

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.001

聚酰胺 62 共聚物的制备及性能

李淑秀¹, 杨婷婷¹, 高远博¹, 何勇²

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘要: 为了适当降低聚酰胺 62 (PA62) 的熔点, 改善其熔融加工性能, 采用胺酯缩合聚合法将 1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷 (BAE) 作为二胺共聚单元导入 PA62 主链, 制备 PA62/BAE2 共聚物。使用核磁共振、傅立叶变换红外光谱、动态扫描量热、热重分析、广角 X 射线衍射等测试方法, 对 PA62/BAE2 共聚物的结构、热性能、结晶性能、吸水性能进行了表征。结果表明, 成功合成了 PA62/BAE2 系列共聚物, 通过引入 BAE 链段有效降低 PA62 熔点、改善加工性能, 同时共聚物整体呈现优异的热稳定性 ($T_5 \geq 385^\circ\text{C}$) 和结晶性 ($X_c \geq 26\%$)。此外, PA62/BAE2 饱和吸水率随 BAE 含量增加而逐渐增大, 最高为 7.9%, 但仍低于 PA6(10%)。PA62/BAE2 共聚物的综合性能良好, 有望在汽车零部件等耐高温领域应用。

关键词: 聚酰胺 62; 1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷; 聚草酰胺; 胺酯缩合

中图分类号: O633.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0001-06

The Preparation and Performance of Polyamide 62 Copolymers

Li Shuxiu¹, Yang Tingting¹, Gao Yuanbo¹, He Yong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Innovation Center for Textile Science and Technology of DHU, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: 1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane (BAE) comonomer was introduced into the main chain of PA62 as the flexible segment by amine ester polycondensation to prepare a series of PA62 copolymer. It was expected to reduce the melting point as well as providing better toughness by copolymeration. The structure, thermal stability, crystallization and hygroscopicity were characterized by FTIR, ¹H-NMR, DSC, TG and WAXD. The results show that a series of PA62/BAE2 copolymers are successfully prepared, and the introducing of BAE effectively reduce the melting point and improve the processing performance while maintaining good thermostability ($T_5 \geq 385^\circ\text{C}$) and crystallinity ($X_c \geq 26\%$). In addition, the saturated water absorption of PA62/BAE2 polyoxamides increases with the add of BAE, which can up to 7.9%, but is still lower than PA6(10%). PA62/BAE2 copolymers can be used widely for high temperature resistant areas such as automotive parts with excellent comprehensive properties.

Keywords: poly(hexamethylene oxamide); 1,2-bis(2-aminoethoxy)ethane; polyoxamide; amino ester condensation

聚草酰胺是分子链上含有邻二羰基结构的聚酰胺, 这种结构使得聚草酰胺分子链间形成了特有邻接氢键结构, 加强了分子的稳定性, 并且使得水分子难以进入到聚合物内部。因此, 与含有相同胺基浓度的其它聚酰胺相比, 聚草酰胺具有更高的熔点、模量和更低的吸水率^[1-4]。随着工业领域对耐高温、低吸水材料需求的不断增加, 聚草酰胺得到越来越多的关注^[5]。

现在研发出来的聚草酰胺主要有 PA92, PA62, PA42, PA122, PA82, PA102 等, 其中只有 PA92 可以工业化生产, PA122, PA82, PA102 等聚草酰胺的聚合单体价格高昂且来源不够广。相比之下, PA62 的聚合单体 1,6-己二胺 (HMDA) 来源广, 价格低, 不足之处是熔点高达 330℃, 熔融加工困难。通过改变二胺共聚单体的碳原子数量、分子链结构或引入柔性链段等, 可以对 PA62 进行有效改性。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0309400)

通讯作者: 何勇, 研究员, 博导, 研究方向智能高分子材料、纳米复合材料等 E-mail: yhe@dhu.edu.cn

收稿日期: 2019-06-21

引用格式: 李淑秀, 杨婷婷, 高远博, 等. 聚酰胺 62 共聚物的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 1-6.

Li Shuxiu, Yang Tingting, Gao Yuanbo, et al. The preparation and performance of polyamide 62 copolymers[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 1-6.

