

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810209531.6

[51] Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月15日

[11] 公开号 CN 101407588A

[22] 申请日 2008.11.26

[21] 申请号 200810209531.6

[71] 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街92号

[72] 发明人 孟祥丽 黄玉东 宋美霞

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所
代理人 单 军

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

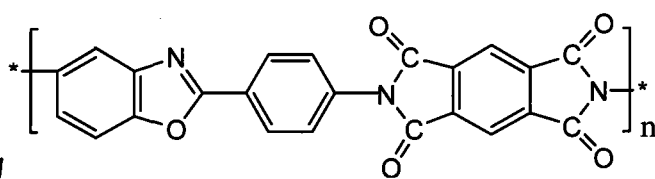
[54] 发明名称

聚酰亚胺薄膜的制备方法

[57] 摘要

聚酰亚胺薄膜的制备方法，它涉及高分子聚合物薄膜的制备方法。本发明的目的是提供了含单噁唑环聚苯并噁唑酰亚胺薄膜的合成方法，该方法在不牺牲聚合物热性能的条件下解决了含双噁唑环聚苯并噁唑酰亚胺成膜性差的问题。本发明的方法如下：一、将5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑和N,N'-二甲基乙酰胺混合，搅拌，再加入芳香二酐，反应完毕后得聚酰胺酸；二、将步骤一中制备的聚酰胺酸流延成膜，干燥；三、热处理；四、水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜。本发明制备的聚酰亚胺薄膜热性能好、耐酸性强、力学性能高。本发明的制备方法简单且成膜性好。

1、聚酰亚胺薄膜的制备方法，其特征在于聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中，再加入均苯四甲酸二酐，在 N₂ 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中



聚酰亚胺的结构式为

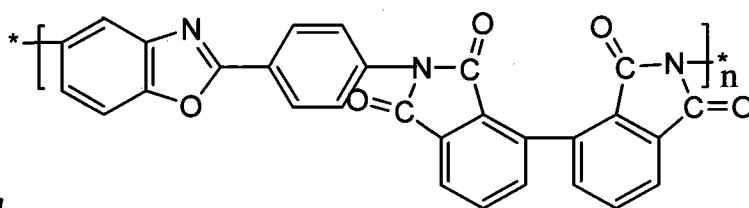
, n 表示聚合度,

$350 \leq n \leq 400$; 其中步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

2、根据权利要求 1 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法，其特征在于步骤一中在温度为 1~4℃ 条件下反应 4~5 小时。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法，其特征在于步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.01:1。

4、聚酰亚胺薄膜的制备方法，其特征在于聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中，再加入 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐，在 N₂ 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其



中聚酰亚胺的结构式为

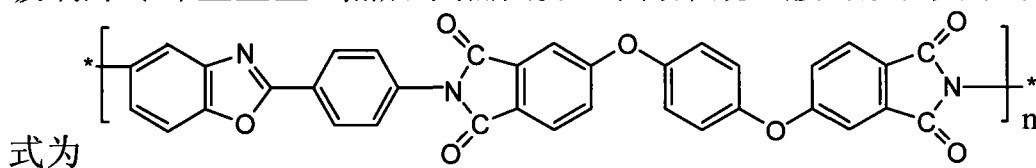
, n 表示

聚合度, $350 \leq n \leq 400$; 其中步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

5、根据权利要求 4 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法, 其特征在于步骤一中在温度为 1~4℃ 条件下反应 4~5 小时。

6、根据权利要求 4 或 5 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法, 其特征在于步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.01:1。

7、聚酰亚胺薄膜的制备方法, 其特征在于聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现: 一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中再加入双醚二酐, 在 N₂ 的保护下, 在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时, 得到聚酰胺酸; 二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上, 流延成膜, 在室温下干燥 3~4 小时, 然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时; 三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温, 依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时, 在 350℃ 恒温 0.5 小时; 四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温, 然后水煮脱膜, 即得聚酰亚胺薄膜; 其中聚酰亚胺的结构



式为

, n 表示聚合

度, $350 \leq n \leq 400$; 其中步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

