

# 松香制备聚马来松香酰胺-酰亚胺

万国芸 杨三秋 阙民辉 黄进所 苏钊雄

(应用化学系)

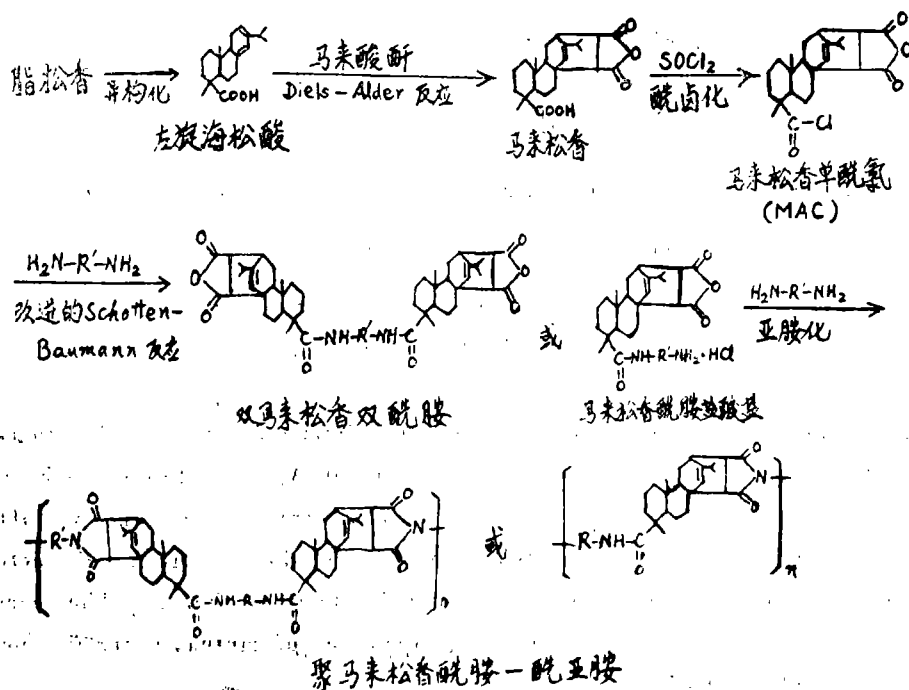
**摘要** 本文以廉价的松香为原料通过Diels-Alder反应,再经改进的Schotten-Baumann反应及亚胺化反应,制成耐温,耐辐射的聚马来松香酰胺-酰亚胺树脂。

**关键词** 松香,耐温,耐辐射,聚酰胺-酰亚胺

## 0 前言

福建省松香资源丰富,但未经改性的松香具有易氧化、易结晶、脆性大等缺点,限制了它的应用,为了提高松香的使用价值和扩大它的使用范围,我们开展了对松香深度加工的研究。

本文是以廉价的松香为原料,通过异构化、Diels-Alder反应,再经改进的Schotten-Baumann反应及亚胺化反应,制成耐温、耐辐射的聚马来松香酰胺-酰亚胺。反应过程可用以下反应式表示



## 1 实验部分

### 1.1 脂松香原料分析<sup>[2]</sup> (表1)

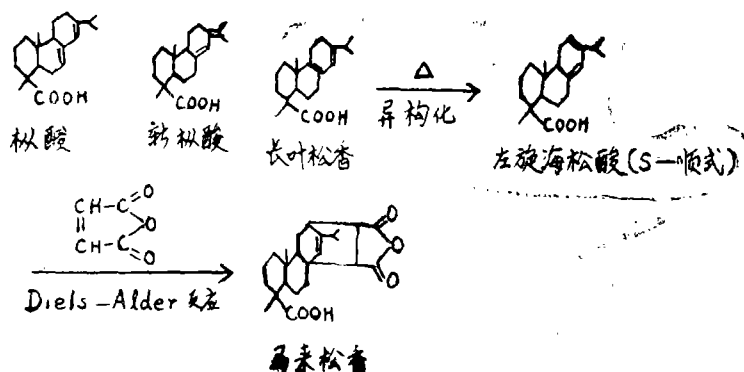
表1 脂松香原料分析数据

*软化点, °C	酸值 (mg KOH/g)	不皂化物 (%)	含硫试验	UV吸收
86.2—87.7	163	4.1	不含硫	见图1

\*软化点用WQD-1软化点测定仪测试。

### 1.2 马来松香的制备及性质<sup>[1, 3-4]</sup>

将松香在氮气保护下受热, 使其中枞酸型树脂酸发生异构化反应, 转变成左旋海松酸, 后者的共轭双键属 *S*-顺式, 反应活性较高, 使它与亲双烯体-马来酸酐发生 Diels-Alder 反应, 生成马来松香, 用反应式表示如下



