

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.019

尼龙 66 热重分析方法的优化

冯广丽,郭子健,赵勋,钞占府

(平顶山神马工程塑料科技发展有限公司,河南平顶山 467000)

摘要: 尼龙 66(PA66)因其优异的耐磨性、高强度以及低收缩率等特性在众多行业中获得了广泛认可。随着 PA66 市场份额的不断扩张,市场上涌现了众多品牌,因此,评估 PA66 的质量稳定性变得愈发重要。在众多评估 PA66 质量稳定性的方法中,热重分析法是其中一种常用且重要的手段。为了精确评估 PA66 不同批次间的质量稳定性,并在热重分析的基础上优化判定不同批次 PA66 质量稳定性的测试方法,采用了控制变量法对试样质量、氮气吹扫速率及升温速率进行了考察。通过比较和分析 PA66 的降解温度及热重曲线发现:试样质量、氮气吹扫速率及升温速率均会导致热降解温度的滞后现象。优化后的检测条件为试样质量 5~6 mg、氮气吹扫速率为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min。优化后的测试结果的标准偏差均小于 1.00,且热重分析曲线具有高重复性,可作为不同批次 PA66 质量稳定性的判定依据。此方法操作简便、准确度和精密度高,适用于不同规格及批次 PA66 质量稳定性的评估。

关键词: 尼龙 66;热重分析;质量稳定性;起始分解速率温度;最大分解速率温度

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0135-07

Optimization of thermogravimetry analysis method for nylon 66

FENG Guangli, GOU Zijian, ZHAO Xun, CHAO Zhanfu

(Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Technology Development Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract : Nylon 66 (PA66) is widely recognized in many industries due to its excellent wear resistance, high strength and low shrinkage. With the continuous expansion of PA66 market share, many brands have emerged in the market, so evaluating the quality stability of PA66 has become increasingly critical. Among the many methods to evaluate the mass stability of PA66, thermogravimetric analysis is one of the most common and important methods. In order to accurately evaluate the mass stability of PA66 between different batches and optimize the test method for determining the mass stability of PA66 based on thermogravimetric analysis, the control variable method was used to investigate the sample mass, nitrogen purge rate and heating rate. By comparing and analyzing the degradation temperature and thermogravimetric curves of PA66, it was found that the quality of the sample, the nitrogen purge rate and the heating rate all led to the hysteresis of the thermal degradation temperature. The optimized detection conditions were 5-6 mg sample weight, 50 mL/min nitrogen purge rate, and 10 °C/min heating rate. The standard variance of the optimized test results is less than 1.00, and the thermogravimetric analysis curve has high repeatability, which can be used as the basis for judging the mass stability of different batches of PA66. This method is easy to operate, with high accuracy and precision, and is suitable for evaluating the mass stability of different specifications and batches of PA66.

Keywords : nylon 66 ; thermogravimetric analysis ; mass stability ; initial decomposition rate temperature ; maximum decomposition rate temperature

近年来,随着电子电器、汽车、机械等领域的发展,尼龙 66(PA66)产品用量越来越大,其在尼龙领域占比超过 40%,发挥着不可替代的作用^[1-3]。在尼龙工程塑料领域,PA66 凭借其性价比高、轻量化和

耐热及耐高温等优势,应用范围广泛^[4-7]。市场上 PA66 的供应商众多,各厂商推出的 PA66 产品种类繁多,质量参差不齐^[8-10]。PA66 高分子链的亚甲基大部分以锯齿状排列,其分子链内部以氢键穿插固

通信作者: 冯广丽,助理工程师,研究方向为高分子材料合成与应用

收稿日期: 2025-03-15

引用格式: 冯广丽,郭子健,赵勋,等. 尼龙 66 热重分析方法的优化[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 135-141.

FENG Guangli, GOU Zijian, ZHAO Xun, et al. Optimization of thermogravimetry analysis method for nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 135-141.

定^[11-13]。在PA66分子链的降解过程中,主要生成物包括环戊酮和二氧化碳等。然而,PA66在燃烧时会释放大量热量,并伴有滴落的有焰熔滴,极易引发火灾^[14-16]。为了提高使用价值,众多开发商倾向于开发改性PA66^[17-19]。而PA66及其改性产品的质量稳定性对其在各种环境下使用起着至关重要的作用^[20]。因此,质量稳定性的检测与分析方法成为尼龙加工和应用不可或缺的重要指标,对社会可持续发展具有深远意义。

