

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.009

分子量对 PA1012 及其复合材料性能的影响

董穆¹, 杨一涵², 邵静波¹, 吕芸¹, 高达利¹, 董侠², 张师军¹

[1. 中石化(北京)化工研究院有限公司塑料加工研究所, 北京 100013;

2. 工程塑料院重点实验室, 北京分子科学国家研究中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190]

摘要: 以三种不同分子量及分子量分布的长碳链 AABB 型偶-偶尼龙 1012 (PA1012) 为原料, 探究了分子量及分布对纯 PA1012 以及 PA1012/玻璃纤维(GF)复合材料结构与性能的影响。对不同分子量及分子量分布的 PA1012 的基础物理性能、热力学性能以及结晶行为进行表征和分析, 结果表明, 高分子量和宽分子量分布的 PA1012 具有更高的韧性、更小的热变形温度和更大的模塑收缩率。与 GF 复合后, PA1012/GF 复合材料的力学性能和耐热性能相较于纯 PA1012 得到大幅提高, 同时吸水率和收缩率明显下降。高分子量和宽分子量分布会降低 PA1012/GF 复合材料的结晶能力, 有利于复合材料的韧性提高, 使其刚性和耐热性能下降, 纵向/横向收缩率差值增加。实际应用中如对材料刚性有较高要求, 可选择分子量低/分子量分布窄的 PA1012 产品; 若要求材料具有较高韧性, 可选择分子量高/分子量分布宽的 PA1012 产品。

关键词: 尼龙 1012; 玻璃纤维; 分子量; 分子量分布; 复合材料

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0051-07

Effects of molecular weight on properties of PA1012 and its composites

DONG Mu¹, YANG Yihan², SHAO Jingbo¹, LYU Yun¹, GAO Dali¹, DONG Xia², ZHANG Shijun¹

(1. Plastics Processing Research Institute, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China; 2. Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract : Three kinds of long chain AABB-type even-even nylon nylon 1012 (PA1012) with different molecular weight and molecular weight distribution were used as raw materials. The influences of molecular weight and molecular weight distribution on the structure and performance of pure PA1012 and PA1012/glass fiber (GF) composite materials were studied. The basic physical properties, thermodynamic properties, and crystallization behavior of different molecular weight and molecular weight distribution PA1012 were characterized and analyzed. The results show that high molecular weight and wide molecular weight distribution PA1012 have higher toughness, smaller thermal deformation, and larger molding shrinkage. The mechanical properties and heat resistance of PA1012/GF composite materials are significantly improved compared to pure PA1012, while the water absorption rate and shrinkage rate are significantly reduced. High molecular weight and wide molecular weight distribution reduce the crystallization ability of PA1012/GF composite materials, which is beneficial to the improvement of composite material toughness, while causing a decrease in rigidity and heat resistance, an increase in the longitudinal/lateral shrinkage rate difference. In practical applications, PA1012 with low molecular weight/narrow molecular weight distribution can be selected in case higher rigidity material is required; PA1012 with high molecular weight/wide molecular weight distribution can be preferential in case high toughness is required.

Keywords : nylon 1012 ; glass fiber ; molecular weight ; molecular weight distribution ; composite

长碳链尼龙(LCPA)为尼龙分子链的重复单体 (PA12)^[1]、尼龙 11 (PA11)^[2-3]、尼龙 610 (PA610)^[4]、尼龙 612 (PA612)^[5]、尼龙 1010 (PA1010)^[6] 和尼龙 1212

通信作者: 董穆, 博士, 高级工程师, 研究方向为合成树脂研发

收稿日期: 2024-07-09

引用格式: 董穆, 杨一涵, 邵静波, 等. 分子量对 PA1012 及其复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 51-57.

DONG Mu, YANG Yihan, SHAO Jingbo, et al. Effects of molecular weight on properties of PA1012 and its composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 51-57.

