



单体和低聚物的含量对聚酰胺6切片性能的影响

郭银涛,王勇军,吕汪洋

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家工程实验室,杭州 310018)

摘要:采用溶解/沉淀法对聚酰胺6(PA6)中的单体及低聚物进行提取,利用液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器(LC-TOF-MS-PDA)和聚合物色谱/多角度激光散射/示差折光检测器(APC-MALLS-RID)联用方法测定PA6中单体和低聚物含量、低聚物组成及PA6的分子量和分布;通过热重分析仪、差示扫描量热仪和二维广角X射线衍射仪分析PA6切片中单体低聚物含量对切片热性能和结晶性能的影响。结果表明:物理再生PA6(pr-PA6)和化学再生PA6(cr-PA6)中单体及环状低聚物含量分别为2.079%和1.578%,比原生PA6(PA6)分别高0.683%和0.182%,其中再生PA6切片中单体、环状二聚体和环状三聚体含量高于原生PA6切片。PA6、pr-PA6和cr-PA6的分子量分别为19620、20840 g/mol和22210 g/mol,分子量分布系数分别为1.47、1.56和1.49;三种PA6切片的最大分解温度无明显变化。与原生PA6切片相比,再生PA6切片的结晶峰温度向高温区偏移,结晶温度从PA6的176℃增加至pr-PA6的185℃,且pr-PA6和cr-PA6切片中 α 晶型的相对含量增加。该研究可为提高PA6材料的热性能及结晶性能提供理论基础。

关键词: PA6切片;单体;低聚物;液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器;结晶

中图分类号: TQ317.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)03-0174-06

引文格式:郭银涛,王勇军,吕汪洋. 单体和低聚物的含量对聚酰胺6切片性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(2):174-179.

Reference Format: GUO Yintao, WANG Yongjun, LÜ Wangyang. Effects of monomer and oligomer content in polyamide 6 pellets on their properties[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(2):174-179.

Effects of monomer and oligomer content in polyamide 6 pellets on their properties

GUO Yintao, WANG Yongjun, LÜ Wangyang

(National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Monomers and oligomers from polyamide 6 (PA6) were extracted by dissolution/precipitation method, a combination of liquid chromatography/time flight mass spectrometry/photodiode array detector (LC-TOF-MS-PDA) and a polymer chromatography/multi-angle laser-light-scattering/refractive index detector (APC-MALLS-RID) was used to measure the monomer and oligomer content and oligomer composition of PA6, PA6 molecular weight and its distribution in PA6. The effects of the monomer and oligomer content on the thermal and crystallization properties of PA6 pellets were analyzed by thermogravimetric analyzer, differential scanning calorimeter and two-dimensional wide-angle X-ray diffractometer. The results indicate that the monomer and cyclic oligomer contents in physically recycled PA6 (pr-PA6) and chemically recycled PA6 (cr-PA6) pellets were 2.079% and 1.578%, respectively, 0.683% and 0.182% higher than those in the original PA6 (PA6) pellets, while the monomer, cyclic dimer and cyclic trimer contents in the recycled PA6 pellets were higher than those of the original PA6 pellets. The molecular weights of PA6, pr-PA6 and cr-PA6 were 19620 g/mol, 20840 g/mol and

收稿日期:2023-04-06 网络出版日期:2023-07-07

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LDQ23E030001)

作者简介:郭银涛(1997-),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事再生PA6性能分析方面的研究。

通信作者:吕汪洋,E-mail: luwy@zstu.edu.cn

22210 g/mol, respectively, with the molecular weight distribution coefficients of PA6, pr-PA6 and cr-PA6 being 1.47, 1.56 and 1.49, respectively. The maximum decomposition temperatures of the three PA6 pellets did not change significantly. Compared with the original PA6 pellets, the crystallization peak temperature of regenerated PA6 pellets shifted to the high temperature region, and the crystallization temperature increased from 176 °C for PA6 to 185 °C for pr-PA6, and the relative content of α crystalline forms in pr-PA6 and cr-PA6 pellets increased. This study can provide a theoretical basis for improving the thermal and crystallization properties of PA6 materials.

