

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.011

低单体残留 PA6/66 共聚物的产业化

麦杰鸿¹, 黄野^{1,2}, 阎昆^{1,2}, 朱国富^{1,2}, 徐兴科^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 采用一步法熔融聚合法成功制备低单体残留的聚酰胺 6/66 (PA6/66) 共聚物, 研究了原料配比、封端剂、缩聚温度、缩聚时间、缩聚压力等工艺参数对聚合反应过程与产物性能的影响。研究表明: 去离子水作为溶剂, 其含量为原料总质量的 30%, 主要原料有己内酰胺、己二胺、己二酸, 按照原料的物质的量 n 进行配比, 选择原料的物质的量 n (己内酰胺): n (己二胺): n (己二酸) = 97:3:3, 以苯甲酸作为封端剂, 最高缩聚温度 230~240℃, 缩聚最高压力 2.4~2.5 MPa, 缩聚时间 2.0~2.5 h, 并于缩聚后期加入真空排水工艺, 真空度控制 2~4 kPa, 维持时间 30~40 min, 能有效减少单体残留, 无需额外萃取纯化工艺, 即可得到低单体残留的 PA6/66 共聚物。所制备出的 PA6/66 共聚物的熔点达到 (210±2)℃, 结晶温度 (160±2)℃, 相对黏度 2.95~3.05, 单体残留量 < 0.5%, 满足产业化要求。

关键词: 尼龙 6/66; 低单体残留; 产业化

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0060-06

Industrialization of PA6/66 Copolymer with Low Monomer Residue

Mai Jiehong¹, Huang Ye^{1,2}, Yan Kun^{1,2}, Zhu Guofu^{1,2}, Xu Xingke^{1,2}

(1. Kingfa Science and Technology Co., LTD., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., LTD., Zhuhai 519050, China)

Abstracts: Polyamide 6/66 (PA6/66) copolymer with low monomer residue was successfully prepared by one-step fusion polymerization. The effects of parameters such as raw material ratio, end-capping agent, polycondensation temperature, polycondensation time and polycondensation pressure on the polymerization process and product properties were studied. The research shows that deionized water is used as the solvent, the deionized water content is 30% by weight of the raw material. The main raw materials include caprolactam, hexanediamine and adipic acid. Feed according to the amount of substance (n) in the raw material, n (caprolactam): n (hexanediamine): n (adipic acid) = 97:3:3, benzoic acid as the end-capping agent, the maximum condensation temperature 230~240℃, the maximum condensation pressure 2.4~2.5 MPa, the condensation time 2.0~2.5 h. Vacuum drainage technology was used in the later stage of polycondensation, and the vacuum degree was controlled at 2~4 kPa and maintained for 30~40 minutes. PA6/66 copolymer with low monomer residue can be obtained without additional extraction and purification process. The melting point of the prepared PA6/66 copolymer is (210±2)℃, the crystallization temperature is (160±2)℃, the relative viscosity is 2.95~3.05, and the monomer residue is less than 0.5%, which meets the requirements of industrialization.

Keywords: PA6/66; low monomer residue; industrialization

聚酰胺 6/66 (PA6/66) 共聚物是由己内酰胺、己二胺、己二酸经过缩聚反应制得的高性能聚酰胺材料^[1], 其兼具了 PA6 与 PA66 两者的性能优势, 除了拥有优良的韧性、抗冲击性、流动性以及温敏性等优点, 还具备了优良的制件表面光泽度, 特别适合于汽车车窗边框、汽车后视镜边框、电子电气外边

框等需要高韧性和高光泽度的外观制件领域^[2-8]。目前, 国外知名尼龙生产商已经成功实现了 PA6/66 共聚物产业化, 并对其性能和应用进行了深入的研究^[9-17]。虽然国内生产商发表了数篇 PA6/66 共聚物的小试实验生产装置专利, 但对于共聚物树脂的产业化配方和聚合工艺研究、及其对共聚物树脂性能

通信作者: 阎昆, 博士, 主要研究方向为特种尼龙研发与产业化

收稿日期: 2022-08-02

引用格式: 麦杰鸿, 黄野, 阎昆, 等. 低单体残留 PA6/66 共聚物的产业化[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 60-65.

