

衣康酸的制备及其在高分子材料中的应用

王润国¹, 周鑫鑫¹, 雷巍巍¹, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与成型加工重点实验室, 北京 100029)

(2. 北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029)



王润国

摘要: 介绍了衣康酸的制备工艺。其主要可通过微生物发酵法、柠檬酸合成法和顺酐合成法制得。衣康酸分子中含有2个羧基和1个碳碳双键, 可通过与其他单体共聚合制备新型高分子材料。如将衣康酸与丙烯腈共聚可制备改性聚丙烯腈原丝; 将衣康酸与二元醇缩聚可制备新型聚酯材料; 将衣康酸、丙二醇和癸二酸缩聚可制备具有形状记忆功能的新型生物基聚酰胺材料等等。另外, 利用衣康酸多官能团特点, 还可以对部分高分子材料灵活改性。如衣康酸接枝聚烯烃和尼龙改善材料的相容性; 衣康酸改性丁苯胶乳可大大提高其机械稳定性、抗冻性等性能。由于石化资源的不可再生性, 伴随着衣康酸的产能增加, 成本降低, 利用衣康酸单体合成的新型高分子材料具有广阔的应用前景。

关键词: 衣康酸; 制备; 高分子材料; 应用

中图分类号: TQ225.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)12-0048-05

Production of Itaconic Acid and Its Applications in Polymer Materials

WANG Runguo¹, ZHOU Xinxin¹, LEI Weiwei¹, ZHANG Liqun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(2. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The paper gave a brief introduction to the preparation of itaconic acid. It could be produced by microorganism fermentation method, citric acid synthesis method and maleic anhydride synthesis method. Itaconic acid contains two carboxyl groups and double bonds, which can be used for synthesizing polymers and copolymers with other monomers. For example, itaconic acid could be copolymerized with acrylonitrile to prepare carbon fiber and copolymerized with dihydric alcohol to prepare polyester. Many polymer materials can also be modified by itaconic acid. Polyolefin and nylon materials could be grafted by itaconic acid to improve the compatibility, and styrene-butadiene latex could be modified by itaconic acid to improve its performance greatly. Due to the non-renewability of fossil energy, as the capacity of itaconic acid increasing, the bio-based material like itaconic acid has a bright future.

Key words: itaconic acid; preparation; polymer materials; application

1 前言

衣康酸又名甲叉琥珀酸、亚甲基丁二酸和分解乌头酸, 是不饱和二元有机酸。其分子式为 $C_5H_6O_4$, 摩尔

质量为 $130.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 白色晶体, 熔点为 $162^\circ\text{C} \sim 164^\circ\text{C}$, 易溶于水、乙醇、丙酮, 微溶于氯仿、苯和乙醚, 具有特殊气味。80 mg/L 的衣康酸水溶液的 pH 值为 2, pKa 值为 $3.84 \sim 5.55^{[1]}$ 。衣康酸分子含有 2 个活泼的羧基和 1 个双键, 并呈共轭关系, 使得衣康酸的性质非常活泼, 除可自身聚合外, 也可同其他单体共聚合, 制备新型高分子材料。

国际上生产衣康酸的国家主要有美国、法国和日本。中国作为后起之秀占有越来越重要的地位^[2]。2009 年, 世界衣康酸需求量达到 120 万 t, 衣康酸的世界年产量虽达到了数十万吨, 但仍呈严重供不应求的状况。随着衣

收稿日期: 2011-09-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目支持(50933001); 国家杰出青年科学家基金资助项目(50725310); 北京市自然科学基金资助项目(2061002); Goodyear Tire & Rubber Company 合作课题

第一作者及通信作者: 王润国, 男, 1983 年生, 博士

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2012.12.06

康酸应用范围的不断扩大,其需求量还将快速增长。

衣康酸是化学合成工业及化工生产的重要原料。主要应用于合成纤维、塑料、橡胶、离子交换树脂、表面粘结剂、锅炉除垢剂、润滑油添加剂、涂料乳化剂、造纸胶乳、人造玻璃、生物活性物质等方面^[3]。作为第 3 单体应用于腈纶的生产,可大大提高腈纶的染色性能和皂洗、晒牢度^[4]。其衍生物及新型高分子聚合物更具有重要而广泛的应用。

