

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.025

MC尼龙的合成影响因素及改性研究进展

郝新宇,董亚鹏,赵恬娇,王美珍,宁丁怡,张岩丽,王波

(太原科技大学化学工程与技术学院,太原 030024)

摘要:简述了单体浇铸(MC)尼龙的合成机理,介绍了引发剂和活化剂在MC尼龙合成过程中的作用。分析了不同引发剂、活化剂对MC尼龙合成的影响,阐述了其优缺点。针对作为金属材料替代物的MC尼龙在诸多领域的性能还未能满足实际需求这一问题,介绍了近年来国内外MC尼龙在提高耐磨性、力学性能、热稳定性等方面的研究进展,并探讨了存在的问题。基于此,提出了未来应从MC尼龙的分子特性出发,创新性地开发使用MC尼龙专用助剂。同时,充分利用专用助剂可以在MC尼龙改性中原位使用的优势,获得综合性能更加优异的MC尼龙。

关键词:单体浇铸尼龙;引发剂;活化剂;改性;研究进展

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0173-06

Research progress on synthesis influencing factors and modification of MC nylon

HAO Xinyu, DONG Yapeng, ZHAO Tianjiao, WANG Meizhen, NING Dingyi, ZHANG Yanli, WANG Bo

(School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract : The synthesis mechanism of monomer cast (MC) nylon was briefly described, and the roles of initiators and activators in the synthesis process of the MC nylon were introduced. The influences of different initiators and activators on the synthesis of the MC nylon were analyzed, and the advantages and disadvantages were described. In response to the issue that the performance of the MC nylon as a substitute for metal materials has not yet reached the level required for practical use in many fields. The research progress of the MC nylon at home and abroad in recent years to improve the wear resistance, mechanical properties, thermal stability, and other aspects was introduced and the problems were discussed. For this reason, the research and development of the MC nylon modification specific additives should start from the molecular characteristics of the MC nylon and draw support from the advantage of the specialized additives in MC nylon can achieve in situ reaction.

Keywords : monomer cast nylon ; initiator ; activator ; modification ; research progress

单体浇铸(MC)尼龙是一种半结晶聚合物,通常由己内酰胺(CL)或其它内酰胺经阴离子开环聚合而成^[1]。由于与尼龙6(PA6)水解聚合的方式不同,两者相对分子质量相差较大^[2]。PA6的相对分子质量一般为2万~3万,而MC尼龙的相对分子质量则为5万~10万,这使得MC尼龙的力学性能远优于PA6^[3]。并且在聚合速率、吸水率、热性能、硬度和摩擦系数等方面都要优于PA6^[4]。最重要的是,MC尼龙具备先转移至模具中再聚合的特点,十分适合生产大尺寸且需求较少的制品。由于MC尼龙的综合性能优异,目前已逐渐取代多种金属材料,在高性能、轻量化零件生产领域具有重要应用^[5-6]。因此,MC尼龙的应用领域远比PA6广泛,但作为金属材料的主要替代物,MC尼龙在众多领域其性能还不足以

达到实际需求。目前,MC尼龙仍然在耐磨性、力学性能及热稳定性等方面存在诸多问题^[7]。

1 MC尼龙的合成及影响因素

1.1 MC尼龙的合成

MC尼龙6是MC尼龙的一个重要品种,通常以己内酰胺(CL)为原料通过阴离子聚合反应而成。将CL进行减压加热熔融后,在真空条件下加入引发剂进行阴离子开环聚合反应,形成CL阴离子,然后加入活化剂得到聚合物活性料。在其黏度尚未变大之前迅速转移至已预热好的模具中进行聚合反应、脱模,得到MC尼龙制品。反应过程主要分为链引发与链增长两个阶段^[8]。

链引发阶段主要由两个反应构成:(1)CL与碱金属(M)

基金项目:山西省科技成果转化引导专项(202204021301061),山西省专利转化专项计划(20240001)

通信作者:王波,工学博士,教授,硕士生导师,研究方向为聚合物功能化改性

收稿日期: 2024-11-02

引用格式: 郝新宇,董亚鹏,赵恬娇,等.MC尼龙的合成影响因素及改性研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(1):173-178.