Mai Jiehong, Huang Ye, Yan Kun, et al. Industrialization of PA6/66 copolymer with low monomer residue[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 60-65.

影响鲜有提及。并且由于己内酰胺开环聚合会残留大量的未反应单体,而这些单体在注塑时挥发,会在制件表面出现严重气纹,因此工业上PA6/66共聚物的聚合工艺流程通常涉及萃取纯化操作,增加了树脂聚合的产业化成本^[18-22]。目前国内对低单体残留PA6/66共聚物的产业化研究尚处于空白阶段。

笔者通过一步法熔融聚合直接得到了低单体残留的PA6/66共聚物,建立了一套完整的原料配方、工艺条件等产业化生产体系,并研究了聚合配方及工艺条件对树脂的性能影响。该工艺流程过程无需额外的萃取纯化工艺,装置简单,具有显著的产业化优势。

1 试验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业级,中国石化巴陵石油化工有限公司;

己二胺:工业级,河南神马尼龙化工有限责任公司;

己二酸:工业级,中国石油辽阳石化分公司;

苯甲酸:工业级,武汉有机实业有限公司。

1.2 主要设备及仪器

聚合反应釜:GSH/3000-6.0型,威海化工机械有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

乌式黏度仪:NWC-4型,上海思尔达科学仪器有限公司;

差式扫描量热(DSC)仪:DSC 200F3型,德国Netzsch公司;

核磁共振(NMR)分析仪:AVANCE III 500型,德国Bruker公司;

气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪:7890B-5977A型,安捷伦科技有限公司。

1.3 生产工艺流程

对生产装置清洗净化后,依次将规定量的己内酰胺、己二胺、己二酸、苯甲酸、去离子水等加入成盐釜,成盐反应在150~160℃,0.5~0.6 MPa(绝压),氮气保护条件下进行2~3 h。成盐反应结束,将成盐液转入缩聚釜进行熔融缩聚,升温至220~230℃,绝压2.4~2.5 MPa,随后按照特定速率降压排水,至釜内绝压降至0.05 MPa,开启真空装置,将釜内压力抽至真空度为2~4 kPa,釜温恒定在230

~240℃并保持0.5 h。缩聚反应结束,熔融物经过铸带头、切粒装置制得低残留单体PA6/66,并最终通过干燥器将树脂水分降至特定要求后完成出料包装。

1.4 测试与表征

(1) 相对黏度测试。

使用乌式黏度计,(25±0.01)℃的98%的浓硫酸作为溶剂,配置浓度为0.25 g/dL的样品,测量样品的相对黏度。

(2) 端氨基测试。

使用全自动电位滴定仪,取样品0.5 g,加入45 mL的苯酚,加热回流,直到样品完全溶解后,冷却至常温,结合已标定的盐酸溶液滴定端氨基含量。检测仪器使用全自动定位滴定仪,取样品0.5 g,加入50 mL的邻甲酚,加热回流,直到样品完全溶解后,冷却至常温,结合已标定的KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。

(3) DSC测试。

使用DSC仪,按照GB/T 19466-2004,在氮气气氛下,流速50 mL/min,测试最低温度设置为50℃,测试最高温度设置为250℃,升降温速率20℃/min,测试样品的熔点和结晶温度。

(4) 残留单体含量测定。

5 g样品+150 mL甲醇80℃水浴抽提12 h,萃取液浓缩做GC-MS分析,结合已知浓度的己内酰胺-甲醇溶液建立标准曲线计算样品中的己内酰胺残留量。

(5) 核磁测试。

取5~10 mg样品溶于HFIP和CDCl₃(体积比3:1)中,溶液混合均匀后用NMR仪进行¹³H NMR测试。

(6) 表面光泽度测试。

按照GB8807-1988进行测试,测试角度为60°。测试制件尺寸为100 mm×100 mm×3.2 mm。

2 结果与讨论

2.1 树脂结构确认

PA6/66共聚物采用主要原材料为己内酰胺、己二胺、己二酸。为了明确PA6/66系列共聚物的结构组成,对其进行了核磁共振谱测试及分析,由于系列共聚物的特征吸收峰在核磁共振谱中保持一致,因此仅以原材料配比为物质的量 n (己内酰胺): n (己二胺): n (己二酸)=95:5:5,缩聚而成的PA6/66共聚物