Key words: PA6 pellets; monomers; oligomers; liquid chromatography/time flight mass spectrometry/photodiode array detector (LC-TOF-MS-PDA); crystallization

0 引言

聚酰胺 6(PA6)材料广泛应用于日常生活和工业工程,如纺织品、轮胎帘子布和渔网等^[1-2]。因具有优异的耐化学性和耐磨性,导致 PA6 材料在自然环境中难以分解^[3-5]。为了缓解环境压力及减少 PA6 材料的浪费,对其进行回收再利用处理是重要途径^[6]。PA6 材料回收再利用的方法主要有物理法和化学法^[7-10]。物理法指将废旧 PA6 材料进行清洗、干燥和添加各种助剂进行重新熔融造粒的方法;化学法指将废旧 PA6 材料降解成相应的小单体,然后重新聚合成 PA6 的方法。然而,无论是物理法还是化学法,均会对 PA6 的性能产生一定的影响。对 PA6 材料结构性能变化进行相关分析的研究近年来受到广泛关注。目前,聚合物材料的结构性能的表征方法有傅里叶变换红外光谱法、差示扫描量热法和热重分析法等方法^[11-14]。然而,这些技术却不能高效准确地表征聚合物中低聚物的含量及组成。

目前,液相色谱技术在对低聚物含量测试方面具有很大的优势,具有相对较高的速度、效率和灵敏度。通过将液相色谱与合适的检测仪器联用,例如液相色谱和质谱(LC-MS)联用以及液相色谱和化学发光氮检测耦合联用(HPLC-CLND)能够显著提高检测能力^[15-16]。本文拟采用更高效、快捷的液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器(LC-TOF-MS-PDA)方法对 PA6 材料中单体及低聚物的含量进行表征。

目前,常用提取 PA6 中低聚物的方法为热水萃取法,该方法需要消耗大量时间,且对单体及低聚物提取不完全,急需发展有效的提取方法。本文建立了一种对 PA6 中单体及低聚物提取较完全的溶剂/沉淀法。该方法选择合适的良性溶剂和不良溶剂对 PA6 材料中的单体及低聚物进行提取。在此基础上,进一步分析 PA6 切片中单体和低聚物含量对其性能的影响。

综上所述,本文采用溶解/沉淀法对 PA6 材料中单体及低聚物进行提取,利用 LC-TOF-MS-PDA 方法对 PA6 材料中单体及低聚物含量进行表征,采用先进聚合物色谱/多角度激光光散射/示差折光检测器(APC-MALLS-RID)对样品的分子量及其分布进行分析,并通过热分析仪(TGA)、差示扫描量热仪(DSC)和二维广角 X 射线衍射仪(WAXD)分析再生 PA6 切片中单体及低聚物对其热性能和结晶性能的影响。研究结果可为提高 PA6 材料的热性能及结晶性能提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

PA6 切片来自上海纺织工业技术监督局,包括原生 PA6(PA6,相对黏度 2.8)、物理法再生 PA6(pr-PA6,相对黏度 2.8)和化学法再生 PA6(cr-PA6,相对黏度 3.1)。乙腈(MeCN,≥99.9%)购自默克试剂公司三氟乙酸钠(色谱纯,≥99.7%),六氟异丙醇(HFIP,≥99.9%),甲醇(AR,≥95%)均购自阿拉丁试剂公司。

1.2 PA6 样品中单体及低聚物的提取及 PA6 粉末样品制备

将 PA6 样品(0.5 g)在 25 °C 下溶解于 HFIP (7 mL)中,随后边搅拌边缓慢滴加沉淀剂甲醇,待大量沉淀析出后,将剩余液体转移至 25 mL 容量瓶中定容,静置待用。将 PA6 样品先液氮冷冻 2 min,再放入粉碎机中粉碎 10 min,得到 PA6 粉末样品。

1.3 测试与表征

采用液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器(美国 Waters 公司,型号 UPLC Synapt G2-S HDMS)分析 PA6 切片中单体和低聚物的含量,流动相由水(A相)和色谱级乙腈(B相)组成,其中流动相采用梯度洗脱,流动相流速为 0.3 mL/min。