(PA1212)^[7]等。长碳链尼龙不仅具有传统尼龙的特征,还具有许多特殊性质,如PA11^[8]和尼龙1012(PA1012)具有吸水率极低、密度低、尺寸稳定性好等优点,是管路类零部件最常用的尼龙材料。

PA1012由癸二胺和十二碳二元酸通过低温成盐反应及高温熔融缩聚两步法制备。PA1012单体癸二胺来自生物基材料,属于部分生物基尼龙。随着国内相关技术和工艺的成熟,PA1012已经在我国实现了国产化,有望完全替代进口PA11、进口PA12材料,甚至某些特殊工艺制备制件可以超过PA11和PA12制件的力学性能^[9]。PA1012具有较低的酰胺键密度和较长的亚甲基链段长度,分子链柔性优于短碳链聚酰胺和芳香族聚酰胺,在力学强度和模量上稍显劣势。

为满足实际应用对产品韧性和刚性的要求,常采用共聚或共混的方式改善PA1012的性能或以PA1012作为第二组分改善基体树脂性能^[10]。Zhou等^[11]研究了聚(甲基丙烯酸甲酯)-聚丁二烯-聚苯乙烯(MBS)在PA1012中的增韧效果和机理,核-壳结构MBS颗粒与PA1012之间存在物理缠结和化学交联,能诱导PA1012从 α 相转为韧性更好的 γ 相。PA1012与其他聚酰胺(如PA6,PA612)共混时,通常作为软段组分,这是因为长碳链聚酰胺酰胺键密度较低,且具有较长的柔软的亚甲基链段。相对于聚酯、聚醚,PA1012分子链柔软性相对减弱,在与这两类物质共混或共聚时,PA1012反而充当硬段组分,因此,改变PA1012与聚酰胺、聚酯、聚醚共混或者共聚的比例,基础性能会随之变化,可以灵活地设计材料的力学性能、结晶性能。

基于尼龙树脂的增韧、增刚改性研究,与尼龙分子链本身的结构特质密切相关。在常见的短碳链聚酰胺加工应用及产品研发过程中,人们已经明确了尼龙分子量及分子量分布、相对黏度与其对应的应用领域,而PA1012分子量及分子量分布或相对黏度对材料性能和加工工艺影响的研究相对较少。

笔者选择了不同分子量(M_n)及分子量分布宽度(MWD)的PA1012为研究对象,探索分子量及分子量分布宽度对PA1012及其玻璃纤维(GF)增强复合材料的结晶及加工性能的作用机制,以期为长碳链尼龙的基础研究及加工应用提供理论支持和参考,为长碳链尼龙材料新牌号的开发提供数据和研究支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA1012:B120,B150,B170,山东广垠新材料有限公司;

GF:泰山玻璃纤维有限公司;

抗氧剂:牌号1098,牌号168,巴斯夫(中国)公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:ZSK-25,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:HTF110X/1 J,宁波海天塑机集团有限公司;

拉力试验机:5966,上海英斯特朗有限公司;

摆锤冲击试验机:HIT5.5P,德国Zwick/Roell公司;

热场发射扫描电子显微镜(FESEM):Nanosem 450,美国FEI公司;

凝胶渗透色谱:Waters Alliance e2695和2414(示差折光检测器),美国Waters公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC 8000,美国Perkin Elma公司。

1.3 试样制备

将三种不同分子量及分子量分布的PA1012(B120,B150,B170)在80℃下真空干燥6 h,按照树脂基体、GF和抗氧剂质量分数分别为74.7%,25%,0.3%的配比称量。先将树脂与抗氧剂加入到高速搅拌器中混合均匀,随后加入到双螺杆挤出机中熔融挤出,加料体积分数设置为6%。GF通过侧喂料口加入。熔体经口模牵丝经过水冷,切粒机造粒得到粒料。挤出机进料段温度为210℃,熔融段温度为230~240℃,机头温度为240℃,主机螺杆转速为320 r/min。将制得的粒料干燥后,利用注塑机制备标准样条。注塑温度为245℃,注塑压力为80 MPa,冷却时间为60 s,制得三种PA1012/GF复合材料(B120/GF,B150/GF,B170/GF)。

1.4 测试与表征

拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率为50 mm/min。

弯曲性能按照GB/T 9341-2008测试,样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,弯曲速率为2 mm/min。

简支梁缺口冲击强度按照GB/T 1043-2008测试,样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

热变形温度按照 GB/T 1634.2-2004 测试,升温速率 120 °C/h,载荷 1.8 MPa。

尼龙吸水率按照 GB/T 1034-2008 测试。

熔融温度和结晶温度借助 DSC 仪来测定:将样品从 50 °C 升温至 230 °C,升温速率为 10 °C/min。恒温 3 min,以消除热历史。再以 10 °C/min 的降温速率降至 50 °C,恒温 2 min,第二次加热以 10 °C/min 的升温速率升至 230 °C,整个过程均在氮气保护下进行。