为例进行分析。结果如图 1 所示,参考聚酰胺的核磁碳谱分析文献^[23-27],结合 PA6/66 共聚物中碳原子的化学环境,可对谱图中的出峰进行逐一归属。从图 1 中可以看出,PA6/66 共聚物结构单元中的碳原子,都能在谱图中获得相应出峰。PA6/66 共聚物分子链中 PA6 结构单元的 C=O 碳原子(6-1)出峰位置为 177.92×10^{-6} ,PA66 结构单元的 C=O 碳原子(66-1)出峰位置为 177.45×10^{-6} (一个 PA66 单元中含有两个 66-1 峰,在积分计算时需要除以 2)。对这两个峰进行积分,可得到 PA6/66 共聚物中,PA6 链段与 PA66 链段的比例约等于 95/5,与设计一致,确认聚合物制备成功。

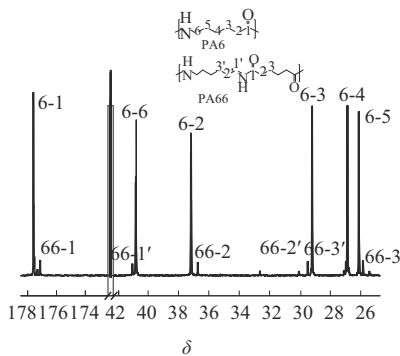


图1 PA6/66的核磁碳谱分析

2.2 配方对树脂性能影响

(1) 原料配比及其对树脂性能的影响。

研究表明,随着 PA66 链段含量降低,PA6/66 共聚物的熔点和结晶温度均呈现上升趋势。这是由于 PA66 链段会破坏以 PA6 链段为主体的 PA6/66 共聚物分子链规整性,导致共聚物中分子链的无规程度提高,从而降低了共聚物的熔点和结晶度^[28]。产业化 PA6/66 共聚物通过调整原材料己内酰胺、己二胺、己二酸的物质的量 n 比例,缩聚而成的 PA6/66 共聚物因 PA6 和 PA66 链段含量不同而产生熔点、结晶温度的变化。表 1 为缩聚温度 230℃,缩聚时间 2.0 h,缩聚压力 2.4 MPa,缩聚后期压力抽至真空度为 2 kPa,保持 0.5 h 的工艺条件下,不同原料配比所制得的 PA6/66 共聚物。

因汽车饰件、电子电器等应用场景需要,所制

表1 原材料不同配比时 PA6/66 性能

样品编号	$n(\text{己内酰胺}):n(\text{己二胺}):n(\text{己二酸})$	熔点/℃	结晶温度/℃
1 [#]	98:2:2	213.8	163.7
2 [#]	97:3:3	210.2	160.3
3 [#]	96:4:4	207.1	157.0
4 [#]	95:5:5	203.5	153.2
5 [#]	94:6:6	199.2	150.5

备的 PA6/66 共聚物的熔点需满足 $(210 \pm 2)^\circ\text{C}$, 结晶温度满足 $(160 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的应用要求。由表 1 看出,原材料物质的量 $n(\text{己内酰胺}):n(\text{己二胺}):n(\text{己二酸})=97:3:3$,所制得的 PA6/66 的熔点、结晶温度最为合适。

(2) 封端剂。

PA6/66 共聚物的缩聚反应体系中,所形成聚合物分子链结构的中间链段存在大量碳链和酰胺基,分子链两端则由端氨基和端羧基构成,在适宜的反应条件下,聚合物分子链端的活性端基仍能继续参与反应,使链段增长,相对黏度也会随之增长。为了消除端基反应活性,需要加入单官能团化合物作为封端剂。产业化 PA6/66 共聚物选择以含有单官能团羧基的苯甲酸作为封端剂,封端剂含量为苯甲酸与己内酰胺的物质的量比。选定表 1 中 2[#]样品的原材料配比,工艺条件设置为缩聚温度 230℃,缩聚时间 2.0 h,缩聚压力 2.4 MPa,缩聚后期压力抽至真空度为 2 kPa,保持 0.5 h,研究不同质量含量封端剂对端氨基、黏度的影响,并探究最终符合产业化生产的比例,见表 2。

