

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.002

尼龙12/ γ -环糊精复合物的制备及其晶体结构与性能表征

李娜, 夏铭辰, 孙成, 张景阳, 付琳, 扈健, 薛美玲

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 为探究可与酰胺基团发生相互作用的小分子对尼龙12 (PA12)溶液结晶的影响,将 γ -环糊精加入PA12的甲酸/二氯甲烷溶液中,成功制备了PA12/ γ -环糊精复合物并从该复合物中提取出纯的PA12晶体。采用广角X射线衍射(WAXD)、差示扫描量热(DSC)法和傅里叶变换红外光谱(FTIR)证实了PA12/ γ -环糊精复合物的形成,并对提纯PA12晶体的结构与性能进行了表征。发现该晶体具有更高的熔融温度,且在DSC升温过程中发生了Brill转变,呈现出分别高于PA12纯 α 晶和 γ 晶熔点12.3 °C和12.1 °C的两个熔融峰。WAXD结果表明,在该晶体中除了 α 晶和 γ 晶共存外,尚存在新的有别于 α 晶和 γ 晶的强衍射峰(2θ 为22.5°)和肩峰(2θ 为23.1°),表明环糊精影响PA12的结晶结构,使PA12分子链在环糊精形成的受限空间内有着更为伸展的构象和更为紧密的排列,这在物理性能上体现为更高的熔点。

关键词: 尼龙12; 晶体结构; 复合物; 环糊精; 溶液结晶

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0009-06

Preparation of Nylon 12/ γ -cyclodextrin Complex and Characterization of Its Crystal Structure and Properties

Li Na, Xia Mingchen, Sun Cheng, Zhang Jingyang, Fu Lin, Hu Jian, Xue Meiling

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : To investigate the effect of small molecules that can interact with the amide group on the crystallisation of nylon 12 (PA12) in solution, the PA12/ γ -cyclodextrin complex was successfully prepared by adding γ -cyclodextrin to a formic acid/dichloromethane solution of PA12 and pure PA12 crystals were extracted from the complex. The formation of PA12/ γ -cyclodextrin complex was confirmed by wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the structure and properties of purified PA12 crystals were characterized. The crystal is found to have a higher melting temperature and undergo Brill transition during DSC heating, showing two melting peaks higher than the melting points of pure α and γ crystals of PA12 at 12.3 °C and 12.1 °C, respectively. The WAXD results show that in addition to the coexistence of α and γ crystals, new strong diffraction peaks (2θ of 22.5°) and shoulder peaks (2θ of 23.1°) distinct from α and γ crystals existing in this crystal, indicating that cyclodextrins affect the crystalline structure of PA12, resulting in a more extended conformation and tighter arrangement of PA12 molecular chain in the restricted space formed by cyclodextrins, which is reflected in the higher melting point in physical properties.

Keywords : nylon 12 ; crystal structure ; complex ; cyclodextrin ; solvent crystallization

尼龙12 (PA12)属于脂肪族长碳链聚酰胺,主链包含一个极性酰胺基团(—CONH—)和十一个亚甲基链。特殊的化学结构赋予了PA12优异的性能,使其在保持传统聚酰胺高强、耐磨和耐化学腐蚀性的同时,还兼具比传统短链聚酰胺更低的吸水性和更高的柔韧性能等,这有效地改善了普通聚酰胺高吸

水率的弊端,使其在潮湿环境中仍能保持良好的尺寸稳定性,可广泛应用于汽车工业、电子电器、机械和医疗等领域^[1-2]。

作为半结晶性聚合物材料,不但结晶条件影响PA12的多晶型性,而且PA12相邻分子链之间的氢键作用使其结晶行为具有氢键依赖性。迄今,PA12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673104)

通信作者: 薛美玲,教授,主要研究方向为聚合物成型加工中多层次结构的形成机制和结构控制

收稿日期: 2023-03-15

引用格式: 李娜,夏铭辰,孙成,等. 尼龙12/ γ -环糊精复合物的制备及其晶体结构与性能表征[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 9-14.

Li Na, Xia Mingchen, Sun Cheng, et al. Preparation of nylon 12/ γ -cyclodextrin complex and characterization of its crystal structure and properties[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 9-14.