2 衣康酸的主要制备方法

衣康酸制备方法有发酵法和化学合成法。发酵法原料易得,工业技术娴熟,成本低,是目前国内外工业化制备的主要方法;化学合成法具有工艺路线短、产品收

率高等特点,但受原材料成本制约比较严重。化学合成法中常用的主要包括柠檬酸合成法和顺酐合成法 2 种。

2.1 发酵法

发酵法以碳水化合物为原料,如玉米淀粉^[5],木薯淀粉^[6],蔗汁^[7]等,选用适当菌种进行发酵制备。产出率及其分离、提纯等都与菌种的性质密切相关。因此选择优良菌种成为此方法的关键技术。如图 1 所示。典型发酵工艺是以淀粉水解槽作为发酵原料,加入氮源和无机盐,用土曲霉作菌种,在适宜温度下发酵得到发酵液,经过离子交换物质处理提纯后,再通过真空浓缩、结晶,干燥制得衣康酸成品^[8]。

国内的发酵制备工艺已接近国际先进水平,尤其以青岛琅琊台集团为代表。该公司在 2010 年衣康酸年产

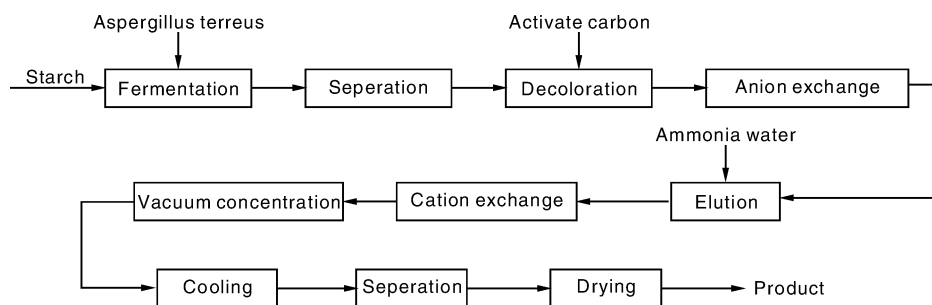


图 1 发酵法制备衣康酸流程

Fig. 1 Flow chart of itaconic acid production by fermentation

量达到 5 万 t,且大量出口,成为国际第一大衣康酸生产基地。目前,发酵法制备衣康酸的成本已经降至每吨万元以下。

2.2 柠檬酸化学合成法

柠檬酸化学合成法以美国 Pfizer 公司为代表。是以柠檬酸作为原料,在 480 °C 气化,喷雾进料,负载的磷酸盐为催化剂,在 290 ~ 340 °C 反应得到柠康酸,转化率为 82%,后加热至 220 °C 异构化制得衣康酸,产出率为 80% 左右^[9],反应过程如图 2 所示。

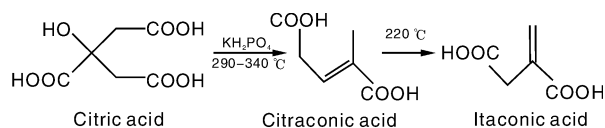


图 2 柠檬酸化学合成法制备衣康酸反应方程式

Fig. 2 Equation of itaconic acid production by citric acid

2.3 顺酐化学合成法

如图 3 所示,顺酐与醇发生酯化形成的酯与 HX(加成剂 HX 为含杂原子的化合物),进行加成反应,然后与甲醛进行亚甲基化反应,再经水解,制得衣康酸^[10]。

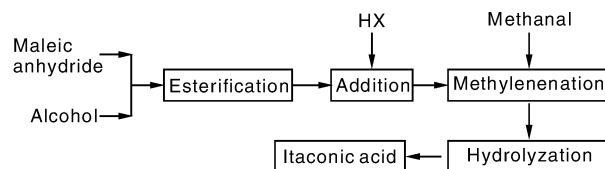


图 3 顺酐化学合成法制备衣康酸流程

Fig. 3 Flow chart of itaconic acid production by maleic anhydride

日本电气化学工业公司选用顺丁烯二酸酐为原料,稀土/分子筛为催化剂,在 300 ~ 500 °C 与甲醛反应,制得衣康酸、柠康酸、柠康酸酐混合物,衣康酸选择性约为 27%^[11],反应方程式如图 4 所示。