H. J. Chang 等^[6]报道的 PA62/PA69 的制备方法中,62 草酰胺先和 Na_2CO_3 的水溶液混合,再向其中加入含壬二酰氯的四氯乙烯溶液,重复 3 次,可以得到熔点 253°C 、特性黏度 1.13 dL/g 的白色聚合物。Dong Yusheng 等^[7]把含有聚醚单元的聚氧丙烯二胺作为软链段引入 PA62 进行改性,制备高耐热聚醚聚草酰胺共聚物。Yang Tingting 等^[8]采用两步聚合法将草酸二丁酯, HMDA 和间苯二甲胺 (MXD) 溶解在甲苯溶液中预缩合,然后在 $260\sim 290^\circ\text{C}$ 固相后聚合,制备了一系列具有高分子量的新型共聚酰胺 PA62/MXD2。

笔者通过胺酯聚合法将软链段 1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷 (BAE) 作为二胺共聚单元引入到 PA62 分子链中,通过共聚改性降低 PA62 熔点、改善加工性能的同时合成耐热性良好的聚合物。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HMDA: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;
BAE, 草酸二乙酯、三氟乙酸 (TFA)、六氟异丙醇 (HFIP): 分析纯, 梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司;

无水乙醇: $\geq 98\%$, 上海联宇化工有限公司;

浓硫酸: $95.0\%\sim 98.0\%$, 平湖化工试剂。

1.2 仪器及设备

固相反应管: 订制, 上海禾汽玻璃仪器有限公司;

核磁共振 (NMR) 仪: Bruker AVANCE III 600 MHz, 德国布鲁克公司;

平板硫化机: BL-6170-C 型, 宝轮精密检测仪

器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 美国尼高力公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Netzsch DSC241 型, 德国耐驰公司;

热重 (TG) 分析仪: Netzsch TG209F3 型, 德国耐驰公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: Rigaku D/max 2550 VB/PC 型, 日本株式会社理学公司;

乌式黏度计: $d=1.0\text{ mm}$, 上海禾汽玻璃仪器有限公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: Waters 1515 型, 美国沃特世公司。

1.3 PA62/BAE2 共聚物的合成

向 250 mL 三颈烧瓶中依次加入不同物质的量之比的 HMDA, BAE 和 100 mL 无水乙醇, 加机械搅拌及冷凝回流装置, 通入 N_2 。使用油浴加热, 先升温至 60°C 使 HMDA 溶化, 充分混合二胺单体后, 用恒压漏斗将草酸二乙酯缓慢加入到烧瓶中, 并用少量乙醇冲洗漏斗。然后升温至 120°C , 回流 3 h , 经恒压过滤、过夜真空干燥后得到预聚物, 并使用 DSC 测量其熔点, 根据预聚物熔点选择后聚合的反应类型和温度见表 1。

称量 2 g 干燥后的预聚物, 放入置于金属浴的反应管中, N_2 置换三次, 保持管内真空度 $<200\text{ Pa}$ 。升温到 150°C 并恒温 1 h , 接着以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 260°C 进行熔融聚合 (MP) 2 h , 或在低于熔点 40°C 内进行固相缩聚 (SSP) 6 h 。取出反应管, 冷却后得到 PA62/BAE2 共聚物。

表 1 PA62/BAE2 共聚物的制备

编号	投料比	预聚合				后聚合		实际组成 ³⁾	
	HMDA/BAE	温度/ $^\circ\text{C}$	产率/%	$\eta_r^{1)}$	$T_m^{2)}/^\circ\text{C}$	类型	温度/ $^\circ\text{C}$	产率/%	PA62/BAE2
PA62	100/0	120	98	1.3	332	SSP	290	99	100/0
PA62/BAE2-85/15	85/15	120	95	1.12	311	SSP	270	94	84/16
PA62/BAE2-70/30	70/30	120	91	1.15	281	SSP	260	89	70/30
PA62/BAE2-50/50	50/50	120	80	1.16	260	SSP	260	96	49/51
PA62/BAE2-30/70	30/70	120	91	1.17	186	MP	260	89	35/65
PABAE2	0/100	120	96	1.16	193	MP	260	87	0/100

