌君(351)
15. 城镇初中学生心理健康状况的调查与思考 刘 波(355)
16. 睡眠障碍及排除 任满丽(360)
17. 血液肿瘤患者心理状态分析..... 欧阳桂芳,阮列敏(363)
18. 心理疾病与医学科普教育的探讨..... 马宁祥,陈绥贞(366)
19. 慢性酒精依赖对智力的影响 谢曙光,房聪侠,叶 蓉(368)
20. 成功掌握在你的手中 张 蓓(370)
21. 社区精神疾病防治康复工作的实践与体会..... 冯玲梧,陈绥贞(373)
22. 癌症患者康复期心理变化及对策探讨 顾成林(377)
23. 康复期精神病患者心理问题及矫治..... 吴德华,陈佩珍(379)
24. 抑郁症的药物治疗..... 王新文,董力群(381)
25. 577 例住院精神分裂症用药分析 宋伟明(385)

信息化促进现代企业管理

1. 数字视频监控技术及应用..... 江瑞清(393)
2. 一种用不可靠信通的图像多描述编码方法..... 张 炜,蒋刚毅,汪增福等(397)
3. 基于单片机的拉力检测系统下位机的设计..... 楼建明,王 蔚,黄 强等(401)
4. 电容式压力传感器温度补偿的 RBF 神经网络 张雪君(407)
5. 基于 SDH 网的海关通信与计算机网络 徐静波(411)
6. 计算机集成控制综述 张智焕,王树青(417)
7. 网络技术在电力营销中的应用构想 邵伟明,徐 峰(421)

8. 转炉炼钢生产过程中的称量数据的网络化管理..... 徐 宏(426)

9. 基于网络传输的多描述图像编码方法..... 李 岚,郁 梅,蒋刚毅等(432)

10. PDM 实施建设..... 郑 艳(437)

11. 钟控能量恢复逻辑电路的设计及其应用..... 李 宏,胡建平(442)

12. 典型集成电路的发展与应用 林卫星(446)

13. 继电器动作和释放电压的测量..... 郑天丕,孙科林(454)

14. 自组织神经网络在轴系故障诊断中的应用研究 冯志敏,王 颖,王炳辉(460)

15. 小型精密机芯的智能机器人化自动装配的应用研究 竺韵德,包淳山,华启生等(465)

16. 企业 CAD 应用分析及发展对策 方志梅,叶飞帆,李国富等(470)

17. 制造业 PDM 系统应用实例 施吉鸣(474)

18. 企业实施 CMS 的条件、规划及成功案例 陈诗华(480)

19. VPN 在实际组网中的应用 胡怡如(486)

20. 以人为本的企业信息化 吴岱元(491)

21. 信息化推动企业管理现代化 翁 芝(496)

22. 中小企业外贸电子商务对策研究 周 强(500)

23. 信息技术在纺织企业中的应用 严鹏瀚(504)

24. 软件推动管理进步 骆英豪(507)

25. 通用智能交通系统——GITS 吕小秦(514)

26. 智能交通系统中图像处理关键技术研究 郁 梅,杨任尔,蒋刚毅等(519)

27. 建设我们的三维数字城市 项 晨,刘 晓,蒋刚毅(523)

28. 蚀刻技术在 VFD 栅网制作中的突破 裘华见,童雄生(527)

知识经济与教育

1. 轮机模拟器对专业教学及人才培养模式的影响..... 冯志敏(533)

2. 知识经济与终身教育..... 傅晓宇(538)

3. 发挥高校教育优势 促进继续教育发展..... 刘 默(542)

4. 以应用能力为中心构建专业人才素质教育体系..... 王菁华(546)

5. 论 21 世纪初叶中国教育发展的国际大背景 袁韶莹(551)

6. 试论化学教学中的“问题解决教学法”..... 于淑儿,沈兆良,王存宽(555)

7. 构建“学习型学校” 提高教师的创造能力..... 邵守灿(560)

8. 问题情景与创新教育..... 魏志刚(563)

9. 基于二维和三维超分子体系的拓扑构造: $\{[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\text{OH})\text{Cl}]_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)\}(\text{OH})_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
..... 孙 杰,郑岳青(570)