HAO Xinyu, DONG Yapeng, ZHAO Tianjiao, et al. Research progress on synthesis influencing factors and modification of MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 173-178.

或其衍生物(B^-M^+)反应生成CL阴离子(图1);(2)CL阴离子与CL单体进行亲核加成反应,生成二聚体胺阴离子(图2)。由于CL阴离子与环上羰基双键存在共轭效应,CL中酰胺键的碳原子缺电子性又不足,活性较低。因此,CL阴离子与CL反应过程存在诱导期,导致其聚合速率较慢^[9]。

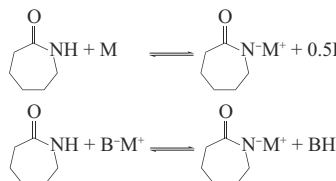
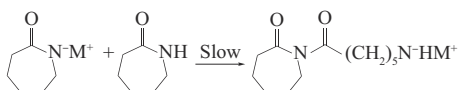
图1 CL与M和 B^-M^+ 反应Fig. 1 Reaction of the CL with M and B^-M^+ 

图2 CL阴离子与CL亲核加成反应

Fig. 2 Nucleophilic addition reaction of the caprolactam anion with caprolactam

MC尼龙合成的链增长阶段主要由三个反应构成:(1)二聚体胺阴离子与CL反应形成二聚体(图3);(2)二聚体与CL阴离子反应(图4);(3)MC尼龙的链增长反应(图5)。

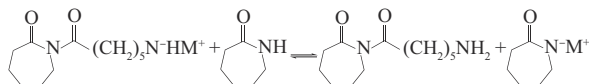


图3 二聚体胺阴离子与CL反应

Fig. 3 Reaction of the dimeric amine anion with the CL.

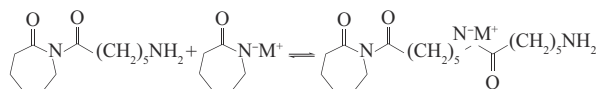


图4 二聚体与CL阴离子反应

Fig. 4 Reaction of the dimers with the CL

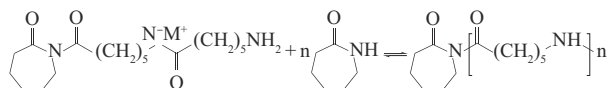


图5 MC尼龙的分子链增长反应

Fig. 5 Molecular chain growth reaction of MC nylon

虽然二聚体胺阴离子无共轭效应,但不能直接引发单体,而是夺取CL上的质子进行链转移。二聚体胺阴离子产物二聚体的缺电子性或活性显著增加,促进CL阴离子的亲核进攻,从而加快聚合速率^[10]。同时,由于N-酰化己内酰胺上含有酰亚胺基团($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$),与CL相比,其C—N键能更弱,从而使开环所需要的活化能更少。因此,在聚合体系中 $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$ 结构一旦形成,反应就可以快速进行。所以通常在聚合体系中加入活化剂(如异氰酸酯类化合物),代替图2中缓慢的反应,消除CL阴离子聚合时链引发阶段的诱导期,加快CL聚合(图6)。

由此可见,在CL阴离子聚合制备MC尼龙过程中,引发剂、活化剂对聚合速率、转化率、相对分子质量等均具有重要

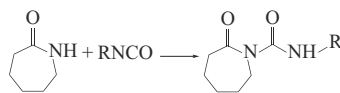


图6 CL与异氰酸酯反应

Fig. 6 Reaction of the CL with the isocyanate

影响。

1.2 引发剂类型对MC尼龙的影响

目前,在MC尼龙阴离子聚合中使用的引发剂主要是锂、钠、钾等碱金属及其酰胺化物、氢氧化物和醇化物等,也有部分研究者使用格利雅化合物^[11]。这些引发剂能够从CL分子链上夺取酰胺基上的氢使之成为阴离子,或自行离解为带有酰胺基的阴离子和小分子物质。在MC尼龙合成过程中,引发剂含量对MC尼龙相对分子质量的影响很小,但对聚合速率的影响较大。随着引发剂含量的增加,聚合速率加快,当引发剂含量达到某一阈值时,MC尼龙的聚合速率趋于稳定^[10]。

