

文章编号:1671-6833(2016)05-0017-06

# 用于 UV 树脂改性的可溶性聚酰亚胺的制备工艺

石晓华, 颜少鸽, 张炜婕

(郑州大学 化学工程与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 针对环氧树脂在应用于柔性电路板 UV 光固化阻焊油墨时所表现出的柔韧性、耐热性等方面的不足, 通过不同单体组合和亚胺化法制备出一种具有合适分子量和耐热性良好的可溶性聚酰亚胺, 并用其对环氧树脂改性. 结果表明: 制备该聚酰亚胺(PI)的较佳工艺过程为在 0 ℃ 的温度下将摩尔比为 1:0.505:0.505 的 3,4'-ODA、BPDA、ODPA 反应 2 h 合成聚酰胺酸(PAA), 再通过加入催化剂三乙胺和脱水剂乙酸酐的化学亚胺法在 90 ℃ 将聚酰胺酸脱水 4 h 合成聚酰亚胺. 该条件下合成的聚酰亚胺分子量为  $2.64 \times 10^4$ , 分解温度为 508 ℃, 用于环氧树脂改性使产物分解温度由原来的 291 ℃ 提升至 374 ℃, 耐热性有所提高.

**关键词:** 聚酰亚胺; 可溶性; 环氧树脂; 改性; 制备

**中图分类号:** TQ322.4

**文献标志码:** A

**doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.05.004

## 0 引言

环氧树脂具有良好的耐化学腐蚀性、很强的附着力、价格低廉等优点, 是目前用量最大、应用最广的紫外光固化树脂<sup>[1]</sup>. 根据工厂实际需求, 针对环氧树脂应用于柔性电路板 UV 光固化阻焊油墨时所表现出的耐热性、柔韧性等方面的不足, 提出制备一种可溶性聚酰亚胺对其进行改性<sup>[2]</sup>, 使其性能有所提高.

聚酰亚胺 PI 是一类主链上含有酰亚胺环的聚合物, 具有优良的绝缘、耐辐射、耐腐蚀、耐高温等性能<sup>[3]</sup>, 在航空航天、电子电气、精密机械、石油化工、汽车、医疗器械等领域得到广泛应用<sup>[4-7]</sup>, 但普通的聚酰亚胺存在诸如熔点太高、不溶于大多数有机溶剂的缺点, 使其应用受到了限制. 目前制备可溶性聚酰亚胺主要通过合成一些新型的含有柔性基团、大侧基、非共平面扭曲结构、不对称结构等的二胺或二酐单体来实现破坏聚酰亚胺分子链的规整性和对称性, 增加分子链的柔顺性, 减小结晶倾向, 进而提高 PI 的溶解性和可加工性, 如: Shaharm 等<sup>[8]</sup>用 4-羟基苯甲酸与对苯二甲酰氯进行亲核反应生成对苯二甲酰双(4-羟基苯)酸, 然后与 1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛

烷通过 Yamazaki 法反应得到含有酯基、醚基和酰胺基的二胺——对苯二甲酸(4-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙基氨基甲酰(苯基)酯(TABE), 将该二胺与芳香族二酐在三甲基氯硅烷的存在下缩聚制得可溶性聚酰亚胺. Wang 等<sup>[9]</sup>合成了带有四甲基大侧基的二胺单体——3,3',5,5'-四甲基侧基-4,4'-联苯胺-4"-叔丁基甲苯, 将该二胺与芳香族二酐经一步高温聚合反应, 制得可溶性聚酰亚胺等. 上述的方法虽均可制得可溶性 PI, 但费时费力, 且合成的聚酰亚胺的分子量大, 不适用于对环氧树脂改性. 笔者通过对已商品化的二胺(4,4'-ODA、3,4'-ODA)和二酐(BPDA、ODPA、PMDA)进行不同的组合以期获得具有合适分子量、溶解性及其他性能良好的共聚酰亚胺, 为后期用可溶性聚酰亚胺改性环氧树脂做做准备.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验选用的实验原料主要有: 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA), 化学纯, 武汉鼎立信化工有限公司; 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA), 化学纯, 武汉市铭

收稿日期: 2016-03-30; 修订日期: 2016-06-28

基金项目: 河南省重点科技攻关资助项目(132102210050)

作者简介: 石晓华(1978—), 女, 河南平顶山人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事有机合成与分离研究, E-mail: shixi-aohua@zzu.edu.cn.