采用先进聚合物色谱(美国 Waters 公司,型号

Waters 1525/2414)结合多角度激光光散射仪和示差折光检测器对 PA6 切片的分子量及分布进行测定,流动相和溶剂为含 5 mmol/L 三氟乙酸钠的六氟异丙醇溶液,流动相流速为 0.4 mL/min。

采用热重分析仪(瑞士 Mettler 公司,型号 TGA1/DSC1)考察 PA6 切片的热稳定性, N_2 流速为 45 mL/min,测试温度范围 25~550 $^{\circ}C$,升温速率为 10 $^{\circ}C$ /min。

采用差示扫描量热仪(瑞士 Mettler 公司,型号 Avance II 400)测试 PA6 样品的结晶性能, N_2 流速为 45 mL/min,升温测试温度范围 25~300 $^{\circ}C$,并保温 3 min,降温测试温度范围 300~25 $^{\circ}C$,升温和降温速率均为 10 $^{\circ}C$ /min。

采用二维广角 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司,型号 D8 Discover)分析 PA6 切片的晶体结构,采用 $CuK\alpha$ 辐射源,电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 2 $^{\circ}$ ~76 $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器分析

液相色谱/飞行时间质谱/二极管阵列检测器(LC-TOF-MS-PDA)不仅能获得聚合物材料中单体及低聚物的分子量,还可以根据其形状及大小对单体和低聚物进行分离。PA6 中单体及低聚物 LC 图如图 1 所示,从中可以看出,单体和低聚物能被有效地分离。溶解/沉淀法能有效提取单体、环状二聚体至环状九聚体(C1~C9)等低聚物,且 C2、C1、C3、C4、C5、C6、C7、C8 和 C9 依次被洗脱出来。可以清晰地看出 C2 保留时间短于 C1,这可能是因为 C2 与色谱柱填料之间存在弱相互作用^[17]。单体及低聚物相对应的分子质量如表 1 所示,其中测试相对分子量由飞行时间质谱测得,理论相对分子量由计算机计算得到;C1 相对分子量为加 H^+ 后的相对分子量,C2~C9 相对分子量为加 Na^+ 后的相对分子量。

PA6 分子链中的酰胺键为吸水性基团,故在单体及低聚物含量测试前需进行烘干处理。PA6 切片样品中单体和低聚物含量(质量含量)见表 2。从中可以看出单体和低聚物含量随聚合度的增加呈现先下降随后上升再下降的趋势,其中 pr-PA6 比 PA6 中单体及低聚物比 PA6 高约 0.683%。pr-PA6 和 cr-PA6 切片中 C1~C5 的低聚物含量均显著增加,pr-PA6 比 PA6 高约 0.69%,而 cr-PA6 比 PA6 高约 0.198%。相比 PA6 切片,pr-PA6 和

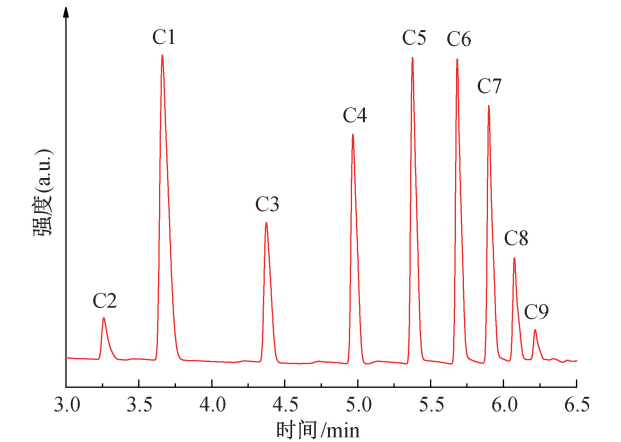


图 1 单体和环状低聚物对应的 LC 图

表 1 单体及低聚物的分子量

$[Cn+H/Na]^+$ ($n=1,2,\cdots,9$)	测试相对分子量(m/z)			理论相对分子量(m/z)
	PA6	pr-PA6	cr-PA6	
$[C1+H]^+$	114.0925	114.0925	114.0921	114.0919
$[C2+Na]^+$	249.1583	249.1582	249.1583	249.1579
$[C3+Na]^+$	362.2419	362.2430	362.2430	362.2420
$[C4+Na]^+$	475.3273	475.3278	475.3270	475.3260
$[C5+Na]^+$	588.4115	588.4120	588.4125	588.4101
$[C6+Na]^+$	701.4951	701.4952	701.4955	701.4942
$[C7+Na]^+$	814.5803	814.5789	814.5787	814.5782
$[C8+Na]^+$	927.6641	927.6642	927.6653	927.6623
$[C9+Na]^+$	1040.7567	1040.7478	1040.7539	1040.7463