碱金属作引发剂合成MC尼龙,虽然效率较高,但是产品容易变黄,而且在取代反应的过程中产生氢,在较高温度下容易生成还原性物质。从而导致在MC尼龙合成过程中,聚合温度不能太高,限制了其在工业合成MC尼龙中的应用^[12]。

碱金属的酰胺化物作引发剂合成MC尼龙时,己内酰胺锂盐、己内酰胺钠盐、己内酰胺钾盐的电离常数依次增大,所对应的金属阳离子电负性依次减小,对应的催化反应速率依次增加。当聚合体系中加入电负性大于铝的金属离子时,CL阴离子聚合速率很慢,甚至不聚合。因此,CL聚合的聚合速率取决于所加入引发剂金属阳离子的电负性,随着电负性的增大,CL阴离子浓度降低,聚合速率变慢^[13]。

碱金属的氢氧化物作引发剂合成MC尼龙时,会伴随水的产生,而且氢氧化物本身也易吸水。一旦水不能及时除去,就会影响MC尼龙的合成,所以当使用碱金属的氢氧化物作引发剂时,必须及时除去聚合体系中生成的水,避免出现阻聚现象^[14-15]。

碱金属的醇化物作引发剂合成MC尼龙时,与CL反应所生成的醇类也要及时除去,所以通常使用甲醇钠、乙醇钠等可以生成易挥发醇类的碱金属的醇化物^[16-17]。

溴化镁、己内酰胺溴化镁(C1)等格利雅化合物作引发剂合成MC尼龙时,由于其呈弱碱性,不易与体系中改性材料发生反应。避免了强碱性的引发剂在MC尼龙合成过程中与改性材料反应,提前被消耗,从而出现聚合不完全甚至不聚合的现象^[18]。

在MC尼龙合成过程中,不同类型的引发剂对产物会有不同的影响。碱金属因聚合温度的限制影响了其在工业中的应用,且催化反应速率由碱金属阳离子的电负性决定。碱金属的氢氧化物及醇化物在使用时,不可避免地会有副产物的产生从而影响MC尼龙的合成。

1.3 活化剂类型对MC尼龙的影响

目前,合成MC尼龙所使用的活化剂主要是酰化己内酰胺及异氰酸酯类化合物。活化剂的引入,消除了CL正常开环聚合存在的诱导期,直接进入链增长阶段,使聚合速率加快^[13]。在MC尼龙合成过程中,活化剂含量既可以控制相对分子质量的大小,也可以控制CL阴离子聚合的速率^[19]。常用的活化剂主要有二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)^[20]、甲苯二异氰酸酯(TDI)^[21]、异佛尔酮二异氰酸酯(IDPI)^[22]、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)^[23]、多异氰酸酯^[24]、双酰化内酰胺-1,6-己内酰胺(C20)^[25]和高分子活化剂等。

活化剂可作为分子量调节剂,调控产物的相对分子质量。通过控制活化剂的含量影响聚合体系中活性中心的数量,含量越高,反应产生的活性中心数量越多,每条分子链上可反应的CL数量就越少,从而使MC尼龙的相对分子质量降低。同时,活性中心数量的增加有利于聚合速率的提高^[12]。

使用异氰酸酯类活化剂时,官能团数量会影响MC尼龙合成。当使用单官能团活化剂时,随着活化剂浓度升高,MC尼龙相对分子质量下降。使用多官能团活化剂时也有相似规律,不同之处在于多官能团活化剂会使产物支化程度升高,降低结晶温度^[26]。同时,较大空间位阻的活化剂加入聚合体系中会降低聚合速率及产物聚合度^[27]。

由于MC尼龙独特的性能,经常会被用于浇铸大型模具,需要考虑延长聚合时间,所以MC尼龙初期聚合速率不能过快。研究者以C1~C20的引发剂-活化剂体系,在反应初期,聚合速率较慢,给浇铸留出了较长的时间。而C20因其特殊的结构和电作用力,可以与拥有特定金属阳离子的引发剂形成络合物,且络合物形成后,聚合速率加快。此外,形成的络合物越强,阴离子生成的速率就越快,聚合速率也就越快^[28]。

