

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.001

PA66 / 6 的制备及性能

刘畅,刘可,李圆圆,李桃桃,肖茹

(东华大学材料科学与工程学院,高性能纤维及制品教育部重点实验室,上海 201620)

摘要:以己二酸己二胺盐(AH Salt)、己内酰胺(CPL)为原料,通过熔融缩聚法制备系列配比的共聚酰胺 66 / 6 (PA66 / 6)。利用傅立叶变换红外光谱仪、核磁共振波谱仪、X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、热重分析仪和万能材料试验机等表征其结构与性能。结果表明,经熔融缩聚法可成功制备 PA66 / 6,其分子结构中以稳定的 α 晶型为主,当 AH Salt 与 CPL 比例接近 1 : 1 时,有利于不稳定 γ 晶型的形成;与聚酰胺 6 (PA6) 或聚酰胺 66 (PA66) 相比,由于共聚单体的引入,PA66 / 6 分子链规整性降低、分子内及分子间作用力减小,其熔点、结晶度、拉伸强度均有所下降,但断裂伸长率提高,并且热稳定性良好;当 AH Salt 与 CPL 质量比为 40 : 60 时,熔点最低降至 169.7℃,结晶度为 16.2%,拉伸强度最低为 33.9 MPa,断裂伸长率提高至 122.9%,表明共聚改性可有效地提高 PA66 / 6 的韧性和加工性能。

关键词: 共聚; 熔融缩聚法; 共聚酰胺 66 / 6 ; 己二酸己二胺盐; 己内酰胺

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0001-07

Preparation and Properties of Co-polyamide 66 / 6

Liu Chang, Liu Ke, Li Yuanyuan, Li Taotao, Xiao Ru

(Key Laboratory of High Performance Fibers & Products, Ministry of Education,

College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Co-polyamide 66 / 6 (PA66 / 6) was prepared by melt polycondensation using hexane diamine adipate (AH Salt) and caprolactam (CPL) as raw materials. The chemical structure and properties of co-polyamide 66 / 6 were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray diffractometer, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and universal material testing machine. The results show that PA66 / 6 can be successfully prepared by melt polycondensation. The stable α -crystalline form is the main molecular structure of PA66 / 6, and it is more conducive to the formation of unstable γ -crystalline form when the ratio of AH Salt to CPL is close to 1 : 1. The introduction of comonomers reduces the regularity of PA66 / 6 chains and decreases the intermolecular interaction force. Compared with polyamide 66 (PA66) and polyamide 6 (PA6), the melting point, crystallinity and tensile strength of PA66 / 6 are reduced while the elongation at break is increased with a good thermal stability. When the mass ratio of AH Salt to CPL is 40 : 60, the melting point is reduced to 169.7℃, the crystallinity is 16.2%, the tensile strength is reduced to 33.9 MPa, but the elongation at break reached to 122.9%, indicating that the toughness and processability of PA66 / 6 can be improved effectively by copolymerization modification.

Keywords : copolymerization ; melt polycondensation ; co-polyamide 66 / 6 ; hexane diamine adipate ; caprolactam

聚酰胺 66 (PA66) 和聚酰胺 6 (PA6) 是目前聚酰胺 (PA) 产品中产量最大、应用最广泛的品种,具有力学强度高、自润滑优良、耐溶剂性好等优点^[1]。但 PA66 的熔点较高,加工温度范围窄,PA6 的冲击

强度低,这将限制两者在某些领域的应用。因此,如果以己二酸己二胺盐和己内酰胺为原料,通过共聚改性制备共聚酰胺 66 / 6 (PA66 / 6),以结合二者优异的性能并改善其加工性和韧性等,将有望拓宽

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2017YFB0309003)

通讯作者: 肖茹,教授,主要研究方向为纤维材料的功能化、智能化和绿色化 E-mail : xiaoru@dhu.edu.cn

收稿日期: 2018-10-17

引用格式: 刘畅,刘可,李圆圆,等. PA66 / 6 的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2019,47(1) : 1-7.

Liu Chang, Liu Ke, Li Yuanyuan, et al. Preparation and properties of co-polyamide 66 / 6[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1) : 1-7.