cr-PA6 切片中 C6~C9 的含量变化不明显,三种样品都仅在 0.643%左右。这是因为在再生过程中,高温熔融会导致 PA6 材料大分子的分子链断裂,生成分子量较低的低聚物所致。cr-PA6 中的单体及低聚物总含量高于 PA6 且低于 pr-PA6,这主要是因为 cr-PA6 的制备是将材料中分子链解聚成单体或低聚物,然后解聚获得单体及低聚物重新聚合制备 cr-PA6 材料。

2.2 先进聚合物色谱分析

聚合物的分子量过大或过小会影响聚合物的加工性能,故对聚合物分子量测试具有重要意义。表 3 展示了不同切片的平均分子量及多分散指数。从中可以看出,PA6 切片具有较小的分子量分布系数(重均分子量/数均分子量, M_w/M_n),对应的 M_n 为 19620 g/mol;pr-PA6 切片的分子量分布系数最大,对应的 M_n 为 20840 g/mol,这与多分散指数会随着低聚物含量的增加而增加的结论吻合。PA6 中低聚物含量低,因其链长均匀,故而导致分子量分布变窄, M_n 值也较低。图 2 是示差折光(RI)和光散射(LS)信号图。从中可以发现,当样品分子量越大,到达峰值所需的时间越短。由于 cr-PA6 在重聚的过程中加

入扩链剂,使得分子链长度增加并生成凝胶结构^[18],因而 cr-PA6 切片的 M_n 最大,达到 22210 g/mol。总 之,再生过程会使 PA6 材料的 M_n 增加,低聚物的增多会使分子链分布变宽,分子量分布系数增加。

表 2 PA6 切片单体及低聚物含量 %

样品名称	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	总含量
PA6	0.108	0.048	0.131	0.196	0.263	0.278	0.237	0.102	0.033	1.396
pr-PA6	0.645	0.075	0.183	0.245	0.288	0.282	0.233	0.105	0.021	2.079
cr-PA6	0.138	0.082	0.180	0.248	0.296	0.281	0.238	0.091	0.026	1.578

表 3 不同切片的平均分子量及多分散指数

切片名称	$M_n/(g\cdot mol^{-1})$	M_w/M_n
PA6	19620	1.47
pr-PA6	20840	1.56
cr-PA6	22210	1.49

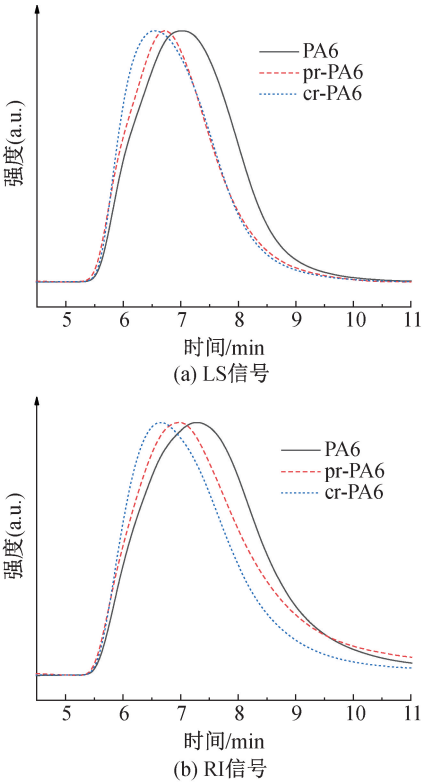


图 2 不同 PA6 切片的 LS 信号和 RI 信号图

2.3 PA6 切片热性能分析

2.3.1 热重分析仪分析

PA6 材料的热稳定性在循环再利用过程也会受到一定的影响。PA6 切片热重图如图 3 所示。从中可以看出,PA6 切片的初始分解温度为 350 ℃,PA6、pr-PA6 及 cr-PA6 样品质量损失 5% 对应的温度分别为 407.5、402.6 ℃和 407.2 ℃。此外,从图 3 中可以看出,PA6 切片的残留量比 cr-PA6 的残留量高约 2%,比 pr-PA6 的残留量高约 5%。这是由于 PA6 材料中低聚物含量高会使分子量的分布变宽,降低了分子量的均匀性,从而导致该部分在降解过程中更容易发生化学键断裂^[19],使