近年来,研究者通过将不同结构、官能团的高分子化合物与异氰酸酯类化合物接枝制备高分子活化剂。高分子活化剂的加入可以赋予MC尼龙特殊的性能,同时可以改善MC尼龙与改性材料之间的相容性^[29]。

活化剂的种类往往会影响MC尼龙的相对分子质量、分子链结构及支化程度等,业内通常根据需求选择不同类型的活化剂。在MC尼龙合成过程中,异氰酸酯类活化剂被广泛使用,且因其官能团数量不同使MC尼龙的性能有所改变,而C20活化剂则被用于大型零件的制备。目前,研究者们多数使用自制的高分子活化剂,在赋予MC尼龙不同特性的同时,也改善了与其它改性材料相容性差的问题,从而使MC尼龙拥有广阔的应用前景。

2 增强MC尼龙耐磨性的改性方法

MC尼龙在恶劣条件下(高载荷、高速度和长时间磨损过程等)会导致零件失效、材料损耗和可靠性降低,极大地限制了其在设备传动部分的进一步应用^[30-31]。目前,研究者们普遍通过物理改性的方法加入碳纤维(CF)、氮掺杂还原氧化石

墨烯(N-RGO)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)等无机材料提升MC尼龙的硬度,起到承载和应力传递的作用,从而改善MC尼龙的耐磨性。或通过加入石蜡(PW)、二硫化钼(MoS_2)和润滑油等具有自润滑性能的材料在MC尼龙摩擦表面形成稳定的膜层,从而达到降低复合材料摩擦系数的目的。此外,也有部分研究者通过化学改性的方法加入聚二甲基硅氧烷(PDMS)赋予MC尼龙润滑性能。

Liu等^[32]开发了一种碳纤维/氮掺杂还原氧化石墨烯/石蜡三元骨架材料(CF/N-RGO/PW)。其中,CF和N-RGO因其本身硬度极高,赋予了复合材料优异的摩擦表现。并且挠曲的N-RGO可以容纳PW,为MC尼龙提供润滑作用,且CF上存在大量裂纹,可将PW输送到摩擦表面从而大幅改善MC尼龙的摩擦性能。结果表明,添加质量分数为0.2% N-RGO,0.6% PW的CF/N-RGO/PW可以使MC尼龙摩擦系数降低83%,磨损损耗降低65%。

Song等^[33]通过共聚在MC尼龙基体中引入了PDMS,以原位阴离子聚合法制备了PDMS/MC尼龙复合材料。研究表明,当添加质量分数5%的PDMS时,其在MC尼龙摩擦表面形成润滑膜,复合材料磨损损失仅为纯MC尼龙的26%,但摩擦系数变化不大,且PDMS的加入使MC尼龙力学性能有所降低。

Shangguan等^[34]使用 MoS_2 对MC尼龙/PDMS复合材料进行改性。由于 MoS_2 的活性元素有很强的吸附性,并且容易脱落转移到摩擦界面形成稳定的膜层,当 MoS_2 质量分数为3%时,复合材料的摩擦系数为0.75(降低了18.48%),磨损率降低至 $0.4145 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,明显改善MC尼龙的摩擦系数及磨损率。

Wang等^[35]使用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性后,通过在聚合体系中加入润滑油制备了改性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /油浸单体浇铸(OMC)尼龙复合材料。结果表明,APTS- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数为0.1%时,由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有极高的硬度,并且APTS改善了其与MC尼龙的相容性,从而使复合材料摩擦系数和磨损损耗分别降低了44%和64.8%。此外,摩擦过程中,OMC尼龙表面渗出的油滴起到了润滑作用,同样改善了复合材料的耐磨性。

Wang等^[36]通过原位阴离子聚合法制备了 SiO_2 /OMC尼龙复合材料。研究表明,由于 SiO_2 具有较高的硬度,在摩擦表面起到了承载作用,并且润滑油的加入赋予了复合材料润滑的效果,形成了传递膜,当加入质量分数4%润滑油、0.075% SiO_2 纳米粒子时,复合材料的摩擦系数和磨损率分别降低了30.5%和30.3%。