PA66 / 6 在机械制造、纺织加工及交通运输等领域的应用^[2]。

PA 的共聚改性主要是利用分子链中的酰胺基、羧基和胺基进行化学键合^[3],由于 PA6 和 PA66 分子链单元结构所含基团数不同,改变单体配比将会影响共聚产物的结构性能,因此不同比例的 PA6 / 66 的制备已有报道。Ma Yanan 等^[4]利用熔融共混法制备了 PA66 占比分别为 15% 和 40% 的 PA6 / 66,研究了氢键变化对 PA6 / 66 结晶性的影响,结果表明,共混过程中 PA6 与 PA66 间氢键形成能力很弱,PA66 的无定形态会阻碍 PA6 分子链中氢键的形成,降低 PA6 / 66 的结晶度。曹凯凯等^[5]利用己内酰胺与间对苯二甲酸己二胺盐(6I 盐)制备共聚 PA6 / 6I,研究表明,随着 6I 盐添加量的增加,共聚体系的拉伸和弯曲强度均提高,当 6I 盐添加量为 10% 时,共聚体系的玻璃化转变温度最大,冲击强度最佳。巴斯夫公司^[6]通过熔融缩聚法制备了己二酸己二胺盐添加量为 13.5%~19.5% 的 PA6 / 66,共聚物的相对黏度最高提升至 4.0,熔点降至 189℃,有效改善了其加工性能。罗玉航等^[7]利用共聚法制备己二酸己二胺盐添加量为 5%~20% 的 PA6 / 66,研究发现,适量己二酸己二胺盐的添加不仅未改变主体 PA6 的晶型,还对共聚反应起到促进作用,可降低共聚物的可萃取物含量,提高了单体的转化率。

目前国内外对于 PA66 / 6 的研究大多集中在原料以己内酰胺或己二酸己二胺盐为主的单一体系、己内酰胺与己二酸己二胺盐配比在小范围内变化的改性,对于己内酰胺与己二酸己二胺盐在大范围配比内变化的研究较少,因此笔者采用熔融缩聚法,以己二酸己二胺盐、己内酰胺为原料,制备全范围系列配比的 PA66 / 6,并系统研究其结构与性能,以期 PA66 / 6 产品开发及应用拓展提供必要的理论数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己二酸己二胺盐(AH Salt)、己内酰胺(CPL):工业级,巴斯夫(中国)有限公司;

己二酸(ADA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

高温高压聚合釜:GSH-5L 型,天津市研途实验

仪器开发有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9140A 型,上海精宏实验设备有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海精宏实验设备有限公司;

微型注塑机:WZS-10 型,上海新硕精密机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司;

核磁共振(NMR)波谱仪:Avance III HD 600 MHz 型,瑞士 Bruker 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/max-2550PC 型,日本 Rigaku 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20 型,美国 TA 公司;热失重(TG)仪:TG209 F1 型,德国 Netzsch 公司;

电子万能材料试验机:WDW3020 型,长春科新试验仪器有限公司;

乌氏黏度计:内径 1.0~1.1 mm,上海禾汽玻璃仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) PA66 / 6 的制备。

表 1 为 PA66 / 6 的实验配方。

表 1 PA66 / 6 实验配方

样品编号	AH Salt : CPL	AH Salt / g	CPL / g	ADA / g	H ₂ O / g
1 [#]	100 : 0	1500	0	12	800
2 [#]	90 : 10	1350	150	12	800
3 [#]	80 : 20	1200	300	12	800
4 [#]	70 : 30	1050	450	12	800
5 [#]	60 : 40	900	600	12	800
6 [#]	50 : 50	750	750	12	800
7 [#]	40 : 60	600	900	12	800
8 [#]	30 : 70	450	1050	12	800
9 [#]	20 : 80	300	1200	12	800
10 [#]	10 : 90	150	1350	12	800
11 [#]	0 : 100	0	1500	12	800

按表 1 配方将不同质量的 AH Salt, CPL, ADA 及去离子水加入高温高压反应釜中,通入氮气 15 min 以排出釜内空气;排气结束后密闭反应釜,开启搅拌,转速为 100 r/min,并在 1 h 内升温至 210~220℃,期间保持压力为 1.8~1.85 MPa;保压结束后打开排气阀,在 1 h 左右泄压至 0 MPa,继续升温到 260~265℃;抽真空至釜内压力为 -0.5 MPa,进一步提高共聚物聚合度,然后经铸带、切粒,得到 PA66 / 6 粒料。将 PA66 / 6 在约 100℃ 恒温水浴中萃取 48 h,除去未反应的己内酰胺单体