表2 封端剂含量不同时 PA6/66 性能

样品编号	封端剂含量/%	端氨基含量/($\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$)	端羧基含量/($\text{mol} \cdot \text{t}^{-1}$)	相对黏度	单体质量残留/%
6 [#]	0	32	44	3.445	0.52
7 [#]	0.5	43	65	3.229	0.27
8 [#]	1.0	58	80	2.934	0.45
9 [#]	2.0	85	112	2.764	1.24
10 [#]	3.0	105	147	2.526	1.89

由表 2 看出,当封端剂苯甲酸含量 $<1\%$,相应 PA6/66 共聚物的端氨基、端羧基偏低,相对黏度也偏大,这种状态下 PA6/66 共聚物出现难出料问题。而封端剂含量 $>1\%$,相应 PA6/66 共聚物的端氨基、端羧基偏高,相对黏度偏小,且 PA6/66 共聚物的单体残留量较高。因此,以封端剂苯甲酸含量为 1% 作为产业化生产 PA6/66 共聚物的优选配方。

2.3 生产工艺对树脂性能影响

PA6/66 的熔融聚合产业化装置由成盐釜和缩聚釜构成,成盐釜主要将己内酰胺、己二胺、己二酸、封端剂和水等一起密封在反应釜内,通过加热搅拌,在 $150 \sim 160^\circ\text{C}$, $0.5 \sim 0.6 \text{ MPa}$ (绝压),氮气保护条件下进行 2 ~ 3 h 即能充分混合成盐,成盐反应较简单。缩聚釜是最终决定 PA6/66 共聚物性能的关键设备,尤其树脂端氨基、相对黏度、单体残留等都受缩聚釜的工艺条件影响,为系统考察缩聚工

艺条件影响,将选定表1中2[#]样品的原材料配比,封端剂含量1%,以此着重研究缩聚过程各类工艺条件影响。

(1) 缩聚温度。

PA6/66 共聚物的缩聚过程是处于熔融态并不断脱水的过程,在熔融状态下,分子链末端更为活跃,从而促进链段之间的反应,最终实现相对黏度增长。反应温度越高,越有利于反应平衡向正反应方向移动,其树脂黏度也会提高。但温度过高,也容易引发降解,导致树脂颜色变差等问题。表3为采用不同缩聚温度,同时固定选用缩聚压力2.4 MPa,缩聚后期压力抽至真空度为2 kPa,保持0.5 h,所制得的PA6/66共聚物的测试结果。

表3 缩聚温度不同时 PA6/66 的性能

样品编号	缩聚温度/°C	端氨基含量/(mol·t ⁻¹)	端羧基含量/(mol·t ⁻¹)	相对黏度	单体质量残留/%
11 [#]	200	101	139	2.548	1.79
12 [#]	220	83	116	2.767	1.10
13 [#]	230	64	85	2.932	0.62
14 [#]	240	52	78	3.054	0.38
15 [#]	250	41	58	3.276	0.29
16 [#]	270	32	41	3.198	2.03

由表3可以看出,缩聚温度在220℃及以下时,PA6/66的相对黏度偏低,釜内聚合物甚至因受热量不足导致釜中心部分固化而无法完全排出。随着温度升高,PA6/66的相对黏度出现明显增长,但温度提高至250℃及以上时,PA6/66的相对黏度已经超出目标黏度要求;而在超高温270℃时,相对黏度反而出现下降,同时单体残留也明显增加,说明聚合物发生了高温降解。因此,以缩聚温度230~240℃作为产业化生产PA6/66共聚物的优选温度。

