

# 尿素-氯化胆碱低共熔溶剂催化聚酰胺酸亚胺化

冯树波<sup>1</sup>, 杨 帅<sup>1</sup>, 杨依依<sup>1</sup>, 孟祥浩<sup>1</sup>, 武金亮<sup>1</sup>, 张 科<sup>2\*</sup>

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 石家庄昊普科技有限公司, 河北 石家庄 052160)

**摘要:** 该文报道了以均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 为单体制备聚酰胺酸 (PI) 的清洁过程。首先, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中获得聚酰胺酸 (PAA); 然后, 以尿素-氯化胆碱低共熔溶剂 (DES) 为催化剂, 乙酸酐为脱水剂, 协同实现 PAA 亚胺化。所得产物 PI 可通过简单过滤分离。用 FTIR、TGA-DSC 和元素分析对 PAA 和 PI 的结构进行了表征。考察了反应时间、反应温度、DES 催化剂与脱水剂用量对 PAA 亚胺化反应的影响。得到亚胺化最佳反应条件为: 温度 80 °C, DES 与乙酸酐体积比 1 : 2, PAA 与 DES 物质的量比 1 : 2。红外表征结果证实了亚胺键的生成。此外, DES 和 DMF 可重复使用, 反应过程绿色, 不使用有毒有害的吡啶、咪唑和喹啉类催化剂。

**关键词:** 尿素-氯化胆碱低共熔溶剂; 聚酰胺酸; 化学亚胺化; 催化脱水; 聚酰亚胺; 催化技术

**中图分类号:** TQ426; TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 04-0741-06

## Imidization of polyamide acid catalyzed by urea-choline chloride deep-eutectic solvent

FENG Shubo<sup>1</sup>, YANG Shuai<sup>1</sup>, YANG Yiyi<sup>1</sup>, MENG Xianghao<sup>1</sup>, WU Jinliang<sup>1</sup>, ZHANG Ke<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Shijiazhuang Hope High-Technology Co. Ltd., Shijiazhuang 052160, Hebei, China)

**Abstract:** A green process of the synthesis of polyimide (PI) from phthalic anhydride (PMDA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) was reported. Firstly, polyamic acid (PAA) was formed in *N,N*-dimethylformamide (DMF). Then, imidization of PAA was realized using urea-choline chloride deep eutectic solvent (DES) as catalyst and acetic anhydride as dehydrator. The obtained PI could be isolated by a simple and direct filtration. PAA and PI were characterized by FTIR, TGA-DSC and element analysis. The effects of reaction temperature, reaction time, DES catalyst dosage and acetic anhydride dosage on imidization of PAA were investigated. The optimal conditions for the synthesis of PI were obtained as follows: temperature of 80 °C, volume ratio of DES to acetic anhydride 1 : 2, molar ratio of PAA to DES 1 : 2. The result of FTIR confirmed the formation of imine bonds. In addition, DES and DMF could be reused. This process was green and did not use toxic and harmful pyridine imidazole and quinoline catalyst.

**Key words:** urea-choline chloride deep eutectic solvent; polyamic acid; chemical imidization; catalytic dehydration; polyimide; catalysis technology

主链上含有酰亚胺环的聚酰亚胺 (PI) 是综合性能较佳的有机高分子材料, 被广泛用于航空航天、机械和电子电器等领域, 是一种性能优良的特种工程塑料<sup>[1]</sup>。PI 在 -269~300 °C 内具有优良的机械、介电、耐辐射、耐腐蚀和耐烧蚀等性能, 这些优点使

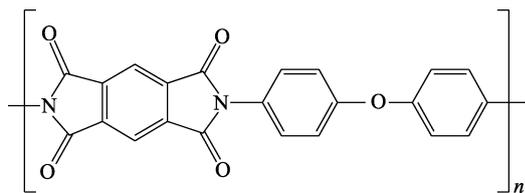
其在绝缘材料和结构材料方面的应用不断扩大。目前, PI 已被制作成薄膜<sup>[2]</sup>、树脂基复合材料<sup>[3]</sup>、耐高温泡沫塑料<sup>[4]</sup>、挠性印制电路板<sup>[5]</sup>、耐热和高强度纤维<sup>[6]</sup>等, 应用领域越来越广<sup>[7-11]</sup>。

PI 典型结构式如下:

收稿日期: 2021-09-30; 定用日期: 2022-01-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210999

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目 (206Z1403G)

作者简介: 冯树波 (1963—), 男, 教授, E-mail: fengsb@263.net. 联系人: 张 科 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: zhangek820815@163.com.