8、根据权利要求 7 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法, 其特征在于步骤一中在温度为 1~4℃ 条件下反应 4~5 小时。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法, 其特征在于步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.01:1。

聚酰亚胺薄膜的制备方法

技术领域

本发明涉及高分子聚合物薄膜的制备方法。

背景技术

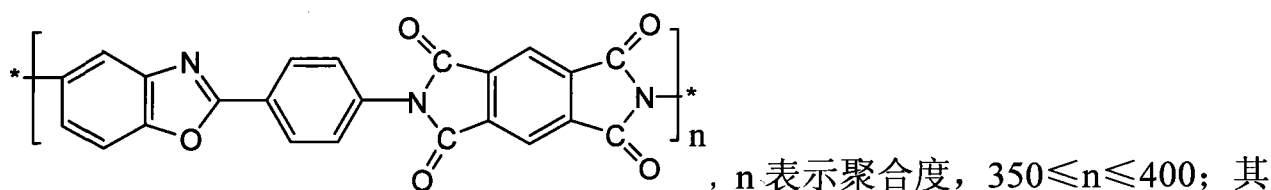
随着航天技术的发展,新近研制的各种飞行器对材料的耐高温性能提出了更高的要求。在众多材料中,聚酰亚胺以其优异的耐高温性、耐辐射性、耐低温性、力学机械性能及很好的化学物理稳定性等,成为科学家们研究的热门课题。在耐高温聚酰亚胺(PI)的研究中,耐热性的提高主要是从设计聚酰亚胺的分子结构上入手的,而对于分子结构的设计主要是从合成聚酰亚胺的二胺、二酐单体的结构展开研究的。近年来,为了提高聚酰亚胺的耐热性,化学工作者通过合成的方法向PI分子中引入了含有硫、氮、氧等原子的杂环,如苯并噁唑、苯并咪唑、吡咯、喹恶啉等。向聚合物单体中引入双噁唑环,可以提高聚酰亚胺的热性能。但由于聚合物二胺单体的双噁唑对称结构,使聚合物分子链刚性比较大,结晶性较强,仅能与柔顺性较强的芳香二酐反应生成聚酰亚胺薄膜,且聚酰亚胺薄膜较脆,而与刚性较强的芳香二酐如均苯四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐等则不能形成薄膜。

发明内容

本发明的目的是提供了含单噁唑环聚苯并噁唑酰亚胺薄膜的合成方法,该方法在不牺牲聚合物热性能的条件下解决了含双噁唑环聚苯并噁唑酰亚胺成膜性差的问题。

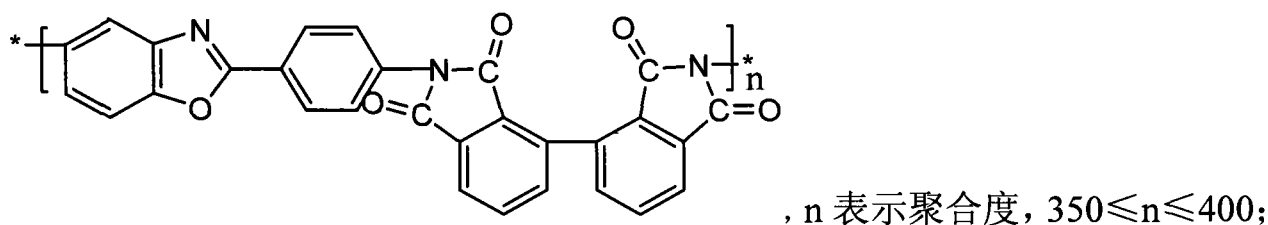
本发明中聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现:一、将5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的N,N'-二甲基乙酰胺中,再加入均苯四甲酸二酐,在N₂的保护下,在温度为0~5℃条件下反应3~6小时,得到聚酰胺酸;二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上,流延成膜,在室温下干燥3~4小时,然后在真空干燥器中干燥24~30小时;三、将经步骤二处理的玻璃片以10℃/min的升温速率升温,依次在100℃、150℃、200℃和300℃各恒温1小时,在350℃恒温0.5小时;四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温,

然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚胺的结构式为



中步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N' -二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