(2) 缩聚时间。

酰胺化反应在相同反应温度下,其聚合程度会随着缩聚时间的变化而变化,延长反应时间,最后得到聚合物的相对黏度也会增大。为进一步考察缩聚时间对树脂性能的影响程度,因此在采用缩聚温度230℃,缩聚压力2.4 MPa,缩聚后期压力抽至真空度为2kPa,并保持0.5 h的固定缩聚工艺条件下,采用不同缩聚时间制备出PA6/66共聚物,并测试树脂性能。

由表4可以看出,缩聚时间在2.0 h及以下时,PA6/66的相对黏度偏低,釜内聚合物因受热量不足无法完全排出,单体残留明显提高。随着时间延长,PA6/66相对黏度出现增长,但时间延长至2.5 h

表4 PA6/66的缩聚时间对性能影响

样品编号	缩聚时间/h	端氨基含量/(mol·t ⁻¹)	端羧基含量/(mol·t ⁻¹)	相对黏度	单体质量残留/%
17 [#]	1.0	131	156	2.448	2.21
18 [#]	1.5	89	118	2.753	1.12
19 [#]	2.0	66	87	2.926	0.64
20 [#]	2.5	49	73	3.043	0.37
21 [#]	3.0	47	68	3.094	0.45

及以上时,PA6/66的颜色发黄严重,单体残留也有增加,说明发生了高温降解。因此,优选缩聚时间2.0~2.5 h作为产业化生产的最佳反应时长。

(3) 缩聚压力。

通常PA6/66共聚物都会因反应过程不彻底而导致较高浓度的己二酰胺单体残留,后续需要通过萃取纯化才能得到高纯PA6/66,这无疑会增加产业化工艺流程,提高产品成本。而在PA6/66熔融缩聚后期加入抽真空工艺,则能有效提高聚合程度,降低PA6/66的单体残留。按照理想气态方程 $PV=nRT$,由于高压反应釜体积固定,缩聚压力会随着反应温度升高而逐渐提高,升温至230℃时,釜内压力达到2.4~2.5 kPa,维持温度不变,开始通过排水降压,排水速度按缩聚时间2.0~2.5 h进行,待压力降至0.05 MPa。此时,前述工艺保持不变,开启真空装置,将缩聚釜内压力抽至不同的真空状态并保持0.5 h,测试所制得的PA6/66共聚物的单体残留量,见图2所示。

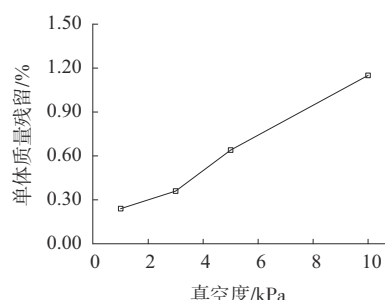


图2 不同真空度对单体残留的影响

由图2可以看出,随着真空度越高,单体残留越少,真空度在5 kPa及以上时,单体残留量>0.5%。无法满足产品品质控制要求。而超高真空虽然能使单体残留降低,但差距并不明显,且过高真空度也会需要更高能耗。因此,产业化在缩聚后期的抽真空要求相应真空度控制在2~4 kPa。

2.4 树脂性能对比

表5为PA6, PA66和PA6/PA66(物质的量之比为97/3)共聚物力学性能对比。从表5可以看出,相

同的端基和相对黏度条件下,PA6/66共聚物具有最为优异的综合性能:刚性方面,由于共聚了少量PA66单元,拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量相比于PA6明显改善;韧性方面,PA66结构单元引入,导致树脂结晶度降低,断裂伸长率和缺口冲击强度相比于PA6进一步提高。并且PA6/66共聚物结晶度相比于PA6更低,在冷模具成型过程中,分子链冷却速率更慢,有利于复制模具表面,因此注塑制件的表面光泽度显著更高。

表5 PA6/66共聚物力学性能对比

项目	PA6	PA66	PA6/66(97/3)
端氨基含量/(mol·t ⁻¹)	54	60	58
端羧基含量/(mol·t ⁻¹)	81	78	80
相对黏度	2.947	2.914	2.934
拉伸强度/MPa	74	80	78
断裂伸长率/%	190	65	105
弯曲强度/MPa	123	131	127
弯曲弹性模量/MPa	2 580	2 940	2 790
缺口冲击强度/(J·m ⁻¹)	55	41	58
表面光泽度/%	92	85	99