热重(TG)分析法是PA66热降解过程常用的测试方法之一^[21]。很多科研院校和单位使用TG分析法分析PA66的热降解过程,但检测过程如样品质量、升温速率和氮气速率等影响因素不一致,导致其分析、研究结果有所偏差^[22-25]。为更准确评价PA66的热降解过程,笔者拟通过TG分析法建立一种提升PA66热分解过程准确性和重复性的普适方法,为尼龙产品质量维护提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

PA66树脂:相对黏度为2.67,水分 $\leq 0.6\%$,平顶山神马工程塑料科技发展有限公司;

TG分析仪:TGA55,美国TA仪器沃特斯公司。

1.2 样品制备

PA66树脂在23℃,50%湿度环境下密封保存至干燥器中。将PA66树脂用钢制刀片切至不同质量的薄片,将制备好的样品放置在三氧化二铝坩埚中,进行热分析测试。

1.3 试验条件及分析

TG分析仪按照设定程序自动升温。计算机自动采集实验数据,由与TA软件绑定的TRIOS软件自动生成TG和DTG曲线图。分别以不同样品质量、高纯氮气流速和升温速率进行测试,样品质量为5~20 mg,氮气流速为40~60 mL/min,升温速率为5~20℃/min,升温区间为30~550℃。

TG分析曲线特征点一般分为初始分解温度(TG曲线开始偏离基线点的温度)、外延分解起始温度(曲线下降段切线与基线延长线的交点)、外延分解终止温度(曲线切线与最大失重线的交点)和分解速率最大温度^[26-27]。尼龙样品易吸水,初始分解温度因样品中含有水分、小分子添加物等,其偏离基线的位置很难用视觉判断。试样的TG检测多用来检测试样的起始分解温度、分解速率最大温度及终

止分解温度^[28-29]。而起始分解温度是一个鉴别物质热稳定性的重要指标,很多学者以样品失重5%或外延分解起始温度评价样品稳定性。尼龙在升温过程中可能伴随有升华、气化或失去结晶水等,外延分解起始温度是尼龙基线与其本身失重曲线切线的交点,准确性高,比失重5%时温度重复性更高,故多采用此点温度表示材料的稳定性。国际标准局(ISO)规定,把失重20%和50%两点的直线与基线的延长线的交点定义为分解温度。

2 结果与讨论

通过切线法确定了PA66树脂的热分解温度,并记录了样品质量损失5%,20%,50%时的温度以及相应的残余质量百分比,以便对定量测试曲线的准确性进行评估。测试过程中,样品质量、氮气吹扫速率、升温速率等为主要影响因素。为了降低这些因素对测试结果的影响,进行了以下测试,并且测试结果为同一批树脂中三个样品的平均值。

2.1 样品质量

在TG测试过程中,传热是从样品表面向内部进行的。温度升高,活化能逐渐增加,在样品内外产生温度梯度。当样品质量增加时,样品由内及外的温度梯度加大,热滞后现象会更加明显。

本测试运用控制变量法,对树脂的热失重温度进行分析。以树脂质量为变量,氮气吹扫速率和升温速率分别为50 mL/min和10℃/min。图1为5,6,7,8,9,10,11,15 mg PA66树脂的TG曲线。由图1可知,随着试样质量的增加,PA66的TG曲线出现轻微的热滞后现象,且曲线平滑。这种现象与上述表述一致,试样质量增加,样品内部温度梯度增大,出现的热滞后现象越明显。