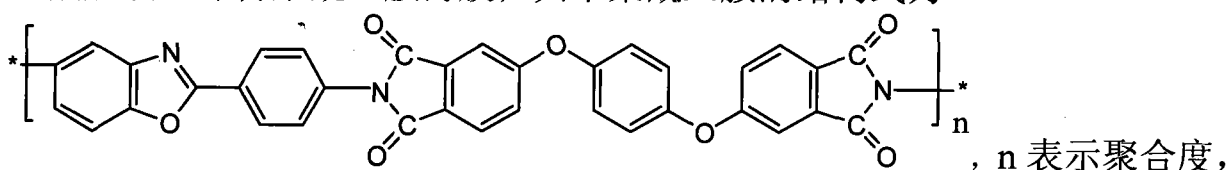
本发明中另一种聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N' -二甲基乙酰胺中，再加入 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐，在 N_2 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚胺的结构式为



其中步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N' -二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

本发明中另一种聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N' -二甲基乙酰胺中再加入双酐二酐，在 N_2 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后

水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚胺的结构式为



$350 \leq n \leq 400$ ；其中步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1；步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

本发明中采用单噁唑不对称结构的二胺单体与芳香二酐聚合而成聚苯并噁唑酰亚胺，可以不牺牲其耐热性而形成力学性能较高的薄膜，与现有技术相比，本发明合成的聚苯并噁唑酰亚胺薄膜的力学性能提高了 50%；理论上讲，当芳香二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1:1 时，所得的聚酰胺酸的粘度最高，相对分子质量最大，但反应体系不可避免存在水分，使芳香二酐水解失去活性，因此芳香二酐稍微过量会使得到的聚酰胺酸的粘度更大，但二酐的量增加太多，没有适量的二胺与其聚合，二酐的水解更严重，进而使粘度降低，本发明中采用的芳香二酐和 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑摩尔比为 1~1.02:1，这一摩尔比能使聚酰胺酸的粘度达到最大值，从而使制得的聚酰亚胺薄膜的相对分子质量最大；本发明的反应在冰水浴中进行，控制温度 0~5℃，因为芳香二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑在反应过程中放热，低温有利于反应正向进行，进而得到高分子量的聚合物。

本发明制得的聚酰亚胺薄膜只能溶解于浓硫酸，说明本发明制得的聚酰亚胺薄膜有较强的耐酸性。

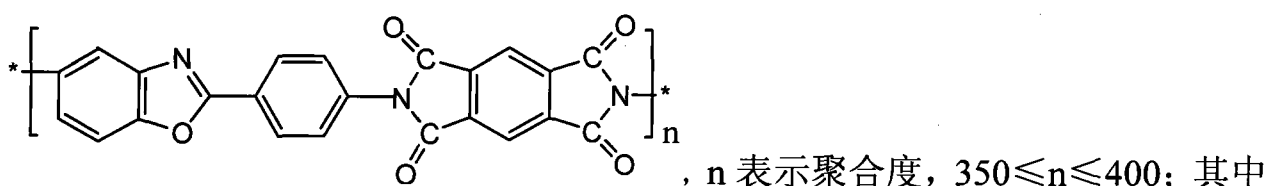
附图说明

图 1 为聚酰亚胺薄膜的红外光谱图，其中 A 为以均苯四甲酸二酐为原料制得的聚酰亚胺薄膜的红外光谱图，B 为以 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐为原料制得的聚酰亚胺薄膜的红外光谱图，C 为以双醚二酐为原料制得的聚酰亚胺薄膜的红外光谱图。

具体实施方式

本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意组合。

具体实施方式一：本实施方式聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：
一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中，再加入均苯四甲酸二酐，在 N₂ 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚胺的结构式为



步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1；步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

从图 1 中的曲线 A 可以看出本实施方式生成了含噁唑环的聚酰亚胺，并且亚胺化完全；本实施方式制得的聚酰胺酸粘度为 1.20dL/g，本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜只能溶解于浓硫酸；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度为 312℃，热降解总质量 5% 时的温度为 553℃，热降解总质量 10% 时的温度为 577℃，热失重速度最大时的温度为 595℃；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的断裂强度为 10.5Mpa。

