

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.022

共聚序列结构对生物基共聚尼龙 5T/56 非等温结晶动力学影响

杨克俭,马炼,陈林飞,李达,路丹,汤兆宾

(浙江新力新材料股份有限公司,浙江温州 325000)

摘要:以生物基单体戊二胺为原料,分别制备无规共聚和嵌段共聚尼龙 (PA5T/56)。通过核磁共振波谱仪对其进行结构表征,采用差示扫描量热仪研究其共聚体系的非等温结晶行为。分别用 Ozawa 方程、Jeziorny 方程、莫志深法进行非等温结晶动力学分析。Ozawa 方程分析结果表明,结晶过程中晶核生长方式具有温度依赖性,晶核生长方式随温度升高而复杂化。无规共聚 PA 5T/56 的结晶过程更为复杂,晶体生长方式更多维。Jeziorny 方程分析结果表明,无规共聚 PA5T/56 的结晶速率更高,结晶更完善。且共聚体系仅在主结晶期对该拟合方程具有良好的线性关系,结晶后期偏离拟合直线方向。莫志深法分析结果表明,同一相对结晶度下,无规共聚 PA5T/56 体系的结晶速率较嵌段共聚体系更高。通过 Kissinger 方程计算得到无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的活化能分别为 -311.23 kJ/mol , -168.88 kJ/mol ,表明无规共聚 PA5T/56 较嵌段共聚 PA5T/56 具有更高的平均结晶速率,更强的结晶能力。

关键词:生物基共聚尼龙 5T/56; 无规共聚; 嵌段共聚; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ317.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0129-07

Effect of Copolymerization Sequence Structure on Non-isothermal Crystallization Kinetics of Bio-based Copolymer PA 5T/56

Yang Kejian, Ma Lian, Chen Linfei, Li Da, Lu Dan, Tang Zhaobin

(Zhejiang Shiny New Material Co., Ltd., Wenzhou 325000, China)

Abstract : The PA5T/56 with random copolymerization and block copolymerization were prepared based on the bio-based monomer 1,5-pentanediamine. The structures of PA5T/56 were characterized by nuclear magnetic resonance. The non-isothermal crystallization behavior of PA5T/56 was studied by differential scanning calorimetry. Ozawa equation, Jeziorny equation and Mo equation were used to describe the non-isothermal crystallization kinetics. The Ozawa equation results show that the growth mode of crystal nucleus is temperature-dependent and the growth mode of crystal nucleus becomes complicated with the increase of temperature. The crystallization process and crystal growth mode of random copolymer PA 5T/56 are more complex and multidimensional than that of block copolymer. The results of Jeziorny equation show that the crystallization rate of random copolymer PA5T/56 is higher and the crystallization is more perfect. In addition, the copolymerization system has a good linear relationship with the fitting equation only in the main crystallization stage, and deviates from the fitting straight line in the later stage of crystallization. Mo method indicate that the crystallization rate of random copolymer PA5T/56 system is higher than that of block copolymer system under the same relative crystallinity. The activation energies of random copolymerization and block copolymerization PA5T/56 calculated by Kissinger equation are -311.23 kJ/mol and -168.88 kJ/mol respectively, which indicate that random copolymer PA5T/56 has higher average crystallization rate and stronger crystallization ability than block copolymer PA5T/56.

Keywords : bio-based copolymer PA 5T/56 ; random copolymerization ; block copolymerization ; nonisothermal crystallization kinetics

基金项目:浙江省重点研发计划项目 (2020C01140)

通信作者:汤兆宾,正高级工程师,博士,主要研究方向为特种聚酰胺树脂的功能化聚合改性

收稿日期: 2022-04-06

引用格式:杨克俭,马炼,陈林飞,等. 共聚序列结构对生物基共聚尼龙 5T/56 非等温结晶动力学影响 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):129-135.

Yang Kejian, Ma Lian, Chen Linfei, et al. Effect of copolymerization sequence structure on non-isothermal crystallization kinetics of bio-based copolymer PA 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):129-135.