研究者们经常通过物理改性的方法添加无机材料对MC尼龙进行改性,以达到提高其耐磨性的目的,但无机材料的表面极性较高,在基体中容易团聚,与MC尼龙相容性较差,所以通过在体系中加入硅烷偶联剂(如APTS)进行改善。此外,PDMS、润滑油等材料虽然会改善MC尼龙的耐磨性,但由于其本身强度低,会影响MC尼龙的力学性能,从而

限制了其应用。

3 增强MC尼龙力学性能的改性方法

MC尼龙作为一种工程塑料,具有优异的力学性能。但是,在当前需要开发轻量化、高性能零件的背景下,特别是作为金属材料替代品的MC尼龙,MC尼龙的力学性能仍然需要提升^[37-38]。目前,研究者们通过加入纤维素纳米晶(CNC)、石墨烯纳米片(GN)、端氨基聚二甲基硅烷(APDMS)、六甲基磷酰三胺(HPT)、高岭土和纳米纤维素(CNF)等增强材料改善MC尼龙力学性能。

张电子等^[39]通过原位阴离子聚合法制备了MC尼龙/CNC复合材料。与未经处理的CNC相比,经过120℃预处理的CNC活性羟基减少,与基体的相容性得到改善,添加质量分数为1%时,复合材料的弯曲强度、弯曲模量和拉伸强度分别提高到111.3 MPa, 2.8 GPa和80.2 MPa。

Li等^[40]制备了MC尼龙/GN-APDMS, MC尼龙/GN, MC尼龙/APDMS等一系列复合材料。结果表明,由于APDMS, GN与MC尼龙相容性较差,从而使复合材料力学性能提升不明显甚至降低。而利用APDMS在GN表面的锚定作用制备的MC尼龙/GN-APDMS复合材料各组分之间拥有较强的相互作用,从而拥有良好的相容性。当APDMS质量分数为1%, GN质量分数为0.5%时,复合材料的拉伸强度提高了12%, 冲击强度提高了37%, 填料起到了协同增刚增韧的效果。

张佰尧等^[41]通过阴离子聚合法制备了MC尼龙/HPT复合材料。HPT改善了MC尼龙的结晶行为,使MC尼龙的非晶区含量提高,转移应力的能力得到增强,当添加质量分数15%的HPT时,MC尼龙的冲击强度提高至36.6 kJ/m², 断裂伸长率提高至264.5%。

Wang等^[42]研究了经聚乙二醇二缩水甘油醚(PEGDE)改性前后高岭土对MC尼龙力学性能的影响。研究表明,经PEGDE改性后的高岭土改善了高岭土与MC尼龙的相容性,对MC尼龙的增强效果更好,与纯MC尼龙相比,当PEGDE-高岭土质量分数为1.5%时,复合材料的拉伸强度提高了15.6%, 当PEGDE-高岭土质量分数为1.0%时,复合材料的冲击强度提高了52.7%。

He等^[43]通过使用多异氰酸酯对羧基化纳米纤维素(CNF-C)进行功能化改性并制备CNF-C/MC尼龙复合材料。CNF-C经过改性后,与MC尼龙的相容性得到改善,当CNF-C质量分数为1.5%时,复合材料的拉伸强度提高了47.9%, 冲击强度提高了19.0%。

虽然使用增强材料改性MC尼龙可以提高力学性能,但大多都具有较高的极性,容易出现团聚现象,在MC尼龙基体中形成缺陷,从而影响改性效果。

4 增强MC尼龙热稳定性的改性方法

MC尼龙因优异的性能,经常被用于制造高速传输设备的零件,在运行时不可避免地会产生热量。由于MC尼龙导热系数低,导致散热较慢,受到热分解和高温条件下力学性

能降低的影响,极大地降低了MC尼龙的使用寿命与可靠性^[44]。目前,研究者们通过添加高岭土、GN和CNF等材料对MC尼龙进行改性或通过与4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)反应增强其散热、阻热和抗热分解能力,从而改善MC尼龙的热稳定性。