及低聚物,将萃取后的共聚物放入 60℃鼓风烘箱中干燥 24 h 除去表面水分,以备后续测试加工应用。

(2) PA66 / 6 拉伸样条的制备。

将萃取并干燥后的 PA66 / 6 置于 105℃的真空干燥箱中干燥 24 h,以除去其表面及结构内无定形区残留水分。用注塑机制备拉伸样条,模具温度为 30℃,料筒温度高于样品熔点 20℃左右,注塑压力为 0.9 MPa,保压时间为 10 s。

1.4 测试方法

相对黏度:称取 0.5 g 萃取并干燥后的 PA66 / 6,将其溶于 50 mL 浓度为 96% 的浓硫酸中制备溶液,选用内径为 1.0 ~ 1.1 mm 的乌氏黏度计并置于 (20 ± 0.1)℃ 的恒温水槽中,分别测量纯溶剂 (浓硫酸) 及溶液流过乌氏黏度计的时间 t_0 及 t ,由式 (1) 计算得到相对黏度 η_r 。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

FTIR 分析:将 PA66 / 6 样品置于衰减全反射 (ATR) 附件上固定,扫描 32 次,波数范围为 500 ~ 4000 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 分析:将 5 mg 的 PA66 / 6 样品添加至核磁管中,倒入 0.5 mL 氘代硫酸 (D_2SO_4) 使 PA66 / 6 充分溶解,以四甲基硅烷 (TMS) 为内标物,进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

XRD 分析:将适量的 PA66 / 6 样品固定在样品架上,选用波长为 0.154 nm 的 Cu / K_α 射线光源,管压 40 kV,管电流 200 mA,扫描角度 5° ~ 60°,扫描速率 20° / min。

DSC 分析:首先称取 1 ~ 5 mg 的 PA66 / 6 样品于坩埚中,并将其置于仪器炉体内,在氮气气氛下,以 40℃ / min 升温速率由 40℃ 升温至 320℃,消除热历史,恒温 3 min 后,以 10℃ / min 速率降温至 120℃,最后以 10℃ / min 升温至 300℃,并由式 (2) 计算 PA66 / 6 的结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c ——PA66 / 6 的结晶度;

ΔH_m ——PA66 / 6 的熔融焓, J / g ;

ΔH_m^* ——PA66 完全结晶时的熔融焓,其值为 190 J / g^[8]。

TG 分析:称取 1 ~ 5 mg 的 PA66 / 6 样品于坩埚中,在 20 mL / min 氮气气氛下,以 10℃ / min 的升温速率由室温升至 700℃。

力学性能分析:按照 ISO527-1 : 2012 进行拉伸性能测试,拉伸速率设定为 20 mm / min,每个样品测试五次并取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 相对黏度分析