相对黏度按照 ISO 307:2019 进行测试,溶剂为浓硫酸。

分子量及分子量分布使用凝胶渗透色谱测定:流动相为六氟异丙醇,测试温度为 50 °C,样品浓度为 1 mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 PA1012 的基本物理特性

三种牌号 PA1012 样品(B120, B150, B170)的分子量及分子量分布宽度 MWD 见表 1。三种样品的分子量(包括数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w)和分子量分布呈现阶梯式上升的趋势,其中 B120 具有最低的分子量和最窄的分子量分布,而 B170 则具有最高的分子量和最宽的分子量分布, B150 则介于两者之间。相对黏数的变化趋势与分子量变化趋势一致。

表 1 三种牌号的 PA1012 的 M_n , M_w , MWD 及相对黏数

Tab. 1 M_n , M_w , MWD and relative viscosity number of three grades of PA1012

Sample	Relative viscosity number	M_n	M_w	MWD
B120	2.00	13 734	27 523	2.00
B150	2.08	15 232	31 706	2.08
B170	2.29	17 378	39 930	2.29

图 1a 为三种不同分子量及分子量分布的 PA1012 样品的一次降温曲线。表 2 列出三种不同分子量 PA1012 的结晶温度峰值,均在 160 °C 附近。其中,高分子量、宽分布的 B170 样品的结晶峰最宽,而低分子量、窄分布的 B120 样品的结晶峰最窄。宽分子量分布的样品在冷却过程中会形成不同厚度的片晶,导致结晶峰展宽^[12]。

图 1b 为三种不同分子量及分子量分布的 PA1012 样品的二次升温曲线。由图 1b 可见,不同分子量 PA1012 的熔点接近,并呈现出两个熔融峰,这归因于 PA1012 的熔融重结晶现象^[13-14]。高温熔融峰为主要的熔融峰,熔融峰峰值 T_m 位于 191 °C 左

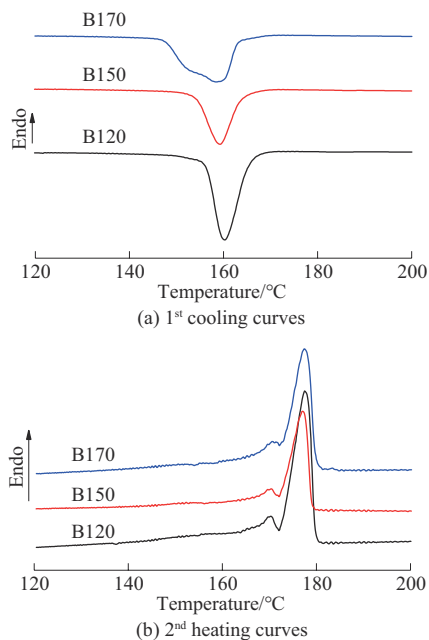


图 1 三种牌号 PA1012 样品的一次降温曲线和二次升温曲线

Fig. 1 1st cooling and 2nd heating curves of three grades of PA1012

表 2 不同 PA1012 的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)及过冷度(ΔT)

Tab. 2 T_m , T_c and ΔT of different PA1012

Sample	T_m /°C	T_c /°C	ΔT /°C
B120	191.6	160.3	31.3
B150	191.0	159.3	31.7
B170	191.6	158.5	33.1

右,低温熔融峰峰值位于 182 °C。低温熔融峰归属于初始片晶的熔融,而高温熔融峰则归属于重结晶的熔融。低温熔融峰对应的温度随着分子量的增大和分子量分布的变宽逐渐向高温移动并逐渐展宽,表明其初始片晶的厚度更大而片晶厚度的分布更宽;而高温熔融峰与分子量和分子量分布无关,均位于 191 °C 附近。熔融重结晶现象在其他尼龙体系(如 PA612^[5], PA6, PA1212 等)中也被报道过。

长碳链尼龙的分子结构特点决定其与短链尼龙相比具有特殊的性能,进而决定了其应用领域^[15]。与传统短链尼龙相比,PA1012 的熔点相对较低,可应用于滚塑成形储氢瓶内胆材料、选择性激光烧结成型^[9,16]等领域。