业科技发展有限公司;3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐(ODPA),化学纯,武汉市铭业科技发展有限公司;均苯四甲酸二酐(PMDA),化学纯,天津展天化工有限公司;三乙胺,分析纯,济南凯华化工有限公司;乙酸酐,分析纯,上海昊化化工有限公司;甲苯、甲醇、氮甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、吡啶、环己酮、氯仿、乙酸乙酯,化学纯,广东光华科技股份有限公司;氮气;浓硫酸.

1.2 实验方法

合成路线包括聚酰胺酸的合成和聚酰胺酸的亚胺化两个步骤.

(1)聚酰胺酸的合成. 将配置有机械搅拌、温度计、氮气保护的四口烧瓶放置在一定温度的水浴中,向烧瓶加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP),待温度恒定后,将一定摩尔比的二胺、二酐先用 NMP 溶解后再分批交替加入四口烧瓶中,加入的每一批原料完全溶解且温度达到恒定后再加入下一批,待原料加完后,在给定温度下继续反应 2 h.

(2)聚酰胺酸的亚胺化. 亚胺化方法主要有热亚胺化和化学亚胺化. 热亚胺化是指在合成的聚酰胺酸溶液中加入甲苯作为带水剂,回流温度下反应至无水生成. 而化学亚胺化是指将三乙胺(反应物总质量的 1%)、乙酸酐(反应物总质量的 1%)分别加入聚酰胺酸溶液中,在一定温度下反应一定时间.

现以某一单体组合为例说明聚酰亚胺的制备过程. 合成路线如图 1 所示.

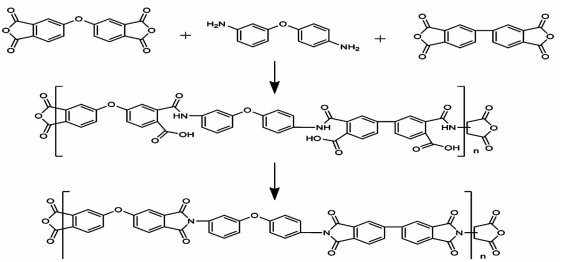


图 1 合成聚酰亚胺示意图

Fig.1 The synthesis of polyimide

2 结果与讨论

2.1 单体的选择

考察不同的二酐\二胺单体组合对产品聚酰亚胺溶解性的影响,先将不同的单体组合分批加入 80 mL NMP 中,在 0 ℃ 下反应 2 h 合成聚酰胺酸,再向聚酰胺酸溶液中加入 30 mL 甲苯并在回流温度下反应 3 h 合成聚酰亚胺,其在 NMP 中的溶解性如表 1 所示.

如表 1 所示,合成的几种聚酰亚胺只有 PI 10 微溶,其他的均不溶,其原因主要有以下几方面:①在二元体系中,由于聚合单体结构比较单一,对称性强,导致其溶解性差;②在三元体系中,以 3,4'-ODA、BPDA、ODPA 为聚合单体的溶解性最好,3,4'-ODA 作为二胺不仅引入了柔性基团,且具有较低的对称性,使其合成的聚酰亚胺大分子易形成不对称空间结构,增大不同分子之间的距离,使溶剂分子易进入分子之间<sup>[7]</sup>,且其与 BPDA、ODPA 两种芳香二酐制得共聚聚酰亚胺,主链规整性差<sup>[10]</sup>,均提高了聚酰亚胺的溶解性.

