

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.010

热致形状记忆聚酰亚胺的合成及性能

马晟起¹, 赫洪如¹, 孔国强¹, 邵蒙¹, 闫龙¹, 马承燕¹, 张德宾¹, 袁宝国¹, 赵晓刚², 徐国芬¹, 袁文婕¹

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 吉林大学化学学院, 长春 130012)

摘要: 形状记忆聚酰亚胺(SMPI)是将具有良好的热稳定性、力学性能、耐腐蚀性和抗辐射性等特性的 SMPI 与可智能变形的形状记忆效应相结合而设计的新材料。以柔性二胺及扭曲结构二酐为单体,通过传统两步法制备了热致 SMPI 薄膜,采用傅里叶变换红外光谱、热重及热机械分析等方法对材料的结构、热性能及热力学性能进行分析,并通过双重、循环、步阶及弯折形状记忆测试对材料的多种形状记忆性能进行研究。结果表明,通过二胺与二酐成功制备 SMPI。所制备的 SMPI 具有良好的热性能,在空气及氮气气氛下的 5% 热失重温度分别为 502 °C 与 506 °C,玻璃化转变温度为 267 °C。此外,含柔性扭曲结构的聚合物链段在玻璃化转变温度以上作为可逆相为 SMPI 提供了高应变,而芳香结构带来的 π - π 堆积与链缠结以物理交联点的形式作为固定相,为 SMPI 提供了高的形状记忆固定率及回复率。其双重形状记忆的应变为 121.9%,形状记忆固定率和回复率为 99.7% 和 94.2%。并且,SMPI 表现出多重形状记忆循环稳定性、步阶和弯折形状记忆性能,可作为新一代耐高温智能变形材料应用于可展开空间结构、智能喷气推进系统、高温传感器等领域。

关键词: 形状记忆材料; 聚酰亚胺; 热稳定性; 循环稳定性; 弯折形状记忆性能**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0064-06

Synthesis and properties of thermal-induced shape memory polyimide

MA Shengqi¹, HE Hongru¹, KONG Guoqiang¹, SHAO Meng¹, YAN Long¹, MA Chengyan¹, ZHANG Debin¹,YUAN Baoguo¹, ZHAO Xiaogang², XU Guofen¹, YUAN Wenjie¹

(1. Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Shape memory polyimides (SMPI) are new materials designed by combining polyimides with good thermal stability, excellent mechanical properties, corrosion resistance and radiation resistance with the shape memory effect that can be intelligently deformed. Herein, the flexible diamine and twisted structure dianhydride were used as monomers to manufacture thermal-induced SMPI film by traditional two-step method. The structure, thermal properties and thermodynamics properties of the SMPI were analyzed by infrared spectrum, thermogravimetric and thermodynamics analysis. Moreover, the comprehensive shape memory properties of the SMPI were researched in detail by dual-, cyclical-, step-and flexural-shape memory tests. The results show that polyimide is successfully prepared by diamine and dianhydride. The prepared polyimide exhibits excellent thermal properties, with a 5% weight loss temperature of 502 °C and 506 °C under air and nitrogen atmospheres, and a glass transition temperature of 267 °C. In addition, the polymer segments with flexible twisted structure provided high strain for SMPI as a reversible phase above the glass transition temperature, while the π - π stacking and chain entanglement caused by the aromatic structure provided high shape memory fixation rate and recovery rate for SMPI as a fixed phase in the form of physical crosslinking points. The strain of SMPI during dual shape memory test is 121.9%, shape memory fixation ratio and recovery ratio of shape memory are 99.7% and 94.2%, respectively. In addition, polyimide exhibits multiple shape memory cycle stability, multi-stage and flexural shape memory properties, and can be used as a new generation of high-temperature resistant intelligent deformation materials in deployable space structures, intelligent jet propulsion systems, high-temperature sensors and other fields.

Keywords: shape memory material; polyimide; thermal stability; cyclic stability; flexural shape memory property**通信作者:** 马晟起, 助理研究员, 研究方向为聚酰亚胺制备及功能化**收稿日期:** 2024-04-26**引用格式:** 马晟起, 赫洪如, 孔国强, 等. 热致形状记忆聚酰亚胺的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 64-69.