2.2 PA1012 及其复合材料的力学性能

长碳链尼龙与传统短链尼龙(PA6 或 PA66)相比,由于亚甲基数量增加,分子链柔性增加,材料的柔性和韧性都有所提高,但同时材料的刚性和模量会相应降低,造成长碳链尼龙在实际应用中刚度和韧性表现不佳。纯 PA1012 不能满足某些应用场合中对材料耐热性和刚性、韧性的需要,例如汽车软

管制造、桨叶、电动汽车冷却水管、空调管等。无机填料^[17]如纤维和晶须具有较好的强度、刚性等性能,可同时提高塑料的刚度和韧性,被广泛地应用于塑料的增强增韧改性。其中,GF具有拉伸强度高、耐化学试剂性能优异、不吸潮、热膨胀系数低和热导率高等优异性能,常用来改性长碳链尼龙树脂,同时起到提高刚度和增韧的效果。

笔者比较了三种不同分子量及分子量分布的PA1012的力学性能,如图2和图3所示。从图2和图3可以看出,三种纯PA1012的拉伸强度、弯曲强度与分子量和分子量分布的关系不大,对于三种不同分子量和分子量分布的PA1012样品来讲,拉伸强度和弯曲强度均为41 MPa左右。图4显示冲击强度对分子量和分子量分布变化较为敏感,高分子量和宽分子量分布的B170样品具有明显更高的冲击强度,尤其是室温下,B170样品的冲击强度优势更加明显。冲击强度的提高表明样品韧性的提高,B170样品具有宽的分子量分布和宽的片晶厚度分布,有利于材料韧性的提高。

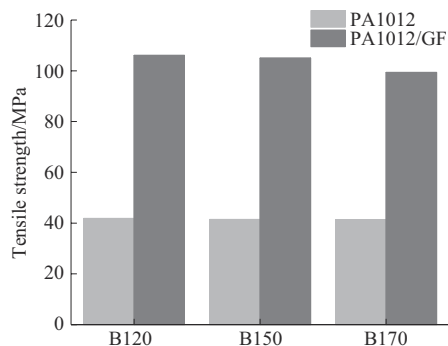


图2 不同PA1012及其复合材料的拉伸强度对比

Fig. 2 Comparison of tensile strength of different PA1012 and its composites

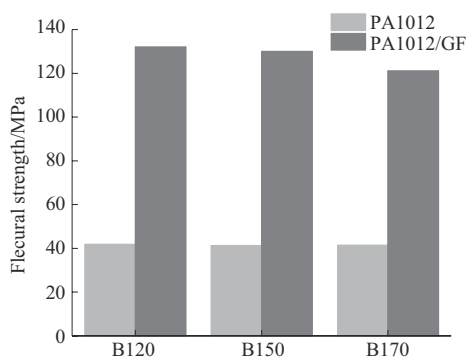


图3 不同PA1012及其复合材料的弯曲强度对比

Fig. 3 Comparison of flexural strength of different PA1012 and its composites

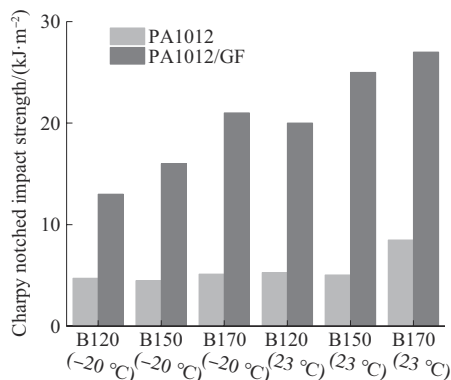


图4 不同PA1012及复合材料在-20 °C和23 °C条件下冲击强度

Fig. 4 Impact strengths of different PA1012 and its composites at -20 °C and 23 °C

图2~图4还比较了纯PA1012与PA1012/GF复合材料的力学性能。与纯PA1012相比,复合材料的力学性能显著提高。PA1012/GF复合材料的拉伸强度约是纯PA1012的2.5倍,弯曲强度是纯PA1012的3倍左右,而冲击强度则提高至纯PA1012的4~5倍。

GF的加入会放大分子量及分子量分布对力学性能的影响。三种分子量及分子量分布不同的纯PA1012的拉伸强度和弯曲强度基本一致,而B170/GF复合材料的拉伸和弯曲强度则明显低于B120/GF和B150/GF复合材料。同时,复合材料的低温/室温冲击性能表现出随分子量和分子量分布增加阶梯式增大的趋势,放大了B120和B150样品间冲击性能的差异。