不同 CPL 含量下 PA66 / 6 的相对黏度如图 1 所示 (CPL 质量分数是指其占 AH Salt 与 CPL 之和的质量比例,下同)。

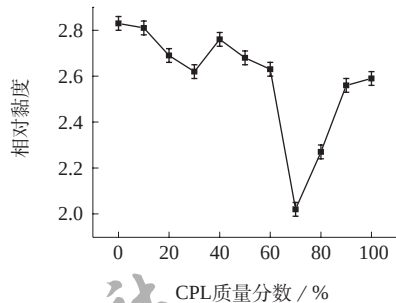


图1 不同 CPL 含量下 PA66 / 6 的相对黏度

由图 1 可知,纯 PA66 和纯 PA6 的相对黏度分别为 2.83 和 2.59。随着 CPL 含量的增加,PA66 / 6 的相对黏度呈“W”走势,其中以 AH Salt 为主时,PA66 / 6 的黏度最低达到 2.62 (AH Salt : CPL=70 : 30); 以 CPL 为主时,PA66 / 6 的黏度最低达到 2.02 (AH Salt : CPL=30 : 70)。这是因为引入第二组分后,破坏了分子链结构规整性,使氢键密度降低,分子间及分子内作用力减小,流动性增加,相对黏度下降^[9]。此外,相比 AH Salt 与 CPL 质量比为 70 : 30 时 PA66 / 6 的相对黏度,AH Salt 与 CPL 质量比分别为 60 : 40,50 : 50 和 40 : 60 时 PA66 / 6 的相对黏度有小幅提升。这是因为当两者比例趋于 1 : 1 时,分子链中端胺基与羧基反应更完全,聚合更充分,所生成分子链段变长,链段间相互缠结程度增加^[10],在宏观上表现为体系相对黏度的升高。

2.2 FTIR 分析

PA66 / 6 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

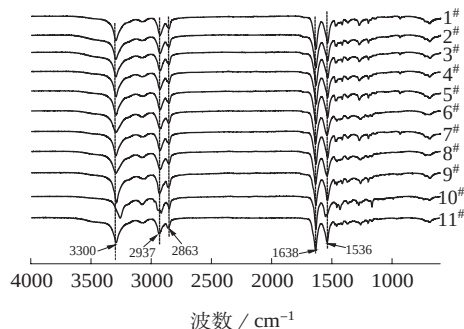


图2 PA66 / 6 的 FTIR 谱图

由图2可以看出,由于PA6, PA66和PA66/6均为酰胺类聚合物,含有相同的特征基团,包括酰胺基、羧基、胺基等,因此它们在结构上的唯一的区别就是酰胺键浓度以及脂肪族碳链长度的不同^[11],但这两者的差异在FTIR谱图中并不能清楚地表现出来,所以不同含量单体所制备PA66/6的FTIR谱图差异不大,分别在1536, 1638, 2863, 2937 cm^{-1} 和3300 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰。其中1536 cm^{-1} 处为N—H键和C—N键(酰胺II带)振动伸缩吸收峰^[12], 1638 cm^{-1} 处为C=O键(酰胺I带)振动吸收峰^[13], 2863 cm^{-1} 处为—CH₂—对称伸缩振动吸收峰^[7], 2937 cm^{-1} 处为—CH₂—不对称伸缩振动吸收峰^[14], 3300 cm^{-1} 处为N—H键弯曲振动和吸收振动吸收峰^[15],均为PA结构典型特征吸收峰。结果表明,不同配比的PA66/6分子链上特征基团相同,进一步通过核磁共振氢谱研究其结构。

2.3 ¹H-NMR 分析

PA66/6的¹H-NMR谱图如图3所示。

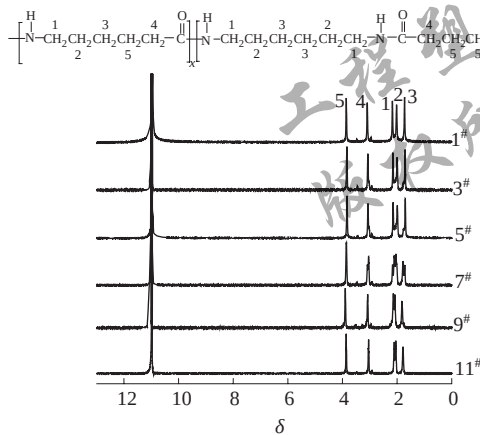


图3 PA66/6的¹H-NMR谱图

由图3可以看出,化学位移 $\delta=2.17$ 处为与胺基相连1号亚甲基上氢原子, $\delta=2.01$ 处为2号亚甲基上氢原子, $\delta=1.73$ 处为3号亚甲基上氢原子, $\delta=3.10$ 处为与羧基相连4号亚甲基上氢原子, $\delta=3.87$ 处为与羧基相连5号亚甲基上氢原子^[16],各个峰积分面积比为1:1:1:1:1,与各位置氢原子个数比相同,结合¹H-NMR与FTIR综合分析,可确定其分子结构与PA66/6结构相符,证明成功合成PA66/6。此外,由图3还可以看出,随着CPL含量的增加,1号峰的化学位移逐渐减小,3号峰的化学位移增大,这可能是由于分子链上氢键密度的不同造成的。当体系中CPL逐渐增加、AH Salt逐渐减少时,分子链