生物基尼龙,尤其是半芳香族耐高温尼龙,得益于主链分子结构中的强氢键作用和一定长度的饱和烷烃碳链存在,同时具备高耐热性、优异力学强度和良好的加工成型性能特点,是综合性能最为优异的一种生物基塑料^[1-2]。最典型的已商品化全生物基尼龙是尼龙 11,其单体 ω -氨基十一酸是从蓖麻油中提取的。从蓖麻油中还可以提取得到癸二胺和癸二酸单体,聚合制备得到尼龙 1010、尼龙 610、尼龙 1012 等生物基尼龙^[3]。

生物基单体 1,5-戊二胺可由葡萄糖经谷氨酸棒杆菌发酵制备,也可由谷氨酸棒杆菌或大肠杆菌发酵赖氨酸,随后经赖氨酸脱羧酶作用发生脱羧降解得到^[4]。近年来,有关 1,5-戊二胺的生物发酵法技术进展迅速,完全实现了商品化生产,其应用价值越发突显。但基于 1,5-戊二胺的生物基尼龙(尤其高耐热性和高强度的半芳香族生物基尼龙)研究还少见报道,更缺乏有关分子链结构与性能之间的构效研究工作^[5-11]。然而,由于基于 1,5-戊二胺的耐高温尼龙(尼龙 5T)存在熔点与分解温度相近、容易分解的问题,因此,为了实现尼龙 5T 的耐热、加工稳定性等综合性能平衡,通常对尼龙 5T 进行共聚改性的方法来实现^[6,12]。

目前,绝大部分可商品化的共聚尼龙 5T 分子是以无规共聚链段形式存在的。实际上,由于共聚单体种类的不同,其不同种类共聚单体的反应活性也存在较大差异,导致制备得到的共聚尼龙 5T 中,既存在无规共聚链段,也有嵌段共聚链段存在的可能性,从而产生不同性能特征的共聚尼龙 5T。因此,探讨共聚尼龙 5T 的无规共聚和嵌段共聚链结构方式对性能的影响研究,具有重要理论和实际意义。

笔者以无规共聚和嵌段共聚生物基耐高温尼龙(PA5T/56)为研究对象,通过核磁共振碳谱测试和差示扫描量热(DSC)测试验证了聚合物分子结构,运用 Ozawa 方程、Jeriorny 方程和莫志深法对无规共聚及嵌段共聚 PA5T/56 体系进行了非等温结晶动力学的对比研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,5-戊二胺:分析纯,宁夏伊品生物科技有限公司;

对苯二甲酸、己二酸、*N*-甲基吡咯烷酮、对苯二甲酰氯、己二酰氯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

超纯水:自制。

1.2 主要设备及仪器

高温高压反应釜:HT-1000FJ 型,上海霍桐实验仪器有限公司;

核磁共振波谱仪:Bruker AVIII 500HD(500 MHz)型,德国布鲁克公司;

DSC 仪:DSC 204 F1 型,德国耐驰仪器有限公司。

1.3 生物基共聚尼龙 5T/56 的制备

(1) PA5T 盐和 PA56 盐的制备。

称取 16.6 g 对苯二甲酸分散于装有适量水的 500 mL 三口烧瓶中,在 80℃ 下进行充分搅拌,使混合溶液形成均匀悬浮液体系。在持续搅拌作用下,将戊二胺溶液缓慢滴加入上述体系,同时用 pH 计监测体系 pH 值,严格控制体系反应终点 pH 值在 7.5~7.9 范围。最后,将冷却后得到的盐溶液进行抽滤洗涤操作,置于 80℃ 真空干燥箱 12 h,制得 PA5T 盐。同理,采用己二酸和戊二胺为单体,按照上述实验流程制得 PA56 盐。

(2) 无规共聚 PA5T/56 的制备。

称取等物质量比的 PA5T 盐和 PA56 盐于 1 L 反应釜中,加入适量水,通入高纯氮气并抽真空,重复五次充分置换釜内空气。在持续氮气气氛下,升温至 1.5 MPa,并开启搅拌装置,将釜内温度升至 220℃,同时排出混合体系中的水分子,保压 1 h 进行预缩聚反应,制得 PA5T/56 预聚物。随后将 PA5T/56 预聚物进行固相聚合,将体系逐步缓慢升温至 220℃,抽真空至负压 -0.09 MPa,反应 6 h,得到无规共聚 PA5T/56。

(3) 均聚 PA5T 和 PA56 的制备。

称取适量 PA5T 盐于 1 L 反应釜中,重复(2)中的反应步骤,制得 PA5T 聚合物,同理按相同方法制备 PA56 聚合物。

(4) 嵌段共聚 PA5T/56 的制备。

以 1000 mL 三口烧瓶作为反应容器,采用冰盐浴控制反应温度为 10℃。加入 250 mL *N*-甲基吡咯烷酮作为溶剂,21.2 g 三乙胺作为缚酸剂,在氮气保护下加入 0.102 mol 戊二胺,溶解后滴加 0.1 mol 对苯二甲酰氯,反应 30 min,得到含端胺基和端酰氯基团的 PA5T 溶液;将对苯二甲酰氯换成己二酰氯,采用相同的步骤,制备得到含端胺基和端酰氯基团的 PA56 溶液;最后将 PA5T 溶液和 PA56 溶液混合继续反应 4 h,经乙醇、去离子水洗涤和真空干燥