图2为5,6,7,8,9,10,11,15 mg PA66树脂的DTG曲线。由图2可知,随着树脂质量的增加,

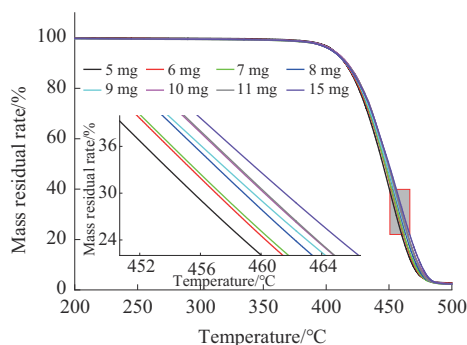


图1 不同质量PA66树脂的TG曲线

Fig. 1 TG curves of PA66 resin of different mass

PA66的DTG曲线的滞后性越来越明显,尤其在试样分解速率急剧增加和减小的过程中。当试样分解速率迅速提升,DTG曲线呈现出波动趋势。试样质量的增加使得这种波动更加显著。波动的原因可能在于:试样快速降解时,会产生较多的气体和小分子,而恒定的氮气流速无法及时将这些产物完全吹出样品室。当这些小分子大量聚集时,可能会附着在坩埚或铂金盘表面,导致测试曲线中的质量和温度出现偏差。这种偏差随着样品质量的增加而变得更加明显。此外,加热炉内的高温会促使样品内部大量分解,产生的气体在高温作用下冲破熔体层。当这一过程在试样内部频繁发生时,会导致样品质量的波动,反映在DTG曲线上就是波动现象。样品质量越大,热滞后效应越明显,波动现象也就越显著。特别是较大质量的样品,在DTG曲线上会显示出多个不规则的小峰,尤其是在降解速率迅速增加时。而当降解速率逐渐降低时,DTG曲线则相对平滑。这种现象的原因是,在450℃时,试样中约有40%的残余物,此时氮气的吹扫速率足以将这些残余物产生的少量气体和小分子吹出样品室,因此在降解速率逐渐降低时DTG曲线相对平滑。在TG分析过程中,对于5 mg和6 mg的样品,50 mL/min的氮气流速足以将分解产生的气体和小分子吹出样品室,因此其DTG曲线相对平滑。

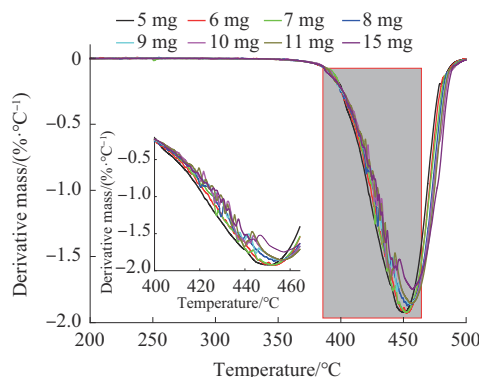


图2 不同质量PA66树脂的DTG曲线

Fig. 2 DTG curves of PA66 resin of different mass

图3为5,6,7,8,9,10,11,15 mg PA66树脂最大分解速率的变化趋势。图3中的点对应图2中DTG曲线的峰值处,以5,6,7,8,9,10,11,15 mg PA66树脂的最大分解速率作图。随样品质量的增加,树脂的最大分解速率绝对值整体上呈减小趋势。随着样品质量的增加,PA66树脂的最大分解速率温度热滞后现象越明显。这种滞后现象导致试样的最大

降解速率绝对值整体上呈减小趋势,与图2表述相对应。

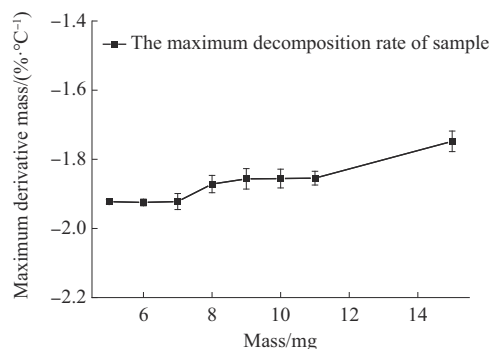


图3 不同质量的PA66树脂最大分解速率的变化趋势

Fig. 3 Trends in the maximum decomposition rate of PA66 resins of different mass

表1为5,6,7,8,9,10,11,15 mg PA66树脂的热分解温度及其误差棒。由表1可知,5,6 mg PA66树脂DTG曲线波动不明显,7,8,9,10,11,15 mg PA66样品失重5%,20%及50%时,DTG曲线均出现上、下波动,该现象可能导致失重温度测不准及无规律等现象。5~9 mg PA66的外延分解起始温度(421.09~421.37℃)和样品失重5%的温度(405.00~405.65℃)较为稳定,其余试样外延分解起始温度和样品失重5%的温度波动相对不大。随着样品质量的增加,致密的片状结构导致PA66试样的传质阻力增大,外延分解的起始、终止温度以及最大分解速率温度整体上呈现出上升趋势,并伴随着热滞后现象。试样的残余质量受到仪器误差和试样内部添加剂等因素的影响,变化幅度不大,并未显示出明显的规律性。

表1含PA66树脂的不同热分解温度的误差棒。5 mg PA66热分解温度的标准偏差较小,尤其是外延分解起始温度、失重20%和50%分解温度的标准偏差达到了0.09,0.08和0.08。5~6 mg PA66的TG数据的标准偏差都小于1.00,数据的稳定性较好,该结果与DTG曲线结果一致。随着样品质量的增加,试样分解温度的标准偏差整体上呈增大的趋势,7,11,15 mg树脂的外延分解起始温度和最大分解速率温度的标准偏差分别达到了0.29和1.00、0.85和1.02、1.09和3.10。与其他分解温度相比,PA66树脂的最大分解速率温度的标准偏差相对较高。随着试样质量的增加,DTG曲线的波动也随之增大,这导致了降解温度的标准偏差普遍较大。这种现象的成因在于试样在降解过程中会释放出较多的气