3 结论

(1)利用一步法熔融聚合法,将己内酰胺、己二胺、己二酸共聚合成了PA6/66共聚物。通过调整主原料己内酰胺、己二胺、己二酸的物质的量配比来控制共聚物熔点、结晶温度,并进一步调整封端剂含量以PA6/66共聚物控制端基及黏度。

(2)研究了产业化的缩聚釜中缩聚温度、缩聚时间、缩聚压力对PA6/66共聚物品质影响。发现缩聚温度230~240℃,缩聚时间2~2.5 h,缩聚后期釜内压力抽至真空度为2 kPa,并保持0.5 h是较优的聚合条件,可得到黏度在3.0左右、单体残留量<0.5%的PA6/66共聚物。

(3)PA6/66共聚物综合性能优异,实现了刚韧平衡,并且注塑制件光泽度高,特别适合于汽车车窗边框、汽车后视镜边框、电子电气外边框等需要高韧性和高光泽度的外观制件领域。

参考文献

- [1] Curnuck P A, Jones M E B. A study of sequence distribution in an aromatic copolyamide[J]. Polymer International, 2010(5):21-32.
- [2] 彭树文. 碳纤维增强尼龙66的研究[J]. 工程塑料应用, 1998(9): 5-7.
Peng Shuwen. Research on carbon fiber reinforced nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 1998(9):5-7.
- [3] 湛继宗, 林镇秒, 严玉蓉, 等. 共聚酰胺6/66流变性能研究[J]. 化纤与纺织技术, 2018, 47(3):1-5.
Chen Jizong, Lin Zhenmiao, Yan Yurong, et al. Research on rheo-

- logical properties of copolyamide 6/66 [J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2018, 47(3):1-5.
- [4] 罗立善, 杨艳蓬, 唐志才, 等. 挤出工艺对PA6/66复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):70-74.
Luo Lishan, Yang Yanpeng, Tang Zhicai, et al. Influences of extrusion process on properties of PA6/PA66 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):70-74.
- [5] Yu Yuwen, Shu Kewen, Zhong Ling, et al. Preparation and properties of nylon 6/66 copolymer with small proportion of hexamethylene adipamide salt[C]// Advanced Materials Research. Switzerland: TTP: 2014, 1 015:463-466.
- [6] 李永刚. 碳纤维复合材料汽车保险杠的研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2015.
Li Yonggang. Research on carbon fiber composite material automobile bumper[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2015.
- [7] 方鲲, 孟秀青, 王建军, 等. 高性能化的碳纤维复合材料在汽车轻量化应用新进展[J]. 新材料产业, 2020(2):63-69.
Fang Kun, Meng Xiuqing, Wang Jianjun, et al. New progress of high performance carbon fiber composite materials in automotive light-weight applications[J]. New Material Industry, 2020(2): 63-69.
- [8] 费彬, 刘凯. 一种高性能低VOC尼龙6复合材料的研究[J]. 汽车零部件, 2020(1):63-65.
Fei Bin, Liu Kai. Study on a PA6 composite material with high performance and VOC[J]. Automobile Part, 2020(1):63-65.
- [9] 王志文, 陈智军, 张志军, 等. 共聚PA6/66在PA66/GF复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(10):28-31.
Wang Zhiwen, Chen Zhijun, Zhang Zhijun, et al. Application of polyamide 6/66 copolymer on glass fiber reinforced polyamide 66 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10): 28-31.
- [10] 刘畅, 刘可, 李园园, 等. PA66/6的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1):1-8.
Liu Chang, Liu Ke, Li Yuanyuan, et al. Preparation and properties of co-polyamide 66/6[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):1-8.
- [11] 汤杰. 尼龙6/66原位共聚物的序列分布、结晶行为及其反应动力学研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
Tang Jie. Sequence distribution, crystallization behavior and copolymerization kinetics of nylon 6/66 copolymer[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.
- [12] 曹凯凯, 甘顺昌, 陈林飞, 等. 共聚尼龙6/6I的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2017, 45(11):19-23.
Cao Kaikai, Gan Shunchang, Chen Linfei, et al. Preparation and performance study of copolyamide PA6/6I[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(11):19-23.
- [13] 陈一明. 嵌段共聚的聚酰胺6的合成与性能表征[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017.
Chen Yiming. Synthesis and characterization of polyamide 6 by block copolymerization[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2017.