可形成 α 、 α' 、 α'' 、 γ 和 γ' 几种晶型^[3-10],但在常温和无应力条件下能够稳定存在的只有 α 晶和 γ 晶两种晶型。在 α 晶中,形成氢键的分子链以反平行方式排列,亚甲基链呈全反式构象,属于单斜^[8]或三斜晶系^[11]。广角X射线衍射(WAXD)结果^[3,12]表明 α 晶有一个晶面间距为1.375 nm的弱衍射峰和两个晶面间距分别为0.44 nm和0.37 nm的强衍射峰,分别对应于其(002),(200)和(010)面。 γ 晶中形成氢键的分子链以平行方式排列,其酰胺基团与亚甲基形成的平面“之”字形链呈60°角^[13-14],属于单斜晶系^[15]或伪六方晶系^[16]。一个晶面间距为1.477 nm的弱衍射峰和一个晶面间距为0.42 nm强衍射峰分别对应于其(020)和(001)晶面^[9]。

在聚合物进行溶液结晶时,一些具有特殊结构的小分子(譬如尿素、环糊精等含有空腔的分子)可与聚合物之间形成包合物,例如环糊精奇特的圆柱形空心结构可与聚酰胺、聚酯等客体聚合物形成包合物^[17-20]。目前已有小分子影响聚合物结晶的多篇研究报道:聚乙烯/尿素^[18]和聚异丁烯/环糊精^[21];聚乙二醇/环糊精^[22]或尿素^[23]、聚丙二醇/环糊精^[24]、聚环氧乙烷/尿素^[25]和聚烷基乙烯基醚/环糊精^[26];聚己内酯/环糊精^[17]或尿素^[27]、聚己内酯和聚乳酸的嵌段共聚物(PCL-b-PLLA)/环糊精^[28]、左旋聚乳酸/尿素^[29]和聚丁二酸丁二酯(PBS)/尿素^[30-31]等。

在包合物中,聚合物链被小分子形成的空腔所影响,从而会影响其结晶结构和物理性能^[17,30,32]。Wei等^[32]认为被包含在环糊精内部空穴的客体聚合物链通常呈现相对伸展的构象。若将尿素或环糊精等小分子完全去除,则可得到具有相对延展构象的聚物晶体^[22,30],且去除过程不会使聚合物降解^[17]。延展构象赋予了聚合物结晶更高的熔点、结晶度、热降解温度和更强的力学性能等。例如Ye等^[30]从PBS/尿素包合物中得到的PBS晶体熔点高达136℃,远高于熔融结晶PBS的熔点(114℃),且相对结晶度高达90%。Williamson等^[17]由聚己内酯/环糊精包合物中得到的聚己内酯薄膜的硬度和拉伸弹性模量分别提高33%和53%。Wei等^[32]也发现,去除环糊精后的尼龙6晶体熔点提高了3.7℃,相对结晶度提高了23.4%,热降解温度提高了30℃。

作为尼龙家族中优秀品种,PA12具有更加柔顺的分子链,结晶时若在特殊结构的小分子的影响

下,理论上会比尼龙6和尼龙66等短链聚合物更容易改变构象,更容易形成新的结构并赋予其更优异的性能。为此,笔者制备了PA12/ γ -环糊精(γ -CD)复合物,并通过差示扫描量热(DSC)法、WAXD、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)对复合物和去除复合物中 γ -CD后的PA12的结构和性能进行了表征,旨在对PA12溶液结晶时的影响因素和相应的结构与性能调控做进一步的了解。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12粒料:L1940,德国Evonik赢创集团;

甲酸:分析纯,88.0%,中国医药集团有限公司;

二氯甲烷:纯度 $\geq 99.5\%$,中国医药集团有限公司;

二甲基亚砜(DMSO):纯度 $\geq 99.5\%$,国药集团化学试剂有限公司;

γ -CD:纯度98%,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

WAXD仪:Xeuss 2.0型,法国Xenocs公司;

DSC仪:DSC 204F1型,德国耐驰公司;

FTIR仪:TENSOR 27型,德国Bruker公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE NEO 400 MHz,瑞士Bruker公司。

1.3 试样制备

(1) PA12 α 晶和 γ 晶的制备。

将2 g PA12加入100 mL甲酸/二氯甲烷体积比为1:1混合溶液中,于室温搅拌3 h形成浓度为20 mg/mL的PA12溶液,待溶液均匀后取少量置于培养皿中,室温静置200 h后析出白色不透明粉末,于30℃鼓风干燥箱中干燥24 h,得到PA12 α 晶。