传统短链尼龙由于具有较高的氢键密度,表现出较高的吸水率和收缩率,PA6的收缩率约为2%~3%。而长碳链尼龙的氢键密度低,具有更低的收缩率和吸水率,这是长碳链尼龙的主要性能优势之一。三种不同分子量及分子量分布的纯PA1012以及PA1012/GF复合材料在流动方向(MD)和横截面方向(TD)上的模塑收缩率如图5所示。未改性的

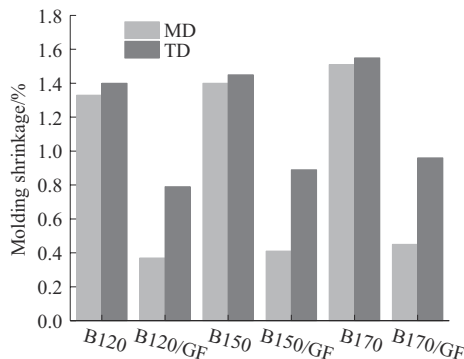


图5 不同PA1012及其复合材料的模塑收缩率

Fig. 5 Molding shrinkage of different PA1012 and its composites

PA1012收缩率约为1.3%~1.6%,并随着分子量增加和分子量分布变宽,收缩率略微增大。加入GF增强后,两个方向的模塑收缩率均大幅度下降,降低至0.4%~0.9%之间。

另外,结晶会影响材料的各向异性,导致了MD和TD上取向和收缩的程度不同^[18]。对于纯PA1012,TD方向的收缩率始终略大于MD方向,MD和TD收缩率差值随分子量增大和分子量分布展宽而略微缩小,B120样品的收缩率差值约为0.04%,而B170样品的收缩率差值约为0.07%。而加入GF增强后,由于GF诱导的各向异性的结晶,MD和TD方向收缩率的差值增加了一个数量级,从约0.04%提高到0.4%左右,同时随着分子量增加和分子量分布展宽差值逐渐增加,B120/GF复合材料的收缩率差值约为0.42%,而B170/GF复合材料的收缩率差值增加至0.51%左右。

由于注塑模具温度较低,注塑完成后样条中结晶不完善的部分会继续缓慢结晶,而模塑收缩率的测量是在注塑完成24 h后进行,因此样条的收缩率与材料的后结晶程度密切相关。 T_m 与 T_c 的差值过冷度(ΔT)常被用来表征半结晶聚合物的结晶速率, ΔT 越小,表明材料的结晶速率越快。三种纯PA1012的 T_m 、 T_c 和 ΔT 见表2。高分子量宽分子量分布的B170样品的 ΔT 最大,表明其结晶速率最慢,后结晶的部分比例较大,因此B170样品的收缩率明显高于B120和B150样品。而对于GF增强的复合材料来讲,由于纤维沿MD方向的取向,纤维在TD方向与基体的接触面积远大于MD方向,即在TD方向上的异相成核作用远大于MD方向,因此复合材料MD和TD方向收缩率的差值相较于纯PA1012明显增大。与纯PA1012相似的,B170/GF样品的收缩率明显高于B120/GF和B150/GF样品。

工程塑料是车用塑料的重要组成部分,特别是对汽车发动机零部件来说,材料的热变形温度关系到结构件能否在车载环境中保持良好的力学性能。图6展示了纯PA1012及PA1012/GF复合材料的热变形温度。热变形温度与分子量和分子量分布也表现出明显的规律,分子量降低、分子量分布变窄,PA1012的热变形温度升高。热变形温度则与结晶完善程度密切相关,片晶的完善程度越高,对无定形区分子链的束缚作用越强,有利于热变形温度的提高。B120样品具有低的分子量和窄的分子量分

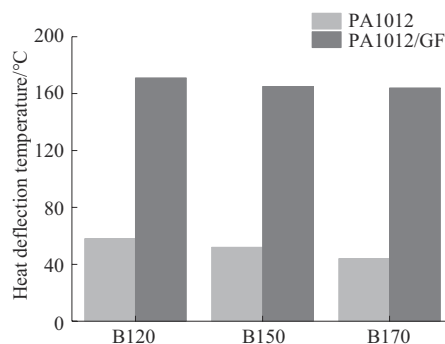


图6 不同PA1012及其复合材料的热变形温度

Fig. 6 Heat deflection temperature of different PA1012 and its composites

布,均有利于其在结晶过程中形成结构完善且尺寸均一的片晶结构,DSC的结果也证实了B120样品具有上述结晶结构特征(窄的结晶峰和初始晶体的熔融峰),因此其具有最高的热变形温度。

