

# 橡胶制品中尼龙 6 和尼龙 66 的分析鉴别方法研究

刘晴晴, 吕双双, 郑宁娟, 王小磊

( 风神轮胎股份有限公司, 河南 焦作 454003)

**摘要**: 尼龙 66 与尼龙 6 在轮胎中的作用是增强结构强度、提高耐用性和稳定性。作为一种合成纤维线, 具有良好的耐磨性、抗拉强度和耐腐蚀性, 这些特性使其在轮胎制造中占有重要地位。不同轮胎会使用不同的帘线, 在鉴别轮胎里的帘线类型时, 需要找到一个相对简便的方法快速对尼龙 6 和尼龙 66 进行鉴别分析。本文就 DSC 熔点、结晶度、GCMA 和 TGA 进行多种方法对比: 结晶度的测试结果偏离与理论较大; TGA 失重分析容易受到帘线表面附着的橡胶影响; DSC 熔点分析快捷, 耗时 30 min 左右, 但是样品需从轮胎橡胶中完全剥离出来, 样品处理困难; GCMS 结构分析耗时 50 min, 不受样品表面附着的橡胶干扰, 样品无需处理。因此, 确定 GCMS 分析法作为实验室鉴别尼龙 6 和尼龙 66 类型的测试方法。

**关键词**: 尼龙 6; 尼龙 66; DSC; TGA; GCMS, 鉴别类型

**中图分类号**: TQ32

**文献标识码**: B

**文章编号**: 1009-797X(2026)03-0020-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2026.03.004

## 0 前言

尼龙 (Nylon) 是一种聚酰胺类热塑性树脂, 又称尼龙, 其中最常用的两种聚酰胺为尼龙 6 和尼龙 66, 其全球产能、产量占比达到 98% 左右<sup>[1]</sup>。因其最大的特征是分子链中具有相当数量的酰胺基团, 而酰胺基团相互之间形成氢键使尼龙材料具有较好的力学性能、抗疲劳性能及耐磨性。作为高品质的环保纤维材料, 其广泛应用于服装、汽车、国防、航天等多个领域, 同时, 因其较好的力学性能、抗疲劳及耐磨性能, 在园林工具和汽车领域的发动机罩、进气歧管, 电子领域的电子元器件基板、外壳, 机械领域的轴承、齿轮等使用环境恶劣的产品上应用也相当广泛<sup>[2-3]</sup>。尼龙 6 是由己内酰胺单体以头尾相接的方式开环聚合而成, 尼龙 66 是由己二胺和己二酸交替聚合而成。两者单体原料的不同导致它们的结构与性能方面存在显著差异: 尼龙 6 为单斜晶系结构, 尼龙 66 为三斜晶系结构; 尼龙 6 和尼龙 66 的熔点分别为 220 °C 和 264 °C; 由于尼龙 66 的氢键排列紧密度高于尼龙 6, 因此尼龙 66 的结晶度高于尼龙 6<sup>[4-6]</sup>。

当前尼龙 6 和尼龙 66 的应用领域日渐广泛, 精准快速地鉴别两者种类显得尤为重要。基于尼龙 6 与尼龙 66 的结构和性能的差异性, 本文采用差示扫描量热法 (DSC)、TGA 和裂解气相色谱 / 质谱联用技术

(GCMS) 三种测试手段进行测试分析, 旨在通过熔点、结晶度、热稳定性 (分解温度) 和单体结构确定一种精准快速鉴别尼龙 6 和尼龙 66 的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器设备

DSC: DSC214, 德国耐驰科学仪器有限公司;

GCMS: PY3030D/7890B, 美国安捷伦科技有限公司;

TGA: TGA/DSC1, 瑞士 Mettler Toledo。

### 1.2 样品

尼龙 6 和尼龙 66 是市面购置;