pr-PA6 切片在初始阶段的热分解速度加快。PA6 切片的热重微分曲线如图 4 所示。从中可以看出 PA6 的分解速率最快,但三者的分解温度基本相同,并没有发生较大改变。

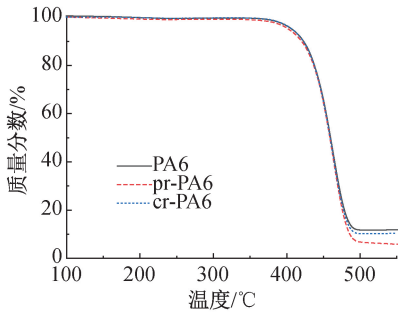


图 3 不同 PA6 切片的 TG 曲线

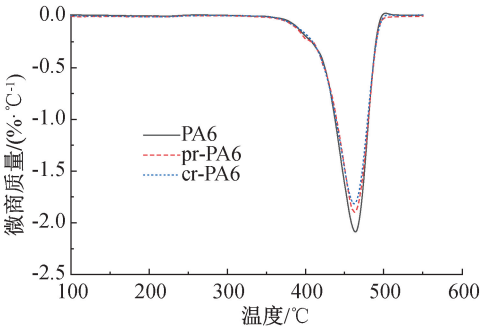


图 4 不同 PA6 切片 DTG 曲线

2.3.2 差示扫描量热仪分析

采用 DSC 对 PA6 切片的熔融结晶过程进行研究,结果如图 5 所示。从中可以看出,再生 PA6 切片和原生 PA6 切片的升温 and 降温曲线相似^[20],表明再生过程对 PA6 切片的熔融结晶过程影响很小。降温结晶过程曲线如图 5(a),与原生 PA6 切片相比,再生 PA6 切片的结晶峰温度向高温区偏移,结晶温度从原生 PA6 的 176 ℃增加至 pr-PA6 的 185 ℃。造成这种现象的原因是,一方面,pr-PA6 和 cr-PA6 中低聚物含量较高使分子量分布变宽,从而低分子化合物含量较高;另一方面,PA6 再加工过程中分子链的断裂导致不完整晶体产生^[21]。这两个方面都会使再生 PA6 切片的结晶速率加快及结晶峰向高温偏移。结晶温度升高不利于纺丝过程,主要表现为切片在纺丝过程中的拉伸性能变差,更容易