后,制备得到嵌段共聚 PA5T/56。

1.4 性能测试

采用核磁共振波谱仪对无规共聚 PA5T/56、嵌段共聚 PA5T/56、均聚 PA5T 及 PA56 进行结构表征,使用氘代三氟乙酸作为溶剂。

采用 DSC 仪对生物基共聚尼龙 5T/56 热性能及非等温结晶动力学分析。称取 8 mg 左右样品,置于铝坩埚内,设定仪器程序如下:在氮气气氛下(50 mL/min),以 40℃/min 的升温速率从 25℃升温到 350℃,恒温 3 min。然后分别以 5,10,20,40℃/min 的降温速率降温至 25℃,恒温 3 min,最后再以 10℃/min 的升温速率升温至 350℃。

2 结果与讨论

2.1 生物基共聚 PA 5T/56 结构表征

无规共聚 PA5T/56、嵌段共聚 PA5T/56、均聚 PA5T 及 PA56 的核磁 ^{13}C -NMR 谱图如图 1 所示。

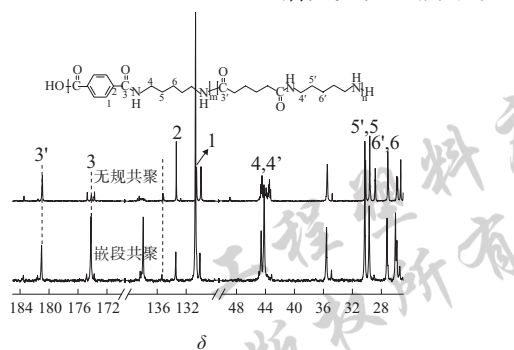


图 1 不同生物基尼龙的核磁共振谱图

从图 1 可以看出,嵌段共聚产物 PA5T/56 的碳原子吸收峰大小和位置基本与 PA5T 均聚物和 PA56 均聚物的基本一致,近似于 PA5T 和 PA56 碳原子核磁共振吸收峰的简单叠加;而无规共聚产物 PA5T/56 的 ^{13}C -NMR 谱图中,位于 1,3 处的苯环碳原子吸收峰强度明显低于 PA5T 均聚物中相应的苯环碳原子吸收峰,这可能是归因于无规共聚产物 PA5T/56 结构中的 5T 结构单元和 56 结构单元的无规序列排布,增强 5T 与 56 结构单元间各碳原子的偶合效应,弱化了苯环碳原子峰强;而嵌段共聚产物 PA5T/56 中,大部分 5T 和 56 结构单元相互独立存在,有效避免了苯环碳原子峰强变小现象^[13-14]。这一现象恰好说明了无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的成功制备。

图 2 为相同共聚组成的无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的熔融曲线图。由图 2 可知,无规共聚 PA5T/56 仅存在一个熔点,而嵌段共聚 PA5T/56 存在两个熔点,从而进一步说明无规共聚

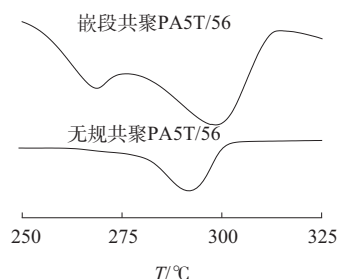
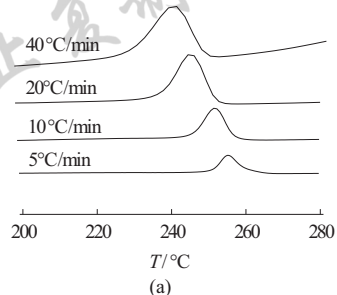


图 2 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 DSC 曲线

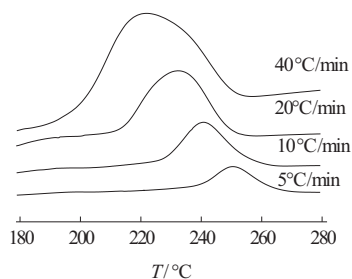
和嵌段共聚 PA 5T/56 的成功制备。

2.2 生物基共聚 PA5T/56 非等温结晶行为

图 3 为无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 在不同降温速率下的非等温结晶曲线。从图 3 可知,随着降温速率的增大,无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的结晶放热峰均向低温处偏移,且峰型逐渐变宽。这主要归因于结晶过程中高分子各链段的链折叠重排具有时间差,降温速率越大,滞后性越明显^[15]。与此同时,同一降温速率下,嵌段共聚 PA5T/56 的结晶温度较无规共聚 PA5T/56 更低。