将PA12粒料置于两片聚酰亚胺薄膜之间,采用平板硫化机模压制备厚度约30~50 μm 的 γ 晶薄膜。模压温度为220℃,模压压力为20 MPa。得到的薄膜用作WAXD,DSC和FTIR测试。

(2) PA12/ γ -CD复合物的制备。

将790 mg γ -CD加入10 mL浓度为20 mg/mL的PA12甲酸/二氯甲烷溶液中,在超声作用下剧烈震荡40 min至混合均匀,将该溶液密封置于氮气保护下的恒湿环境中,静置约1 200 h,密封瓶内上层产生白色不透明沉淀,过滤溶剂所得沉淀物于35℃鼓风干燥箱中烘干24 h,得到PA12与 γ -CD物质的

量比为1:0.6的复合物。

(3)去除 γ -CD后PA12晶体的制备。

将上述PA12/ γ -CD复合物置于大量的DMSO中搅拌48 h,过滤所得沉淀物置于大量去离子水中搅拌48 h,以完全去除主体分子 γ -CD。将所得沉淀物于30 °C鼓风干燥箱中烘干24 h,得到纯的PA12晶体。

1.4 测试与表征

WAXD测试:采用Pilatus 300k探测器,Cu/K α 靶,X射线的波长为0.154 nm,数据采集范围为3°~30°。

DSC测试:测试前对仪器采用高纯钢进行温度校正,样品质量为6~10 mg,采用高纯氮气为抗热氧气氛保护;样品由25 °C以10 °C/min的速率升温至220 °C,记录热流量-温度曲线。

FTIR测试:扫描波数范围为4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} ,样品及背景均扫描64次。

$^1\text{H-NMR}$ 测试:采用核磁共振波谱仪进行测试,以DMSO- D_6 为溶剂,样品质量约为5 mg。

2 结果与讨论

2.1 PA12/ γ -CD复合物形成及其表征

制备了PA12/ γ -CD复合物并测试了热性能,图1给出了PA12与 γ -CD物质的量比为1:0.6的PA12/ γ -CD复合物的DSC曲线。由图1可见,复合物DSC曲线上出现峰值温度分别为181.4 °C和189.5 °C的两个熔融峰,二者均远高于PA12 α 晶和 γ 晶的熔点^[8]。为探究两个高温熔融峰的成因,实验制备了PA12的纯 α 晶和纯 γ 晶,并分别测试了纯 α 晶、纯 γ 晶和 γ -CD的热行为,在图1中与PA12/ γ -CD复合物做了对比。可见, γ 晶在179.0 °C显示熔融峰,而 α 晶却在170.0 °C和177.6 °C显示双重熔融峰。前人

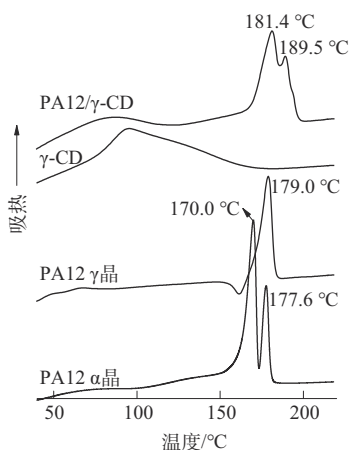


图1 PA12/ γ -CD复合物、PA12 α 晶、PA12 γ 晶和 γ -CD的DSC谱图

研究表明, α 晶在DSC熔融过程中呈现双重熔融峰,其原因是部分 α 晶在升温过程中发生了Brill转变^[31],历经熔融-重结晶行为转变为 γ 晶,因而出现了 γ 晶的熔融峰(177.6 °C)。 γ -CD因吸水性较大,仅在约100 °C处出现了水的宽峰,在高温区没有显示熔融峰。由PA12/ γ -CD的两个高熔点的熔融峰可知:①复合物中的PA12晶体可能在DSC升温过程中也发生了Brill转变;②PA12晶体在复合物中呈现了更为规整或完善的排列方式,导致其两个熔融峰的峰值温度分别比PA12的纯 α 晶和纯 γ 晶熔点高11.4 °C和10.5 °C。