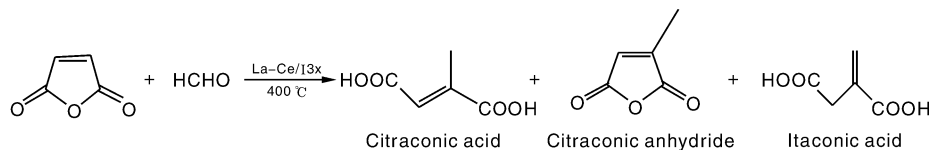


图 4 顺酐化学合成法生产衣康酸反应方程式

Fig. 4 Equation of itaconic acid production by maleic anhydride

3 衣康酸在聚合物材料中的应用

3.1 在生产聚丙烯腈原丝上的应用

聚丙烯腈(PAN)纤维被认为是当今制造碳纤维最重要和最有发展前途的原丝。用纯聚丙烯腈原丝制取碳纤维,由于其化学结构存在大量的 $-\text{CN}$ 基团,大分子间作用力强,又无侧链,致使预氧化和碳化作用周期长,且产品成本高,强度低。采用2%~3%(摩尔分数)衣康酸改性的聚丙烯腈,其熔点温度(158℃)低于采用甲基丙烯酸改性的聚丙烯腈(164℃)和未改性的聚丙烯腈(186℃)^[12]。通过加入共聚物衣康酸,在制取碳纤维时使纤维反应活化能降低,有利于促进环化和交联,缓和预氧化放热反应,改善纤维的致密性和均匀性;同时减少主链断裂机会,保证碳纤维强度。

Pushpa Bajaj 等研究了反应溶剂对丙烯腈与衣康酸共聚的影响及衣康酸改性丙烯腈原丝效果。发现增大溶剂的含量会减小反应速率。主要原因是自由基和溶剂相互作用影响了自由基的稳定性。随着衣康酸含量的增加,共聚物结晶度和球晶大小逐渐减小。3%(摩尔分数)衣康酸改性的 PAN,能有效提高丙烯腈原丝熔融纺丝性和稳定性^[13]。

丙烯腈(AN)和衣康酸(IA)共聚的竞聚率约为 $r_{\text{AN}} = 0.39$, $r_{\text{IA}} = 3.85$ 。丙烯腈/衣康酸共聚制得聚丙烯腈原丝的预氧化是通过离子机理形成进行。衣康酸的引入减缓了预氧化及碳化过程中放热,促进聚丙烯腈原丝形成

环化梯形结构,最终提高碳纤维的力学性能^[14]。赵亚奇等通过过硫酸铵引发丙烯腈/衣康酸共聚,采用水相沉淀的方法制得粘均分子量高达 58.46×10^4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IA}$ 摩尔分数高达11.925 mol %的聚丙烯腈共聚物。改性后的共聚物具有更高的亲水性和更优的热性能^[15]。

3.2 在合成聚酯高分子材料上的应用

衣康酸单体的2个羧基可以参与熔融缩聚。在熔融缩聚过程中,加入阻聚剂如对苯二酚等,可有效保留双键,有利于后续加工中的交联和固化。

雷丽娟等人选用衣康酸、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和癸二酸4种单体为原料,采用熔融缩聚的方法合成了新型的生物工程弹性体材料聚(PBPSI)共聚酯,其反应原理如图5所示。结果表明,PBPSI 共聚酯具有较高的相对分子质量($M_n = 3.5 \times 10^4$)、远低于室温的玻璃化温度($T_g = -50^\circ\text{C}$)、优异的物理性能和良好的环境稳定性^[16]; Devin G. Barrett 等人用衣康酸和多元醇合成了可光固化的热固性聚酯预聚物。通过加入生物材料常用的光引发剂 DEAP,在紫外光照射下快速固化、加入共聚单体如己二酸、丁二酸等调节树脂的交联密度和刚性,从而获得了一系列杨氏模量0.17~398.14 MPa、拉伸强度0.11~18.2 MPa、断裂伸长率5%~198%的衣康酸基可光固化的热固性聚酯材料^[17],其光固化过程及产物形态如图6所示。郭宝春等人利用衣康酸、丙二醇和癸二酸的缩聚反应制备了生物基聚脂材料(SMPS)。该材料具有优异的形状记忆恢复能力,固化