MA Shengqi, HE Hongru, KONG Guoqiang, et al. Synthesis and properties of thermal-induced shape memory polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 64-69.

聚酰亚胺(PI)具有分子结构可设计性强、耐温等级高、力学性能优异、电绝缘性能优异、耐溶剂等特点,成为电子信息、航空航天等领域的热门材料^[1-4]。形状记忆聚合物(SMPs)作为一类刺激响应性智能材料,在一定的外力和环境条件下具有固定暂时形状并能在特定的外部刺激(如热、光、电、磁等)下回复到原始形状的能力^[5-7]。形状记忆聚酰亚胺(SMPI)最早的研究起源于美国航空航天局(NASA),近年来随材料科学进一步发展,大量学者对SMPI进行了深入研究^[8-11]。热致SMPI是以PI为基体,可以在外界热驱动下产生形变的响应材料。Yao等^[12-13]以含氟结构的柔性扭曲二胺、4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐与柔性非共平面三胺聚合,制备出一系列具有高应变的热致SMPI。随后在薄膜表面旋涂银纳米线分散液并通过丙烯酸酯进行固化,成功制备出可电致形状记忆响应与光致形状记忆响应的复合电极。Sun等^[14]制备了含有三氨基交联结构与偶氮苯结构的SMPI,交联结构的存在为材料提供了良好的形状记忆性能,而偶氮苯结构则赋予材料光致形状记忆性能。An等^[15]制备了一系列以多巴胺修饰的六方氮化硼为填料的含磷交联型PI复合材料,这种材料在表现出优异的形状记忆性能外还具有高导热性、热稳定性和介电性能。上述热固性SMPI在制备时不可避免地会引入交联结构,通常交联单体的价格偏高,并且热固性材料无法再次加工,难以回收再用,造成资源浪费和固废污染,从而限制这类形状记忆材料的应用。Yang等^[16]将含苯并恶唑和苯并咪唑结构的单体引入聚合物,制备出具有转变温度达350 °C的热塑性SMPI薄膜。刚性棒状结构的引入导致其形状记忆应变较低(小于50%)。Qiu等^[8]通过调控柔性结构与刚性结构单体含量制备了热塑性SMPI,并将其与碳纤维织物浸渍,制得具有形状记忆性能的碳纤维复合材料。因此,通过对PI主链结构的设计,采用热塑性PI制备高应变、高性能形状记忆材料不失为一个好办法。综上,笔者采用含柔性结构的二胺单体与扭曲结构的二酞单体进行聚合,通过两步法制备具有耐高温、多种形状记忆响应性能的SMPI薄膜,并对其结构及综合性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

柔性结构二胺:1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]

环己烷,自制^[7];

2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA):>98%,上海麦克林生化科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Vector 22,瑞士Bruker公司;

热重(TG)分析仪:TA 2050,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Q-100,美国TA公司;

动态热机械(DMA)分析仪:Q-800,美国TA公司;

恒温加热平台:V-2030 T,厦门威铁克智能科技有限公司。

1.3 SMPI的制备

通过传统的两步法合成PI。首先将二胺加入装有DMAc的三口烧瓶中,搅拌至完全溶解。随后按二胺:二酞物质的量比1:1加入a-BPDA,并在室温下搅拌12 h,得到固含量20%的淡黄色黏稠聚酰亚胺酸溶液。将聚酰亚胺酸溶液浇铸到清洁干燥的玻璃板上,然后在鼓风烘箱中加热以除去溶剂(60 °C/6 h,80 °C/6 h,100 °C/4 h,120 °C/4 h和150 °C/1 h)。随后,在真空烘箱中,对薄膜进行热亚胺化处理(150 °C/2 h,200 °C/1 h,250 °C/1 h和300 °C/1 h),最终获得厚度约为80 μm的SMPI薄膜。

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试:以4 cm⁻¹的分辨率在4 000~500 cm⁻¹范围内对薄膜进行测试。

(2) TG分析:测试气氛为氮气或空气,流速为50 mL/min,升温速率为10 °C/min,温度范围为100~800 °C。

(3) DSC测试:气氛为氮气,流速为50 mL/min,第一次升温速率为20 °C/min,用以消除热历史;第二次升温速率为10 °C/min,温度范围均为50~300 °C。