10. 八面体六核钼簇合物 $\text{Ag}[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}]$ 和 $\text{Na}[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}]$ 的合成及晶体结构
..... 许 伟,王 平,郑岳青(574)

11. 生物技术世纪与生物教育创新 刘凯民(578)

12. 三种鲍的遗传多样性研究 李太武,杨文新,宋林生等(583)

13. 中国经济海藻元素论 严小军,徐继林,周成旭等(590)

14. Cd^{2+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对 5 种单细胞藻酯酶基因表达调控的影响.....
..... 苏秀榕,李太武,费志清等(604)

-
15. 现代高等工程教育呼吁企业的参与 郑 堤,孙令贻,潘晓彬(611)
 16. 关注科学的人文精神,提高民族科学文化素养..... 沈明鸣(615)
 17. 高教园区建设与宁波城市发展研究 胡建勇(619)
 18. 加强职业素质教育,培养一流应用型人才..... 徐可明(623)
 19. 解题策略指导与辩证思想传播 吴建平(627)
 20. 以学生为主体,优化课堂教学..... 张优华(630)
 21. 探索实验教育,拓广实验功能..... 赵仲华(633)
 22. 初中《自然科学》教学创新的实践探索 葛文军(637)
 23. “习题意识”在自然科学教学中的渗透 叶良芬(642)
 24. 优化课堂教学 激发学习动机 提高教学质量 张幼飞(645)
 25. 理念为先导还是实绩为先导 毛大龙(648)
 26. 乡镇中学学生自我评估水平现状及启示 崔景江(652)
 27. 改革教育方法,培养创新精神..... 王忠方(656)

中国热塑树脂生产技术与后加工发展

ABS 树脂耐热改性剂

——N-苯基马来酰亚胺的合成与应用

叶照坚, 邱孟杰

(宁波市特种聚合物工程技术中心)

摘要:本文综述了 N-苯基马来酰亚胺作为 ABS 树脂及其他热塑性树脂的耐热改性剂的应用;并较详细介绍其合成方法及国内外的研究、开发情况。

关键词:N-苯基马来酰亚胺; ABS; 耐热改性剂

N-苯基马来酰亚胺(N-phenylmaleimide 简称 N-PMI)是目前世界上致力开发的精细化工产品之一。其主要用途是作为 ABS 树脂的热改性剂。它可以提高 ABS 树脂的软化点;也可以提高 PVC 树脂及聚醋酸乙烯树脂等的热变形温度;改善聚甲丙烯酸甲酯的耐热性和机械强度以及其光学性质。

1 N-PMI 用于 ABS 树脂的热改性

ABS 树脂工业虽然已经发展到相当高的水平,商品地位日益重要,新品种不断涌现,生产厂家越来越多,但高性能化和高功能化新品种的开发及加工技术的提高,仍是未来研究开发的重要课题。热变形温度为 115℃的超耐热型 ABS 树脂在国际上已大量上市。目前正积极开发耐热 120℃以上的品种。日本触媒化学工业公司用 1%N-PMI 加入 ABS 树脂中,其热变形温度可提高 2℃;含 6%N-PMI 的 ABS 树脂的注射成型产品,其热变形温度为 123℃,凹口悬臂梁冲击强度为 1.3MPa-cm/cm,而不含 N-PMI 的 ABS 的热变形温度为 110℃,凹口悬臂梁冲击强度为 1.1 MPa-cm/cm。用 10%的 N-PMI 与 ABS 树脂共聚可使树脂耐热性提高到 125℃以上^[1]。联邦德国 BASF 公司按照 Ford 发动机公司的要求,开发一种 Terluran 9685 SM ABS 树脂,它满足了发动机的耐热性要求^[2]。超耐热 ABS 树脂在汽车仪表盘旋钮及高热电子设备部件等方面已进入实际使用阶段。目前国外 ABS 树脂正向高性能化、功能化、多品种发展。N-PMI 作为耐热级 ABS 树脂的共聚单体已受到普遍重视。在日本,耐热温度 110-120℃的 ABS 树脂市场占有率为 30%~35%,而耐热温度 125~130℃的 ABS,由于它具有十分突出的易成型性和强韧性,可以部分代替工程塑料聚丙烯和聚酯等,将是今后耐热树脂的主流^[3]。