四份未知样品 (轮胎中剥离出来的尼龙帘线)。

### 1.3 测试与表征

尼龙 6 和尼龙 66 的熔点分析: 利用 DSC (差示扫描量热仪) 检测所制备的尼龙 6 和尼龙 66 的样品, 基于物质在加热或冷却过程中与参比物之间热流差的测量原理, 分析尼龙 6 和尼龙 66 材料的特征温度。测试程序定为 210~310 °C, 升温速率为 10 K/min, 样品选用 5 mg。

**作者简介**: 刘晴晴 (1990-), 工程师, 主要从事橡胶材料工艺研究与测试分析方面的工作。

尼龙 6 和尼龙 66 的结晶度测试：其原理在于材料在加热过程中发生相变时所释放或吸收的热量来计算结晶度。当材料加热时，结晶区域与非结晶区域在热稳定性上存在差异，结晶区域中的分子排列紧密，需要更高的温度才能破坏其结构，因此通过测量熔融热可以推算出聚合物的结晶度。具体公式为： $\text{DSC 上熔融热} \times 100\% / 100\% \text{ 结晶材料的理论热焓}$ 。

尼龙 6 和尼龙 66 的单体分析：实验过程中使用裂解气相色谱质谱仪进行分析，将样品剪碎称取 2 mg，通过 550 °C 进行裂解，氮气作为载气，经过色谱柱分离后的组分进入质谱仪，在离子源中被电离成带电粒子（离子）。这些离子在电场和磁场的作用下，根据质荷比 ( $m/z$ ) 进行分离，形成质谱图。质谱图提供了化合物分子量和结构的信息，根据结构式和分子量信息确定尼龙 6 和尼龙 66 的类型。

尼龙 6 和尼龙 66 的 TGA 测试：采用 10 K/min 的升温速率，从 30 °C 升温至 800 °C，全过程使用  $\text{N}_2$  作为保护气，分别得到尼龙 6 和尼龙 66 及样品 2（轮胎中剥离出来的未知样品）的失重曲线，探究两种材料的最大分解速率对应的分解温度，来判定是否能够作为鉴别尼龙 6 和尼龙 66 的测试方法<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 尼龙 6 和尼龙 66 的熔点分析

在材料鉴定领域，准确识别材料类别对于产品性能评估和质量控制至关重要。对于轮胎帘线材料而言，明确其具体类型是保障轮胎性能与安全的关键因素之一。聚酰胺 6（尼龙 6）和聚酰胺 66（尼龙 66）作为常见的轮胎帘线材料，由于性能优异被广泛应用，但两者外观相似，区分存在一定难度。

已有文献报道表明，因尼龙 6 和尼龙 66 的结构组成不同，尼龙 6 是两个碳酰胺基团仅能形成一个氢键，而尼龙 66 的碳酰胺基团是相对排列，每个官能团都能在没有分子变形的情况下形成氢键。尼龙 6 的理论熔点为 220 °C，尼龙 66 的理论熔点为 260 °C，显著的熔点差异为鉴别二者提供了重要的物理依据。基于此，本研究选取尼龙 6、尼龙 66 标准样品以及从轮胎上剥离出的四份未知样品帘线进行测试分析。

差示扫描量热法（DSC）是一种常用的热分析技术，能够精确测量材料在加热或冷却过程中的热效应变化，从而获取熔点等关键热性能参数。通过对尼龙 6、尼龙 66 及四份未知样品进行 DSC 熔点测试，得到了

图 1 所示的 DSC 熔点测试图。

从测试结果分析可知，样品 1 的熔点为 219.8 °C，样品 4 的熔点为 218.1 °C，与尼龙 6 的熔点 219.4 °C 极为接近，偏差极小。而样品 2 的熔点为 260.5 °C，样品 3 的熔点为 260.0 °C，与尼龙 66 的熔点 260.6 °C 几乎一致。这种高度的熔点匹配性，使得我们能够基本确定样品 1 和样品 4 为尼龙 6，样品 2 和样品 3 为尼龙 66。