具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应温度为 1~4℃。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应温度为 3℃。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应温度为 0℃。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应温度为 5℃。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应时

间为 4~5 小时。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应时间为 4.5 小时。其它与具体实施方式一相同。

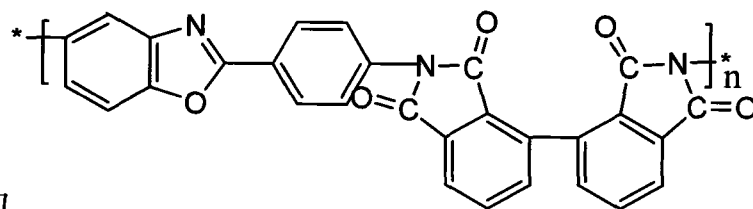
具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应时间为 3 小时。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中反应时间为 6 小时。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1:1。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一不同的是步骤一中均苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.02:1。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十二：本实施方式聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中，再加入 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐，在 N₂ 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚



胺的结构式为

, n 表示聚合度,

$350 \leq n \leq 400$; 其中步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1; 步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

从图 1 中的曲线 B 可以看出本实施方式生成了含噁唑环的聚酰亚胺，并

且亚胺化完全；本实施方式制得的聚酰胺酸粘度为 1.21dL/g，本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜只能溶解于浓硫酸；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度为 314℃，热降解总质量 5%时的温度为 574℃，热降解总质量 10%时的温度为 594℃，热失重速度最大时的温度为 612℃；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的断裂强度为 223.2Mpa，断裂伸长率为 5.74%，弹性模量为 3.91Gpa。

具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应温度为 1~4℃。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十四：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应温度为 3℃。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应温度为 0℃。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应温度为 5℃。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应时间为 4~5 小时。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应时间为 4.5 小时。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应时间为 3 小时。其它与具体实施方式十二相同。

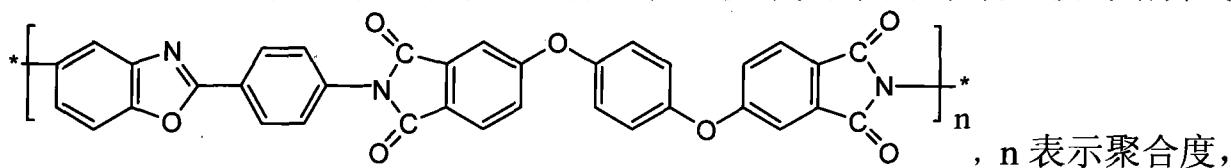
具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中反应时间为 6 小时。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1:1。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式十二不同的是步骤一中 2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.02:1。其它与具体实施方式十二相同。

具体实施方式二十三：本实施方式聚酰亚胺薄膜的制备方法按以下步骤实

现：一、将 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑溶于经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中再加入双醚二酐，在 N₂ 的保护下，在温度为 0~5℃ 条件下反应 3~6 小时，得到聚酰胺酸；二、将步骤一制备的聚酰胺酸倒在玻璃片上，流延成膜，在室温下干燥 3~4 小时，然后在真空干燥器中干燥 24~30 小时；三、将经步骤二处理的玻璃片以 10℃/min 的升温速率升温，依次在 100℃、150℃、200℃ 和 300℃ 各恒温 1 小时，在 350℃ 恒温 0.5 小时；四、将经步骤三处理的玻璃片冷却至室温，然后水煮脱膜，即得聚酰亚胺薄膜；其中聚酰亚胺的结构式为



$350 \leq n \leq 400$ ；其中步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1~1.02:1；步骤一中每 25ml 经重蒸馏处理的 N,N'-二甲基乙酰胺中溶有 4.44mmol 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑。

从图 1 中的曲线 C 可以看出本实施方式生成了含噁唑环的聚酰亚胺，并且亚胺化完全；本实施方式制得的聚酰胺酸粘度为 0.98dL/g，本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜只能溶解于浓硫酸；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度为 300℃，热降解总质量 5% 时的温度为 532℃，热降解总质量 10% 时的温度为 549℃，热失重速度最大时的温度为 550℃；本实施方式制得的聚酰亚胺薄膜的断裂强度为 214.9Mpa，断裂伸长率为 7.14%，弹性模量为 3.01Gpa。