注: 1) 预聚合的相对黏度 (η_r) 由乌式黏度计测得; 2) 预聚物熔点 (T_m) 由预聚物 DSC 第一次升温曲线得到; 3) 从 PA62/BAE2 聚合物的

$^1\text{H-NMR}$ 中计算出 PA62/BAE2 的实际物质的量之比。

1.4 表征与测试

$^1\text{H-NMR}$: 氘代浓硫酸作为溶剂, 使用 NMR 仪测试。

FTIR: PABAE2 以三氟乙酸为溶剂, 配置浓度

为 4% 的溶液, 采用溶剂涂膜法制样, 其余聚合物直接取样, 使用 FTIR 仪进行 ATR 测试。

DSC: 将 PA62/BAE2 共聚物样品置于 DSC 仪中, 在 N_2 气氛下, 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的变温速率在 20

~330℃范围内进行升温、降温和再升温三个程序测试。

TG 分析:称取 3~5 mg 粒度均匀的 PA62 / BAE2 聚合物样品,使用 TG 分析仪,在 N₂ 氛围中,以 20℃ / min 的升温速率在 30 ~ 700℃测试。

WAXD:将 PA62 / BAE2 预聚物和终聚物颗粒充分研磨成粉末;聚合物块体选一个较为平整的面磨平,得到尺寸 >55 mm 的测试面。

相对黏度测试:将 200 mg 的 PA62 / BAE2 预聚物溶解在 36.8 g 浓硫酸中,配制为浓度 0.01 g / mL 的溶液。将分别装有纯溶剂和溶液的乌式黏度计($d=1.0$ mm)在 25℃恒温水槽中静置 0.5 h 以上,测得流出时间分别为 t_1 , t_2 。预聚物相对黏度(η_r)计算公式为:

$$\eta_r = t_2 / t_1 \quad (1)$$

GPC:使用 GPC 仪,以 HFIP 作为流动相,聚苯乙烯为标样,对 PABAE2, PA62 / BAE2-50 / 50, PA62 样品进行测试。

饱和吸水率:使用平板硫化机将 PA62 / BAE2 聚合物样品热压成厚度 0.1 mm、尺寸为 20 mm × 20 mm 膜后,真空烘干至恒重(W_0),然后将薄膜放入 25℃的水中至恒重(W_1)。

$$\text{饱和吸水率} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 分子量测试

对于不同组成的 PA62 / BAE2 预聚物和聚合物,将其溶解在 H₂SO₄ 中进行相对黏度测试,测试结果如表 2 所示。从表 2 可以看到,PA62 预聚物的相对黏度仅为 1.3,而 PA62 聚合物相对黏度达到 3.3,这说明经过二次聚合后,PA62 聚合物分子量明显提高。由于聚合物与预聚物的分子量不同,含 BAE 单元的 PA62 / BAE2 聚合物需要更长时间才能溶解在 H₂SO₄ 中,溶解过程中链段醚键被破坏,聚合物严重降解,相对黏度难以准确测得,因此使用 GPC 进一步进行分子量测试。图 1 为 PA62 / BAE2 共聚物的 GPC 测试曲线。

表 2 PA62 / BAE2 共聚物的组成及分子量

样品编号	预聚物 η_r	聚合物 η_r	$M_w /$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w / M_n
PA62	1.3	3.3	5.8×10^4	1.8
PA62 / BAE2-85 / 15	1.12			
PA62 / BAE2-70 / 30	1.15			
PA62 / BAE2-50 / 50	1.16		2.3×10^4	3.5
PA62 / BAE2-30 / 70	1.17			
PABAE2	1.16		2.2×10^4	3.0