我国 ABS 树脂总生产能力虽已超过 56 万吨/年,并且还将有数套 ABS 装置新扩建^[4];但耐热级(110~120℃)ABS 树脂的品种仍很少。用于汽车、电子行业所需的耐热型 ABS 树脂主要还靠进口。

兰州合成橡胶厂从 1990 年开始进行马来酰亚胺耐热 ABS 树脂的研究^[5],采用 N-PMI 与 St 和 AN 共聚,然后再与 ABS 共混制备耐热 ABS。制成的 ABS 树脂是一种专用型功能化的高性能工程塑料,它基本保持了通用型 ABS 树脂的性能,同时具有很高的耐热性、高强度和易加工性能,适用于注塑成型。是制造高档家电产品、电子仪表部件和汽车部件的理想材料。已

开发的两个牌号为 N-I 型和 N-II 型。前者适用于制造工作温度长期在 100℃ 左右的制品。如电热器外壳、仪表罩、仪表板、排气管等。后者适用于制造工作温度长期在 110~120℃ 的制品，如电吹风外壳、高温强度零部件等。这两种牌号的耐热 ABS 的技术指标如表 1 所示。

表 1 热稳定 ABS 树脂的特性

| 牌 号 | 维卡软化点 C | 冲击强度 Izod/J. my | 变曲强度 /Mpa | 熔体流动指数 (220 C 100N)/g(10 min) |
|------|------------|--------------------|--------------|----------------------------------|
| N-I | ≥113 | ≥160 | ≥70 | ≥0.6 |
| N-II | ≥120 | ≥160 | ≥70 | ≥0.4 |

我国 ABS 大约 35% 消费在家用电器, 30% 左右用于电子工业, 近 15% 消费于纺织器材, 6% 文具和保温瓶轻工业产品, 其余用于邮电通讯、仪器仪表及国防军工方面, 因而开发出更多高性能、高附加值、高技术含量的 ABS 产品是很重要的。它们能显著提高 ABS 的性能和附加值, 使这些产品有较大的赢利空间。

2 N-PMI 用于提高 PVC, PS, PMMA 的应用性能

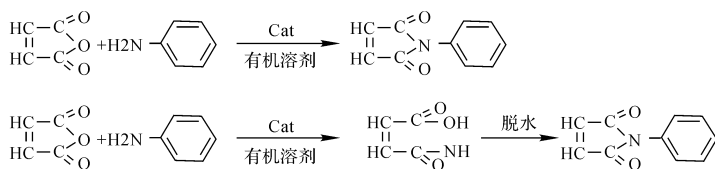
N-PMI 除作为树脂的耐热改性剂外, 还可以用作 PVC, PS 以及有机玻璃等各种高分子材料的共聚单体。在这些高分子材料中添加少量 N-PMI 可以显著改善产品的耐热性、机械强度及化学稳定性。例如 5% N-PMI 与 PVC 共聚, 其拉伸强度可达 6.20 MPa/cm², 热针入度为 88℃。由于它有良好的耐热性及优良的机械性能而更适合加工成门窗框、管材阀门及包装材料。又如将 N-PMI-PS 共聚物与丙烯腈-苯乙烯共聚物共混可使其维卡软化点从 108℃ 提高到 141℃; N-PMI 与 PS 共聚(SMI) superex, 于 1985 年在日本开始出售, 三菱孟山都化成公司建年生产能力为 5000 吨装置, 英国 ICI 公司取得 SMI 制造专利^[6]; 将 30% N-PMI 与甲基丙烯酸共聚, 可以大大改善聚甲基丙烯酸甲酯的耐热性和机械强度, 在同样条件下使热变形温度从 66℃ 提高到 88(1.86 MPa/cm² 时) 悬臂梁式冲击强度也从 0.25 MPa-cm/cm 提高到 3.3 MPa-cm/cm。含 10% 的 N-PMI-甲基丙烯酸甲酯共聚物的拉伸强度 67 MPa/cm², 热变形温度达 96℃。