(4) DMA测试:采用薄膜拉伸模式,频率1 Hz,升温速率为5 °C/min,以损耗因子(tanδ)峰值对应温度为树脂玻璃化转变温度。

(5) 薄膜拉伸形状记忆性能测试:采用DMA仪对材料进行形状记忆性能测试^[12]。样品尺寸为15 mm×2.0 mm×0.8 mm。采用控制力模式,首先,将

SMPI以8 °C/min的升温速率加热到变形温度,此时施加一定的应力,并保持5 min,将样品从初始应变 ε_0 拉伸至 ε_{load} 。然后,样品在保持应力的状态下以8 °C/min的降温速率降至180 °C进行固定,此时,卸去加载的应力,记录此时的应变为 ε_1 。样品的回复过程是将薄膜加热到变形温度并恒温1 h,最终得到回复应变 ε_{re} 。

SMPI的形状记忆性能采用形状记忆固定率(R_f)及形状记忆回复率(R_r)参数进行评估,计算公式见式(1)和式(2)。

$$R_f = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_{load} - \varepsilon_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{re}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ε_{load} 表示应力作用下的最大应变; ε_1 表示卸去外力后的固定应变值; ε_{re} 表示应变回复值。

(6)薄膜拉伸形状记忆性能循环测试:将材料以上述“拉伸应变-降温固定-卸除应力-升温回复”流程循环4次。

(7)薄膜拉伸步阶记忆性能测试:将材料在变形温度(300 °C)时施加0.08 N应力,降温至180 °C定型后卸除应力。随后分别在260, 270, 280, 290 °C和300 °C下进行步阶升温,每阶段恒温40 min,实现SMPI的步阶记忆性能表征。

(8)薄膜弯折形状记忆性能测试:将材料置于变形温度上的恒温加热平台,并进行变形,置于室温进行固定,随后将变形的材料置于加热平台进行弯折形状记忆回复。样品尺寸为40.0 mm×5.0 mm×0.8 mm。

2 结果与讨论

2.1 SMPI的FTIR分析

以聚酰胺酸为前驱体,通过热亚胺化法制备SMPI的FTIR谱图如图1所示。由图1可见,1 777 cm^{-1} 和1 714 cm^{-1} 对应酰亚胺环中羰基不对称和对称伸缩特征吸收峰,1 370 cm^{-1} 处对应C—N的伸缩振动峰,证明成功制备了SMPI。3 480 cm^{-1} 处酰胺键的特征吸收峰消失证明SMPI已经充分亚胺化。

2.2 SMPI的热性能及热力学性能分析

聚合物耐热性能是衡量其使用温度的重要指标,通过TG分析对SMPI进行热稳定性及热氧化定性分析,如图2所示。SMPI起始分解温度高于400 °C,表明其亚胺化完全。SMPI薄膜在空气及氮气气氛下的5%热失重温度分别为502 °C与506 °C,

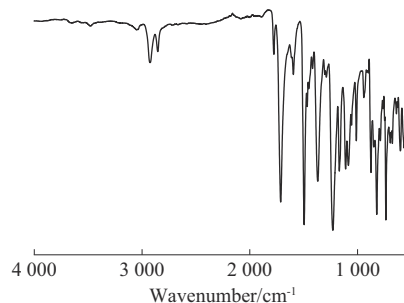


图1 SMPI的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of SMPI

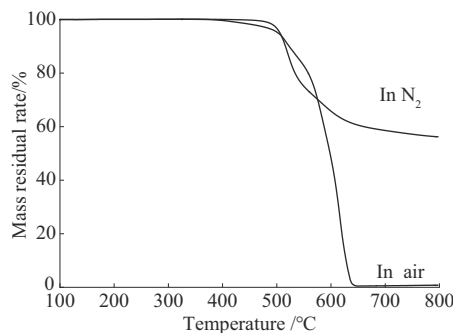


图2 SMPI的TG曲线

Fig. 2 TG curves of SMPI

10%热失重温度分别为523 °C与516 °C。氮气气氛下800 °C的残炭率为56%。综上表明,所制备SMPI具有良好的热稳定性能,可应用于高温恶劣环境。

玻璃化转变温度是表征聚合物链段发生运动的温度,以DSC曲线(图3)和DMA曲线(图4)对SMPI的玻璃化转变温度进行测试,测得结果分别为266 °C和267 °C,表明所制备SMPI具有较好的热