发生断丝和毛丝。升温过程曲线如图 5(b),再生 PA6 和原生 PA6 切片的熔点为 222 ℃左右,表明再生过程对 PA6 切片的熔融温度没有明显的影响。

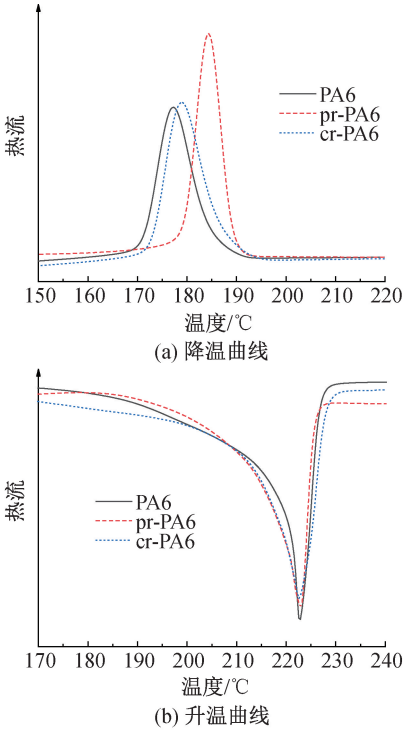


图 5 不同 PA6 切片的 DSC 图

2.4 PA6 切片二维广角 X 射线衍射仪分析

PA6 材料在熔融加工、冷却后可形成两种主要晶型,即热力学稳定的 α 晶型和亚稳态的 γ 晶型^[22]。从图 6 所示样品的二维广角 X 射线衍射图能够看到明显的衍射环。对二维衍射图进行软件处理,可以得到如图 7 所示的一维衍射强度曲线。PA6 再生前后出现 3 个突出的衍射环,衍射环的位置没有改变,分别对应 19.8°、21.2°和 23.1°。其中 19.8°和 23.1°对应于 α 晶型,而 21.2°对应 γ 晶型^[23]。这说明 3 种 PA6 材料的晶型结构未发生改变。对于再生 PA6 材料,23.1°处的信号强度相比 21.2°更强,这说明该样品中 23.1°对应的 α 晶型的相对含量增加。

3 结 论

为研究 PA6 切片中单体及低聚物含量对其性能的影响,采用溶解/沉淀法对 PA6 材料中单体及低聚物进行提取,利用 LC-TOF-MS-PDA 联用法分析单体及低聚物含量,通过 APC-MALLS-RID 测试样品分子量及其分布,结合热性能和结晶性能测试分析单体及低聚物含量对 PA6 材料性能的影响。所得主要结论如下:

a)再生 PA6 中所含单体和低聚物的总量高于

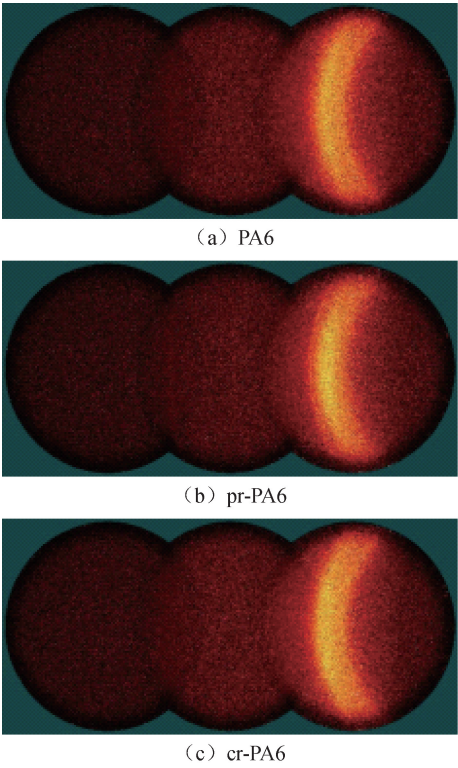


图 6 PA6 样品 XRD 二维衍射图

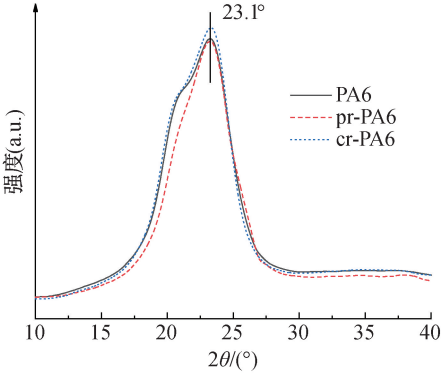


图 7 PA6 样品 XRD 一维衍射图

原生 PA6。这主要是再生 PA6 切片中单体、环状二聚体和环状三聚体的含量较高。物理再生 PA6(pr-PA6)和化学再生 PA6(cr-PA6)中单体及环状低聚物含量分别为 2.079%和 1.578%,比原生 PA6(PA6)分别高 0.683%和 0.182%。

b)PA6 切片的分子量分布随低聚物含量的增加而变宽,且再生过程能够增加 PA6 材料分子量。PA6、pr-PA6 和 cr-PA6 的分子量分别为 19620、20840 g/mol 和 22210 g/mol,分子量分布分别为 1.47、1.56 和 1.49。

c)较高含量的低聚物能够提高 PA6 材料的结晶温度、结晶速率以及初始热分解速率。结晶温度从原生 PA6 的 176 ℃增加至 pr-PA6 的 185 ℃,但三种 PA6 切片的最大分解温度无明显变化。

d)再生前后 PA6 材料的晶型结构未发生改变。当结晶温度从 PA6 的 176 °C 增加至 pr-PA6 的 185 °C, pr-PA6 和 cr-PA6 切片中 α 晶型的相对含量增加。