- [14] Harvey E D, Hybart F J. Rares of crystallization of copolyamides II Random copolymers of nylons 66 and 6[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14(8):2 133–2 143.
- [15] Yuan Dongbang, Gao Yanfang, Guo Zhanxia, et al. Improved thermal conductivity of ceramic filler-filled polyamide composites by using PA6/66 1:1 blend as matrix[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134. DOI:10.1002/app.45371.
- [16] Sahyoun J, Bounor-Legaré V, Ferry L, et al. Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66/PA6 copolymer[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 6(6):352–366.
- [17] 伍威, 曹凯凯, 高敬民, 等. 共聚改性尼龙 MXD6 的制备与表征[J]. *塑料工业*, 2018, 46(8):51–54.
Wu Wei, Cao Kaikai, Gao Jingmin, et al. Preparation and characterization of MXD6 type copolymerize nylon[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(8):51–54.
- [18] Wu Ting, Huang Zhaoxia, Wang Dazhong, et al. Effect of continuous elongational flow on structure and properties of short glass fiber reinforced polyamide6 composites[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2019, 2(3):93–101.
- [19] 段泰轲, 李鑫, 曲希明, 等. 一种 PA6–66 共聚物的连续聚合工艺及 PA6/66 共聚物: 106519218A[P]. 2017–03–22.
Duan Taike, Li Xin, Qu Ximing, et al. A continuous polymerization process of PA6–66 copolymer and PA6/66 copolymer: CN106519218A[P]. 2017–03–22.
- [20] 高原, 梁效礼, 杨冬, 等. 一种尼龙共聚物及其制备方法: 103497329A[P]. 2014–01–08.
Gao Yuan, Liang Xiaoli, Yang Dong, et al. A Nylon copolymer and Its Preparation Method.: CN 103497329A[P]. 2014–01–08.
- [21] 马驰. 一种低熔点 PA6/66 生产系统、生产工艺及其用途: 108948346 A[P]. 2018–12–07.
Ma Chi. A low melting point PA6/66 production system, production process and application: CN 108948346A [P]. 2018–12–07.
- [22] 马驰. 一种低熔点 PA6/6 生产系统: 211302870 U[P]. 2020–08–21.
Ma Chi. A low melting point PA6/6 production system: CN 211302870 U[P]. 2020–08–21.
- [23] Kricheldorf H R. C^{13} NMR sequence analysis. 7. aliphatic homolyamide and copolyamide of nylon–6.6 type[J]. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1977, 65(12):169–182.
- [24] Weeding T L. Structural investigation of polyamide–6 and polyamide–6 composites using C–13 cross polarization magic angle spinning NMR[J]. *Macromolecules*, 1988, 21(7):2 028–2 032.
- [25] Kubo K. Conformations and ^{13}C NMR chemical shifts of some polyamides in the solid state as studied by high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Journal of Polymer Science B Polymer Physics*, 1991, 29(1):57–66.
- [26] Aerdt A M, Eersels K L L, Groeninckx G, et al. Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides. 1. Determination of the degree of randomness and number-average block length by means of ^{13}C NMR[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(3):1 041–1 045.
- [27] Nieto J L, CaMPa J G D L, Abajo J D. Aliphatic–aromatic polyamide–imides from diisocyanates, 1. ^1H and ^{13}C NMR study of polymer structure[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1982, 183(3):557–569.
- [28] 罗玉航, 彭露, 姜锋, 等. 共聚酰胺 6/66 的合成与表征[J]. *合成纤维工业*, 2017, 40(3):31–34.
Luo Yuhang, Peng Lu, Jiang Feng, et al. Synthesis and characterization of copolyimide 6/66[J]. *Synthetic Fiber Industry*, 2017, 40(3):31–34.