纯PA1012材料的热变形温度最高为58 °C,PA1012/GF复合材料的热变形温度最高可以增加至171 °C,是纯PA1012的2.9倍。更高的热变形温度说明可以应用于对温度要求更高的汽车零件中。

2.3 长碳链尼龙吸水性能的比较

由于分子链上含有极性酰胺基团,尼龙吸水率较高,如PA6在室温下,相对湿度为50%时,平衡吸水率为3.61%^[19]。不同种类尼龙吸水性不同,赵清等^[20]研究了水分对PA1212的力学性能的影响,发现PA1212在吸水102 h后的吸水率仅为0.818%,远小于PA6和PA66,屈服强度和断裂强度的下降率也远远低于PA6和PA66。尼龙吸水性随着聚酰胺分子主链段亚甲基数量的增加而下降,即随着尼龙分子链中酰胺基的含量降低,尼龙吸水率降低。

虽然长碳链尼龙酰胺基密度较低,具有较低的吸水率,但是长期放置后,吸水依然严重。长碳链尼龙吸水后会影响到物理性能和力学性能,熔融加工过程中在热和空气的共同作用下还会加速水解。长碳链聚酰胺吸水后拉伸强度和拉伸弹性模量大大降低。水分子在长碳链聚酰胺基体中起到塑化作用,因此冲击性能提高。表3为不同分子量PA1012及其复合材料的吸水率,如表3所示,纯PA1012的吸水率远低于PA6的吸水率,比尼龙吸水率低一个数量级,也低于PA1212吸水率。加入GF后,吸水率下降至0.23%,降至原来的三分之一。分子量大小及分子量分布对吸水率没有显著影响。

表3 不同PA1012及其复合材料的吸水率

Tab. 3 Water absorption of different PA1012 and its composites

%		
Sample	PA1012	PA1012/GF
B120	0.66	0.23
B150	0.62	0.23
B170	0.62	0.23

2.4 PA1012/GF复合材料的熔融和结晶行为

图7展示了PA1012/GF增强复合材料的断面形貌。借助SEM可以发现,GF在尼龙树脂基体中沿着流动方向取向,B120/GF和B150/GF呈现相似的形貌,GF沿流动方向被拔出树脂基体,与尼龙基体界面明显。B170/GF复合材料断裂形貌不同于另两种样品。GF与基体之间界面不明显,表现出明显的黏连。这是由于尼龙聚合过程中,为提高尼龙黏度,常加入扩链剂或增黏剂,此类小分子有机助剂一定程度上起到相容剂的作用,有助于改善尼龙基体和GF的界面相容性,因此高黏度PA1012(即高分子量尼龙)与GF的界面不显著。

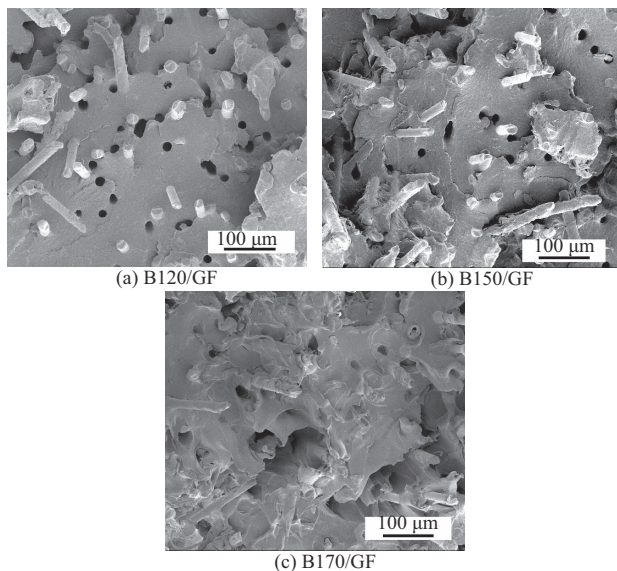
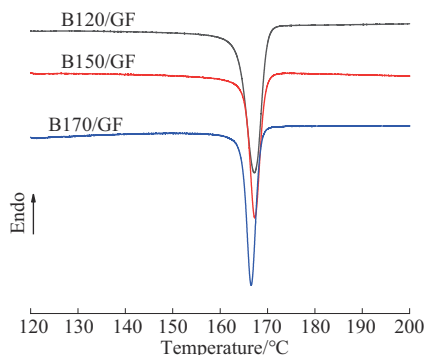