PI 大多数是通过二胺和二酐制备的。通常采用两步法, 即由二胺与二酐在非质子极性溶剂中聚合得到前驱体聚酰胺酸(PAA), PAA 再经高温高热亚胺化或化学亚胺化方法脱水成环得到 PI。其中, 亚胺化过程是制约 PI 性能的重要环节。与高温高热亚胺化过程相比, 化学亚胺化过程是在较温和的条件下, 利用脱水剂和催化剂协同作用而进行的, 具有反应温度低(一般在 25~100 °C)、转变速度快、能减少聚酰胺酸的分解、保持产品的机械强度等优点。

OBA<sup>[12]</sup>考察了羟基苯甲酸、羟基苯甲醇、甲基苯甲酸等 26 种羟基酸类化合物对亚胺化的催化性能。虽然亚胺化较好, 但催化剂用量较大, 去除较为麻烦<sup>[13]</sup>。NELSON 等<sup>[14]</sup>研究了均苯四甲酸二酐(PMDA)与 3,3'-二氨基二苯醚合成聚酰胺酸后, 苯并咪唑对亚胺化过程的催化效果, 发现亚胺化温度较低, 所得 PI 膜性能好、稳定性较高、杂质少。

三乙胺和乙酸酐混合溶剂对 PAA 亚胺化过程也有一定的催化作用<sup>[15-16]</sup>。目前, 应用较多的是乙酸酐和吡啶催化体系<sup>[17-21]</sup>。但是吡啶系列催化剂毒性较大。因此, 寻找绿色的亚胺化催化体系仍是此领域的研究重点。

尿素-氯化胆碱低共熔溶剂(DES)催化有机合成反应已有诸多报道<sup>[22]</sup>。本研究拟通过尿素-氯化胆碱 DES 与乙酸酐协同催化聚酰胺酸脱水环合形成亚胺键。该催化剂绿色无毒, 工艺操作简单、脱水条件温和, 低温常压操作, 生产安全性高, 可替代目前化学亚胺化常用的毒性较大的吡啶催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PMDA, 质量分数 ≥99.5%, 石家庄昊普科技有限公司; 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 质量分数 99%, 上海一基实业有限公司; 尿素, 分析纯, 天津市大茂试剂厂; 氯化胆碱溶液, 质量分数 70%, 石家庄正大饲料有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 质量分数 99.5%, 天津市富宇精细化工有限公司; 乙酸酐, 分析纯, 天津市津沽工商实业公司。以上试剂未经处理直接使用。

傅里叶变换红外光谱仪(FTS-135, 美国 BIO-RAD 公司), 热重-差热分析仪(SDT-Q600, 美国 TA 公司), 元素分析仪(Vario Micro Cube, 德国 Elementar

公司)。

### 1.2 尿素-氯化胆碱 DES 的制备

将 250 g (4.16 mol) 尿素和 414 g 氯化胆碱水溶液(尿素与氯化胆碱物质的量比为 2:1)加入到四口烧瓶中, 水浴加热、搅拌、抽真空, 升温至 80 °C 反应 2 h, 再加热至 120 °C, 反应 6 h。在制备 DES 过程中, 每隔一段时间测一次折光率, 直至有 3 组折光率基本相同时停止加热。自然冷却至室温后倒入广口瓶密封保存。

### 1.3 PAA 的合成

参考文献[1]方法制备 PAA。称取 1.00 g (0.005 mol) ODA、25 mL DMF 于 250 mL 四口烧瓶中, 水浴加热、搅拌并通入 N<sub>2</sub> 保护。待反应体系温度达到 50 °C 后, 将 1.10 g (0.005 mol) PMDA 分批缓慢加入到四口烧瓶中进行聚合反应 2 h, 得到 PAA 的 DMF 溶液, 经负压脱除部分 DMF 溶剂适当浓缩 PAA (0.005 mol)。