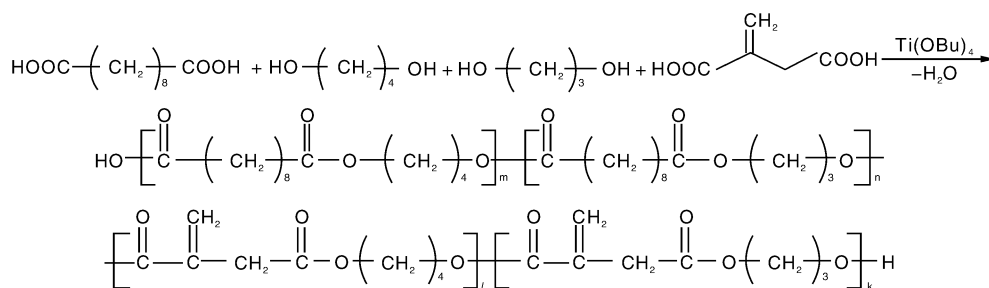


图5 合成的聚(衣康酸/癸二酸/1,4-丁二醇/1,3-丙二醇)生物工程弹性体

Fig. 5 Reaction formula for poly(itaconic acid/sebacic acid/1,4-butanediol/1,3-propanediol) biobased engineering elastomer

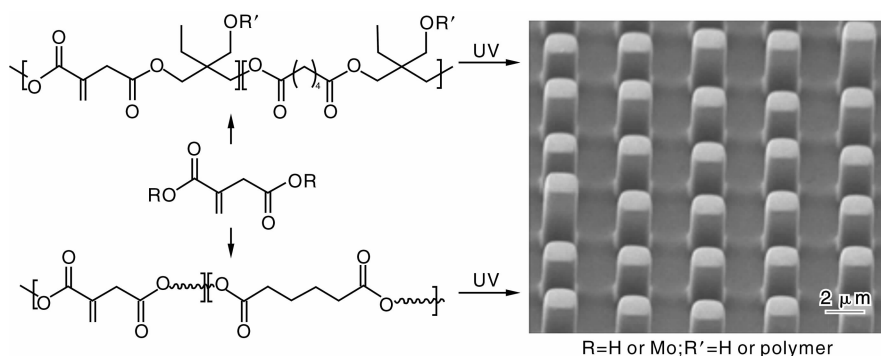


图6 衣康酸酯基光固化聚酯材料结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of photocurable polyesters based on itaconic acid

温度在 12 ~ 54 ℃。其潜在的生物适应性及生物降解能力,使得人类生物医用装置的制造^[18]。

3.3 在高吸水性水凝胶及离子交换树脂方面的应用

以衣康酸为原料与醋酸乙烯、顺丁烯二酸二甲酯等形成的共聚物,其吸水能力与淀粉-烯酸接枝共聚物比较,前者是后者吸水能力的 3 倍。这种高吸水性树脂可应用于卫生领域,如处理尿液和血液等;也可应用于需要吸水或保水的环保领域,如农业、园艺等;还可用于化学工业,如有机溶剂中水和重金属的分离吸附等。

通过自由基引发丙烯酸和衣康酸共聚,得到吸水性为 900% ~ 1 800% 的水凝胶,该水凝胶对重金属离子如铜离子、铁离子有良好的吸收能力^[19]。将衣康酸丙烯酰胺共聚物接枝到木薯淀粉基体上,可以得到一种可降解的超强吸水聚合物^[20];在壳聚糖上接枝衣康酸得到的离子交换树脂,可以有效除去在纺织工业染料废水中存在的有毒染料^[21];异丙基丙烯酸酰胺/衣康酸共聚得到的高分子水凝胶,具有理想的温敏性和 pH 敏感性,可以应用于药物缓释领域^[22];辐射引发的丙烯酸酰胺/衣康酸共聚水凝胶,可将丙烯酸酰胺溶胀能力从 650% ~ 700% 提高到 900% ~ 2 100%^[23]。