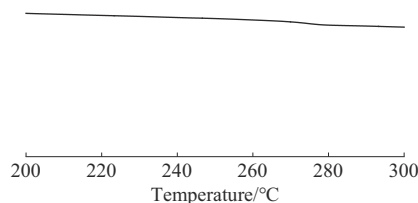


图3 SMPI的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve of SMPI

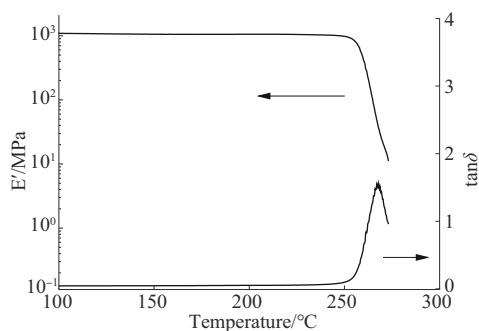


图4 SMPI的DMA曲线

Fig. 4 DMA curves of SMPI

性能。此外,DMA数据表明,SMPI薄膜在玻璃化转变过程中,其储能模量 E' 从玻璃态到高弹态发生显著的降低,从230℃下的1000 MPa降至270℃的10 MPa。储能模量的变化达到两个数量级,表明材料在高温下具有可形变能力,并且在低温下具有固定形状的能力,进而表明所制备材料具有形状记忆性能^[17]。

2.3 SMPI的拉伸形状记忆性能分析

对制备的SMPI进行双重形状记忆性能测试,如图5所示。由图5可知,在变形温度下(287℃)对其施加0.2 N外力后,其应变达到了121.9%,表明其具有良好的形变能力。这是因为SMPI是由柔性二胺结构与扭曲二酐结构组成,扭曲易旋转的聚合物链作为可逆相在玻璃化温度以上受外力时可产生明显位移,从而形成明显的应变。材料在降温至180℃移除外力后,其应变为121.6%,形状记忆固定率为99.7%。高的形状记忆固定率主要是SMPI中的固定相(芳香环结构之间的 π - π 堆积与扭曲的链结构)所赋予的^[8]。随后,在升温至变形温度过程中,材料的应变逐渐降低,当恒温1 h后,材料的应变降低至9.0%,材料的形状记忆回复率为94.2%,表明材料具有良好的形状记忆性能。该过程中,随温度升高,PI分子链运动能力提高,当温度超过玻璃化转变温度后,链段开始运动,逐渐释放变形过程产生的内部应力,从而实现了SMPI的形状记忆回复。作为热塑性SMPI,其回复率高的主要原因如下:内部柔性扭曲结构的可逆相在高温下具有良好的运动能力;PI的分子间作用力与链缠结形成的物理交联点的固定相起到良好的固定作用。