### 1.4 化学酰亚胺化过程

量取 2.5 mL (0.01 mol) DES 和 5.0 mL 乙酸酐于 100 mL 烧杯中, 在 300 r/min 下使其混合均匀。将 PAA (0.005 mol) 的 DMF 溶液(即 PAA 与 DES 物质的量比 1:2)倒入 250 mL 四口烧瓶中, 水浴加热至 80 °C, 温度波动范围不超过 1 °C 后, 将乙酸酐和 DES 混合溶剂加入四口烧瓶中反应 2 h 后, 冷却至室温, 抽滤并依次用 DMF、无水乙醇洗涤, 自然干燥、研磨后得到黄色粉末状固体产品, 按加入的均酐量计算收率。选用四因素三水平 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交实验表进行亚胺化条件优化。以反应温度、反应时间、DES 用量和乙酸酐用量为主要影响因素, 考察其对 PI 收率和亚胺化程度的影响。

表 1 正交实验因素及水平  
Table 1 Factor and level of orthogonal test

水平	因素			
	温度/°C	时间/h	DES 用量/mL	乙酸酐用量/mL
1	60	1	2.5	2.5
2	80	2	5.0	5.0
3	100	3	7.5	7.5

### 1.5 结构表征

FTIR: 采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。TGA-DSC: N<sub>2</sub> 流速 60 mL/min, 升温范围室温~800 °C, 升温速率 10 °C/min, 试样量 3~10 mg。

### 1.6 亚胺化程度的计算

参考文献[23-24]方法计算亚胺化程度(X)。根据产物 PI 红外光谱图中对应峰进行积分得出峰面积, 按式(1)计算亚胺化程度:

$$X/\% = \frac{S_{1378}}{S_{1500}} \times 100 \quad (1)$$

其中:  $X$  代表产物 PI 的亚胺化程度, %;  $S_{1378}$  表示产物 PI 中亚胺键 C—N 伸缩振动吸收峰面积;  $S_{1500}$  表示产物 PI 中苯环上 C—C 键伸缩振动吸收峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品 PI 表征

按 1.4 节合成的 PI 样品进行性能测试和结构表征。

#### 2.1.1 FTIR 表征

PMDA、ODA、PAA 和 PI 的 FTIR 谱图见图 1。其中,  $1776\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的对称伸缩振动峰 (酰亚胺 I 带),  $1726\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的不对称振动峰 (酰亚胺 II 带),  $1378\text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 的伸缩振动峰 (酰亚胺 III 带),  $725\text{ cm}^{-1}$  处为亚胺环的变形振动峰 (酰亚胺 IV 带), 均与文献[25]报道的 PI 特征吸收峰一致。PAA 谱图中,  $1714\text{ cm}^{-1}$  处为羧酸的 C=O 伸缩振动吸收峰,  $1658\text{ cm}^{-1}$  处为酰胺基中 C=O 的伸缩振动吸收峰 (酰胺 I 带),  $1545\text{ cm}^{-1}$  为酰胺基团中 N—H 的变角振动与 C—N 的伸缩振动吸收峰 (酰胺 II 带)。亚胺化产物 PI 中, 代表羧酸基团的  $1714\text{ cm}^{-1}$  处峰消失, 代表酰胺基团的  $1658$  和  $1545\text{ cm}^{-1}$  处吸收带强度大幅降低。

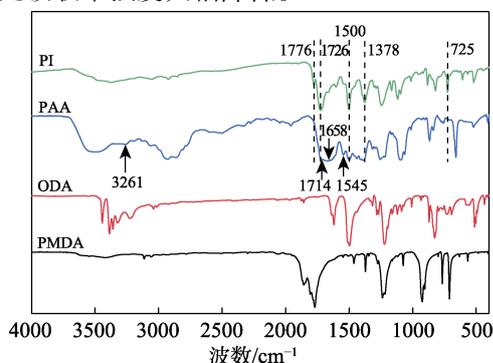


图 1 PMDA、ODA、PAA 和 PI 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of PMDA, ODA, PAA and PI