表 1 不同单体组合的溶解性

Tab.1 The solubility of polyimide using different monomer

样品序号	单体组合	溶解情况	二氨/二酐比例(摩尔比)
PI 1	3,4'-ODA,BPDA	不溶	1:1.02
PI 2	3,4'-ODA,ODPA	不溶	1:1.02
PI 3	3,4'-ODA,PMDA	不溶	1:1.02
PI 4	4,4'-ODA,BPDA	不溶	1:1.02
PI 5	4,4'-ODA,ODPA	不溶	1:1.02
PI 6	4,4'-ODA,PMDA	不溶	1:1.02
PI 7	4,4'-ODA,BPDA,ODPA	不溶	1:0.51:0.51
PI 8	4,4'-ODA,BPDA,PMDA	不溶	1:0.51:0.51
PI 9	3,4'-ODA,ODPA ,PMDA	不溶	1:0.51:0.51
PI 10	3,4'-ODA,BPDA,ODPA	微溶	1:0.51:0.51
PI 11	4,4'-ODA,BPDA,PMDA	不溶	1:0.51:0.51
PI 12	4,4'-ODA,ODPA ,PMDA	不溶	1:0.51:0.51

由表 1 可发现用热亚胺法制备的聚酰亚胺均

未得到良好的溶解性,其原因可能是热亚胺法除

了由于热引起分子链具有较高的取向,甚至结晶外,过高的温度还可能会导致聚合物的交联<sup>[11]</sup>. 为避免高温对亚胺化的影响,在后续试验中将采用化学亚胺法来制备聚酰亚胺,探究化学亚胺化对溶解性的影响,并对其工艺条件进行优化.

2.2 不同酐单体配比的选择

在单体选择中确定了以 3,4'-ODA、BPDA、ODPA 为聚合单体来合成聚酰亚胺. 在 N-甲基吡

咯烷酮用量为 80 mL,以 3,4'-ODA、BPDA、ODPA 为聚合单体在常温下反应 2 h 下合成 PAA,再向该 PAA 溶液中分别加入反应物总质量的 1% 的脱水剂三乙胺和催化剂乙酸酐,在 80 ℃ 下反应 3 h 的化学亚胺化合成可溶性 PI,探究在总二胺:二酐摩尔比为 1:1.02 下不同的二酐配比对溶解性的影响. 不同二酐配比合成的 PI 在 NMP 中的溶解性如表 2 所示.

表 2 不同二酐配比下 PI 在 NMP 中的溶解性

Tab 2 The solubility of the PI with the different dianhydride ratios in NMP					
不同酐单体摩尔比	0.21:0.81	0.36:0.66	0.51:0.51	0.66:0.36	0.81:0.21
溶解性	-	+	++	+	-

注: + 为溶; - 为不溶.

由表 2 可知,当两种不同的二酐摩尔比越接近 1:1 时合成的聚酰亚胺的溶解性越好. 在 BPDA、ODPA 的配比为 0.51:0.51 时合成的聚酰亚胺溶解性相对较好.

2.3 合成聚酰胺酸的原料配比考察

PAA 的分子量很难测定,但高分子聚合物的分子量与高分子溶液的黏度有一定的关系. 当聚合物溶剂体系选定后,溶液黏度仅与浓度和聚合物分子的大小有关,溶液黏度越大,其所溶解的高分子聚合物分子量相对越高<sup>[11-12]</sup>,故笔者采用相同的聚合物溶剂体系和测量条件下通过溶液的特性黏度来对 PAA 分子量进行表征. 所得聚酰胺酸的特性黏度通过以 NMP 为溶剂,在室温下用乌氏黏度计测定不同浓度下的溶剂和溶液的流出时间  $t_0$ 、 $t_1$ ,计算出相应的增比黏度  $\eta_{sp}$ ,并以  $\eta_{sp}/c$  对  $c$  做图外推至  $c$  为零处得到.

N-甲基吡咯烷酮用量为 80 mL,3,4'-ODA 为二胺单体,BPDA、ODPA 为二酐单体,其中二酐单体的摩尔比相同,反应温度 0 ℃,反应时间 2 h 下探索二胺与二酐的配比对聚酰胺酸特性黏度的影响,结果如图 2.