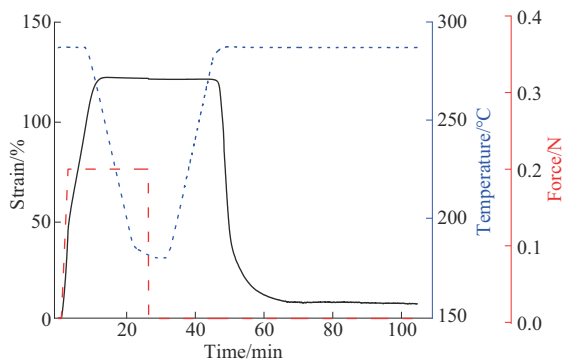


图5 SMPI的双重形状记忆性能曲线

Fig. 5 Dual shape memory curves of SMPI

循环稳定性是材料使用时的必要性能,作为形状记忆材料,具有良好的形状记忆循环稳定性则至关重要。在变形温度下(277℃)对所制SMPI施

加0.2 N外力进行形状记忆循环测试,测试结果如图6所示,参数见表1。SMPI在形状记忆循环测试

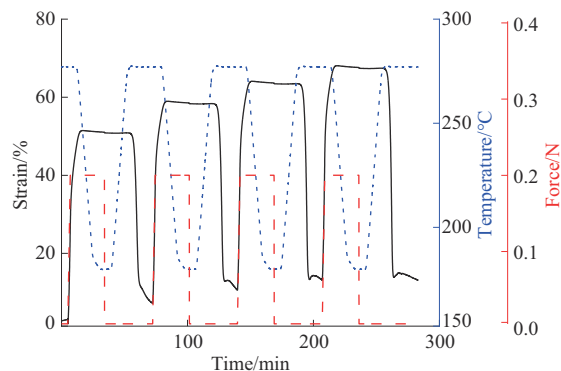


图6 SMPI的形状记忆循环性能曲线

Fig. 6 Consecutive shape memory cycles of SMPI

表1 SMPI的形状记忆循环性能

Tab. 1 Shape memory cycling performance of SMPI

Cycle	Strain/%	R_f /%	R_r /%
1	51.5	98.8	88.8
2	59.0	98.8	93.4
3	64.1	98.8	95.2
4	68.1	98.8	97.7

Notes: Strain is tensile strain of shape memory cycle tests; R_f is shape memory fixity ratio; R_r is shape memory recovery ratio.

中相比于双重形状记忆性能表现出较低的应变,这是由于两种测试条件温度不同。双重形状记忆性能测试的温度高于形状记忆循环测试温度,使得材料在高温下的链段运动能力更强,从而在相同外力下表现出更高的应变值。

SMPI在循环过程中应变逐渐增加,从51.5%增加到68.1%,这主要是循环过程中残余应变逐渐积累导致的。SMPI的形状记忆固定率较高,在4次循环中均为98.8%,表明由物理交联点形成的固定相具有循环稳定性。随循环进行,形状记忆回复率显著提高,从88.8%逐渐增加到97.7%。第一次形状记忆回复循环过程的回复率较低,主要认为是薄膜加工过程产生的残余应变导致的^[18]。而随后的回复率逐渐提高,分别为93.4%,95.2%和97.7%,表明所制备SMPI具有良好的形状记忆循环稳定性。

材料在实际应用时其外部温度往往是变化的,因此在不同温度下对其进行形状记忆性能测试(图7),可以进一步完善所制备材料的形状记忆性能,SMPI的步阶记忆性能见表2。SMPI在300℃时以极小的外力(0.08 N)就发生了明显的应变(80.3%)。综合材料的高耐温等级及形状记忆测试温度条件,表明制得的SMPI具有较宽热致变形温度范围的形

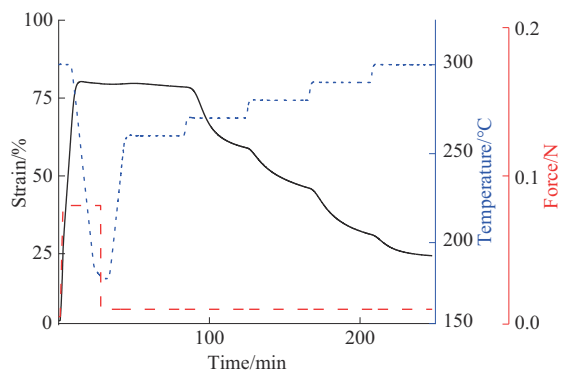


图7 SMPI的步阶形状记忆性能曲线

Fig. 7 Multi-stage shape memory curves of SMPI

表2 SMPI的步阶形状记忆性能

Tab. 2 Multi-stage shape memory performance of SMPI

Stage	Temperature/°C	Recovery strain/%	R_f /%
1	260	78.6	1.3
2	270	59.1	27.0
3	280	46.2	43.9
4	290	31.3	63.5
5	300	24.4	72.6

Note: Recovery strain is strain at end of each shape memory stage.