氢键密度降低,与—NH—相连的1号位的氢原子所受吸电子作用减弱,核外电子云密度增加,屏蔽作用加强,核的共振吸收向高场(或低频)移动,化学位移减小;而3号氢与酰胺基距离较远,受分子链整体影响较大,核外电子云密度降低,屏蔽作用减弱,核的共振吸收向低场(或高频)移动,化学位移增加^[17]。

2.4 XRD 分析

PA66/6的XRD谱图如图4所示。

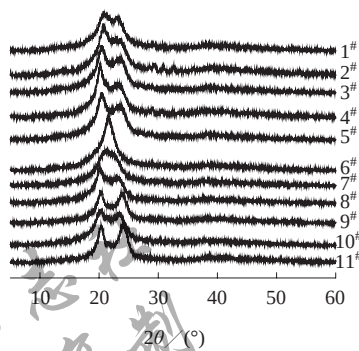


图4 PA66/6的XRD谱图

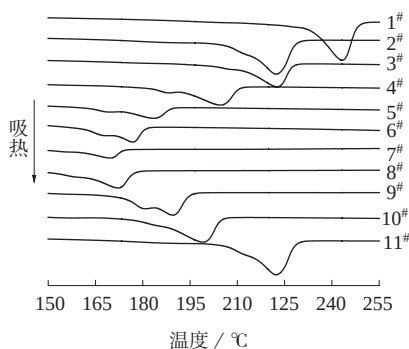
PA中一般存在 α 和 γ 两种晶型,其中 α 晶型的 2θ 约为20.2°和23.5°,分子结构排列规整,结构更为稳定; γ 晶型的 2θ 约为21.3°,其结构与 α 晶型相比稳定性较差^[18]。由图4可以看出,PA66/6分别在 $2\theta=20.83^\circ$ 和 $2\theta=23.32^\circ$ 附近出现两处明显衍射峰,为PA中 α 晶型的(200)和(002/202)晶面。当AH Salt与CPL质量比为50:50和40:60时,两衍射峰逐渐靠拢并变为一个衍射峰, 2θ 约为21.67°,为 γ 晶型的(001)晶面。其形成原因是:随着体系中第二组分的增加,分子链段规整性被破坏,结构中晶区比例降低,稳定的 α 晶型减少^[19],表现为XRD衍射峰相互靠拢;当单体比例趋近于1:1时,分子链上的端胺基和羧基反应完全,分子无序程度增加,结构中非晶区比例提升,更有利于形成不稳定 γ 晶型^[5],XRD衍射峰变为单峰。综上所述,XRD谱图说明当所添加AH Salt与CPL比例趋于1:1时,更有利于 γ 晶型的形成,其余比例共聚物晶体结构为稳定的 α 晶型。

2.5 热性能分析

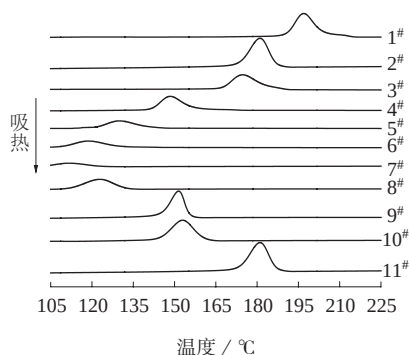
(1) DSC 分析。

PA66/6的DSC曲线如图5所示,相关DSC数据列于表2。

由图5和表2可以看出,随着CPL含量增加,PA66/6的熔融峰和结晶峰都先向低温移动后再



(a)



(b)

a—升温熔融曲线; b—降温结晶曲线

图5 PA66 / 6 的 DSC 曲线

表2 PA66 / 6 的 DSC 相关数据

样品编号	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
1 [#]	260.8	65.9	222.6	34.7
2 [#]	242.5	56.5	204.0	29.7
3 [#]	221.2	44.3	169.3	23.3
4 [#]	205.1	33.9	148.4	17.8
5 [#]	184.0	31.6	140.3	16.6
6 [#]	176.9	31.0	139.3	16.5
7 [#]	169.7	30.8	111.0	16.2
8 [#]	172.2	32.4	122.7	17.0
9 [#]	189.7	41.2	151.5	21.7
10 [#]	199.2	45.0	153.0	23.7
11 [#]	222.3	56.6	181.1	29.8