#### 2.1.2 热重-差热分析

PI 的热重-差热分析曲线见图 2。

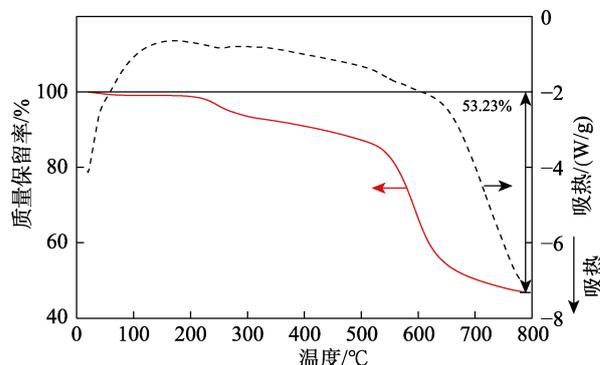


图 2 PI 的热重-差热分析曲线

Fig. 2 Thermogravimetric-differential thermal analysis curves of PI

由图 2 可以看出, DES 催化脱水形成的 PI 耐热性能有明显提高。在  $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  升温过程中, 样品的质量稍有下降, 推测是样品中少量 PAA 发生分解所致; 继续升温至  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 样品的质量略有下降; 当温度升高到  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  后, 样品质量迅速下降, 可能是 PI 部分分解造成的, 正好对应 PI 的受热范围, 即最高耐热温度约为  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### 2.1.3 元素分析

产物 PI 中 C、H 和 N 元素分析见表 2。由 PMDA-ODA 型 PI 结构式计算, 理论上纯 PI 中含 C 量 (均为质量分数) 为  $68.930\%$ 、含 N 量为  $7.311\%$ 、含 H 量为  $2.872\%$ 、含 O 量为  $20.890\%$ 。合成的 PI 中含 C 量和含 N 量均略低于理论值, 但基本符合纯 PI 中各元素比例, 说明 PAA 已大部分酰亚胺化。样品 1 中含 N 量和含 H 量相对偏低, 推测可能是所合成 PI 分子链中端基多为均酐。相对于样品 1, 样品 2 和 3 中含 N 量更接近纯 PI, 而含 C 量较低, 含 H 量偏高, 说明在该条件下 PAA 没有实现完全亚胺化, 酰胺酸中羧基有部分残留。

表 2 不同条件下 PI 样品的元素分析结果

Table 2 Elemental analysis result of PI samples f under different preparation conditions

样品	条件	质量/mg	w(N)/%	w(C)/%	w(H)/%	C/N 质量比	C/H 质量比
1	V (DES) : V (乙酸酐) = 1 : 1	1.99	6.23	67.19	2.462	10.7836	27.2918
2	V (DES) : V (乙酸酐) = 1 : 2	2.00	6.62	53.74	4.318	8.1213	12.4456
3	V (DES) : V (乙酸酐) = 2 : 1	2.00	6.55	56.56	4.602	8.6327	12.2888

## 2.2 亚胺化合成条件考察

### 2.2.1 单因素实验

探索性实验结果 (图 3a、b) 表明, DES 和乙酸酐协同催化 PAA 亚胺化。只加 DES 没有产品生成; 只加入乙酸酐仅有少量固体析出, 反应速度较慢, 且收率只有  $27.14\%$ , 亚胺化程度不到  $60\%$ 。DES

的加入使得亚胺化程度提高。但 DES 黏度较大, 加入过多会使体系黏稠, 不利于催化剂和脱水剂均匀进入到分子中。在 DES  $5.0\text{ mL}$  条件下, 考察乙酸酐用量对 PI 收率的影响, 随着乙酸酐用量增加, 产品收率先增加后趋于平稳。固定乙酸酐用量为  $5.0\text{ mL}$  条件下, 考察 DES 用量对 PI 收率的影响, 随着 DES 用量