表1 5,6,7,8,9,10和15 mg PA66树脂的热分解温度和残炭率

Tab. 1 Thermal decomposition temperature and carbon residual rate of PA66 resin of 5, 6, 7, 8, 9, 10 and 15 mg

Sample mass/mg	Starting temperature of epitaxial decomposition/°C	Temperature of maximum decomposition rate/°C	End temperature of epitaxial decomposition/°C	Temperature corresponding to different mass loss/°C			Carbon residual rate/%
				5%	20%	50%	
5±0.1	419.34±0.09	449.81±0.46	469.87±0.11	405.65±0.28	425.90±0.08	445.17±0.08	2.65±0.04
6±0.1	421.09±0.24	452.52±0.73	471.43±0.76	405.43±0.30	426.95±0.19	446.70±0.42	2.49±0.09
7±0.1	421.38±0.29	453.27±1.00	472.82±0.78	405.00±0.37	427.31±0.08	447.43±0.54	2.23±0.11
8±0.1	421.15±0.45	453.79±0.75	474.10±0.26	405.07±0.08	427.70±0.08	448.02±0.16	2.29±0.04
9±0.1	421.37±0.89	455.65±0.75	475.16±0.32	405.08±0.33	428.23±0.28	448.67±0.35	2.29±0.07
10±0.1	422.27±0.32	456.91±0.78	475.26±1.18	406.32±0.84	428.96±0.24	449.65±0.26	2.34±0.00
11±0.1	422.05±0.85	456.75±1.02	475.21±0.24	404.38±0.36	428.26±0.45	448.82±0.57	2.14±0.07
15±0.1	422.74±1.09	460.58±3.10	478.19±0.54	405.31±0.42	429.69±0.93	451.07±0.84	2.21±0.06

体和小分子,而稳定的氮气流速无法及时将它们从样品室中吹出。部分小分子会附着在样品盘或铂金盘的表面,这在测试过程中造成了试样质量和温度的偏差。因此,本测试中选择的样品质量为5~6 mg。

2.2 氮气吹扫速率

从理论上讲,如果测试过程中氮气的流速过低,热裂解气体或小分子物质将无法及时被吹出样品室,而是附着在粗糙的物品表面,例如铂金盘、热电偶和坩埚等,会导致样品的质量和温度出现滞后现象,同时也会对仪器的使用寿命产生负面影响。相反,如果氮气流速过快,气流不仅会带走分解产物,还会带走大量的热量,使得样品在每个时刻达到温度平衡所需的时间更长,从而导致样品温度的滞后,同时也会延迟样品的分解过程。因此,适当的氮气流速对于实验的成功至关重要。

在5 mg PA66树脂质量和10 °C/min的升温速率下,探究不同氮气吹扫速率对TG和DTG曲线的影响。图4为40, 50, 60 mL/min的氮气吹扫速率下,PA66树脂的TG曲线(每个条件下测三个样品)。由图4可知,不同氮气吹扫速率下,PA66树脂的TG曲线在30~375 °C之间试样失重较少,重复性较好。在

375 °C以后,试样的失重速率逐渐增加,氮气吹扫速率所造成的区别开始显现。在50 mL/min的氮气吹扫速率下,TG曲线重复性较好。而60 mL/min的氮气吹扫速率下,试样TG曲线较为分散。过快的氮气吹扫速率可能带走较多降解物和热量,使试样降解速率具有一定的不稳定性,因此重复性较差。40 mL/min的氮气吹扫速率较低,TG曲线出现了明显的滞后现象。综上所述,50 mL/min的氮气吹扫速率下,TG曲线重复性相对较好。

图5为40, 50, 60 mL/min的氮气吹扫速率下PA66树脂的DTG曲线。由图5可知,不同氮气吹扫速率下,PA66树脂的DTG曲线在30~375 °C之间试样失重较少,几乎重合。在375 °C以后,试样的失重速率逐渐增加,作为主要影响因素的氮气吹扫速率造成的区别开始显现。40 mL/min的氮气吹扫速率较低,DTG曲线出现了明显的滞后现象。当PA66树脂热降解速率较快时,产生较多气体和小分子,40 mL/min的氮气吹扫速率不足以将其全部带出样品室,可能黏附在三氧化二铝坩埚或铂金盘上,导致样品质量和温度的滞后现象。50 mL/min氮气吹扫速率的DTG曲线分布较为密集,重复性良好,这与TG