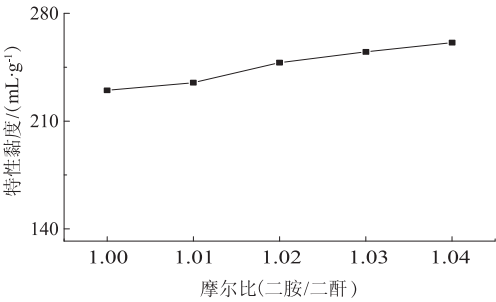


图 2 不同二胺和二酐配比下聚酰胺酸特性黏度  
Fig. 2 Viscosity of polyamide acid under different proportion of diamine and dianhydride

由图 2 可知二胺与二酐的摩尔比为 1:1 时的黏度最小,而当其配比逐渐增大时,其特性黏度逐渐增大,但整体黏度变化不大,介于 230 ~ 270 mL/g 之间. 由此可知二胺和二酐的配比对聚酰胺酸分子量的影响不大,但本实验所需要的是以酐封端的 PI,用于环氧丙烯酸树脂进行改性,且反应体系中存在微量水分,从而使二酐水解失去活性,所以常常使二酐稍微过量,故选择二胺与二酐总摩尔为 1:1.01,且不同酐单体的摩尔比相同,由此确定 3,4'-ODA 与 BPDA、ODPA 摩尔比为 1:0.505:0.505.

2.4 合成聚酰胺酸的反应温度考察

N-甲基吡咯烷酮用量为 80 mL,反应 2 h,3,4'-ODA 与 BPDA、ODPA 摩尔比为 1:0.505:0.505 下研究反应温度对聚酰胺酸黏度的影响如图 3.

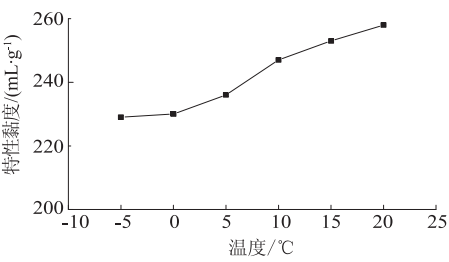


图 3 不同反应温度下聚酰胺酸的特性黏度  
Fig. 3 Viscosity of polyamide acid at different reaction temperatures

如图 3 所示,在 -5 ~ 20 ℃ 内研究温度对合成 PAA 的影响时,发现从 -5 ~ 0 ℃ 其特性黏度稍有增大,但基本变化不大;而当温度大于 0 ℃ 时,其黏度逐渐增大,且增长较快,选择反应温度为 0 ℃ 可以得到所需要分子量的聚酰胺酸.

2.5 化学亚胺化温度与时间的确定

向 80 mL NMP 加入 1:0.505:0.505 摩尔比的 3,4'-ODA、BPDA、ODPA,在 0 ℃ 下反应 2 h 得到 PAA,再向该 PAA 溶液中分别加入反应物总质量的 1 % 的脱水剂三乙胺和催化剂乙酸酐,通过将不同的化学亚胺化反应时间和温度下合成的 PAA 和 PI 的红外谱图对比,观察 PAA 特征峰是否消失来确定亚胺化是否完全,进而确定较佳的亚胺化温度和时间.

样品处理:分别将一定量的 PAA 溶液、亚胺化后的反应液加入到大量的热水中并搅拌得到沉淀,再将沉淀加入到大量的甲醇中并不断搅拌得到沉淀.最后抽滤,并用甲醇洗涤、干燥,分别得到乳白色的聚酰胺酸(PAA)粉末和浅黄色的聚酰亚胺(PI)粉末.

通过 PAA 红外特征峰消失的程度确定亚胺化的程度,红外测试采用 FT-IR200 傅立叶红外光谱仪(FT-IR200,美国 Nicolet 公司;光谱范围:4 500 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ;分辨率:4  $\text{cm}^{-1}$ )用溴化钾混合压片.合成聚酰胺酸和聚酰亚胺的红外谱图如图 4.

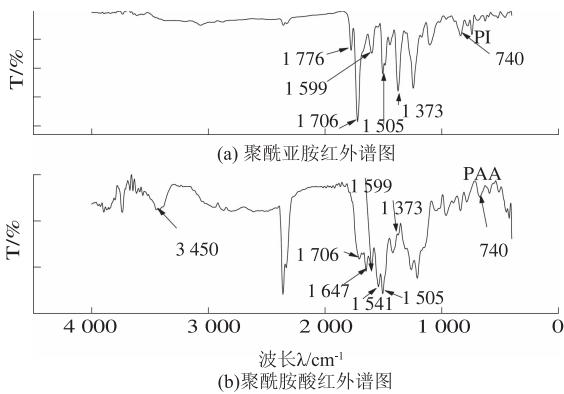


图 4 化学亚胺前后样品的红外图谱对比

Fig. 4 Comparison of IR spectra for samples before and after chemical imidization