逐渐增加，产品收率增加。此外，添加过多 DES 不利于分子间的接触与碰撞，产率反而有所下降。在 DES 与乙酸酐体积比 1 : 2 条件下，考察了 DES 中不同尿素与氯化胆碱物质的量比对 PI 收率和亚胺化效果的影响，结果见图 4。由图 4 可知， $n(\text{尿素}) : n(\text{氯化胆碱}) = 2 : 1$  时有较高的收率和亚胺化程度， $n(\text{尿素}) : n(\text{氯化胆碱}) = 2.5 : 1$  时亚胺化程度较前者稍高，但是收率偏低。尿素含量过多、过少均不利于亚胺化反应。

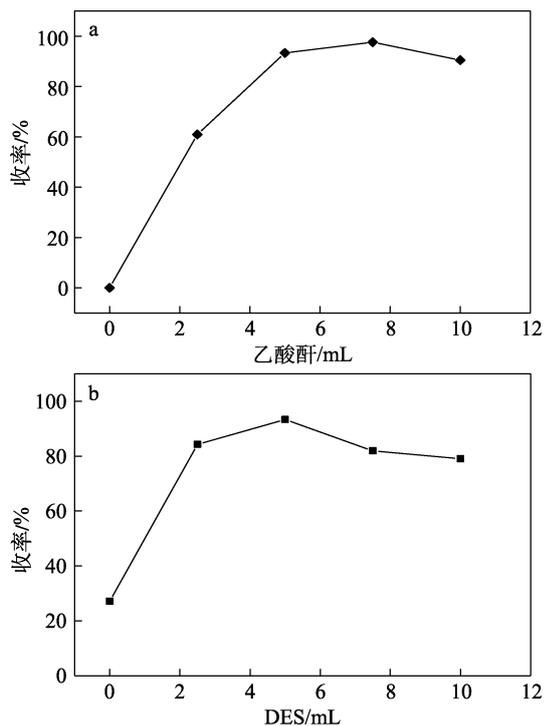


图 3 溶剂用量对 PI 收率的影响  
Fig. 3 Effect of solvent dosage on PI yield

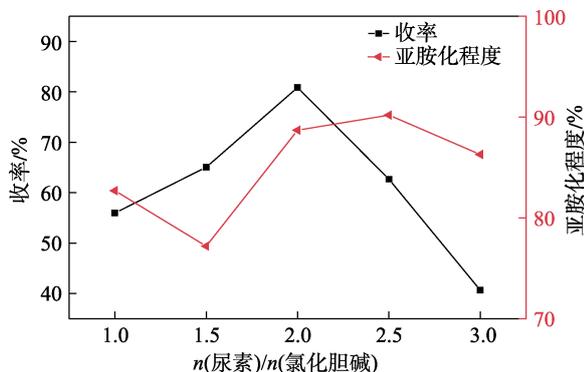


图 4 尿素与氯化胆碱物质的量比对亚胺化反应的影响  
Fig. 4 Effect of molar ratio of urea to choline chloride on imidization

2.2.2 正交实验

正交实验结果如表 3 所示。

通过极差分析确定各因素对亚胺化过程影响的主次顺序为  $D > A > B > C$ 。最优水平为  $A_2B_3C_3D_3$ ，即反

应温度为 80 °C、反应时间为 3 h、DES 用量为 7.5 mL、乙酸酐用量为 7.5 mL。DES 催化 PAA 环化脱出的水分需要由乙酸酐及时吸收，否则会稀释 DES 而降低其催化效果。从表 3 中可以看出，6 号实验的结果中 PI 亚胺化程度最高且收率也相对较高。同时反应时间分别为 2 和 3 h 时，PI 的亚胺化程度和收率较为接近，所以设计了验证实验，条件及结果如表 4 所示。