粗产品系黄色透明固体, 精制后得白色晶体, 产率最高达65%, 熔点224—225°C,  $[\alpha]_D^{25} -25.6^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )。UV吸收见图1。

### 1.3 马来松香单酰氯 (MAC) 的制备及性质<sup>[5-6]</sup>

将马来松香与氯化亚砷反应, 过量的氯化亚砷除去以后, 产物经重结晶得白色粉末, 产率80%, m.p. 170°C, 同时分解放出气体,  $[\alpha]_D^{25} -44.2^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ )。IR吸收见图2。

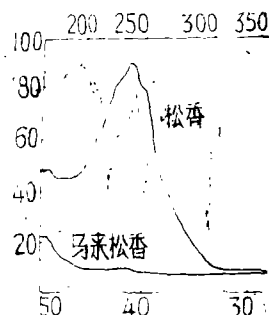
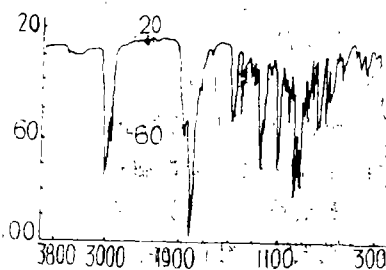


图1 松香与马来松香UV吸收谱图

图2 马来松香单酰氯IR吸收光谱 ( $\lambda_{\text{max}}$  1841  $\text{cm}^{-1}$  (m) 酸酐; 1777  $\text{cm}^{-1}$  (s) 酸酐; 1222  $\text{cm}^{-1}$  (s) 酸酐)

#### 1.4 双马来松香双酰胺的制备及性质<sup>[5,6]</sup>

将 2 mol MAC 与 1 mol 各种二元胺通过用改进的 Schotten-Baumann 法反应, 将会生成各种双马来松香双酰胺。例如: 图 3 是由 2 mol MAC 与 1 mol 乙二胺反应生产的双酰胺; 图 4 则是用 2 mol MAC 与 1 mol 4,4'-亚甲基二苯胺反应产生的双酰胺。

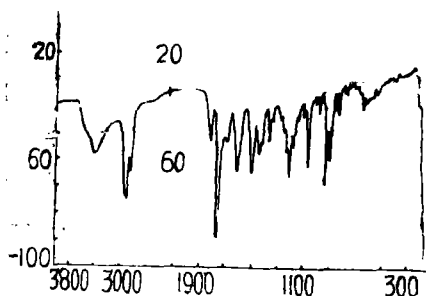


图 3 双马来松香-乙二胺双酰胺的 IR 谱图 ( $\lambda_{max}$ :  $3556\text{cm}^{-1}$  (m) 酰胺;  $1838\text{cm}^{-1}$  (m) 酸酐;  $1770\text{cm}^{-1}$  (s) 酸酐;  $1222\text{cm}^{-1}$  (m) 酸酐)

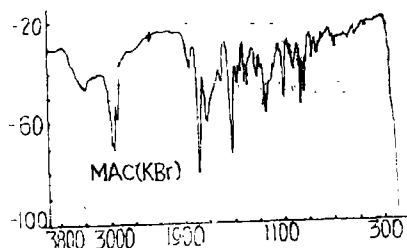


图 4 双马来松香-4,4'-亚甲基二苯胺双酰胺的 IR 谱图

#### 1.5 聚马来松香酰胺-酰亚胺

的制备及性质<sup>[5,6]</sup>

将双马来松香双酰胺 (或直接用 MAC) 与二元胺在  $\text{N}_2$  保护下高温熔融缩聚, 即可制得坚硬、透明的聚马来松香酰胺-酰亚胺固体。分子量随所用的原料不同而异, 一般可达 2480 至 7520, 软化点也随所用原料不同而异, 可由  $190^\circ$  至  $335^\circ\text{C}$ 。它们均不溶于 40% -KOH 水溶液、浓 HCl、甲醇、汽油、苯、乙腈, 乙酸乙酯及冰 HAC 等。

将聚马来松香酰胺-酰亚胺用氯仿配制成的溶液可浇铸成坚硬透明的薄膜, 对金属有卓越的附着力。图 5 为由 2 mol MAC 与 1 mol 1,6-己二胺制成的双马来松香-1,6-己二胺双酰胺, 进一步再与 1,6-己二胺熔融缩聚制成的聚双马来松香-1,6-己二双酰胺-酰亚胺的 IR 谱图; 图 6 是由 2 mol MAC 与 1 mol 乙二胺反应制得的双马来松香-乙二双酰胺, 进一步与对苯二胺熔融缩聚制成的聚双马来