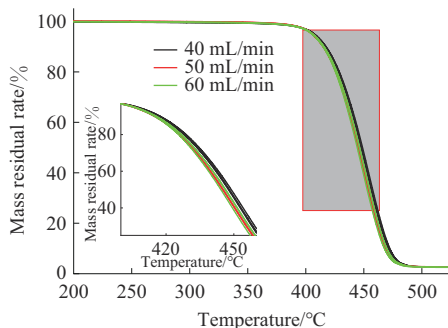


图4 40, 50, 60 mL/min的氮气吹扫速率下PA66树脂的TG曲线
Fig. 4 TG curves of PA66 resin at nitrogen purge rates of 40, 50, and 60 mL/min

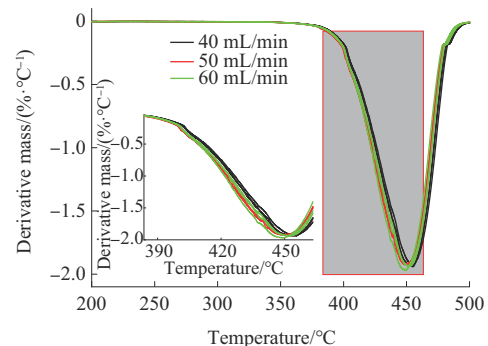


图5 40, 50, 60 mL/min的氮气吹扫速率下PA66树脂的DTG曲线
Fig. 5 DTG curves of PA66 resin at nitrogen purge rates of 40, 50, and 60 mL/min

曲线分析结果一致。

表2为40, 50, 60 mL/min的氮气吹扫速率下PA66树脂的热降解温度、残炭率及其误差棒。由表2可知,随着氮气吹扫速率的增加,所有降解温度都呈现先降低后增加的趋势。在40 mL/min的氮气流速下,PA66树脂热降解温度相对较高,可能是热裂解气体或小分子物质不能被及时吹出样品室。未能及时移除的物质可能导致热传导受阻和加热炉内部部分热量的损失,从而引发热滞后现象;而在60 mL/min的氮气流速下,气流可能会带走大部分降解产物

和较多热量,导致样品温度平衡滞后和分解过程延迟,尽管这种影响相对较小。当氮气流速为50 mL/min时,在样品产生较多降解产物情况下,可能恰好将大部分或全部产物吹出样品室,同时带走的热量也相对较少,测试结果更精确。随着氮气吹扫速率提升,试样残余质量百分数逐渐降低。氮气速率越高,试样降解后剩余残炭粉末越少,这进一步证实了之前的假设。50 mL/min的氮气吹扫速率下TG和DTG曲线平滑且重复性较好,这与表2结果相吻合。

表2 40, 50和60 mL/min的氮气吹扫速率下PA66树脂的热分解温度和残炭率

Tab. 2 Thermal decomposition temperature, carbon residual rate of PA66 resin at nitrogen purge rates of 40, 50 and 60 mL/min

Nitrogen purging rate/ (mL·min ⁻¹)	Starting temperature of epitaxial decomposition/°C	Temperature of maximum decomposition rate/°C	End temperature of epitaxial decomposition/°C	Temperature corresponding to different mass loss/°C			Carbon residual rate/%
				5%	20%	50%	
40	422.24±0.22	454.14±0.60	472.68±0.44	406.48±0.56	428.08±0.24	447.91±0.21	2.68±0.13
50	419.34±0.09	449.81±0.46	469.87±0.11	405.65±0.28	425.90±0.08	445.17±0.08	2.65±0.04
60	420.15±0.70	451.03±1.25	470.08±1.09	405.69±0.27	426.33±0.57	445.59±0.93	2.55±0.08

由表2各个降解温度的误差棒可知,仅50 mL/min和60 mL/min氮气吹扫速率下,试样失重5%时降解温度的标准偏差接近,其他降解温度的标准偏差均呈现50 mL/min<40 mL/min<60 mL/min,变化趋势与降解温度分析结果几乎一致。40 mL/min氮气吹扫速率下,大部分降解产物不能被及时吹出样品室,部分小分子附着在铂金盘和坩埚等表面上,导致试样温度和质量的的标准偏差较高。在较高的氮气速率吹扫下,由于每个样品熔融、分解后表面张力的不同,可能导致试样表面积和试样表面被带走的热量也有所不同。这种现象在较高氮气速率下较为明显。因此,60 mL/min氮气吹扫速率下,试样热分解温度的标准偏差较大。综上所述,50 °C/min的氮气吹扫速率下,试样热分解温度的标准偏差较小,接近试样分解温度的真实值。

2.3 升温速率

在TG测试过程中,传热是从样品表面向内部进行的,在样品内外产生温度梯度,样品表面和内部分子运动的不同程度加剧。当升温速率增加时,温度梯度加大,出现明显的温度滞后现象。