如图 4 所示,聚酰亚胺的亚胺环的特征峰为 1 776  $\text{cm}^{-1}$ 、1 706  $\text{cm}^{-1}$  (羰基 C=O 的不对称伸缩振动峰)和 1 373  $\text{cm}^{-1}$  (亚胺环中 C—N 键伸缩振动峰),聚酰胺酸的特征吸收峰 3 450  $\text{cm}^{-1}$  (O=CNH)、1 647  $\text{cm}^{-1}$  (C—O)、1 541  $\text{cm}^{-1}$  (C—NH),在 PI 的红外谱图中 PAA 的特征吸收峰基本消失,而 740  $\text{cm}^{-1}$  为酐中的 C=O 的弯曲振动吸收峰,说明聚合物中含有酐基,本实验设计

时就是要求聚合物末端以酐封端.

经研究确定化学亚胺化的较佳反应时间为 4 h,反应温度为 90 ℃.

3 性能测试

将摩尔比为 1:0.505:0.505 的 3,4'-ODA、BPDA、ODPA,在 0 ℃ 下反应 2 h 得到 PAA,再向该 PAA 溶液中分别加入反应物总质量的 1% 的脱水剂三乙胺和乙酸酐,在 90 ℃ 的反应温度下反应 4 h 得到 PI 溶液,析出于干燥后得到 PI 粉末进行性能测试.

3.1 分子量分布测定

将可溶性的聚酰亚胺用于对环氧丙烯酸树脂改性要求该 PI 的分子量不能太大,一般在  $2 \times 10^4$  左右,且当分子量分布在  $2.5 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$  之间时其显影性、感光性、柔软性及耐热性,碱水可溶性性能较好,过高过低均影响其性能<sup>[10]</sup>,PI 的分子量采用 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪,采用 RI-G1362A 示差监测器,色谱级 DMF 作为流动相,流速 1 mL/min,测试温度 25 ℃,以窄分布聚苯乙烯为标准样.PI 的凝胶色谱测试结果如图 5 所示,聚酰亚胺的重均分子量为  $2.64 \times 10^4$ ,可以将其用于对环氧丙烯酸树脂进行改性.

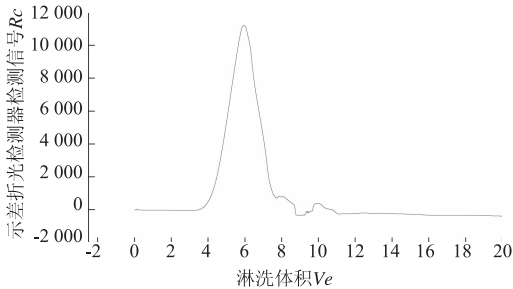


图 5 可溶性聚酰亚胺的凝胶色谱表征结果

Fig. 5 Gel chromatographic characterization of soluble polyimide

3.2 溶解性能

在 25 ℃ 温度下,分别将 1 g 的 PI 加入到 10 mL 溶剂中静置 24 h,结果如表 3 所示.由表 3 可知,所得 PI 易溶于诸如 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、浓硫酸等高沸点极性溶剂,不溶于氯仿、乙酸乙酯等低沸点弱极性的溶剂.微溶于环己酮.

表 3 PI 在不同溶剂中的溶解性

Tab. 3 The solubility of PI in different solvents

溶剂	NMP	DMF	THF	吡啶	$\gamma$ -丁内酯	浓硫酸	环己酮	氯仿	乙酸乙酯
结果	++	++	++	++	++	++	+-	--	--

注: + 为溶; - 为不溶.

3.3 耐热性能

PI 的耐热性采用德国耐驰生产的 NETXSCH STA409PC 同步热分析仪进行热重表征,操作条件为在 N<sub>2</sub> 气氛下以 10 ℃/min 的速率加热到 800 ℃. 得到 PI 的 TG 曲线如图 6.