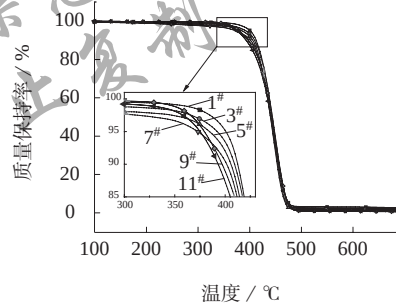
注: T_m 表示熔融温度, ΔH_m 表示熔融焓, T_c 表示结晶温度, X_c 表示结晶度。

向高温移动,其中,PA66的熔点为260.8℃,结晶温度为222.6℃,结晶度为34.7%;PA6的熔点为222.3℃,结晶温度为181.1℃,结晶度为29.8%;当体系中一种单体(AH Salt或CPL)含量居多时,随第二组分的不断增加,PA66/6的熔点、结晶温度及结晶度都逐渐降低,当AH Salt与CPL质量比为40:60时,熔点最低,为169.7℃,结晶温度降至111.0℃,结晶度为16.2%。这主要是因为共聚组分的变化会改变分子链段规整性,影响其晶相与非晶相结构的组成,当其中一种单体含量较多时,其结构

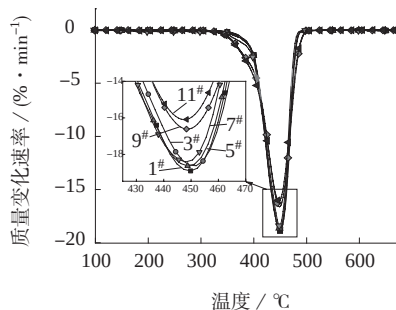
易形成晶相,熔点及结晶度都较高^[5];随着第二组分逐渐增多,酰胺基之间氢键形成概率减小,氢键密度降低,晶相比比例逐渐减小,熔点及结晶度逐渐降低^[20];当两种单体用量相当时,两组分反应完全,在共聚物中均无法形成各自晶相,结构中以非晶相为主,体系无序程度增加,此时熔点及结晶度最低,峰型变宽,峰面积变小^[14]。此外,一些配比的PA66/6的升温熔融过程会出现两个熔融峰,这可能是由分子内不同晶型造成的,对照XRD分析可知,单体配比在1:1左右有利于生成不稳定的 γ 晶型,其链段在降温过程中来不及结晶形成有序结构就失去运动能力^[21],因此第二次升温过程中在稍低于熔点温度时,原先被束缚的链段吸收能量会形成另一熔融峰^[22],故曲线呈现出两处熔融峰。

(2) TG 分析。

PA66/6的TG和DTG曲线如图6所示。



(a)



(b)

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图6 PA66 / 6 的 TG 和 DTG 曲线

由图6可知,纯PA66和纯PA6的起始分解温度分别约为400.7℃和376.0℃。PA66/6的起始分解温度随着CPL含量的增加逐渐降低,温度在388.0~398.0℃之间。这是因为加入CPL后,会破坏分子链氢键,分子间及分子内作用力减小,使PA66/6的热稳定性稍有降低,导致起始分解温度下降,但下降并不明显,这是因为虽然引入共聚单体

后会破坏分子氢键形成率,但是由于所制备 PA66 / 6 结构中还是以酰胺基团为主,分子链并未引入新的基团,因而对其热稳定性影响并不大,酰胺键的存在使 PA66 / 6 仍保持了优异的热稳定性能^[23]。由 DTG 曲线可知,热分解过程一步完成,最大热失重速率时的温度大约在 446.3 ~ 452.8℃,主要由分子主链 C—C 键断裂所致^[24]。综上所述,共聚反应对 PA66 / 6 的热稳定性影响不大,其热稳定性良好,可以满足后续加工对 PA66 / 6 的要求。