3.4 在接枝聚烯烃和尼龙上的应用

通过衣康酸接枝改性聚烯烃和尼龙,在非极性的分子链上引入极性或功能侧基,可以有效改善聚烯烃与尼龙等其他材料的相容性,拓宽其应用领域。

刘喜军等采用反应型双螺杆挤出机和熔融接枝技术制备了一系列聚丙烯/衣康酸接枝物。衣康酸接枝聚丙烯/聚丙烯共聚物冲击强度明显提高^[24];赵清香等以过硫酸钾/硫酸为引发剂,使尼龙 66 纤维与衣康酸进行接枝共聚。实验发现在硫酸浓度 0.5 mol/L,反应温度 55 ℃,反应时间 40 h 条件下,可以得到最佳接枝效果^[25];吴智华等对比研究了衣康酸、马来酸酐接枝 PP 增容 PA6/PP 合金,发现采用衣康酸接枝 PP 增容的效率明显高于马来酸酐接枝物,并具有显著提高材料冲击韧性的作用,可作为高效增溶剂兼增韧剂应用^[26]。衣康酸、马来酸酐用量对 PA6/PP 合金冲击强度的影响对比如表 1 所示。

表 1 接枝 PP 用量对 PA6/PP 合金冲击强度影响
Table 1 PA6/PP alloy impact strength with different grafted PP content

Grafted PP proportion/%	0	5	10	15	20
MAH grafted PP/kJ · m ⁻²	29.6	41.2	40.2	37.8	37.5
ITA grafted PP/kJ · m ⁻²	29.6	78.2	118.2	unbroken	unbroken

Charpy impact tester(JB-6), Wu Zhong material production factory

M. Yazdani 等研究了利用双螺杆进行衣康酸甲酯和衣康酸二甲酯熔融接枝聚丙烯,采用 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁过氧基)己烷为引发剂,最佳接枝条件为 190 ℃,

75 rpm 和 6 min,衣康酸甲酯接枝率可达到 1.5%,衣康酸二甲酯的接枝率可达到 1.6%^[27]。随着接枝率的增大,聚丙烯的分子量有所降低,结晶度有所提高,熔点与未接枝聚丙烯相同。

3.5 在合成胶乳中的应用

衣康酸作为极性共聚单体,大量应用于苯乙烯-丁二烯胶乳中。以 1% ~ 2% 的衣康酸作改性单体制得的丁苯胶乳,微粒小而均匀,具有机械稳定性、抗冻性、自身交联性、与颜料的相混性好等特点^[28]。将衣康酸与其他烯烃键不饱和有机共聚物单体进行溶液聚合后,再与合成胶乳相掺混制成的粘合剂,具有粘度低、强度高等特点。

20 世纪 90 年代,由于衣康酸产量小,价格高,不得不用富马酸、丙烯酸等代替。但其聚合能力及其生成的胶乳综合性能均不能与衣康酸共聚物相比。随着衣康酸产量的增大,成本降低,衣康酸在合成胶乳中的应用也势必逐步扩大。

3.6 在其他方面的应用

衣康酸在其他一些方面同样发挥着积极的作用:丙烯酸/衣康酸共聚物是一种高分子螯合剂,在锅炉、水冷却器等系统中作除垢剂,还可改性牙科填充材料玻璃离子水门汀,可将挠曲强度从 57.1 MPa 显著提高到 89.6 ~ 123.2 MPa^[29];将衣康酸接枝到植物纤维上,该植物纤维的耐热性和染色性都得到了提高^[30];原子转移自由基聚合(ATRP)引发苯乙烯和衣康酸的共聚合产物,具有良好的阻尼性能,可应用于阻尼振动装置等精密仪器中^[31];利用衣康酸酐和环戊二烯可得到玻璃化温度在 215 ~ 279 ℃的聚酰亚胺材料,该材料在有机溶剂中具有良好的溶解性^[32]。