状记忆性能。SMPI降温至180℃固定后表现出高的形状固定率,达到99.1%,与文中材料高形状记忆固定率相一致。当温度为260℃时,样品表现出极小的应变与极低的形状回复率(1.3%)。这是因为该温度低于SMPI的玻璃化转变温度(267℃),聚合物链段运动能力极差。随温度进一步由270℃逐步升温至300℃,其回复应变逐渐从59.1%降至24.4%,对应形状记忆回复率从27.0%升高至72.6%。这种多阶段形状记忆回复现象的出现既表明材料具有良好的形状记忆回复性能,又表现出其宽的热致变形温度范围,未来有可能应用于航空航天、深海探测等环境。

2.4 SMPI的弯折形状记忆性能分析

为进一步完善材料的形状记忆性能,进行形状记忆弯折性能测试,如图8所示。将SMPI薄膜置于300℃的恒温加热平台,随后将其弯折成“M”型临时形状。继而将样品置于加热平台进行加热,其形状逐渐回复,最终回复到初始平直的永久形状。在弯折方向上,热塑性高分子链的柔顺性赋予SMPI弯折定形能力,而 π - π 堆积与扭曲的链缠结起到回复的主导作用。综上,SMPI不仅拥有出色的拉伸形状记忆性能,还兼具弯折形状记忆特性,可作为新一代耐高温智能变形材料,应用于可展开空间结构、智能喷气推进系统以及高温传感器等领域。

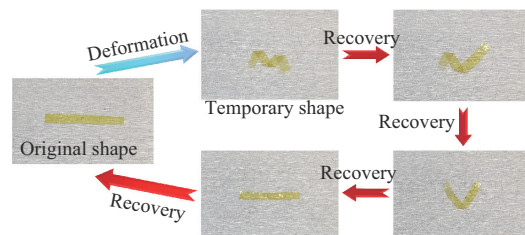


图8 SMPI的弯折形状记忆性能测试

Fig. 8 Flexural shape memory test of SMPI

3 结论

(1)通过柔性结构二胺与扭曲结构二酐制备聚酰胺酸,随后以热亚胺化成功制备SMPI薄膜。

(2)SMPI具有良好的热性能,5%热失重温度高于500℃,氮气气氛下800℃的残炭率为56%。DMA结果表明其玻璃化转变温度为267℃,并且其储能模量在玻璃化转变前后相差两个数量级。

(3)SMPI具有优异的拉伸形状记忆性能。双重形状记忆测试中表现出121.9%的应变,99.7%的形状记忆固定率和94.2%的形状记忆回复率。还表现出良好的形状记忆循环稳定性与步阶形状记忆性能。

(4)SMPI具有优异的弯折形状记忆性能。

参考文献

- LIU Yuanyuan, WANG Yakun, WU Dayong. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28). DOI:10.1002/app.52604.
- LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37:907-974.
- 王姗,姜帅,韩旭辉,等.高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J].功能高分子学报,2021,34(6):570-585.
WANG Shan, JIANG Shuai, HAN Xuhui, et al. Research progress on high-performance polyimide resins and their composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(6):570-585.
- 于广,魏化震,李大勇,等.热处理温度对碳纤维增强聚酰亚胺复合材料性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(6):62-67.
YU Guang, WEI Huazhen, LI Dayong, et al. Effect of heat treatment temperature on the properties of polyimide/carbon fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):62-67.
- GOPINATH S, ADARSH N N, RADHAKRISHNAN N P, et al. Recent trends in thermo-responsive elastomeric shape memory polymer nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2023, 44(8): 4 433-4 458.
- ZHAO Q, QI H J, XIE T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49-50:79-120.
- YAO J, MA S, ZHANG J, et al. Multiple shape memory effects of