具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1:1。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中双醚二酐与 5-氨基-2-(对氨基苯)苯并噁唑的摩尔比为 1.02:1。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十六：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应温度为 1~4℃。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十七：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一

中反应温度为 3℃。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十八：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应温度为 0℃。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式二十九：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应温度为 5℃。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式三十：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应时间为 4~5 小时。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式三十一：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应时间为 4.5 小时。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式三十二：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应时间为 3 小时。其它与具体实施方式二十三相同。

具体实施方式三十三：本实施方式与具体实施方式二十三不同的是步骤一中反应时间为 6 小时。其它与具体实施方式二十三相同。

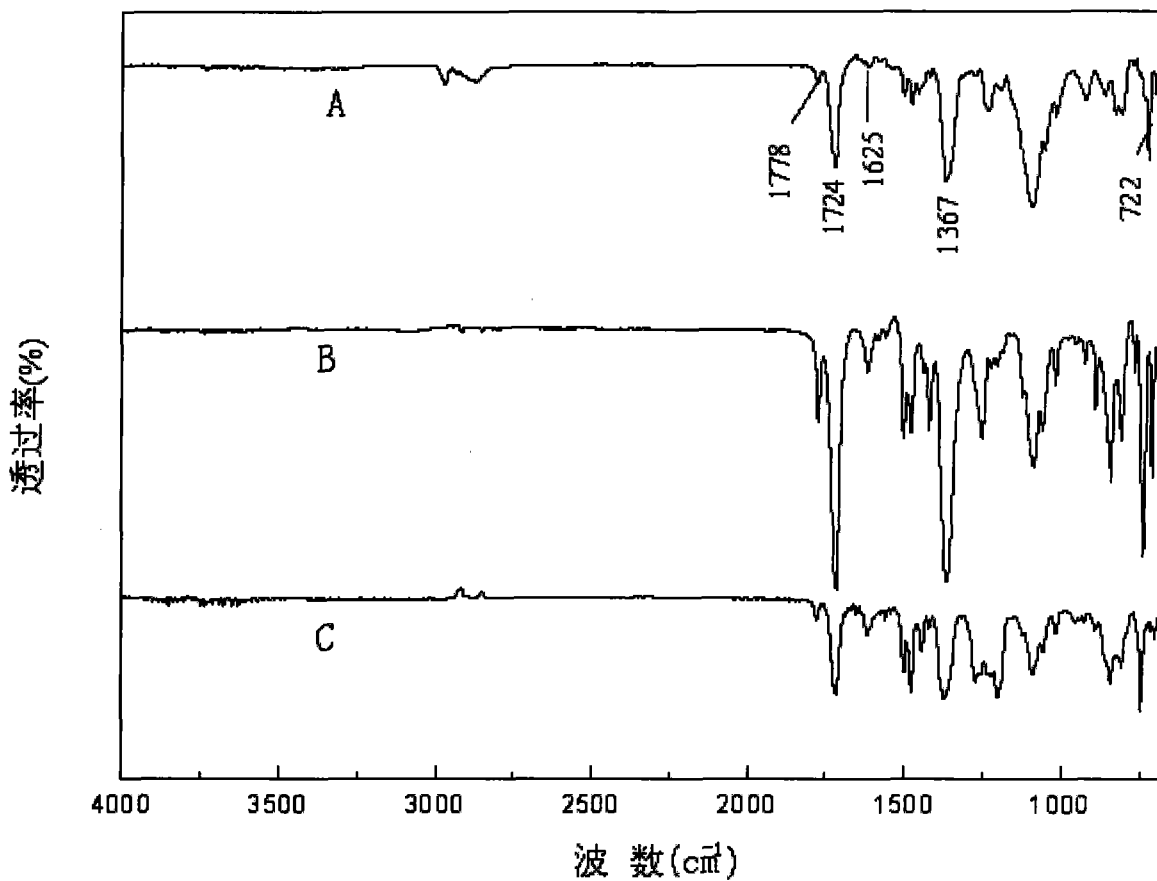


图 1