理论上,升温速率越低,试样的降解温度越接近真实值。在5 mg PA66树脂质量和50 mL/min的氮气吹扫速率下,探究不同升温速率对TG和DTG曲线的影响。图6为5, 10, 20 °C/min的升温速率下PA66树脂的TG曲线。由图6可知,随着升温速率

的增加,试样的TG曲线热滞后现象越来越明显。在不同升温速率下,TG曲线重复性较好,其重复性大小:10 °C/min<5 °C/min<20 °C/min。

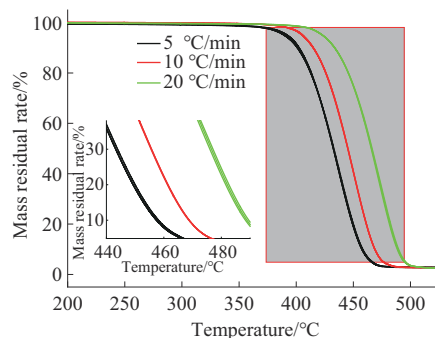


图6 5, 10, 20 °C/min的升温速率下PA66树脂的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PA66 resin at heating rates of 5, 10 and 20 °C/min

图7为5, 10, 20 °C/min的升温速率下PA66树脂的DTG曲线。由图7可知,随着升温速率的增加,试样的DTG曲线热滞后现象越来越明显。不同升温速率下,DTG曲线分散程度:10 °C/min<5 °C/min<20 °C/min。在5和20 °C/min升温速率下,样品的DTG曲线峰值处附近出现鼓包,重复性较差。试样降解速率较快时,DTG曲线峰值处易形成鼓包,这可能是样品在短时间内来不及作出充分响应,就会出现剧烈爆裂,其最大降解速率温度就会测不准或测不出,尤其是20 °C/min的DTG曲线。理论上,5 °C/min的DTG曲线比较准确。但是由于每个试样的内在结构(取向、结晶等)都是不一样的,热降解

速率最大时会有所偏差,尤其在最大降解速率温度时表现更明显。而在 10 °C/min 条件下 DTG 曲线较为光滑,较快的升温速率可能刚好掩盖降解时样品内部结构的唯一性。因此,在 10 °C/min 的升温速率下,PA66 树脂的 DTG 曲线平滑、重复性较好。

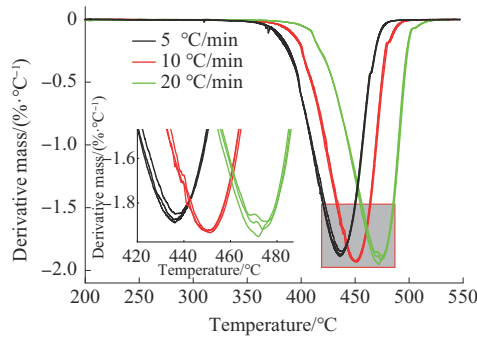


图7 5,10,20 °C/min 的升温速率下 PA66 树脂的 DTG 曲线

Fig. 7 DTG curves of PA66 resin at heating rates of 5, 10 and 20 °C/min

表3 分别为 5, 10, 20 °C/min 的升温速率下 PA66 树脂的热分解温度与其标准偏差。表3 中每组数据都符合升温速率越高,试样的热滞后现象越明显这

表3 5,10 和 20 °C/min 的升温速率下 PA66 树脂的热分解温度、残炭率

Tab. 3 Thermal decomposition temperature and carbon residual rate of PA66 resin at heating rates of 5, 10 and 20 °C/min

Heating rate/ (°C·min ⁻¹)	Starting temperature of epitaxial decom- position/°C	Temperature of maximum decom- position rate/°C	End temperature of epitaxial decomposi- tion/°C	Temperature corresponding to different mass loss/°C			Carbon resid- ual rate/%
				5%	20%	50%	
5	406.54±0.15	436.54±0.43	457.99±0.42	390.72±1.15	412.90±0.27	432.59±0.24	2.77±0.10
10	419.34±0.01	449.81±0.46	469.87±0.11	405.65±0.28	425.90±0.08	445.17±0.08	2.65±0.04
20	440.12±0.02	473.63±1.27	490.78±0.63	423.00±0.09	445.60±0.09	465.99±0.32	2.47±0.01

3 结论

通过 TG 和 DTG 分析曲线,建立了一种精确且重复性高的测量热分解温度的方法。在 PA66 的热失重测试过程中,样品质量、升温速率以及氮气吹扫速率的变化都会对样品的 TG 和 DTG 曲线产生不同的影响。