- polyimide nanocomposites based on octa(aminophenyl) silsesquioxanes[J]. *Express Polymer Letters*, 2021, 15:433–444.
- [8] QIU Guoheng, MA Shengqi, LIU Gang, et al. Shape memory effect in polyimide-based composites with multiple driving methods[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 191. DOI:10.1016/j.react-functpolym.2023.105652.
- [9] 杨增辉, 张耀明, 张新瑞, 等. 高温形状记忆聚合物研究进展[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4):314–327.
- YANG Zenghui, ZHANG Yaoming, ZHANG Xinrui, et al. Research progress of high temperature shape memory polymers[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4):314–327.
- [10] MITRA Y, SHI Y, SCHEIMAN D A, et al. Graphene polyimide nanocomposites; Thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9):7 644–7 655.
- [11] GAO Hui, LI Jinrong, KONG Fangong, et al. Interpenetrating shape memory polyimide-polyaniline composites with electrical conductivity[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(7):4 134–4 141.
- [12] YAO Jianan, LI Tianqi, MA Shengqi, et al. Highly thermally stable and flexible conductive film electrodes based on photo-responsive shape memory polyimide[J]. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(11). DOI:10.1088/1361-665X/abb572.
- [13] YAO Jianan, ZHANG Zhao, WANG Chunbo, et al. Multi-shape memory effect of polyimides with extremely high strain[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(84):53 492–53 496.
- [14] SUN Xuejie, ZHANG Menghan, WEI Jia, et al. Multiple shape manipulation of azobenzene-containing polyimide by combining shape memory effect, photofixity, and photodeformation[J]. *ACS Macro Letters*, 2023, 12(7):921–927.
- [15] AN Lulu, YANG Zenghui, ZENG Xiaoliang, et al. Flexible and quasi-isotropically thermoconductive polyimide films by guided assembly of boron nitride nanoplate/boron nitride flakes for micro-electronic application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431. DOI:10.1016/j.cej.2021.133740.
- [16] YANG Zenghui, SONG Fuzhi, WANG Qihua, et al. Shape memory induced structural evolution of high performance copolyimides[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2016, 54:3 858–3 867.
- [17] MA Shengqi, WANG Shuli, JIN Sizhuo, et al. Construction of high-performance, high-temperature shape memory polyimides bearing pyridine and trifluoromethyl group[J]. *Polymer*, 2020, 210. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122972.
- [18] XIAO Xinli, QIU Xueying, KONG Deyan, et al. Optically transparent high temperature shape memory polymers[J]. *Soft Matter*, 2016, 12 (11):2 894–2 900.
- (上接第 28 页)
- [20] 叶耀挺, 杨克俭, 陈林飞, 等. 半生物基耐高温尼龙 5T/56 制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):46–50.
- YE Yaoting, YANG Kejian, CHEN Linfei, et al. Preparation and properties of semi-biological high temperature resistant copolymer nylon 5T/56[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (11):46–50.
- [21] 刘民英, 雪冰峰, 付鹏, 等. 一种长碳链半芳香尼龙的合成方法: CN2020 1 1246904.4[P]. 2020-11-10.
- LIU Mingying, XUE Bingfeng, FU Peng, et al. A synthesis method of long carbon chain semi-aromatic nylon: CN2020 1 1246904.4 [P]. 2020-11-10.
- [22] 刘民英, 付鹏, 雪冰峰, 等. 用于生产耐高温尼龙的连续固相缩聚方法: CN202110231908.3[P]. 2021-03-02.
- LIU Mingying, FU Peng, XUE Bingfeng, et al. Continuous solid state polycondensation method for the production of high temperature resistant nylon: CN202110231908.3[P]. 2021-03-02.
- [23] YU A J, EVANS R D. Isomorphous replacement in copolyamide systems: adipic and terephthalic acids[J]. *Journal of Polymer Science*, 1960, 42(139):249–257.
- [24] 张成贵, 刘民英, 赵清香, 等. 尼龙 1212 的热降解过程和机理研究[J]. *塑料工业*, 2002, 30(6):38–40, 53.
- ZHANG Chenggui, LIU Mingying, ZHAO Qingxiang, et al. Thermogravimetric study of decomposition process of nylon 1212[J]. *China Plastics Industry*, 2002, 30(6):38–40, 53.
- [25] 梁子材, 江波, 康述民. 尼龙 11 的力学松弛与结构变化[J]. *材料工程*, 1997(2):26–29.
- LIANG Zicai, JIANG Bo, KANG Shumin. Mechanical relaxation and structure changes in nylon 11[J]. *Journal of Materials Engineering*, 1997(2):26–29.
- [26] STARKWEATHER H W, BARKLEY J R. The effect of water on the secondary dielectric relaxations in nylon 66[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1981, 19(8): 1 211 – 1 220.