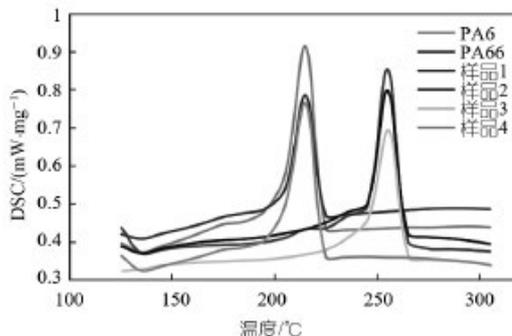


图 1 DSC 熔点测试图

### 2.2 尼龙 6 和尼龙 66 的结晶度分析

尼龙 6 和尼龙 66 因氢键的排列方式不同，尼龙 66 的原子排列规整度高于尼龙 6，氢键排列越紧密，结晶度越高<sup>[8-10]</sup>。因此，尼龙 66 的结晶度高于尼龙 6。从表 1 数据能够清晰看出，从轮胎上获取的四个样品所测得的结晶度，与原材料尼龙 6 和尼龙 66 的结晶度并不相符。其中，样品 3 和样品 4 的结晶度只是略微高于样品 1 和样品 2，二者之间差异甚微。同时，这四个样品的结晶度和原材料尼龙 6、尼龙 66 的结晶度均存在一定程度的偏差。基于这样的结果，在实际鉴定中很容易产生误判。所以，单纯依靠结晶度来鉴定轮胎中帘线类型的这种测试方法并不可行。

表 1 样品结晶度的测试结果

项目	结晶度 / %	项目	结晶度 / %
尼龙 6	23.35	样品 2	19.63
尼龙 66	31.20	样品 3	20.99
样品 1	16.34	样品 4	21.62

### 2.3 GCMS 分析

在材料科学与化学领域，准确鉴别材料的种类及结构至关重要。气相色谱-质谱联用仪（GCMS）作为一种强大的分析工具，能够有效剖析复杂混合物的分子结构信息，为材料研究提供关键依据。聚酰胺（尼龙）作为一类重要的高分子材料，其中尼龙 6 和尼龙 66 由于性能优良，被广泛应用于众多行业。然而，由

于两者外观及部分性能相近,准确鉴别存在一定挑战,GCMS 技术为此提供了有效的解决方案。

尼龙 6 由己内酰胺单体聚合形成聚酰胺,尼龙 66 则是由己二胺和己二酸聚合而成。这种聚合原料单体的差异,成为利用 GCMS 进行鉴别的基础。通过 GCMS 分析,不同单体在仪器中会展现出不同的保留时间,从而形成特征峰,以此作为鉴别尼龙 6 和尼龙 66 的关键指标。

从图 2 和图 3 的质谱图结果来看,尼龙 6 以及样品 1、样品 4 在质谱图中的保留时间约为 33 min,此为单体己内酰胺的特征峰,并且匹配质谱库,匹配的结构也为单体己内酰胺,这表明样品 1 和样品 4 与尼龙 6 具有相同的单体,可判断为尼龙 6 材料或与尼龙 6 成分高度相关的物质。而尼龙 66 与样品 2、样品 3 的保留时间在 21 min 左右,对应单体己二胺的特征峰,并且匹配质谱库,匹配的结构也为单体己二胺,说明样品 2 和样品 3 可判断为尼龙 66 或含有尼龙 66 成分。