(1)随着样品质量的增加,加热过程中样品内外的温度梯度变大,导致样品降解程度在深度上出现一定的滞后。为了确保测试的准确性,因此选择了 5~6 mg 的样品质量。

(2)较高的氮气吹扫速率会因样品熔融和分解后表面张力的变化,导致试样表面带走的热量不同。较低的氮气吹扫速率无法将全部或大部分降解物吹出样品室,部分小分子物质会附着在铂金盘或坩埚等表面上,造成测试过程中试样温度和质量的滞后现象,同时使得测试温度和质量的标准偏差增大;因此,选择 50 mL/min 的氮气吹扫速率,可以

一现象。事实上,5 °C/min 的升温速率下,试样的降解温度较为接近真实值。但是在 5 °C/min 的升温速率时,最大降解速率温度的标准偏差较大,试样出现波动现象。5 °C/min 的升温速率下,工业上时间成本增加,重复性不佳。10 °C/min 的升温速率下,PA66 树脂降解温度的标准偏差都小于 1.00,因此数据比较可靠且重复性好。每个粒子的微观特性都具有独特性(例如高分子的链结构、结晶度和取向等),较高的升温速率(10 °C/min)可能会掩盖这种独特性所带来的差异。在 20 °C/min 的升温速率下,当试样达到最大分解速率时,样品内部会发生剧烈的降解反应,降解产物冲破表面覆盖层的限制,导致试样质量出现波动,表现为 DTG 曲线上的鼓包现象。因此,试样的最大分解速率温度的标准偏差达到了 1.27,这与 DTG 曲线的波动相吻合。随着升温速率的提高,试样残余质量百分比相应减少。因此,采用 10 °C/min 的升温速率进行 PA66 粒子的 TG 分析。

使得试样热分解温度的标准偏差较小,更接近试样分解温度的真实值。

(3)升温速率越大,热滞后现象越明显。选择 10 °C/min 的升温速率,PA66 粒子降解温度的标准偏差均小于 1.00,且所需时间较短,数据既可靠又具有良好的重复性。

参考文献

- [1] GENG K Y, LI H, ZHANG D Z, et al. Producing hexamethylene-diamine from caprolactam via 6-aminocapronitrile: A green production technology of the monomer of nylon-66[J]. Green Chemistry, 2024, 26(15): 8 777–8 784.
- [2] WEI S H, LI Q Y, LIU D K, et al. Surface modification of nylon 66 fiber and its reinforcement of coordination crosslinked acrylic rubber[J]. Polymer Composites, 2023, 44(9): 5 689–5 701.
- [3] NGUYEN T N M, NGUYEN H Q, KIM J J. The changes in the inner-structure and mechanical strength of the composite cement materials and silica-carbon nanotube-nylon 66 electrospun nanofibers[J]. Polymers, 2024, 16(17).DOI:10.3390/polym16172475.
- [4] ZHANG T Y, ZHANG Q W, YU Y, et al. Effects of melamine polyphosphate on explosion characteristics and thermal pyrolysis