为了进一步确证以上结论,对复合物进行了WAXD分析,结果如图2所示。由相关文献可知,PA12 α 晶的(200)晶面和(010)晶面分别在 2θ 为20.0°和24.0°处出峰, γ 晶的(001)面在 2θ 为21.5°处显示衍射峰^[33]。而由图2可以看出,PA12/ γ -CD复合物分别在 2θ 为20.0°,21.1°,22.6°和24.0°处显示4个强衍射峰,其中20.0°和24.0°处的衍射峰分别对应于 α 晶的(200)晶面和(010)晶面,21.1°处衍射峰位置与 γ 晶的(001)($2\theta=21.5^\circ$)晶面相近,表明 γ -CD的加入使得 γ 晶的晶面间距变大,使其(001)晶面在更低的 2θ 位置出现。此外,复合物在22.6°处的衍射峰却是一个既不同于 α 晶又不同于 γ 晶的新衍射峰,表明复合物中的PA12晶体结构发生了变化,出现了新的衍射晶面,其归属问题尚有待于进一步探索。

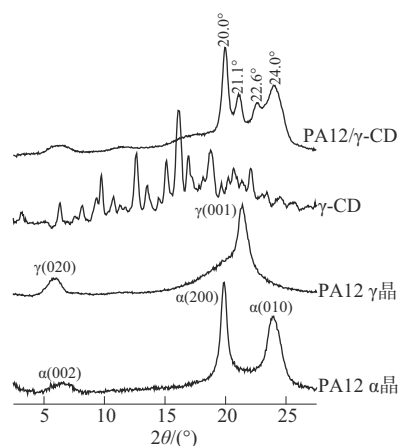
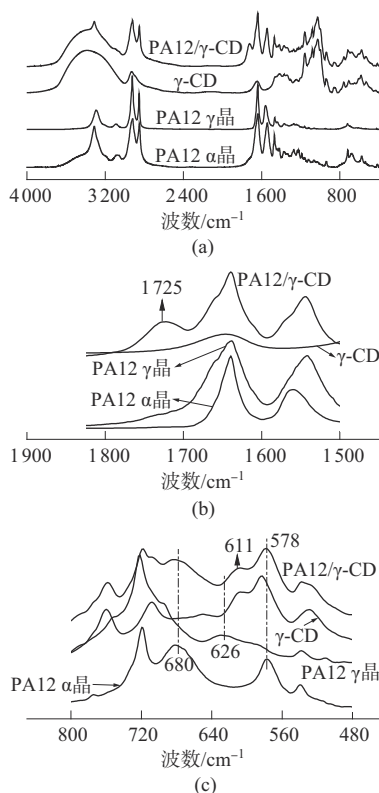


图2 PA12/ γ -CD复合物、PA12 α 晶、PA12 γ 晶和 γ -CD的WAXD谱图

进一步地,采用FTIR对PA12/ γ -CD复合物、PA12 α 晶、PA12 γ 晶和 γ -CD进行了分析,结果如图3所示,其中图3b和图3c分别为谱图在波数1 850~1 500 cm^{-1} 及800~480 cm^{-1} 区域的放大图。由图3b可见,PA12/ γ -CD复合物在1 725 cm^{-1} 处出现了与

PA12和纯 γ -CD均不一样的新吸收峰,这与Harada等^[34]的研究结果一致,是氢键羰基的伸缩振动吸收峰。该吸收峰表明PA12中的酯羰基与 γ -CD的羟基形成了氢键。Huang等^[20]在研究尼龙6/环糊精复合物时,也认为 1725 cm^{-1} 处的吸收峰为聚合物和环糊精形成复合物的典型特征。因此,FTIR结果表明PA12和 γ -CD之间发生了氢键反应,形成了一种新型复合物。



波数:a— $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; b— $1\ 850\sim 1\ 500\text{ cm}^{-1}$; c— $800\sim 480\text{ cm}^{-1}$

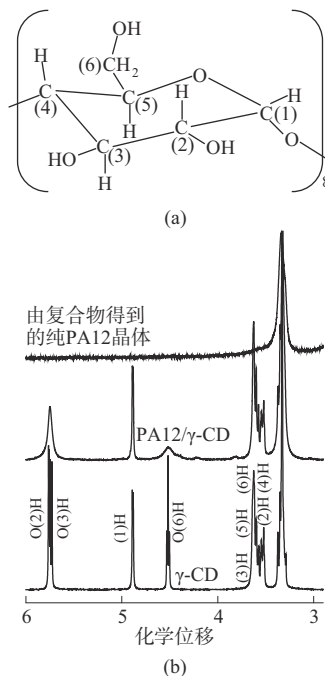
图3 PA12/ γ -CD复合物、PA12 α 晶、PA12 γ 晶和 γ -CD的FTIR谱图