Ding等^[45]使用PDMS对高岭土进行改性,并通过原位阴离子聚合法制备了MC尼龙/高岭土-PDMS复合材料。结果表明,改性后的高岭土与MC尼龙相容性较好,当添加质量分数1.5%的高岭土-PDMS时,与纯MC尼龙相比,由于高岭土具有良好的阻隔性能,可以抑制氧气和热量的进入,从而使复合材料的热损失30%温度提高了79℃,热损失50%温度提高了39℃。

Zhuang等^[46]通过预分散法制备了MC尼龙/GN复合材料,有利于GN在MC尼龙基体中良好分散,加快了GN网络之间的热传导。结果表明,相比于纯MC尼龙,添加GN质量分数1.0%的复合材料导热系数达到了0.79 W/(m·K),热损失5%的温度提高至284.7℃,初始分解温度(T_{onset})提高至316.5℃。

何晓峰等^[47]通过阴离子聚合法制备了MC尼龙/CNF复合材料。由于CNF与MC尼龙紧密接触使热分解产物的传输受阻并且可以吸收热分解的自由基。同时,CNF本身也具有耐高温特性,添加质量分数为1.5%时,复合材料的起始热分解温度提高58.41℃,热损失10%的温度提高至369.2℃,热稳定性显著提高。

Shi等^[48]通过将TEMP引入到MC尼龙分子链上,研究其对MC尼龙热稳定性的影响。研究表明,加入TEMP后,提高了MC尼龙抵抗热分解的能力,同时其羧酸浓度降低,呈现出更稳定的化学结构,当TEMP的物质的量分数为0.2时,复合材料的等温失重为2.82%,与纯MC尼龙相比,其 T_{onset} 提高5℃,热分解结束温度提高10℃。

大多研究者们通过在聚合体系中引入阻热、散热性能优良的改性材料,增强MC尼龙阻热、散热的能力,从而改善MC尼龙的热稳定性。但由于改性材料与MC尼龙相容性较差,影响其在基体中分散。因此,复合材料的热稳定性无法得到较好的改善。

5 结语

在MC尼龙合成过程中,不同引发剂、活化剂对其聚合速率、转化率、相对分子质量具有重要影响,进而影响MC尼龙的综合性能。因此,结合不同的制备条件,选择合适的引发剂与活化剂就显得尤为重要。同时,MC尼龙因其优异的综合性能,有望作为金属材料的理想替代品,成为汽车、船舶、航天等领域零件用高性能化和轻量化材料的代表。但是,其耐磨性、力学性能和热稳定性还有进一步的改善空间。针对这一问题,国内外开展了大量的研究并取得了一定进展。但MC尼龙专用助剂的选择仍然匮乏,且其与诸多改性材料均存在界面相容性问题。因此,未来应从MC尼龙的分子特性、晶体结构等特性出发,研究开发与MC尼龙相容性