- behavior of polyamide 66 dust[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2022, 78. DOI:10.1016/j.jlp.2022.104820.
- [5] MORIMUNE-MORIYA S, YADA S, KUROKI N, et al. Strong reinforcement effects of nanodiamond on mechanical and thermal properties of polyamide 66[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108356.
- [6] WU Y P, YANG T H, CHENG Y C, et al. Synthesis phosphorus-sulfur reactive flame retardant for polyamide 66 with high flame retardant efficiency and low smoke[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 214. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110378.
- [7] KURIMA A, NGUYEN T A, KINASHI K, et al. Direct observation of the thermo-oxidative degradation of PA66 by spin-trapping ESR analysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 215. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110429.
- [8] 郭选政,郭恒杰,谢县委.快速成型尼龙66分子量分布和结晶行为[J]. *塑料工业*, 2023, 51(12):88-95.
- GUO Xuanzheng, GUO Hengjie, XIE Xianwei. Study on molecular weight distribution and crystallization behavior of rapid prototyping Nylon 66[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(12):88-95.
- [9] 贾梦鑫.热重分析法测定碳纤维增强尼龙复合材料中碳纤维的质量含量[J]. *塑料工业*, 2021, 49(12):123-127.
- JIA Mengxin. Determination of carbon fiber content in carbon fiber reinforced nylon composites by thermogravimetric analysis[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(12):123-127.
- [10] SHUEB M I, MANAF M E A, RAZAK J A. Enhancing the electrical conductivity of nylon 66 via the incorporation of silane-functionalized graphene nanoplatelets[J]. *Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 17(2):17-29.
- [11] YONGSOK S, KIM B, KIM K U. Structure development during flow of ternary blends of a polyamide (nylon 66), a thermotropic liquid crystalline polymer (poly(ester amide)) and a functionalized polypropylene[J]. *Polymer*, 1999, 40(16):4 483-4 492.
- [12] ZHENG Z X, YAO J L, YAO Q. Thermal degradation of polyamide 66 and its model compound[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 228. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110909.
- [13] LI R R, YIN Y G, MIAO J L, et al. Influence of pore structures on friction and wear properties of iron-based oil-containing composites under dry and self-lubricated sliding conditions[J]. *Wear*, 2024, 556-557. DOI:10.1016/j.wear.2024.205533.
- [14] HOLDSWORTH A F, HORROCKS A R, KANDOLA B K. Novel metal complexes as potential synergists with phosphorus based flame retardants in polyamide 66[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 179. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab. 2020. 109220.
- [15] CHEN S J, ZENG Y, BI W, et al. Development of a UiO-66 based waterborne flame-retardant coating for PC/ABS material[J]. *Polymers*, 2024, 16(2). DOI:10.3390/polym16020275.
- [16] CAO Z W, ZHANG L R, ZHAO S K, et al. Study on polymerization kinetics of copolymerized flame-retardant polyamide 66: Apparent rate constant and reaction activation energy[J]. *Polymer*, 2024, 299. DOI:10.1016/j.polymer.2024.126936.
- [17] MOEZZI M, MOGHADDAM M K, PORKAR E, et al. Characterizing the out of plane behavior of MWCNT coated nylon 66 woven engineering fabrics[J]. *Composites Part A. Applied science and manufacturing*, 2023, 171. DOI: 10.1016/j. compositesa. 2023. 107564.
- [18] ZHOU Z Y. Retracted: garment digital design method oriented to the production process of graphene-modified nylon knitted fabric [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2023. DOI:10.1155/2023/9837143.
- [19] LIU R Y, YAN Z P, LIU M, et al. Nylon 66 fibers coated with environmentally friendly dopamine-modified adhesives and their interfacial adhesion with neoprene rubber[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(1):862-872.
- [20] CHARLES J, RAMKUMAAR G R, AZHAGIRI S, et al. FTIR and thermal studies on nylon-66 and 30% glass fibre reinforced nylon-66[J]. *Journal of Chemistry*, 2012, 6(1):23-33.
- [21] SMITHA B, DHANUJA G, SRIDHAR S. Dehydration of 1, 4-dioxane by pervaporation using modified blend membranes of chitosan and nylon 66[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66(4): 463-472.
- [22] 罗典,范敬辉,黄浩,等.三聚氰胺氰脲酸阻燃尼龙66热降解行为及动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(6):35-39.
- LUO dian, FAN jinghui, HUANG hao, et al. Thermal degradation dynamic model of melamine cyanurate flame retardant nylon 66. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(6):35-39.
- [23] 邹梦浩,罗钟琳,乔艺卉,等.二乙基次膦酸铝协同含磷有机硅阻燃PA66热分解动力学[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(4): 105-111.
- ZOU Menghao, LUO Zhonglin, QIAO Yihui, et al. Thermal degradation kinetics of aluminum diethylphosphinate in synchronizing phosphorous silicone flame-retarded PA66[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2020, 48(4):105-111.
- [24] 苗月珍,王昕彤,谢梦舒,等.尼龙66及其复合材料的热分解动力学[J]. *材料研究学报*, 2020, 34(8):599-604.
- MIAO Yuezheng, WANG Xintong, XIE Mengshu, et al. Thermal decomposition dynamics of nylon 66 and its composites[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 34(8):599-604.
- [25] 钱明娟,王凯,虞鑫海,等.导电PA66/PPO/MPI合金工程塑料的研制[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2):58-60.
- QIAN Mingjuan, WANG Kai, YU Xinhai, et al. Study and preparation of PA66/PPO/MPI electrical conductive engineering plastic alloy[J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(2):58-60.
- [26] 吕文晏,崔益华,张绪杰,等.反应性P-N膨胀阻燃剂化学阻燃尼龙66的研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(7):20-24.
- LV Wenyan, CUI Yihua, ZHANG Xujie, et al. Study of chemical flame retardancy PA66 with a reaction P-N intumescent flame retardant[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2015, 43(7):20-24.
- [27] 谢甲增,戴宏翔,林型跑,等.聚酰胺66纤维的热稳定性研究[J]. *合成纤维*, 2017, 46(8):7-11.
- XIE Jiazeng, DAI Hongxiang, LIN Xingpao, et al. Study on the thermal stability of polyamide 66 fiber[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2017, 46(8):7-11.