如图 6 所示,从曲线可以看出失重 5% 和 10%

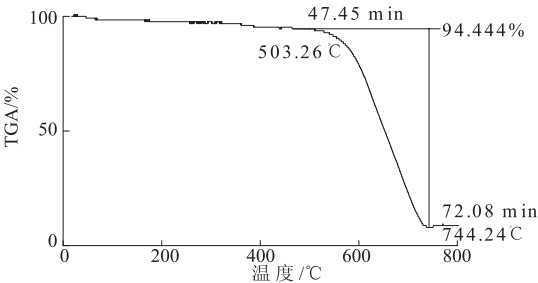


图 6 可溶性聚酰亚胺的热重曲线  
Fig. 6 Thermal gravimetric analysis of soluble polyimide

时温度分别为 464 ℃、554 ℃,其分解温度为 508 ℃. 聚酰亚胺的热稳定性良好,可以用其对环氧丙烯酸树脂改性以提高它的耐热性.

4 可溶性 PI 对环氧丙烯酸树脂改性

目前已经初步进行了用该可溶性 PI 对环氧丙烯酸树脂改性的实验,即以滴加的方式将质量比 1:1.3 的可溶性的 PI 加入到环氧丙烯酸树脂(由 NPEL-128 型号环氧树脂和丙烯酸在以三乙胺为催化剂,2,6-二叔丁基对甲酚为阻聚剂下自制所得,其中环氧树脂的环氧当量为 185 g/当量)中,滴加时间为 2 h,催化剂为对甲苯磺酸,质量分数为 1%,在 140 ℃ 下高温反应 8 h. 可溶性 PI 对环氧丙烯酸树脂改性的合成路线如下图 7 所示.

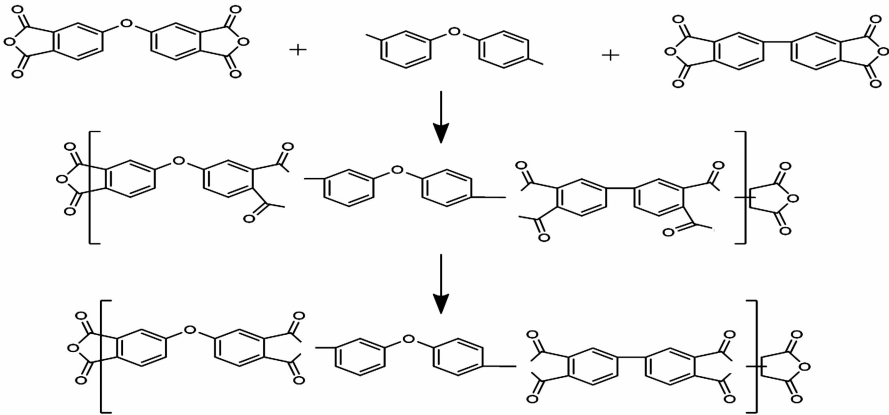


图 7 可溶性 PI 改性环氧丙烯酸树脂合成路线  
Fig. 7 The synthesis route of epoxy acrylic resin modified by the soluble PI

将改性前后的环氧丙烯酸树脂热固化后进行热重分析,结果如图 8 所示.

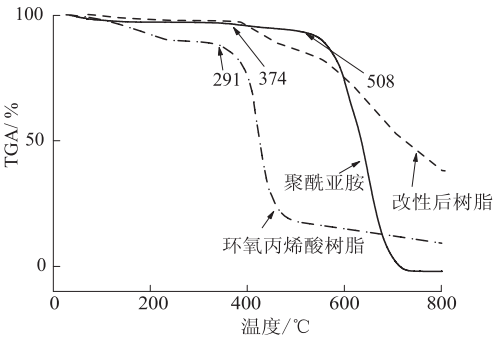


图 8 环氧丙烯酸树脂改性前后热重对比图  
Fig. 8 Thermal contrast of epoxy acrylic resin before and after modification

由图 8 可知,环氧丙烯酸树脂的分解温度为 291 ℃,聚酰亚胺的分解温度为 508 ℃,改性树脂的分解温度为 374 ℃. 由此可知,改性后的环氧丙

烯酸树脂热稳定性有所提高,且在较长的一段温度范围内其失重率比较低. 从耐热性来看,改性效果比较明显,后期可进行改性工艺条件的优化.