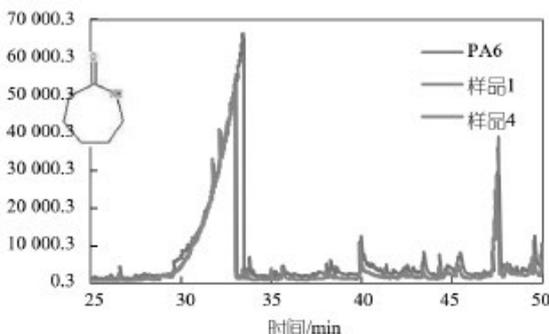


图 2 尼龙 6 及样品的结构式及质谱图

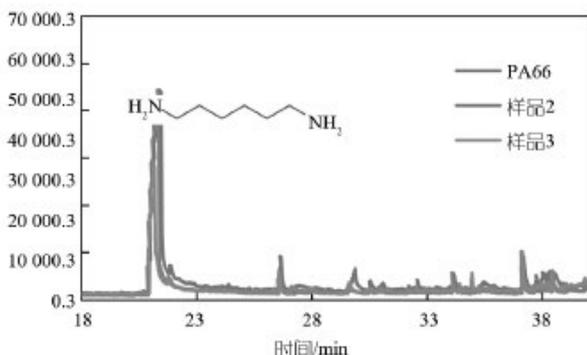


图 3 尼龙 66 及样品的结构式及质谱图

## 2.4 TGA 分析

通过 TGA 分析尼龙 6、尼龙 66 以及从轮胎剥离出的未知样品(样品 2),可得出以下结论:尼龙 6 最大分解速率对应的温度为 448.37 °C,尼龙 66 最大分解速率对应的温度为 430.90 °C,二者最大分解速率对

应的温度相对较为接近,说明这两种材料在热稳定性方面存在一定相似性。而样品 2 出现了两个分解温度,其中最大分解速率对应的温度是 380.28 °C,明显低于尼龙 6 和尼龙 66 的最大分解速率对应的温度。这表明样品 2 易受到表面未清理干净胶料的影响,导致热重分析的结果存在一定偏差,在后续研究中需进一步优化样品表面处理方式,以获得更精准的热分解特性数据,为准确判断样品 2 中尼龙类型提供准确的数据依据。

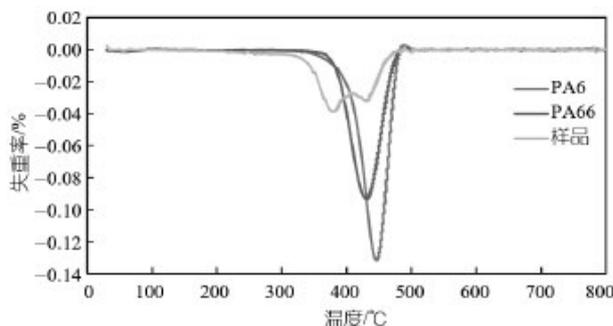


图 4 尼龙 6/尼龙 66/样品的 TGA 曲线

## 3 结论

有文献报道,通过 ATR-FTIR 方法判断共混物的相对含量,在 1 169~1 180  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰位置随共混比例变化相关性较大,可作为成分分析判据<sup>[1]</sup>,但是针对橡胶中尼龙帘线的测试,样品不易制备,帘线表面粘附的胶料不能完全清理干净,表面存在胶料会对红外测试结果产生一定的影响。

综上所述,单纯依靠 DSC 测试结晶度以及 TGA 测试最大分解速率所对应的温度来判定尼龙类型,其结果并不准确。相较而言,通过 DSC 熔点测试结合 GCMS 测试来判定尼龙类型,得出的结果更为可靠。不过,DSC 熔点测试对样品处理有着较高要求,必须将样品表面的胶料彻底清理干净,否则样品表面附着的橡胶对测试的熔点会产生相应的影响;而 GCMS 测试对样品的要求较低,不仅如此,它还能够精准确定尼龙帘线的结构式,进而准确判定尼龙帘线的类型。

因此,综合以上讨论,本工作在鉴别尼龙帘线的类型确定选择 GCMS 定性分析作为最准确的测试分析方法。

### 参考文献:

- [1] 孙宁. 尼龙 6 产业链的发展趋势调研分析[J]. 盐科学与化工, 2024,53(9):12-15.
- [2] 梁尚锋, 韩天元, 刘震, 等. 尼龙改性新进展[J]. 当代化工