N-PMI 可改善有机玻璃及丙烯腈-苯乙烯共聚物的光学性质。如由甲基丙烯酸甲酯、N-PMI、 α -甲基苯乙烯和甲基丙烯酸组成的共聚物, 用其做成光学纤维(壳材)比单一的聚甲基丙烯酸甲酯的光传输效果好, 其光传输损失为 1300 db/km; 在 130℃ 热处理 1000 小时后光传输下降 12%; 而单一聚甲基丙烯酸甲酯的光传输损失为 1320 db/km, 130℃ 热处理 1000 小时后光传输下降竟达 98%。又如, 含大约 0.1% N-PMI 的丙烯腈—苯乙烯共聚物, 在 200℃ 加热 15 分钟, 聚合物仍保持无色, 对透光率也没有影响, 仍保持热处理前的 88.5% (545nm 光)。

3 N-PMI 的合成方法^[7]

N-PMI 的合成是在催化剂的作用下, 马来酸酐和苯胺缩合、脱水环合而得。其反应方程式:

从所发表的文献、资料看, 为了有效地实现上述反应, 各自研究了不同的溶剂及催化剂。在溶剂方面有甲苯、二甲苯、乙酸、丙酮、DMF 和四氢呋喃等。催化剂大致有酸性催化剂



(如 H₂SO₄、H₃PO₄、P₂O₅ 对甲基苯磺酸和三氯醋酸等);非酸催化剂(如锡或锌的金属,或它们的氧化物)。

3.1 以酸性催化剂作脱水环合的方法^[8~11]

马来酸酐和苯胺在有机溶剂中进行反应,生成 N-苯基马来酰亚胺酸,然后在酸催化剂作用下脱水环合生成 N-PMI。该方法流程较长,反应产物需经中和、水洗和精馏提纯,存在大量污水要处理,并且副产物较多;另外由于反应温度较高,易导致中间产物发生聚合;有些溶剂有毒性或价格昂贵。

例 1 用 H₂SO₄ 作催化剂^[12],在反应釜中加入 0.525mol 的马来酸酐,0.026mol 的 H₂SO₄,用二甲苯作溶剂,先将 0.5mol 的苯胺配成苯胺的二甲苯溶液。将反应釜的物料加热到溶剂开始回流时,慢慢滴加上述的苯胺二甲苯溶液,这时,反应伴有水生成,用分水器将水分出,有利于反应向生成目的产物方向进行。滴加苯胺的时间约 6 小时完成,滴加完后再反应 30 分钟后结束反应。

由于有小量的中间产物发生聚合,需过滤除去。将反应生成液导入中和釜,用 20% Na₂SO₄ 洗涤。含有酸催化剂、未反应的马来酸酐进入水相层,再用 13% NaOH 水溶液中和至 pH=7。加入阻聚剂(2,4-二特丁基对苯二酚),最后用蒸馏蒸出溶剂,再将浓缩物进行薄膜蒸溜(0.08MPa,170℃壁温)得黄色固体产品 N-PMI。

例 2 用对甲基苯磺酸作催化剂^[3],马来酸酐和苯胺在 DMF-甲苯溶剂存在下,于溶剂的沸点下进行酰亚胺化反应。生成的水用油水分离器分出。反应结束后,反应液在 1.60kPa 条件下进行真空蒸溜,收集 162℃馏分,得黄色结晶产品 N-PMI。

3.2 以非酸催化剂作脱水环合的方法

在有机溶剂存在下,配位的锡或锌盐与 N 马来酰胺酸形成配位活化,使酰胺脱水环合。可用金属锡或锌亦可用其氧化物作催化剂。二价氧化物在反应中起催化作用,四价氧化物催化活性很差。

马来酸酐与苯胺反应生成的 N-苯基马来酰胺酸中间产物不用分离出来,可直接进行酰胺酸脱水环合生成 N-PMI。水与溶剂形成共沸物被分离出去。这种方法与酸性催化剂方法比较,它不用中和、水洗,有机相与水易分离,流程缩短,不产生废水,并且反应的选择性较高。