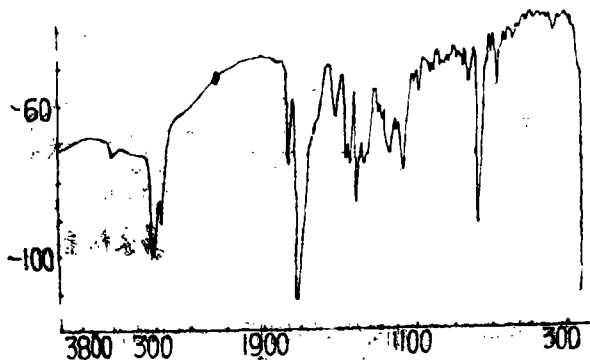


图 5 双聚马来松香-1,6-己二胺双酰胺-酰亚胺的 IR 谱图 ( $\lambda_{max}$ :  $3424\text{cm}^{-1}$  (m) 酰胺;  $1765\text{cm}^{-1}$  (m) 亚胺;  $1694\text{cm}^{-1}$  (s) (肩峰) 亚胺;  $718\text{cm}^{-1}$  (m) 亚胺)

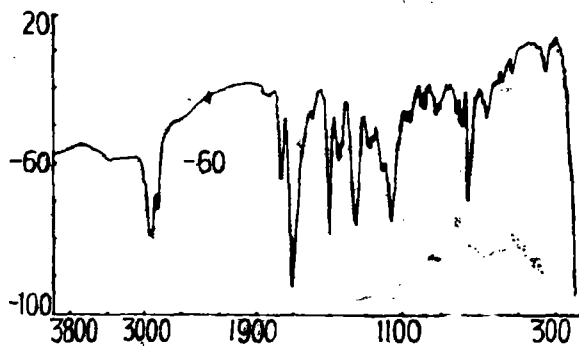


图 6 聚双马来松香-乙二胺-对苯二双酰胺-酰亚胺的 IR 谱图

松香-乙二胺-对苯二双酰胺-酰亚胺的IR谱图,图7则是由2mol MAC与1mol 4,4'-亚甲基二苯胺制成的双酰胺,再进一步与4,4'-亚甲基二苯胺熔融缩聚制成的聚双马来松香-4,4'-亚甲基二苯双酰胺-酰亚胺的IR谱图。

## 2 讨论

1)为了寻求制备马来松香的最佳反应条件,分别采用改变松香与马来酸酐的配比、反应温度及反应时间进行十多次实验,其结果表明反应时间对反应产率影响不大。其中的部分测试数据见表2及图8。

2)由上述反应制得的马来松香单酰氯(MAC)必须进行重结晶,否则产品不稳定易分解。鉴别产品纯度的方法除了测定熔点以外,还可通过测定比旋光度来检验,

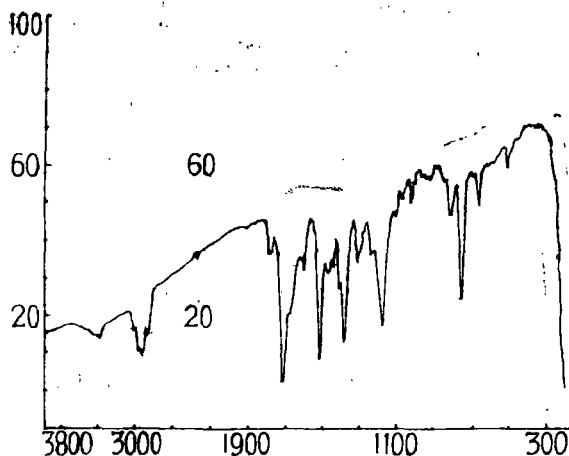


图7 聚双马来松香-4,4'-亚甲基二苯双酰胺-酰亚胺IR谱图 ( $\lambda_{\text{max}}$ :  $3385\text{cm}^{-1}$ (m)酰胺;  $1768\text{cm}^{-1}$ (m)亚胺;  $1707\text{cm}^{-1}$ (s)肩峰亚胺;  $718\text{cm}^{-1}$ (m)亚胺)

表2 几种马来松香的酸值与产率

型号	OXC-1	OXC-2	O5C-3	O5C-4
酸值, mg KOH/g	355.9	365.0	366.9	362.4
产率, %	56.84	60.2	65.2	43.48