- 研究, 2023(5):14-16.
- [3] 李积迁, 何和智. 尼龙 6 改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2009, 37(6): 82-86.
- [4] 林梅蕉. 采用改性尼龙 66 作为胎体骨架材料 [J]. 轮胎工业, 2001, 21(12): 725-726.
- [5] 汪海峰. 尼龙 6 单体己内酰胺的生产与应用研究 [J]. 化学工程与装备, 2024, 9: 43-45.
- [6] 程学文. 尼龙 66 帘线环保浸渍处理及其橡胶复合材料界面粘合性能研究 [D]. 2021, 北京: 北京化工大学.
- [7] 刘羽玲, 马立群, 刘冰肖, 等. 半芳香族尼龙 6I/6T 的合成及表征 [J]. 广东化工, 2024, 22: 36-39.
- [8] 董亚鹏, 赵恬娇, 王美珍, 等. 复配成核剂改性尼龙 6 的结晶行为和力学性能 [J]. 广东化工, 2024, 52(12): 150-156.
- [9] 贺梦漪. 尼龙 6 及其共聚物的吸水率对其微观结构与性能的影响研究 [D]. 2022, 北京: 北京化工大学.
- [10] 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]. 2018, 上海: 华东理工大学.
- [11] 唐承浩, 李齐添, 洗业明, 等. ATR-FTIR 方法判断尼龙 6/尼龙 66 共混物中两组分相对含量 [J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 140-145.

## Research on analytical and identification methods for nylon 6 and nylon 66 in rubber products

Liu Qingqing, Lv Shuangshuang, Zheng Ningjuan, Wang Xiaolei  
(Aeolus Tyre Co. LTD., Jiaozuo 454003, Henan, China)

**Abstract:** Nylon 66 and nylon 6 enhance tire structural strength, durability and stability. As synthetic fiber cords, they have excellent wear resistance, tensile strength and corrosion resistance, occupying an important position in tire manufacturing. Different tires use different cords, so a simple method is needed for rapid differentiation between nylon 6 and nylon 66. This paper compares methods including DSC melting point, crystallinity, GCMS and TGA: crystallinity test results deviate significantly from theoretical values; TGA weight loss analysis is easily affected by rubber adhering to cords; DSC melting point analysis is relatively fast (~30 minutes) but requires complete sample stripping from tire rubber, posing processing challenges; GCMS structural analysis takes 50 minutes, is unaffected by surface rubber, and requires no sample processing. Thus, GCMS is determined as the laboratory method for identifying nylon 6 and nylon 66.

**Key words:** nylon 6; nylon 66; DSC; TGA; GCMS; identification type

(R-03)

## 1 677 亿! 2025 年中国轮胎出口稳增 167.7 billion yuan! China's tire exports steadily grow in 2025

近日, 国家统计局及海关总署发布数据显示, 2025 年中国橡胶轮胎行业呈现“产量微增、出口稳增”态势, 行业正面临产能与需求的结构调整压力。

产量方面, 2025 年 12 月中国橡胶轮胎外胎产量同比仅增长 0.3%, 增速持续放缓。全年产量达 12.07 亿条, 同比增长 0.9%, 增速较往年大幅收窄, 反映国内市场需求复苏乏力, 叠加产能过剩影响, 企业生产端趋于谨慎。此前 11 月产量曾同比下降 2.6%, 年末小幅回升但难改全年弱增长格局。

出口市场表现相对稳健, 成为行业重要支撑。2025 年中国橡胶轮胎出口量 965 万 t, 同比增长 3.6%; 出口金额 1677 亿元, 同比增长 2%, 量额增速呈现小幅背离, 折射出“量增价跌”的隐忧。这一现象源于部分企业为抢占市场采取降价策略, 叠加欧盟反倾销调查等贸易壁垒影响。

行业分化持续加剧, 头部企业凭借海外布局与高端转型突围, 中小企业则面临库存高企、利润压缩困境。展望 2026 年, 全球经济不确定性仍存, 贸易保护主义抬头, 行业需加快技术升级与市场多元化布局, 从规模扩张转向高质量发展。

摘编自“聚胶”

(R-03)