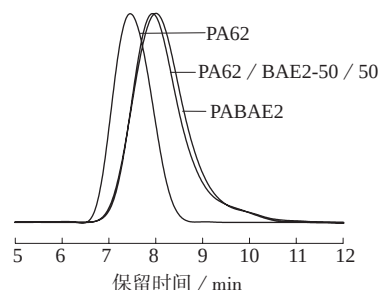


图 1 PA62 / BAE2 共聚物的 GPC 曲线

受条件限制,仅测试了特殊比例的 PA62, PA62 / BAE2-50 / 50 和 PABAE2 的分子量。由于 HDMA 反应活性高,PA62 易获得高分子量聚合物。随着低活性 BAE 单元引入,分子链规整性和溶液预聚合反应活性下降,所得聚合物分子量低。理论上,PABAE2 聚合物分子量最低,根据已有的测量结果(表 2)可以推测 PA62 / BAE2 共聚物分子量整体达到 22 000 g / mol,能够满足材料使用需求,但是分子量分布略宽,可能原因如下:①与草酸二乙酯的反应中,BAE 活性低于 HDMA 的反应活性,导致分子量难以提高;②BAE 软链增长到一定程度后,可能产生封端,生成环状低聚物^[9],分子链停止增长;③后聚合温度以及类型对分子量也有很大影响^[10]。

2.2 结构表征

图 2 为 PA62 / BAE2 共聚物的 FTIR 谱图。3300 cm⁻¹ 为聚草酰胺的 N—H 伸缩振动峰;2860 cm⁻¹ 和 2931 cm⁻¹ 附近的吸收峰为亚甲基的对称和非对称收缩振动,其形状和吸收波长的变化反应了 BAE 单体含量的变化;1652 cm⁻¹ 和 1515 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别对应聚酰胺特有的酰胺 I 带(C=O 的伸缩振动峰)和酰胺 II 带(C—N 弯曲振动峰)。位于 1110 cm⁻¹ 附近的强吸收峰为 BAE 链段特有的 C—O—C 伸缩振动峰,随着 BAE 含量的降低,该峰逐渐消失。

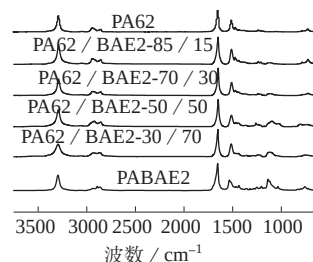


图 2 PA62 / BAE2 共聚物的 FTIR 谱图

为了进一步确定产物结构,使用氘代 H₂SO₄ 溶解样品进行 NMR 测试,图 3 为 PA62 / BAE2 共聚物的 ¹H-NMR 谱图。从 PABAE2 均聚物的核磁谱

图中可以看到,由于链段较长,醚键上的氧原子对周围碳的化学环境影响减弱,吸收峰发生重叠, δ 值为3.50的吸收峰对应分子链上与醚键相连的亚甲基所属的氢谱(a),而 δ 值为3.34的吸收峰为与亚胺基相连的亚甲基所属的氢谱(b); δ 值为3.0,1.18和0.89处的吸收峰分别为PA62分子链上c,d,e处与碳原子连接的氢谱。在PA62/BAE2共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,对应化学位移处可以检测到PA62和PABAE2的共振峰,且峰的位置与均聚物中吸收峰的位置基本没有偏移。通过b,c峰的面积比计算得到BAE和HMDA链段在分子链中的实际物质的量之比,计算结果与理论物质的量之比非常接近(表1)。FTIR光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 的测试结果充分说明成功合成了PA62/BAE2系列共聚物。

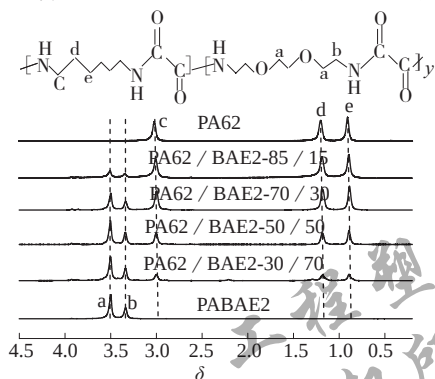
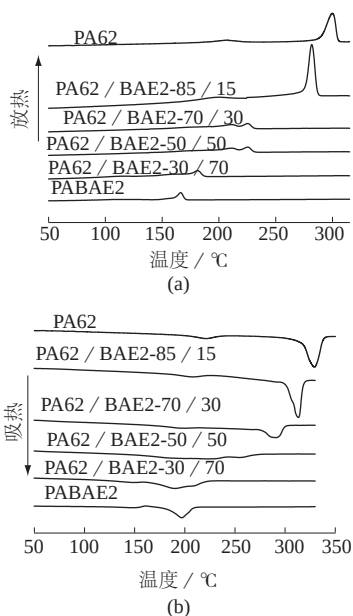