实例^[13]在反应器中加入 15.44g 马来酸酐,70ml 二甲苯和 10mLDMF。先将 13.97g 苯胺和 20mL 二甲苯配制成溶液,当升温到 80 时,加入反应器中,搅拌 15 分钟,放置 15 分钟后得 N-苯基马来酰胺(白色浆状物)。再加入 0.530g 氧化锡(或氧化锌)催化剂,搅拌,加热回流。分出反应生成的水,在 140℃反应 3.5 小时。随着脱水环合反应进行,N-苯基马来酰胺酸逐渐溶解,变成桔黄色溶液。反应结束后,降温,催化剂组分从溶液中沉淀出。减压蒸溜回收溶剂。用热的环己烷萃取残存物。萃取后的溶液连续浓缩、干燥,得黄色结晶 N-PMI。

4 国内外生产情况

国外 N-PMI 已工业生产,形成商业产品,日本年产量达 2 万吨,美国 1 万吨。国内目前仍在研究开发阶段,未见工业生产报导。日本三井东亚化学公司 1985 年生产能力为 2000 吨。触媒化学公司 1991 年生产规模为 4000 吨/年。大八化学公司建成 1200 吨/年装置。其产品除供国内用外,其余出口美国、欧州、韩国和台湾等,主要用于 ABS 树脂热改性。美国杜邦公司、德国拜耳公司也生产 N-PMI,产品主要用于本国的 ABS 树脂生产工业。

国内 1990 年兰州化学公司橡胶厂进行过研制^[5],1998 年金陵石化公司化工一厂,2000 年黑龙江石化所,分别发表了试验报告^[14-15]。据资料记载吉林化工学院、清华紫光英力公司都分别进行了小试验,后者建有中试和工业化试生产装置。黑龙江石化所 2002 年建成 50 吨/年工业试生产装置。到目前尚未见商品投入市场。

5 结语

N-PMI 主要用作 ABS 树脂的耐热改性剂。ABS 和 N-PMI 共混可制得超耐热 ABS,不仅耐热性提高(耐热 125~130 C)并且加工性、热熔性及耐冲击性好。

耐 110~120 C 的 ABS 树脂,由于它具有突出的易成型性和强韧性,可代替部分工程塑料应用于汽车工业,将成为今后耐热 ABS 树脂的主流。随着中国加入 WTO,国内市场与国际市场接轨。国内面临激烈的市场竞争,在这种形势下,必须考虑未来产品的竞争力,除质量好、成本低外,还应有特色产品,如开发耐热、阻燃、耐候和高光泽等产品,以保证产品在未来市场中具有较强的竞争力。

在发展耐热 ABS 方面,N-PMI 作为耐热级 ABS 树脂的共聚单体将起着重要作用。此外,N-PMI 单体与 PS 共聚,已开发出耐热性能优良且透明的新型苯乙烯共聚体(SMI);N-PMI 用于提高 PVC、PMMA 的使用性能方面也已取得许多研究成果;N-PMI 作为防污剂应用到水下设施上,可有效防止水中有害物在设备上繁殖作用。因此,N-PMI 作为重要的精细化工产品,我国应早日建工业生产装置形成商业产品供应市场。

参考文献

- [1] 平井满夫等. 化学经济,1988,32(4):57
- [2] Eur Plast. News, 12(7): 31
- [3] 李海燕等. 精细与专用化学品,2001,10:25~28
- [4] 宋春梅. 化学工程师. 2000, 3:52~53
- [5] 塑料工业, 1998,5,2
- [6] 石油化学新闻,2,1988,2
- [7] 梁西良等. 化学与粘合. 2000,2:85
- [8] 日特公昭 53-68770
- [9] 日特公昭 55-46394
- [10] 日特公昭 60-100554
- [11] 日特公昭 57-42043
- [12] 日特公昭 62-273952

[13] EP 0,403,240(1990)

[14] 陈平轩,江苏化工,1998,26(6):14~16

[15] 贲玉昌等.化学与粘合,(2):2000,64~65

作者简介:叶照坚,男,1934年7月出生。1959年毕业于吉林大学,曾任黑龙江科学院石油化学所副所长,研究员。从事石油化工和催化领域的研究30多年。发表论文数十篇,发明专利3份,获国家及省部级科技进步奖10余项,被评为有突出贡献专家和享受国家科技津贴。