图7 不同PA1012及其复合材料的SEM微观形貌图

Fig. 7 SEM microscopic morphology of different PA1012 and its composites

图8a为三种PA1012/GF复合材料的降温曲线。对比纯PA1012,三种复合材料的结晶峰明显变窄,同时结晶温度提高至167℃附近,这归因于GF对PA1012基体的异相成核作用,降低了基体的成核位垒,使其可以在更高的温度下发生结晶,同时形成的晶体尺寸更加均匀。B170/GF的 T_c 明显低于B120/GF与B150/GF,这归因于高分子量对分子链规则排列的阻碍作用。



(a) Cooling curves of PA1012/GF composites

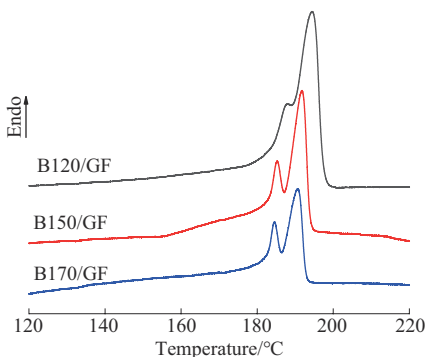
(b) 2nd heating curves of PA1012/GF composites

图8 不同PA1012及其复合材料的降温和二次升温曲线

Fig. 8 Cooling curves and 2nd heating curves of different PA1012 and its composites

图8b为三种PA1012/GF复合材料的二次升温曲线。三种复合材料与纯PA1012相似,表现出熔融重结晶现象。然而,复合材料的低温熔融峰明显高于纯PA1012,这表明GF的异相成核作用明显提高了样品中初始晶体的含量,同时,复合材料的低温熔融峰明显变窄,归因于异相成核作用生成了尺寸均匀的片晶结构。另外值得注意的是,随着分子量的增大和分子量分布变宽,复合材料的低温熔融峰向低温移动,表明高分子量和宽分子量分布会降低复合材料结晶过程中所形成的片晶厚度。另外,B150/GF和B170/GF的高温熔融温度相近,而B120/GF的高温熔融温度明显高于上述两个样品,这表明低分子量窄分布的分子链结构促进形成了更加完善的重结晶晶体结构。

3 结论

以分子量及分子量分布为变量,得到分子量及分子量分布对PA1012力学性能及聚集态行为(结晶、熔融)的影响,以及对GF增强PA1012复合材料的作用规律:

(1)分子量较高、分子量分布较宽的PA1012具有较低的结晶温度和较宽的结晶峰,强度和模量略

低,韧性较好;

(2) GF增强PA1012的模量和冲击强度显著增加,分子量及分子量分布对力学性能指标的作用规律更加明显。分子量较高、分布较宽的PA1012复合材料具有更高的冲击强度、更高的收缩率和更低的热变形温度。