5 结论

(1) 笔者优化了一种可溶性聚酰亚胺的工艺条件:3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA):3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA):3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐(ODPA) = 1:0.505:0.505(摩尔比),在 0 ℃ 的温度下反应 2 h 合成聚酰胺酸 PAA,再向 PAA 溶液中分别加入反应物总质量 1% 的三乙胺和乙酸酐,在 90 ℃ 温度下反应 4 h 将聚酰胺酸脱水得到可溶性聚酰亚胺 PI.

(2) 实验制得的可溶性聚酰亚胺重均分子量为  $2.64 \times 10^4$ ,溶解性和耐热性良好,将其用于对环氧丙烯酸树脂改性,环氧丙烯酸树脂的分解温度由原来的 291 ℃ 提升至 374 ℃,有效提高了改

性树脂的耐热性.

## 参考文献:

- [1] 龚云表,石安富.合成树脂与塑料手册[M].上海:上海科学技术出版社,1993.
- [2] 章亚东,李广利.大孔聚苯乙烯树脂改性及对  $\text{MgCl}_2$  负载研究[J].郑州大学学报(工学版),2013,34(6):41-43.
- [3] 杨金田,黄卫,周永丰,等.可溶性共聚酰亚胺的合成与性能研究[J].高分子学报,2006(4):610-614.
- [4] CHOI J K, PAEK K Y, YOON T H. Adhesive and dielectric properties of novel polyimides with bis(3,30-aminophenyl)-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethyl phenyl phosphine oxide (mDA7FPPO)[J]. European Polymer Journal,2009,45(6):1652-1658.
- [5] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications, [J]. Progress in Polymer Science, 2012,37(7):907-974.
- [6] QI H X, LIU F, CHEN Y W, et al. Studies on high performance nonvolatile polyimides coating: Gamma ray initiated bulk copolymerization of vinyl polar monomer and maleimide-terminated polyimides with flexible backbone and the modifications [J]. Progress in Organic Coatings,2012,73(1):33-41.
- [7] CALLE M, LOZANO A, CAMPA J. Novel aromatic polyimides derived from 5'-t-Butyl-2'-pivaloylimino-3,4,3'',4''-m-terphenyltetracarboxylic dianhydride with Potential Application on Gas Separation Processes[J]. Macromolecules, 2010, 43(5):2268-2275.
- [8] SHAHRAM M A, LEILA A F. Soluble polyimides from a semi-aliphatic diamine containing ester, amide and ether groups[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2011,29(1):93-100.
- [9] WANG C Y, ZHAO X Y, LI G, et al. High solubility and optical transparency of novel polyimides containing 3,3',5,5'-tetramethyl pendant groups and 4-tert-butyl-toluene moiety, [J]. Polymer Degradation and Stability,2009,94(9):1526-1532.
- [10] 姚盼,张秋禹,陈营,等.可溶性聚酰亚胺制备研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(5):110.
- [11] 丁孟贤.聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M].2版.北京:科学出版社,2012.
- [12] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1990.

## Preparation Technology of a Soluble Polyimide Used for UV Resin Modification

SHI Xiaohua, YAN Shaoge, ZHANG Weijie

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Epoxy acrylic resin has the shortcoming of the heat resistance and flexibility, when it was used in UV curable solder resist ink for flexible circuit board. A soluble polyimide with suitable molecular weight and good heat resistance was prepared to modify the epoxy acrylic resin. The soluble polyimide (PI) with different monomer combinations was made by different imidization methods. The better preparation process of polyimide was determined. Firstly, the polyamic acid (PAA) was synthesized by 3,4'-ODA、BPDA、ODPA, of which the molar ratios was 1:0.505:0.505, at 0 °C about 2 h, and then the polyamic acid was used to make polyimide (PI) with the triethylamine as catalyst and acetic anhydride as dehydrating agent at 90 °C about 4 h. The molecular weight of this PI was  $2.64 \times 10^4$ , and its decomposition temperature was 508 °C. The decomposition temperature of epoxy acrylic resin modified by the soluble PI was improved from 291 °C to 374 °C and its heat resistance was improved.

**Key words:** polyimide; solubility; epoxy acrylic resin; modify; preparation