图3 PA62/BAE2共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 热性能

图4为PA62/BAE2共聚物的DSC测试曲线。



a—第一次降温; b—第二次升温

图4 PA62/BAE2共聚物第一次降温和第二次升温DSC曲线

测试结果包括结晶温度(T_c)、结晶焓(ΔH_c)、熔融温度(T_m)、在第二次升温DSC曲线中测得的熔融焓(ΔH_m)列于表3。

PA62/BAE2共聚物在降温过程中发生结晶,由于共聚物结构单元的组成存在系列长度分布,因此熔程较宽。并且,随着体系中BAE链段物质的量的增加,共聚物的结晶温度和熔点整体呈现下降趋势,且BAE的含量>50%时,熔点突降,这是由于BAE链段形成主要晶区,聚合物熔融呈现BAE2晶区的特征。PABAE2熔点不降反升则是因为均聚物的链段比共聚物更为规整。

表3 PA62/BAE2共聚物热学性能测试结果

样品编号	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_5^{1)} / ^\circ\text{C}$	$T_{50}^{2)} / ^\circ\text{C}$
PA62	300	90	329	94	406.	453
PA62/BAE2-85/15	282	72	313	47	410	451
PA62/BAE2-70/30	259	59	291	84	404	446
PA62/BAE2-50/50	225	53	222	65	399	440
PA62/BAE2-30/70	181	38	190	48	392	434
PABAE2	166	32	197	44	385	425

注: 1) T_5 为失重5%时的分解温度; 2) T_{50} 为失重50%时的分解温度。

PA62在降温和第二次升温过程中分别出现两个峰,类似的DSC曲线在其它文献中也报道过^[7-8],其中200 $^\circ\text{C}$ 附近的弱峰可能是不完善晶片的结晶和熔融^[11]。PA62/BAE2-85/15的热力学行为也受到PA62的影响,显现出同样的特征。测试结果表明,引入BAE单体可有效地降低PA62熔点、改善加工性能。其中,PA62/BAE2-85/15和PA62/BAE2-70/30的熔点分别为313 $^\circ\text{C}$ 和291 $^\circ\text{C}$,可加工性能良好。

在PA62/BAE2聚醚酰胺的分子链中,主要存在C—C(346 kJ/mol), C—O(358 kJ/mol), C—N(305 kJ/mol)三种单键,其中酰胺基团中的C—N键键能最低,在高温的情况下最容易发生断裂。由于聚酰胺一般需要经过后期熔融加工才能获得制品,而高温熔融时分子链的稳定性对产品力学性能等有极大影响,因此需要研究聚酰胺的热稳定性。图5为PA62/BAE2共聚物的TG分析曲线,测试结果列于表3。

图5和表3显示,PA62/BAE2-85/15(410 $^\circ\text{C}$)和PA62/BAE2-70/30(404 $^\circ\text{C}$)聚合物的热分解温度与PA62(406 $^\circ\text{C}$)相当,PABAE2的 T_5 也达到了385 $^\circ\text{C}$,与未改性的PA62相比并没有降低很多。聚酰胺的 T_5 主要由C—N键的断裂决定,PA62中

C—N 键含量最高,尽管将 BAE 单元引入 PA62 后,聚合物链规整性和刚性降低,但一定范围内,酰胺含量提高了 PA62 / BAE2 共聚物的热稳定性,因此共聚物的 T_g 变化不大,整体仍表现出十分优异的耐高温性能。