参考文献:

- [1] Peng C, Tang X J, Gong X Y, et al. Development and application of a mass spectrometry method for quantifying nylon microplastics in environment [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(20): 13930-13935.
- [2] Mondragon G, Kortaberria G, Mendiburu E, et al. Thermomechanical recycling of polyamide 6 from fishing nets waste[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(10): 48442.
- [3] Banerjee S S, Bhowmick A K. Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties[J]. *Polymer*, 2013, 54(24): 6561-6571.
- [4] Esmizadeh E, Vahidifar A, Shojaie S, et al. Tailoring the properties of PA6 into high-performance thermoplastic elastomer: Simultaneous reinforcement and impact property modification[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 102027.
- [5] Šehić A, Vasiljević J, Jordanov I, et al. Influence of N-, P- and Si-based flame retardant mixtures on flammability, thermal behavior and mechanical properties of PA6 composite fibers [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(6): 1194-1206.
- [6] 李文武. 基于热裂解色谱的 PA6 和 PA66 纤维鉴别及定量分析研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2017:1-3.
- [7] Chen J Y, Li Z, Jin L J, et al. Catalytic hydrothermal depolymerization of nylon 6 [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2010, 12(4): 321-325.
- [8] Alberti C, Figueira R, Hofmann M, et al. Chemical recycling of end-of-life polyamide 6 via ring closing depolymerization[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(43): 12638-12642.
- [9] 黄梅. 聚酰胺类材料化学解聚反应研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2018:6-10.
- [10] Zagar E, Cesarek U, Drincic A, et al. Quantitative determination of PA6 and/or PA66 content in polyamide-containing wastes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31): 11818-11826.
- [11] 张书敏, 江龙发, 周丽萍, 等. 再生塑料颗粒固体废物的典型特征及其识别技术[J]. *中国口岸科学技术*, 2021, 3(9): 70-76.
- [12] 王成云, 邹慧萍, 林君峰, 等. DSC 法快速鉴别塑料新材料和再生料[J]. *上海塑料*, 2021, 49(2): 32-38.
- [13] 孔维恒, 王琳丽, 郝欣, 等. 便携式拉曼光谱仪快速识别塑料新材料与再生料[J]. *分析仪器*, 2019(5): 109-111.
- [14] 刘能盛. 再生塑料检验鉴别技术的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016: 20-52.
- [15] Schweighuber A, Gall M, Fischer J, et al. Development of an LC-MS method for the semiquantitative determination of polyamide 6 contaminations in polyolefin recyclates [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(4): 1091-1098.
- [16] Heimrich M, Bönsch M, Nickl H, et al. Cyclic oligomers in polyamide for food contact material: Quantification by HPLC-CLND and single-substance calibration[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2012, 29(5): 846-860.
- [17] Mengerink Y, Peters R, Kerkhoff M, et al. Analysis of linear and cyclic oligomers in polyamide-6 without sample preparation by liquid chromatography using the sandwich injection method [J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 876(1/2): 37-50.
- [18] Cai Q Q, Bai T W, Zhang H J, et al. Catalyst-free synthesis of polyesters via conventional melt polycondensation[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 155-164.
- [19] Li R G, Shi K H, Ye L, et al. Intercalation structure and enhanced thermal oxidative stability of polyamide 6/graphene nanocomposites prepared through in situ polymerization [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(46): 13715-13724.
- [20] Tuna B, Benkreira H. Chain extension of recycled PA6 [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(7): 1037-1042.
- [21] Su K H, Lin J H, Lin C C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6 [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 192/193: 532-538.
- [22] Li M Q, Zhang Y D, Zhu F, et al. Influence of PA6 particle filler on morphology, crystallization behavior and dynamic mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone) as an efficient nucleating agent [J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(12): 461.
- [23] Li X R, Han P, Song G J, et al. Assembly of polyamide 6 nanotube arrays with ordered patterns and the crystallization behavior [J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 157-160.