4 结 语

研究表明,衣康酸单体在高分子材料行业中的应用非常广泛。由于石化资源的枯竭,开发衣康酸新的聚合物符合可持续发展观和循环经济的理念。相信随着衣康酸应用研究的不断深入和制备工艺的逐步成熟,衣康酸在高分子材料科学研究及生产中将有大有可为。

参考文献 References

- [1] Wang Chengguo(王成国). 衣康酸酐关键技术研究及应用[J]. *Food & Fermentation Technology* (食品与发酵科技), 2010, 46(1): 44-47.
- [2] Qin Xudong(秦旭东), Li Zhengxi(李正西), Song Hongqiang(宋洪强), et al. 衣康酸的生产、提纯、应用和市场[J]. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates* (精细化工原料及中间体), 2008, 3(3): 25-29.

- [3] Lai Zhichao (来智超), Zhang Guanghua (张光华), Li Hui (李慧). 衣康酸的生产与应用研究进展[J]. *Chemical Production and Technology* (化工生产与技术), 2006, 13(3): 26–28.
- [4] Zhang Shouchun, Wen Yuefang. Effect of Itaconic Acid Content on the Thermal Behavior of Polyacrylonitrile[J]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2003, 18(4): 315–318.
- [5] Liu Jianjun (刘建军), Jiang Luyan (姜鲁燕), Li Piwu (李丕武). 发酵法生产衣康酸技术的研究 – 衣康酸发酵工艺条件的研究(II)[J]. *Food & Fermentation Technology* (食品与发酵科技), 2003, 29(4): 27–32.
- [6] Yang Hui (杨辉), Liang Haiqiu (梁海秋), Zhou Hezhi (周河治). 木薯淀粉水解物发酵生产衣康酸的研究[J]. *Cassava Fine Chemicals Industry* (木薯精细化工), 2002, 2(2): 32–34.
- [7] Yang Hui (杨辉), Liang Haiqiu (梁海秋), Yang Li (杨漓), et al. 蔗糖直接发酵衣康酸高产菌株的选育[J]. *Sugarcane and Cane Sugar* (甘蔗糖业), 2003, 3(2): 45–47.
- [8] Yang Yang (杨阳), Lu Lusheng (陆鲁生). 衣康酸发酵生产后的提取研究[J]. *Biotechnology* (生物技术), 2001, 11(3): 46–48.
- [9] Zhao Hongsheng (赵宏升). 衣康酸及其衍生物的开发和利用[J]. *Ningbo Chemical Industry* (宁波化工), 1998, 36(2): 15–18.
- [10] Zhu Guangyi (朱广一), Zhang Buning (张步宁). 衣康酸生产的发展与现状[J]. *Chemical Engineer* (化学工程师), 1999, 21(1): 43–47.
- [11] Sun Zhifeng (孙智凤), Li Shuang (李爽), Zhou Diping (周涤平), et al. 衣康酸应用开发新进展[J]. *Industrial Microbiology* (工业微生物), 2002, 32(3): 51–55.
- [12] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Effect of Reaction Medium on Radical Copolymerization of Acrylonitrile with Vinyl Acids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(9): 1 640–1 652.
- [13] Bajaj P, Sreekumar T V, Sen K. Thermal Behaviour of Acrylonitrile Copolymers Having Methacrylic and Itaconic Acid Comonomers[J]. *Polymer*, 2001, 42(4): 1 707–1 718.
- [14] Zhang Wangxi (张旺玺), Liu Jie (刘杰). 丙烯腈/衣康酸在 DMSO/H₂O 中的共聚物结构模拟[J]. *Synthetic Technology & Application* (合成技术及应用), 2004, 19(1): 6–9.
- [15] Zhao Yaqi (赵亚奇), Wang Chengguo (王成国). 过硫酸铵引发丙烯腈/衣康酸铵的共聚合工艺研究[J]. *Synthetic Technology & Application* (合成技术及应用), 2007, 22(1): 12–15.
- [16] Lei Lijuan (雷丽娟), Zhang Liqun (张立群). 新型生物工程橡胶的设计和制备[J]. *China Rubber Industry* (橡胶工业), 2010, 57(8): 453–458.
- [17] Barrett D G, Merkel T J, Luft J C, et al. One-Step Syntheses of Photocurable Polyesters Based on a Renewable Resource[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(23): 9 660–9 667.