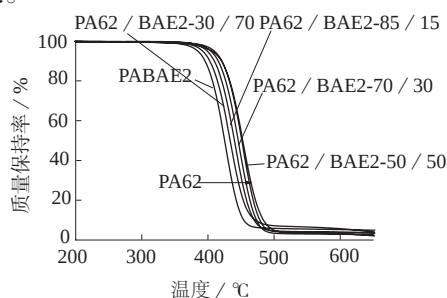


图5 PA62 / BAE2 共聚物的 TG 曲线

2.4 结晶性能

聚酰胺内部存在大量氢键,使得聚酰胺更易结晶。此外,为使晶体结构更为稳定,聚酰胺分子链存在不同的折叠方式,形成了多种晶体结构,一般分为 α 晶型、 β 晶型和 γ 晶型,并在一定条件下可相互转换,其中偶或偶-偶型聚酰胺的晶体结构主要是 α 或 γ 晶型^[12-15]。图6为 PA62 / BAE2 聚合物的 WAXD 谱图。使用 Jade 软件计算 PA62 / BAE2 共聚物的结晶度 (X_c) 见表4。

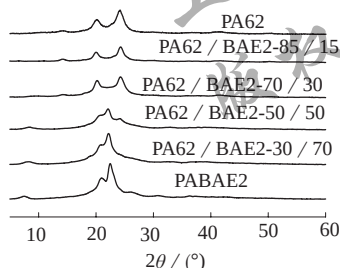


图6 PA62 / BAE2 共聚物的 WAXD 曲线

表4 PA62 / BAE2 共聚物的结晶度

样品编号	X_c / %
PA62	59
PA62 / BAE2-85 / 15	32
PA62 / BAE2-70 / 30	31
PA62 / BAE2-50 / 50	26
PA62 / BAE2-30 / 70	35
PABAE2	50

在 PA62 谱图中, $2\theta=14.2^\circ$ 处出现 γ 晶型的弱反射; 20.1° 和 24.1° 处可以观察到 α 晶型的两个强反射,分别对应氢键键合片层内和片层之间的垂直链形成的晶体。PABAE2 在 21° 和 22.4° 处可以观察到两个强反射,具有较好的结晶能力。随着 BAE 含量的增加, PA62 / BAE2 共聚物 14° 处的弱反射很快消失,强反射互相影响,衍射峰的位置发生偏移,并且从 PA62 向 PABAE2 的衍射峰转变。当

BAE 含量为 50% 时,两种结构的衍射峰共存。

2.5 吸水率

聚酰胺分子链中存在亲水的酰胺基团,其吸水率与分子链中酰胺基团的含量、氢键密度、结晶度有关,同时也受到环境湿度和温度的影响。材料吸水后,拉伸强度、模量、硬度、介电性能都会下降,尺寸稳定性变差,影响了制品的使用安全性和寿命,因此研究材料的吸水性能是十分有必要的。当几种聚酰胺所处环境相同时,分子结构中游离 N—H 键越多,结构就越疏松,对应的吸水能力越强^[16]。图7为 PA62 / BAE2 共聚物在 25°C 下的吸水率。

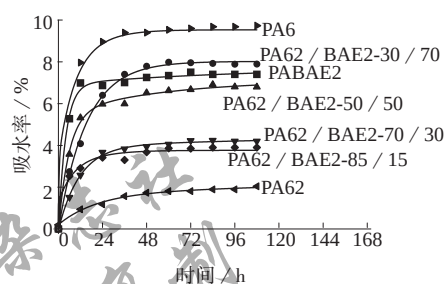


图7 PA62 / BAE2 共聚物的吸水率

从图7可以发现,由于柔性 BAE 单元破坏了分子链的规整性,使得游离的胺基增多,非晶区部分增多, PA62 / BAE2 的饱和吸水率随着 BAE 含量的增加而逐步提高,但都维持在 8% 以下。当 BAE 物质的量分数为 100% 时,均聚物 PABAE2 的分子链未被破坏,与 PA62 / BAE2-30 / 70 相比结晶更为完善,非晶区所占比例小,即饱和吸水率低。PA62 / BAE2-85 / 15 和 PA62 / BAE2-70 / 30 共聚物的饱和吸水率与 PA62 接近,具有较好的应用前景,粉末材料的低吸水率对 3D 打印材料的可加工性和组件的尺寸稳定性也具有积极影响。