PA12的FTIR谱图中通常以酰胺V带和VI带表征晶型变化。即 α 晶酰胺V带的 $\text{C}=\text{O}$ 面外弯曲振动出现在 680 cm^{-1} 处,酰胺VI带的 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收出现在 578 cm^{-1} 处。而 γ 晶的酰胺VI的 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收出现在 626 cm^{-1} 处^[35-36]。图3c表明,PA12/ γ -CD复合物在 680 cm^{-1} 和 578 cm^{-1} 处均存在吸收峰,而代表 γ 晶酰胺VI的在 626 cm^{-1} 处的 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收峰却偏移至 611 cm^{-1} 处,这一方面表明复合物中 α 晶和 γ 晶共存,另一方面表明 γ 晶的酰胺VI的 $\text{N}-\text{H}$ 面外弯曲振动减弱。以上结果与WAXD谱图中 γ -CD的加入使得 γ 晶的(001)面的晶面间距变大、分子链间作用力减弱

相一致。

2.2 PA12/ γ -CD复合物中PA12晶体的结构和性能表征

将PA12/ γ -CD复合物在DMSO和去离子水中反复搅拌洗涤,可去除复合物中 γ -CD,得到PA12晶体。图4分别给出了复合物、复合物去除 γ -CD后的PA12晶体及 γ -CD的 ^1H -NMR谱图。由图4可见,在去除 γ -CD后的PA12谱图中, γ -CD的O(2)H, O(3)H, O(6)H, (1)H-(6)H的特征吸收峰^[24,35]均未出现,表明 γ -CD已经完全去除,得到是纯PA12晶体。



a— γ -CD分子结构式;b— ^1H -NMR谱图

图4 γ -CD分子结构式^[26]以及去除 γ -CD后的PA12、PA12/ γ -CD复合物和 γ -CD的 ^1H -NMR谱图

对去除 γ -CD的PA12晶体,分别采用DSC和WAXD对其晶体结构和熔融行为等进行了表征,结果如图5和图6所示。

图5为由复合物去除 γ -CD后得到的PA12晶体、制备PA12的纯 α 晶和 γ 晶的DSC曲线。由图5可见,由复合物得到的PA12晶体存在两个峰值温度分别为 $182.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $191.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的熔融峰,这较PA12的纯 α 晶熔点($170\text{ }^{\circ}\text{C}$)和纯 γ 晶熔点($179\text{ }^{\circ}\text{C}$)分别提高 $12.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $12.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。表明在 γ -CD辅助下生成的PA12晶体的晶格能明显提高,结晶更完善;也从另一方面表明分子链在由复合物得到的PA12晶体中有着相对伸展的构象,导致其熔融峰出现在高温区域。

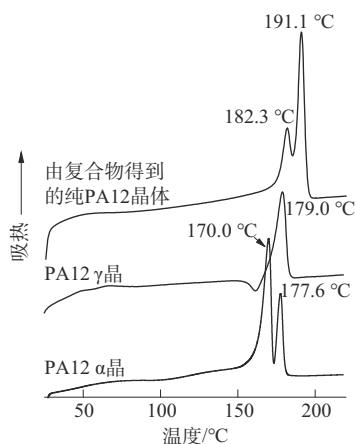


图5 复合物去除 γ -CD后PA12晶体、制备PA12的纯 α 晶和纯 γ 晶的DSC谱图

图6为由复合物去除 γ -CD后得到的PA12晶体、制备PA12的纯 α 晶和 γ 晶的WAXD图。由图6可见,由复合物得到的PA12晶体显示了5个强衍射峰, 2θ 分别为 19.9° , 21.0° , 22.5° , 23.1° (肩峰) 和 23.8° , 其中 2θ 为 19.9° 和 23.8° 衍射峰分别对应于 α 晶的(200)晶面、(010)晶面, 21.0° 处衍射峰可能为 γ 晶的(001)晶面。而 2θ 为 22.5° 和 23.1° 处的衍射峰作为新衍射峰出现, 目前尚未确定其归属, 仍需进一步探索。以上结果再次表明, 在 γ -CD辅助下生成的PA12晶体结构发生了变化, 在性能上体现为更高的熔点。