表 3 亚胺化过程正交实验结果  
Table 3 Orthogonal experiment result of imidization

实验号	因素				收率/%	亚胺化程度/%
	A 温度 /°C	B 时间 /h	C DES 用量/mL	D 乙酸酐 用量/mL		
1	60	1	2.5	2.5	0.00	0.00
2	60	2	5.0	5.0	57.89	78.80
3	60	3	7.5	7.5	86.12	86.20
4	80	1	5.0	7.5	81.34	85.90
5	80	2	7.5	2.5	57.42	80.40
6	80	3	2.5	5.0	80.86	88.70
7	100	1	7.5	5.0	47.37	82.00
8	100	2	2.5	7.5	74.16	82.20
9	100	3	5.0	2.5	32.06	72.90
$k_1$	48.00	42.90	51.67	29.83		
$k_2$	73.21	63.16	57.10	62.04		
$k_3$	51.20	66.35	63.64	80.54		
$R_1$	25.20	23.44	11.96	50.71		因素主次
$k_4$	55.00	55.97	56.97	51.10		$D > A > B > C$
$k_5$	85.00	80.47	79.20	83.17		优化方案
$k_6$	79.03	82.60	82.87	84.77		$A_2B_3C_3D_3$
$R_2$	30.00	26.63	25.90	33.67		

注： $k_1 \sim k_3$  为收率  $k$  值； $R_1$  为收率极差； $k_4 \sim k_6$  为亚胺化程度  $k$  值； $R_2$  为亚胺化程度极差。

表 4 验证实验  
Table 4 Validation experiment

实验号	因素				收率/%	亚胺化程度/%
	温度/°C	时间/h	DES 用量/mL	乙酸酐 用量/mL		
1	80	2	2.5	5.0	82.86	88.70
2	80	3	2.5	5.0	82.38	87.97
3	80	2	7.5	7.5	83.30	84.35
4	80	3	7.5	7.5	83.76	87.83

表 4 中的 4 组实验条件下制备的 PI 均有较高的亚胺化程度和收率。从能耗和环保角度看，选用 80 °C、2 h、DES 2.5 mL、乙酸酐 5.0 mL 的条件更合适。

图 5 为 PAA 的 DMF 溶液和 PI 产品示意图。由图 5a 可见，PMDA 与 ODA 聚合得到的 PAA 可溶于极性溶剂 DMF 中；由图 5b 可见，PI 难溶于 DMF 溶剂，说明 PAA 发生亚胺化反应生成了溶解性较差的 PI。

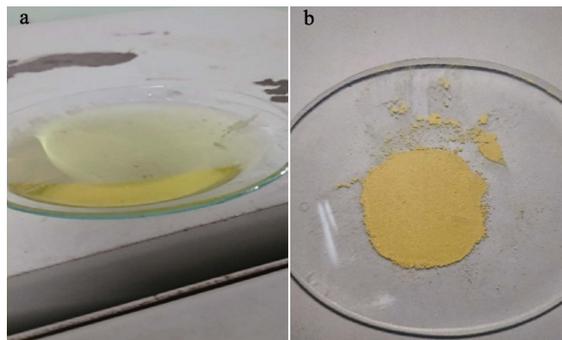


图 5 PAA (a) 与 PI (b) 的照片  
Fig. 5 Photos of PAA (a) and PI (b)

### 2.2.3 亚胺化过程放大及 DES 溶剂循环使用考察

在烧瓶中加入 DMF 750 mL 和 ODA 30 g, 然后分 4 次加入 PMDA 33 g 于 50 °C 反应 2 h; 之后, 加入 DES 75 mL 和乙酸酐 150 mL 升温至 80 °C 亚胺化反应 2 h 进行放大实验, 结果如表 5 所示。在真空度 -0.065~ -0.07 MPa 和温度 100~105 °C 条件下蒸馏脱除部分乙酸酐和 DMF 溶剂过程中, 会有少量淡黄色固体颗粒沉淀下来, 经分析确定也是 PI, 因亚胺化不彻底而造成的。未亚胺化的 PAA 在 DES 和乙酸酐协同作用和蒸馏溶剂时, 在较高温度下亚胺化生成 PI 而沉淀下来。为此, DES 催化剂和溶剂循环使用实验中, 需要过滤掉蒸馏溶剂时新生成的 PI 固体颗粒, DES 和部分未蒸出的 DMF 混合溶剂用于下轮的亚胺化实验。蒸出的溶剂含有乙酸酐和少量乙酸及部分 DMF。减压蒸出的 DMF 溶剂可直接用于下轮实验, 重复使用。经过 4 次循环发现, DES 中的组分尿素和氯化胆碱因是在低温下操作, 稳定性较好。需要说明的是, 每次约有 30 mL 乙酸酐被亚胺化生成的水消耗变成乙酸。循环一定次数后, 乙酸酐减少且其中的乙酸会影响脱水效果, 需将其分离或再生。由表 5 看出, DES 重复使用 4 次仍有很好的催化效果, 产物 PI 收率和亚胺化程度仍可保持在 85% 以上。