3 结论

采用胺酯缩合聚合法,制备一系列高分子量的 HMDA 和 BAE 不同物质的量之比的聚草酰胺共聚物。FTIR 光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 证明,成功合成了 PA62 / BAE2 共聚物,并且随 BAE 含量的增多,共聚物熔点从 330°C 下降到 190°C ,但仍具有优良的热稳定性和结晶性能;吸水率从 1.8% 上升到 7.9%,但仍低于 PA6(10%)。特别是 PA62 / BAE2-85 / 15 ($T_m=313^\circ\text{C}$) 和 70 / 30 ($T_m=291^\circ\text{C}$) 共聚物兼具有高熔点以及良好的加工性能,同时结晶性能、热稳定性、饱和吸水率仍与 PA62 相当,值得进一步研究。

参考文献

- [1] Chatani Y, Ueda Y, Tadokoro H, et al. Structure of

- poly(hexamethylene oxamide)[Nylon 62][J]. *Macromolecules*, 1978, 11(4):636-638.
- [2] Shalaby S W, Pearce E M, Fredericks R J, et al. Structure and thermal stability of aliphatic polyoxamides[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1973, 11(1):1-14.
- [3] Gaymans R J, Utteren T E C, Berg J W A V D, et al. Preparation and some properties of nylon 46[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Edition*, 1984, 22(6):1373-1382.
- [4] Franco L, Subirana J A, Puiggali J. Structure and morphology of odd polyoxamides [nylon 9, 2]: A new example of hydrogen-bonding interactions in two different directions[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(12):3912-3924.
- [5] 唐伟家. 世界聚酰胺工程塑料市场及预测 [J]. *工程塑料应用*, 2003, 31(2):56-58.
- Tang Weijia. Worldwide market and forecast for polyamide engineering plastics[J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(2):56-58.
- [6] Chang H J, Vogl O. Regular copolyamides.II.Preparation and characterization of regular aliphatic copolyoxamides[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 1977, 15:1043-1060.
- [7] Dong Yusheng, Chen Jizong, Mutua F N, et al. Preparation and properties of poly(hexamethylene oxamide) copolymers containing ether moiety[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 58(9):1523-1529.
- [8] Yang Tingting, Mutua F N, Gao Yuanbo, et al. Synthesis and characterization of poly (1,6-hexamethylene oxamide-co-m-xylene oxamide) copolymers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(12):2943-2951.
- [9] 董雨生. 高耐热聚醚聚酰胺的制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2018.
- Dong Yusheng. Preparation and properties of high resistant polyether polyoxamide copolymers[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [10] 蒋爱云, 李新法, 牛明军, 等. 固相缩聚的研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(5):15-18.
- Jang Aiyun, Li Xinfu, Niu Mingjun, et al. Advance in study of solid state polycondensation[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2006, 22(5):15-18.
- [11] Sijbrandi N J, Kimenai A J, Mes E P C, et al. Synthesis, morphology, and properties of segmented poly(ether amide)s with uniform oxalamide-based hard segments[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(9):3948-3961.
- [12] Miyake A. Infrared spectra and crystal structures of polyamides[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2010, 44(143):223-232.
- [13] 黄映珊, 姜锋, 李杰, 等. α 和 γ 晶型尼龙 6 的可控合成 (英文) [J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2016, 39(1):35-42.
- Huang Yingshan, Jiang Feng, Li Jie, et al. Controllable formation of the α and γ crystalline phases of nylon 6[J]. *Journal of Natural Science of Hunan Normal University*, 2016, 39(1):35-42.
- [14] Arimoto H, Ishibashi M, Hirai M, et al. Crystal structure of the γ -form of nylon 6[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965, 3(1):317-326.
- [15] Auclerc M, Tauleigne A, Da C B F, et al. Polyamide-6 structuration induced by a chemical reaction with a polyether triamine in the molten state[J]. *Polymer*, 2019, 172:339-354.
- [16] 宁冲冲, 崔益华, 吴银财, 等. 降低尼龙制品吸水率的研究进展 [J]. *塑料科技*, 2013, 41(1):105-109.
- Ning Chongchong, Cui Yihua, Wu Yincai, et al. Research progress of lowering moisture absorption for nylon products[J]. *Plastics Science and Technology*, 2013, 41(1):105-109.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.net>