- [18] Guo Baochun, Chen Yongwen, Lei Yanda, et al. Biobased Poly(propylene sebacate) as Shape Memory Polymer with Tunable Switching Temperature for Potential Biomedical Applications[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(4): 1 312–1 321.
- [19] Issa Katime, Elena Rodríguez. Absorption of Metal Ions and Swelling Properties of Poly(acrylic acid-itaconic acid) Hydrogels[J]. *Journal of Macromolecular Science Part A*, 2001, 38(6): 543–558.
- [20] Lanthong P, Nuisin R, Kiatkamjornwong S. Graft Copolymerization, Characterization, and Degradation of Cassava Starch-g-Acrylamide/Itaconic Acid Superabsorbents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(2): 229–245.
- [21] Mohammed A Gaffar, Safaa M El-Rafie, Khaled F El-Tahawy. Preparation and Utilization of Ionic Exchange Resin Via Graft Copolymerization of β -CD Itaconate with Chitosan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 56(4): 387–396.
- [22] Melina Kalagasidis Krušić, Jovanka Filipović. Copolymer Hydrogels Based on *N*-isopropylacrylamide and Itaconic Acid[J]. *Polymer*, 2006, 47(1): 148–155.
- [23] Erdener Karadağ, Dursun Saraydın, Olgun Güven. Radiation Induced Superabsorbent Hydrogels Acrylamide/Itaconic Acid Copolymers[J]. *Macromolecules Materials and Engineering*, 2001, 286(1): 34–42.
- [24] Liu Xijun (刘喜军), Zhu Wenming (朱文明), Jiang Zhaohua (姜兆华), et al. 聚丙烯接枝衣康酸增容 PA6/PP 共混物性能及形态研究[J]. *China Plastics* (中国塑料), 2007, 21(1): 18–24.
- [25] Zhao Qingxiang (赵清香), Ren Yanrong (任艳蓉), Liu Mingying (刘民英), et al. 衣康酸与尼龙 66 纤维接枝共聚物的合成与表征[J]. *Synthetic Fiber in China* (合成纤维), 2005, 34(12): 20–23.
- [26] Wu Zhihua (吴智华), Shen Jingwei (沈经纬). 衣康酸接枝 PP 增容 PA6/PP 合金的研究[J]. *China Plastics* (中国塑料), 1999, 13(8): 45–52.
- [27] Yazdani-Pedram M, Vegaa H, Quijada R. Melt Functionalization of Polypropylene with Methyl Esters of Itaconic Acid[J]. *Polymer*, 2001, 42(10): 4 751–4 758.
- [28] Wang Dezhi (王德智), Li Xiaomeng (李晓萌), Xie Yimin (谢益民). 羟基丁苯胶乳的研究与应用进展[J]. *Guangdong Chemical Industry* (广东化工), 2009, 36(10): 84–85.
- [29] Xie Dong, Wu Wei, Aaron Puckett, et al. Novel Resin Modified Glass-Ionomer Cements with Improved Flexural Strength and Ease of Handling[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(2): 343–351.
- [30] Zhang Yanhe (张彦河), Liu Zhenfa (刘振法), Yang Weizhi (杨维之), et al. 衣康酸均聚物的合成及性能研究[J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2006, 26(8): 21–22.
- [31] Sankhe A Y, Husson S M, Kilbey S M. Effect of Catalyst Deactivation on Polymerization of Electrolytes by Surface-Confined Atom Transfer Radical Polymerization in Aqueous Solutions[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(4): 1 376–1 383.
- [32] Li Jun, Jun Kato, Kazuaki Kudo, et al. Synthesis and Properties of Novel Soluble Polyimides Having an Unsymmetric Spiro Tricyclic Dianhydride Unit[J]. *Macromolecule Chemistry and Physics*, 2000, 201(17): 2 289–2 297.