2.6 力学性能分析

不同 CPL 含量下 PA66 / 6 的拉伸强度和断裂伸长率如图 7 所示。

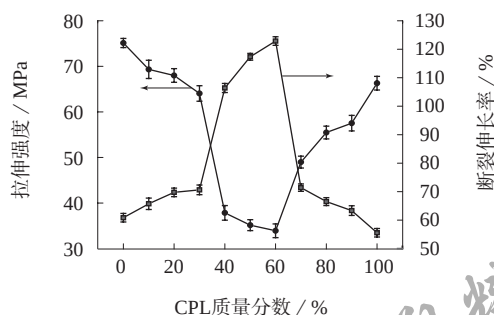


图 7 不同 CPL 含量下 PA66 / 6 的拉伸强度和断裂伸长率

由图 7 可知, PA66 / 6 的拉伸强度呈先降低后增加趋势,而断裂伸长率则相反;当 CPL 质量分数为 60% 时,拉伸强度达到最小值,为 33.9 MPa,断裂伸长率达到最大值,为 122.9%。这是因为当体系中分别以 CPL 或 AH Salt 为主要成分时,第二种单体的加入会破坏其分子间氢键作用、降低分子间作用力,导致结晶度降低、刚性下降,进而使拉伸强度减小;另一方面,随着第二组分的增多,虽然分子链规整性被破坏,但由于缩聚反应过程中单体间的不断聚合使链段长度增加,链柔性增大,韧性提高,所以断裂伸长率增加^[25]。当 CPL 和 AH Salt 质量比接近 1 : 1 时,两种单体所含基团数相当,反应更充分, PA66 / 6 的无序程度提高,链的柔性最高、刚性最低,虽然拉伸强度较低,但在拉伸过程中形变量逐渐增加,即断裂伸长率变大^[26]。此外由 DSC 和相对黏度数据也可知,当两种单体比例接近 1 : 1 时, PA66 / 6 的熔点和结晶度都较低,相对黏度有小幅提升,加热后在宏观上近似于熔胶态,有望应用于 PA 的热熔胶领域^[23]。

3 结论

以 AH Salt 和 CPL 为原料,通过熔融缩聚法制备了系列配比的 PA66 / 6 (CPL 质量分数为 0%~

100%)。共聚单体的引入使 PA66 / 6 分子链规整性降低,分子间作用力减小,其分子结构以 α 晶型为主,当 AH Salt 与 CPL 质量比接近 1 : 1 时,有利于形成不稳定的 γ 晶型;在共聚反应过程中,随第二种单体的加入,所制备 PA66 / 6 熔点、结晶度、拉伸强度逐步下降,但断裂伸长率提高;当 AH Salt 和 CPL 质量比为 40 : 60 时, PA66 / 6 熔点降至 169.7℃,结晶度为 16.2%,拉伸强度为 33.9 MPa,但断裂伸长率提高至 122.9%,高于纯 PA66 和纯 PA6,表明共聚反应可改善 PA66 / 6 的加工性能并有效提高其韧性。

参考文献

- [1] Liu Feifei, Hurley J M, Khare N P, et al. Mathematical modeling of nylon 6 / 6, 6 copolymerization in batch reactor: Investigating recipes without water and with cyclic dimer[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2017, 12(1):1-10.
- [2] 林镇秒. 共聚酰胺 6 / 66 制备与成型加工研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016:1-62.
Lin Zhenmiao. Polymerization and process of copolyamide PA6 / 66[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016:1-62.
- [3] 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]. 广州: 华东理工大学, 2018:1-64.
Tang Jie. Sequence distribution, crystallization behavior and copolymerization kinetics of nylon 6 / 66 copolymer[D]. Guangzhou: East China University of Science and Technology, 2018:1-64.
- [4] Ma Yanan, Zhou Tao, Su Gehong, et al. Understanding the crystallization behavior of polyamide6 / polyamide66 alloys from the perspective of hydrogen bonds: Projection moving-window 2D correlation FTIR spectroscopy and the enthalpy[J]. RSC Advances, 2016, 6:87405-87415.
- [5] 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.
- [6] Plachetta C, Gerstlauer A, Lang R, et al. Process for continuously preparing copolyamides from lactams and salts of diamines and dicarboxylic acids: US, 9200115[P]. 2015-12-01.
- [7] 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.
- [8] Kim S R, Poostforush M, Kim J H, et al. Thermal diffusivity of in-situ exfoliated graphite intercalated compound / polyamide and graphite / polyamide composites[J]. Express Polymer Letters, 2012,