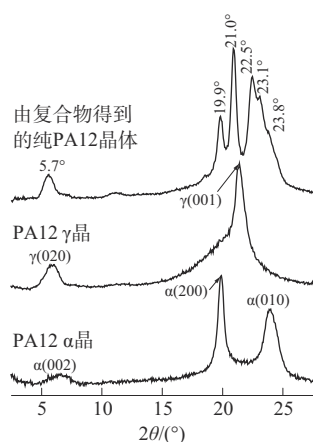


图6 PA12 α 晶、PA12 γ 晶和复合物去除 γ -CD后PA12晶体的WAXD谱图

3 结论

利用溶液结晶法制备了PA12/ γ -CD复合物并从该复合物中提取出纯的PA12晶体, 该晶体具有更高的熔融温度, 且在DSC升温过程中发生Brill转变, 呈现出分别高于PA12纯 α 晶和 γ 晶熔点 12.3°C 和 12.1°C 的两个熔融峰。WAXD分析发现在该晶

体中除了 α 晶和 γ 晶共存外, 尚存在新的不同于 α 晶和 γ 晶的强衍射峰(2θ 为 22.5°) 和肩峰(2θ 为 23.1°), 表明 γ -CD影响PA12的结晶结构, 使PA12分子链在环糊精形成的受限空间内有着更为伸展的构象和更为紧密的排列, 这在物理性能上体现为更高的熔点。但形成的PA12晶体的精细结构尚有待于进一步分析。

参考文献

- [1] 王莉莉, 朱平, 董侠, 等. 长碳链聚酰胺及其共聚物的拉伸诱导结晶[J]. 高分子学报, 2020, 51(1): 1–11.
Wang Lili, Zhu Ping, Dong Xia, et al. Strain-induced crystallization of long chain polyamide and its copolymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(1): 1–11.
- [2] 王汉, 陈广建, 张长琦, 等. 长碳链尼龙发展及应用[J]. 科技资讯, 2017, 15(34): 91–92.
Wang Han, Chen Guangjian, Zhang Changqi, et al. Development and application of long carbon nylon[J]. Science and Technology Information, 2017, 15(34): 91–92.
- [3] Hiramatsu N, Hashida S, Hirakawa S. Formation of α form nylon 12 under high pressure[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(4): 651–654.
- [4] Kyotani M. Solution crystallization of nylon 12[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1982, 20(2): 345–356.
- [5] Ishikawa T, Nagai S, Kasai N. Effect of casting conditions on polymorphism of nylon-12[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(2): 291–299.
- [6] Ishikawa T, Nagai S. Formation of α -nylon 12 by solution casting [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, 15 (7): 1 315–1 317.
- [7] Fischer C, Seefried A, Drummer D. Crystallization and component properties of polyamide 12 at processing-relevant cooling conditions[J]. Polymer Engineering & Science, 2017, 57(4): 450–457.
- [8] Ma N, Liu W T, Ma L L, et al. Crystal transition and thermal behavior of nylon 12[J]. e-Polymers, 2020, 20(1): 346–352.
- [9] Wang D L, Shao C G, Zhao B J, et al. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2 406–2 412.
- [10] Li L B, Koch M H J, de Jeu W H. Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small-and wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecules, 2003, 36(5): 1 626–1 632.
- [11] Cojazzi G, Fichera A M, Malta V, et al. Phase transitions in Nylons 8, 10 and 12 crystallized from solutions[J]. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, 192(1): 185–190.
- [12] Ramesh C. Crystalline transitions in nylon 12[J]. Macromolecules, 1999, 32(17): 5 704–5 706.
- [13] Dencheva N, Nunes T G, Oliveira M J, et al. Crystalline structure