表 5 亚胺化放大实验及 DES 溶剂循环使用结果

Table 5 Results of scale-up experiment of imidization process and recycled use of DES

轮次	补加 DES/mL	补乙 酸酐/mL	蒸溶剂 固体收率/%	PI 收率 /%	亚胺化 程度/%
1	0	0	6.2	90.12	87.92
2	0	30	6.7	88.93	86.79
3	0	30	6.9	87.26	88.20
4	0	30	7.6	86.35	85.82

### 2.3 反应机理分析

受空间位阻影响, PMDA 与 ODA 在生成 PAA 后, 其羧酸基团难以和另一分子的 ODA 继续反应。

所以, 加入 DES 和乙酸酐后在加热温度不超过 80 °C 下所生成的黄色固体为不溶于 DMF 的 PI 而不是二酰胺。此外, PMDA 和 DES 须在高温下, 即超过 DES 的分解温度能分解出氨气的条件下才可以发生反应, 生成白色固体为均苯四甲酸二酰亚胺。因此, 可以认为, 在 DES 和乙酸酐的协同作用下, PAA 发生亚胺化生成了难溶的 PI。反应机理如图 6 所示。DES 与乙酸酐体积比为 1 : 2 时, 反应生成的 PI 亚胺化程度更高。亚胺化反应速率会随着温度的升高而加快, 控制在 80 °C 时亚胺化效果较理想。

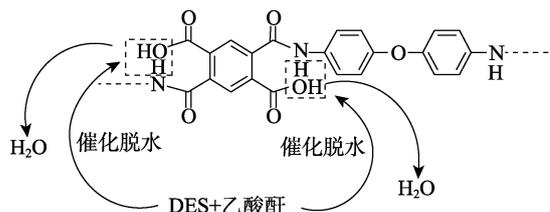


图 6 PAA 催化脱水制 PI 反应机理  
Fig. 6 Reaction mechanism of catalytic dehydration of PAA to PI

## 3 结论

产物 PI 不溶于强极性溶剂 DMF, 其红外谱图具有 PI 的 4 个特征峰值。其热稳定性也与纯 PI 接近, 说明已合成出具有酰亚胺键的 PI。

PI 合成的较好条件为  $V(\text{DES}) : V(\text{乙酸酐}) = 1 : 2$ 、 $n(\text{PAA}) : n(\text{DES}) = 1 : 2$ 、反应温度 80 °C、反应时间 2 h、搅拌 300 r/min。DES 内在比例对亚胺化反应有一定的影响,  $n(\text{尿素}) : n(\text{氯化胆碱}) = 2 : 1$  时有较好的催化效果。进一步优化实验还在进行。

通过改变脱水剂乙酸酐和催化剂 DES 量以及它们之间的比例, 可有效调控 PAA 的亚胺化程度, 以满足不同用途对亚胺化程度的要求。DES 可在一定程度上代替吡啶和苯并咪唑等有毒催化剂。DES 脱水催化剂不仅成本低、无毒、可生物降解, 而且可循环使用, 实现 PAA 脱水环合制取 PI。

### 参考文献:

- [1] DING M X (丁孟贤). Relationship between chemical structure and properties of polyimide and its materials[M]. Beijing: Beijing Science Press (北京科学出版社), 2012.
- [2] YU B (余彬), ZHANG X J (张晓静), WANG J R (王俊儒), *et al.* Synthesis and properties of a class of high transparent polyimides containing methyl structure[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(2): 278-283.
- [3] SONG X F (宋晓峰), HUANG Z R (黄志荣), LI Q M (李庆敏). Preparation and properties of polyamide imide self-lubricating composite coatings[J]. Materials Protection (材料保护), 2013, 46(3): 18-21.

(下转第 782 页)