良好且可以改善其宏观性能的专用助剂。最重要的是,专用助剂在MC尼龙中的使用可以在原位反应中进行,这也为开发性能优异的MC尼龙专用助剂带来了更大的便利。

参考文献

- [1] REUVERS M C, et al. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2024, 36(3):657–698.
- [2] RAHMAN M A, et al. *Polymer*, 2018, 138:8–16.
- [3] 郑梯和,等. *塑料工业*, 2016, 44(6):26–29.
ZHENG Tihe, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(6):26–29.
- [4] 冯琪. 硼酸镁晶须的改性及其在含油MC尼龙中的应用[D]. 天津:河北工业大学, 2020.
FENG Qi. Modification of magnesium borate whisker and its application in oil-containing MC nylon[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020.
- [5] DING Weijie, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2020, 59(8):884–894.
- [6] XIANG Meng, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 50:123–132.
- [7] LI Chengjie, et al. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2021, 7(1):156–169.
- [8] 陈向阳. 氧化石墨烯MC尼龙复合材料制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
CHEN Xiangyang. Study on preparation and properties of modified graphene oxide/MC nylon composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [9] 陈轲. 玻纤增强尼龙复合材料反应注射拉挤成型的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.
CHEN Ke. Study on reaction injection pultrusion of glass fiber reinforced polyamide-6 composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [10] 林涛. 活性阴离子开环聚合制备PA6及其性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2023.
LIN Tao. Study on the preparation of PA6 via an active anionic ring-open polymerization and its properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [11] 周艳秀. MoS₂/MC尼龙纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 广州:仲恺农业工程学院, 2016.
ZHOU Yanxiu. Preparation and performances of nano-MoS₂/MC nylon composites[D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2016.
- [12] 史德军. 玻纤增强、聚醚改性阴离子原位复合尼龙6的研究[D]. 上海:华东理工大学, 2004.
SHI Dejun. Study of glass fiber reinforced, polyether modified anionic in situ composite nylon 6[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2004.
- [13] 谭皓. 活性阴离子聚合制备尼龙6及其纺丝研究[D]. 杭州:浙江大学, 2023.
TAN Hao. Preparation of polyamide 6 by the living anionic polymerization method and its spinning[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.
- [14] FENG Qi, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(28). DOI:10.1002/app.48856.
- [15] WANG Wenqi, et al. *Polymer Testing*, 2018, 72:386–393.
- [16] 李爱元,等. *工程塑料应用*, 2010, 38(9):48–50.
LI Aiyuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(9):48–50.
- [17] 张鹏. APA6聚合体系及其T-RTM工艺复合材料的研究[D]. 太原:中北大学, 2022.
ZHANG Peng. Research on APA6 polymerization system and the T-RTM process composites[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [18] KAN Ze, et al. *Composites Science and Technology*, 2015, 110:188–195.
- [19] 杨凡. 原位聚合制备MC尼龙6/碳纤维复合材料[D]. 上海:东华大学, 2018.
YANG Fan. Preparation of MC nylon 6/carbon fiber composites by in-situ polymerization[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [20] 黄振强,等. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):27–32.
HUANG Zhenqiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(7):27–32.
- [21] LI Mingmin, et al. *Polymers*, 2022, 14(20). DOI: 10.3390/polym14204355.
- [22] 张静,等. *中国塑料*, 2020, 34(6):1–6.
ZHANG Jing, et al. *China Plastic*, 2020, 34(6):1–6.
- [23] GAO Pingping, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 160. DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106528.
- [24] HE Xiaofeng, et al. *Polymers*, 2023, 15(3). DOI: 10.3390/polym15030719.
- [25] SHI Hao, et al. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(8):1 705–1 715.
- [26] KHODABAKHSHI K, et al. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 115:383–391.
- [27] MATEVA R, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58(13):2 333–2 343.
- [28] RIJSWIJK K V, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(6):949–956.
- [29] XIANG Meng, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2016, 56(7):817–828.
- [30] LI Chengjie, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manu-*

- facturing, 2017, 95:274–285.
- [31] CHEN Jia, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133 (17). DOI:10.1002/app.43356.
- [32] LIU Hongyu, et al. *Tribology International*, 2023, 184. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108440.
- [33] SONG Ling, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137 (22). DOI:10.1002/app.48753.
- [34] SHANGGUAN Jinfei, et al. *Materials Research Express*, 2021, 8 (5). DOI:10.1088/2053-1591/abfa47.
- [35] WANG Yuxin, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(9):1 016–1 031.
- [36] WANG Qin, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136 (8). DOI:10.1002/app.46994.
- [37] ONEILL A, et al. *Polymer Composites*, 2017, 38(3):528–537.
- [38] IMRAN K A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135 (9). DOI:10.1002/app.45833.
- [39] 张电子, 等. *工程塑料应用*, 2021, 49(7):1–7.
- ZHANG Dianzi, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (7):1–7.
- [40] LI Chengjie, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (38):33 176–33 190.
- [41] 张佰尧, 等. *工程塑料应用*, 2022, 50(8):119–124.
- ZHANG Baiyao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (8):119–124.
- [42] WANG Wenqi, et al. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58(7):742–752.
- [43] HE Xiaofeng, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(10): 3 462–3 469.
- [44] WANG Yuexin, et al. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(19): 6 291–6 301.
- [45] DING Weijie, et al. *Polymer Composites*, 2020, 41(2):494–504.
- [46] ZHUANG Yafang, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 120:49–55.
- [47] 何晓峰, 等. *塑料科技*, 2022, 50(12):28–32.
- HE Xiaofeng, et al. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50 (12):28–32.
- [48] SHI Kaihua, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28(2):161–178.