(a)

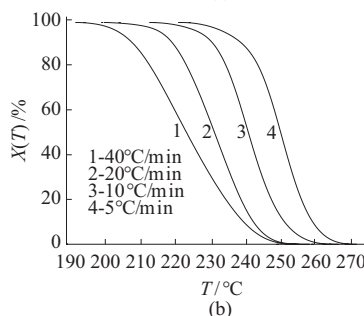
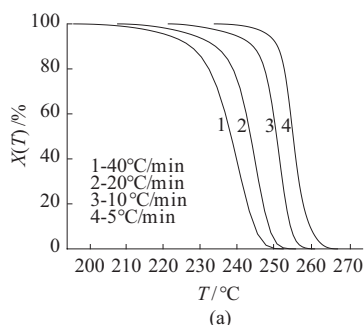


(b)

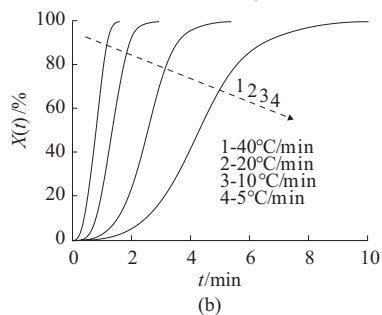
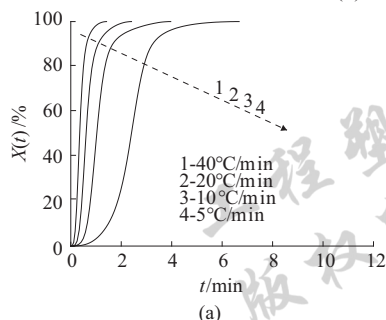
a—无规共聚 PA5T/56 ; b—嵌段共聚 PA5T/56

图 3 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 在不同降温速率下非等温结晶曲线

无规共聚和嵌段共聚的 PA5T/56 的非等温结晶曲线可以转换为相对结晶度 $X(T)$ 和 $X(t)$ 与结晶温度 (T) 和结晶时间 (t) 的关系如图 4 和图 5 所示,其非等温结晶过程的动力学参数列于表 1。由图 4、图 5 及表 1 可知,在同一降温速率条件下,与嵌段共聚 PA5T/56 相比,无规共聚 PA5T/56 的结晶温度范围更窄,结晶时间更短,结晶焓 (H_c) 更高。这说明无规共聚 PA5T/56 的结晶能力更强,结晶更加完善。



a—无规共聚 5T/56 ; b—嵌段共聚 5T/56

图4 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 $X(T)$ - T 曲线

a—无规共聚 5T/56 ; b—嵌段共聚 5T/56

图5 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 $X(t)$ - t 曲线

表1 生物基共聚尼龙 5T/56 在非等温结晶过程中的动力学参数

试样	$\Phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$T_c/\text{°C}$	$T_g/\text{°C}$	$H_f/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$t_{1/2}/\text{min}$
无规共聚 PA5T/56	5	268.2	256.0	234.8	33.4	41.2	2.39
	10	262.0	252.3	222.4	39.6	40.6	1.01
	20	256.8	246.0	208.6	48.2	43.1	0.59
	40	253.5	241.2	196.8	56.7	30.1	0.36
嵌段共聚 PA5T/56	5	272.5	251.4	222.0	50.5	22.9	4.28
	10	267.4	241.5	213.7	53.7	21.6	2.55
	20	259.1	233.0	200.8	58.3	20.6	1.34
	40	256.1	221.1	192.7	63.4	21.2	0.79

注: T_0 为结晶初始温度, T_p 为结晶峰温度, T_c 为结晶终止温度, T_g 为结晶温度区间, $t_{1/2}$ 为半结晶期。

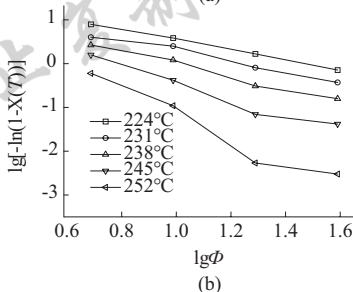
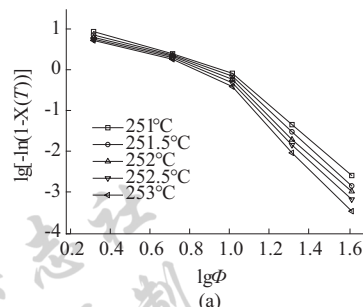
2.3 生物基共聚尼龙 5T/56 非等温结晶动力学