(3) GF起到成核剂作用,PA1012复合材料结晶温度增加7℃。由于GF取向诱导结晶作用,复合材料模塑收缩率下降,MD和TD方向收缩率差值增加。

参考文献

- [1] DAI Ruixin, HUANG Miaoming, MA Lili, et al. Study on crystal structure and phase transitions of polyamide 12 via wide-angle X-ray diffraction with variable temperature[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3:522–529.
- [2] SADEGHI F, LE D. Characterization of polymeric biomedical balloon: physical and mechanical properties[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(9):799–807.
- [3] BAHRAM M, ABENOJAR J, CASANOVA M A M. Comparative characterization of hot-pressed polyamide 11 and 12: Mechanical, thermal and durability properties[J]. *Polymers*, 2021, 13(20). DOI: 10.3390/polym13203553.
- [4] ARTYKBAEVA E, DURMAZ B C, AKSOY (GOLSHAEI) P, et al. Investigation of the properties of PA6/PA610 blends and glass fiber reinforced PA6/PA610 composites[J]. *Polymer Composite*, 2022, 43:7 514–7 525.
- [5] WU Yichao, HUANG Anmin, FAN Shuhong, et al. Crystal structure and mechanical properties of uniaxially stretched PA612/SiO₂ films[J]. *Polymers*, 2020, 12(3):711–724.
- [6] ZHANG Zhenya, LIU Wentao, LIU Hao, et al. The thermal behavior of γ -PA1010: Evolution of structure and morphology in the simultaneous thermal stretched films[J]. *Materials*, 2020, 13(7). DOI:10.3390/ma13071722.
- [7] 蒋杰,唐秋雨,赵玲,等.长碳链PA1212弹性体在热环境中的分子运动和氢键研究[J]. *化工学报*, 2022, 73(1):425–433.
JIANG Jie, TANG Qiuyu, ZHAO ling, et al. Molecular motion and hydrogen bond of long-chain PA1212 elastomer under thermal field [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1):425–433.
- [8] NEGRELL C, FRÉNEHARD O, SONNIER R, et al. Self-extinguishing bio-based polyamides[J]. *Polymer Degradable Stability*, 2016, 134:10–18.
- [9] WEI Yang, LUO Yi, WANG Zhengze, et al. Optimization of polyamide 1012 powder for laser powder bed fusion via complexation with metal ions[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 79.DOI:10.1016/j.addma.2023.103917.
- [10] LI Wanli, WANG Lili, DONG Xia, et al. A facile strategy to fabricate antistatic polyamide 1012/multi-walled carbon nanotube pipes for fuel delivery applications[J]. *Polymers(Basel)*, 2020, 12(8).DOI:10.3390/polym12081797.
- [11] ZHOU Chenxu, ZHU Ping, LIU Xinran, et al. The toughening mechanism of core-shell particles by the interface interaction and crystalline transition in polyamide 1012[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 206. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108539.
- [12] ZHOU Chenxu, ZHU Ping, WANG Yu, et al. Relaxation behavior, crystallization and mechanical property of long chain polyamides via thermodynamic technologies[J]. *Material Today Communication*, 2023, 35:68–74.
- [13] 董侠,王笃金.长碳链聚酰胺制备、改性及应用关键技术[M].北京:科学出版社,2019.
DONG Xia, WANG Dujin. Long chain polyamide preparation, modification and application key technique[M]. Beijing: Science publisher, 2019.
- [14] 胡三友. PA1212、PA1012增韧复合材料的制备及性能研究[D]. 郑州:郑州大学,2014.
HU Sanyou. The preparation and performance research of PA1212 and PA1012 toughening composite materials[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [15] 薛东.玻纤增强不同长链聚酰胺材料性能及注塑产品对比[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(5):50–56.
XUE Dong. Comparison on injection products and properties of glass fiber reinforced diferent long chain polyamide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(5):50–56.
- [16] WU Ting, REN Yaojia, LIANG Luxin, et al. Tensile strength and wear resistance of glass-reinforced PA1212 fabricated by selective laser sintering[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023, 18(1). DOI:10.1080/17452759.2022.2150652.
- [17] HUANG Anrong, SUN Jing, LUO Shanshan, et al. Morphology, dynamical mechanical and flame retardant properties of nylon 1212/organic montmorillonite nanocomposites prepared by melt compounding[J]. *Journal of Electronic Research and Application*, 2021, 5(2):11–17.
- [18] SIMAL A L, MARTIN A R. Structure of heat-treated Nylon 6 and 6.6 fibers. I. The shrinkage mechanism[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 68(3):441–452.
- [19] 陆龙威,颜菲,卢津强,等.玻纤增强尼龙6材料水煮后性能变化[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(1):128–145.
LU Longwei, YAN Fei, LU Jinqiang, et al. Performance changes of glass fiber reinforced nylon 6 material after boiling in water[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(1):128–145.
- [20] 赵清香,刘民英,王玉东,等.分子量、热处理和水份对PA1212的力学性能的影响[C]//2004年全国高分子材料科学与工程研讨会论文集.上海:中国化学会,中国机械工程协会,中国材料研究协会,2004:145–146.
ZHAO Qingxiang, LIU Minying, WANG Yudong, et al. Effects of molecular weight, annealing treatment and water on the mechanical properties of nylon 1212[C]//Proceedings of 2004 National Symposium of Polymer Materials Science and Engineering. Shanghai: Chinese Chemical Society, Chinese Mechanical Engineering Society, Chinese Material Research Society, 2004: 145–146.