- 6(6):476-484.
- [9] Arboleda-Clemente L, Ares-Pernas A, García X, et al. Influence of polyamide ratio on the CNT dispersion in polyamide 66 / 6 blends by dilution of PA66 or PA6-MWCNT masterbatches[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 221:134-141.
- [10] 李跃. 增韧 MC 聚酰胺 6 的制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016:1-69.
- Li Yue. Research on preparation and properties of toughened MCPA6[D]. Shanghai:Donghua University, 2016:1-69.
- [11] 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, 2017:1-55.
- Chen Yiming. Synthesis and characterization of polyamide 6 by block copolymerization[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2017:1-55.
- [12] Li Yuanyuan, LinYunzhi, Sha Kai, et al. Preparation and characterizations of flame retardant melamine cyanurate / polyamide 6 composite fibers via in situ polymerization[J]. *Textile Research Journal*, 2016, 87:561-569.
- [13] 伍威, 彭军, 王文志, 等. PA6-b-PPG 嵌段共聚物的合成与表征 [J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(4):17-21.
- Wu Wei, Peng Jun, Wang Zhiwen, et al. Synthesis and characterization of PA6-b-PPG block copolymers[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(4):17-21.
- [14] 俞育文. PA6 / 66 / EVA 三元原位共聚制备增韧合金的研究 [D]. 温州: 温州大学, 2015:1-87.
- Yu Yuwen. Preparation of nylon6 / 66 / EVA terpolymer by in situ polymerization and its toughening effects[D]. Wenzhou:Wenzhou University, 2015:1-87.
- [15] Li Yuanyuan, Liu Ke, Xiao Ru. Preparation and characterization of flame-retarded polyamide 66 with melamine cyanurate by in situ, polymerization[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(8):1-7.
- [16] Liu Ke, Li Yuanyuan, Tao Lei, et al. Preparation and characterization of polyamide 6 fiber based on a phosphorus-containing flame retardant[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(17):9 261-9 271.
- [17] 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, 66:352-366.
- [18] Fernandez - Barranco C, La Rubia - Garcia M D, Navas - Martos F J, et al. Mechanical and crystallographic properties of injection - molded polyamide 66 / sepiolite nanocomposites with different clay loading[J]. *Polymer Composites*, 2016, 36(12):2 326-2 333.
- [19] 牟丹, 袁伟忠, 盛曼, 等. 玻纤增强尼龙 66 的结晶和力学性能 [J]. *塑料*, 2012, 41(6):57-59.
- Mu Dan, Yuan Weizhong, Sheng Man, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nylon 66 / GF composite[J]. *Plastics*, 2012, 41(6):57-59.
- [20] Álvarez-Láinez M L, Palacio J A. Correlations between thermal and tensile behavior with friction coefficient in copolyamides 6 / 12[J]. *Wear*, 2017, 372-373:76-80.
- [21] 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.
- [22] Yuan Dongbang, Gao Yanfang, Guo Zhaoxia, et al. Improved thermal conductivity of ceramic filler-filled polyamide composites by using PA6 / PA66 1 : 1 blend as matrix[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134:doi:10.1002/app.45371.
- [23] Zhou Yihang, Xue Weilan, Zeng Zuoxiang, et al. Amine-terminated nylon 6 / 66 / 1010 (AM-6 / 66 / 1010) used for hot melt adhesives:synthesis and properties[J]. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 2015, 29(7):670-677.
- [24] Li Yuanyuan, Liu Ke, Zhang Jidong, et al. Preparation and characterizations of inherent flame retarded polyamide 66 containing the phosphorus linking pendent group[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(2):951-960.
- [25] 罗立善, 杨艳蓬, 唐志才, 等. 挤出工艺对 PA6 / PA66 复合材料性能的影响 [J]. *工程塑料应用*, 2015(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(9):70-74.
- [26] 徐宁. 聚酰胺 66 (PA66) 的低温增韧改性研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2016:1-64.
- Xu Ning. Toughening modification study of polyamide 66 (PA66) at low temperature[D]. Shenyang:Liaoning University, 2016:1-64.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2019 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2019 年定价 20 元 / 期, 全年 120 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355