- of polyamide 12 as revealed by solid-state ^{13}C NMR and synchrotron WAXS and SAXS[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(24):3 720–3 733.
- [14] Kamal T, Park S Y, Park J H, et al. Structural evolution of poly (ether-b-amide12) elastomers during the uniaxial stretching: An in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecular Research*, 2012, 20(7):725–731.
- [15] Inoue K, Hoshino S. Crystal structure of nylon 12[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1973, 11(6):1 077–1 089.
- [16] Fernández C E, Bermúdez M, Alla A, et al. Compared structure and morphology of nylon-12 and 10-polyurethane lamellar crystals [J]. *Polymer*, 2011, 52(7):1 515–1 522.
- [17] Williamson B R, Krishnaswamy R, Tonelli A E. Physical properties of poly (ϵ -caprolactone) coalesced from its α -cyclodextrin inclusion compound[J]. *Polymer*, 2011, 52(20):4 517–4 527.
- [18] Monobe K, Yokoyama F. Molecular association complex of urea with polyethylene. Morphology of urea-polyethylene complex and polyethylene crystals obtained from the complex[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1973, 8(1-2): 277–293.
- [19] Wei M, Shin I D, Urban B, et al. Partial miscibility in a nylon-6/nylon - 66 blend coalesced from their common α -cyclodextrin inclusion complex[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42(8):1 369–1 378.
- [20] Huang L, Allen E, Tonelli A E. Inclusion compounds formed between cyclodextrins and nylon 6[J]. *Polymer*, 1999, 40(11): 3 211–3 221.
- [21] Harada A, Suzuki S, Okada M, et al. Preparation and characterization of inclusion complexes of polyisobutylene with cyclodextrins [J]. *Macromolecules*, 1996, 29(17):5 611–5 614.
- [22] Harada A, Kamachi M. Complex formation between poly (ethylene glycol) and α -cyclodextrin[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(10): 2 821–2 823.
- [23] Ye H M, Song Y Y, Xu J, et al. Melting behavior of inclusion complex formed between polyethylene glycol oligomer and urea [J]. *Polymer*, 2013, 54(13):3 385–3 391.
- [24] Harada A, Okada M, Li J, et al. Preparation and characterization of inclusion complexes of poly (propylene glycol) with cyclodextrins[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(24):8 406–8 411.
- [25] Vasanthan N, Shin I D, Tonelli A E. Structure, conformation, and motions of poly (ethylene oxide) and poly (ethylene glycol) in their urea inclusion compounds[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 263–267.
- [26] Harada A, Okada M, Kamachi M. Preparation and characterization of inclusion complexes of poly (alkyl vinyl ether) with cyclodextrins[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998, 71 (3):535–542.
- [27] Gurarslan A, Shen J, Tonelli A E. Behavior of poly (ϵ -caprolactone) s (PCLs) coalesced from their stoichiometric urea inclusion compounds and their use as nucleants for crystallizing PCL melts; Dependence on PCL molecular weights[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(6):2 835–2 840.
- [28] Wei M, Shuai X T, Tonelli A E. Melting and crystallization behaviors of biodegradable polymers enzymatically coalesced from their cyclodextrin inclusion complexes[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3):783–792.
- [29] Howe C, Vasanthan N, MacClamrock C, et al. Inclusion compound formed between poly (l-lactic acid) and urea[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(25):7 433–7 436.
- [30] Ye H M, Chen X T, Liu P, et al. Preparation of poly (butylene succinate) crystals with exceptionally high melting point and crystallinity from its inclusion complex[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (14):5 425–5 433.
- [31] Ye H M, Chen X T, Li H F, et al. Industrializable and sustainable approach for preparing extended-chain crystals of biodegradable poly (butylene succinate) and their applications[J]. *Polymer*, 2019, 160:93–98.
- [32] Wei M, Davis W, Urban B, et al. Manipulation of nylon-6 crystal structures with its α -cyclodextrin inclusion complex[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(21):8 039–8 044.
- [33] Dai R X, Huang M M, Ma L L, 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(4):522–529.
- [34] Harada A, Nishiyama T, Kawaguchi Y, et al. Preparation and characterization of inclusion complexes of aliphatic polyesters with cyclodextrins[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(23):7 115–7 118.
- [35] Rhee S, White J L. Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(12):1 189–1 200.
- [36] 李娜, 夏铭辰, 张景阳, 等. 溶剂和结晶温度对尼龙 12 多晶型的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(1):1–5.
- Li Na, Xia Mingchen, Zhang Jingyang, et al. Effects of solvent and crystallization temperature on the polymorphism of nylon 12 [J]. *Engineering Plastics Application*. 2023, 51(1):1–5.