若产品不纯将会出现变旋现象。

3)将MAC与二元胺反应时,由于两者mol比的不同,可得双马来松香双酰胺及马来松香酰胺盐酸盐(见以下反应式)。由此制得的聚马来松香酰胺-酰亚胺的结构也不尽相同。前者生成头-头,尾-尾连接的产物,而后者则生成头-尾相连的聚马来松香酰胺-酰亚胺。

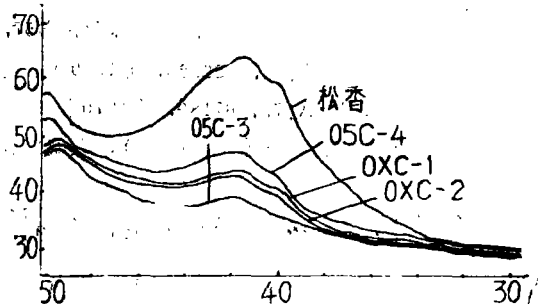
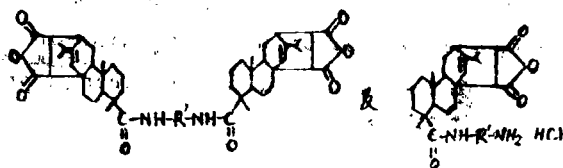
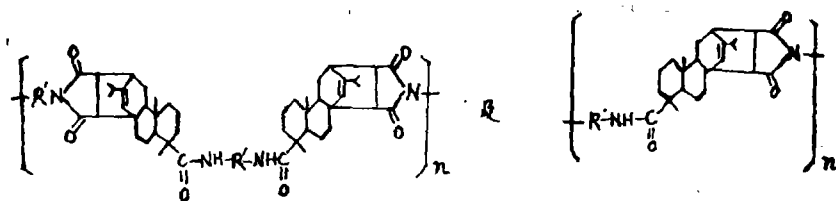


图8 松香及几种马来松香的UV谱图





4) 聚马来松香酰胺-酰亚胺的软化点除了取决于双酰胺或酰胺盐酸盐的结构以外, 还随双酰胺或酰胺盐酸盐而异。一般来说, 由双酰胺制得的聚酰胺-酰亚胺的软化点低于用酰胺盐酸盐制得的聚酰胺-酰亚胺。例如: 用MAC与1.6-己二胺反应制得的双胺再与1.6-己二胺反应制得的聚酰胺-酰亚胺, 其软化点为190℃, 而用MAC与乙二胺反应制得的双酰胺再与对苯二胺反应, 制得的聚酰胺-酰亚胺其软化点都为290℃, 若用MAC直接与对苯二胺反应, 制得的聚酰胺-酰亚胺软化点则为355℃。

### 3 结论

聚酰亚胺是一种新型的耐高温、耐辐射材料, 目前多以均苯四甲酸酐为原料来制得, 而均苯四甲酸酐的价格极其昂贵, 我们用廉价的松香为原料制造聚酰胺-酰亚胺, 具有原料易得、成本低廉的特点, 为此, 以松香为原料也可提供一类新型的耐高温、耐辐射材料。

### 参 考 文 献

- [1] Kirk-Othmer, *Encycl. Chem. Technol.*, 2nd Ed., (1968), 17, 475.
- [2] 涂料工业用原材料技术标准汇编编写组, 涂料工业用原材料技术标准汇编, 技术标准出版社, (1983), 37.
- [3] Stanley, J.B. et al., *J. Am. oil Chem. Soc.*, 46, (1969), 241.
- [4] 江苏省镇江市大东造纸厂等, 中国林业科学57, 2 (1978).
- [5] us.3503998; C.A.72, 122388, (1970).
- [6] us.3522211; C.A.73, 67189, (1970).
- [7] N.A.阿德洛瓦, 等著(王海臣译), 聚酰亚胺, 机械工业出版社, (1983).

## Preparation of Poly-Maleinized-Rosen Amide-Imide with Rosen as Raw Material

Wan Guoyun Yang Sanglu Que Minhui Huang Jinsuo Su Jianxiong

(Department of Applied Chemistry)

**Abstract** With the cheap rosen as raw material, a heat and radiation resistant polyamide-imide, namely, the poly-maleinized-rosen amide-imide was prepared. It was prepared firstly by Diels-Alder reaction, and then improved by Schotten-Baumann reaction and imidic reaction.

**Key words** colophony, heat resistant, radiation resistant, polyamide-imide