(1) Ozawa 法研究非等温结晶动力学。

Ozawa^[16] 根据球晶成核速率及径向线生长速率随温度变化的规律,推导出以下方程式:

$$\lg[-\ln(1-X(T))]=\lg P(T)-m \lg \Phi \quad (1)$$

其中, $X(T)$ 指 T 温度下的相对结晶度; $P(T)$ 为过程冷却函数,与成核方式、成核速率、晶体生长速率等因素有关; m 为 Ozawa 指数,与晶核生长方式有关; Φ 为降温速率。图 6 为无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\lg[-\ln(1-X(T))]-\lg \Phi$ 曲线。



a—无规共聚 5T/56 ; b—嵌段共聚 5T/56

图6 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\lg[-\ln(1-X(T))]-\lg \Phi$ 曲线

表 2 和表 3 是从图 6 曲线分析转化得到的结晶动力学参数。从图 6、表 2 和表 3 可知,无规共聚 PA5T/56 在全范围数据点无良好的线性关系,但降温速率 5 ~ 10°C/min (I 区) 和 10 ~ 40°C/min (II 区) 范围内的数据分别具有较好的线性关系。其中, I 区拟合所得 m 值在 1.42 ~ 1.59 范围, II 区拟合所得 m 值在 4.17 ~ 5.08 范围。而嵌段共聚 PA 5T/56 拟合所得 m 值范围在 1.16 ~ 2.73。这表明无规共聚 PA 5T/56 的结晶过程更为复杂,晶体生长方式更加多维化。

表2 基于 Ozawa 法的无规共聚 PA 5T/56 非等温结晶动力学参数

项目	降温速率区域	温度 /°C				
		251	251.5	252	252.5	253
m	I	1.42	1.43	1.46	1.51	1.59
	II	4.17	4.48	4.57	4.76	5.08
$\lg P(T)$	I	1.41	1.34	1.30	1.28	1.27
	II	4.10	4.34	4.33	4.43	4.67

表 3 基于 Ozawa 法的嵌段共聚 PA 5T/56 非等温结晶动力学参数

项目	温度 / $^{\circ}\text{C}$				
	224	231	238	245	252
m	1.16	1.19	1.42	1.83	2.73
$\lg P(T)$	1.73	1.49	1.43	1.42	1.64

(2) Jeziorny 法研究非等温结晶动力学。

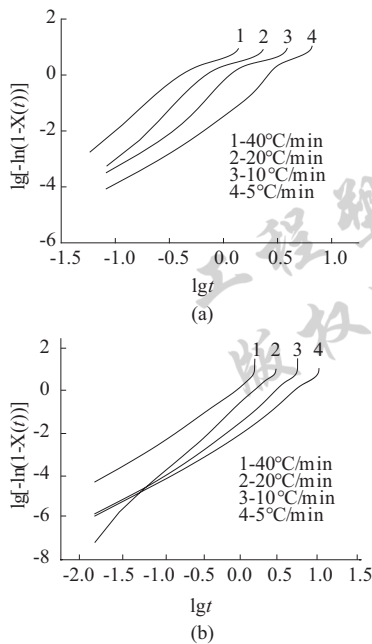
Jeziorny 法^[17]由 Avrami 方程经修正后所得,表达式如下:

$$\lg[-\ln(1-X(t))]=\lg Z_t + n \lg t \quad (2)$$

$$\lg Z_c = (\lg Z_t) / \Phi \quad (3)$$

其中, $X(t)$ 指 t 时刻下的相对结晶度; n 为 Avrami 指数, Z_t 为 Avrami 等温结晶动力学常数, Z_c 为用降温速率 Φ 对 Z_t 进行修正后的结晶速率常数。

无规及嵌段共聚 PA5T/56 的 $\lg[-\ln(1-X(t))]-\lg t$ 曲线如图 7 所示。对两者的主结晶期曲线进行线性拟合,相应的非结晶动力学参数列于表 4。



a—无规共聚 5T/56 ; b—嵌段共聚 5T/56

图 7 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\lg[-\ln(1-X(t))]-\lg t$ 曲线

表 4 基于 Jeziorny 法的共聚 PA 5T/56 非等温结晶动力学参数

$\Phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	无规共聚 PA5T/56			嵌段共聚 PA5T/56		
	n	Z_t	Z_c	n	Z_t	Z_c
5	2.50	0.032	0.502	2.71	0.011	0.406
10	2.78	0.248	0.870	2.92	0.037	0.719
20	3.50	2.990	1.056	3.53	0.237	0.931
40	3.40	26.537	1.085	2.60	1.251	1.006

从图 7 可知,两类共聚物在各自主结晶期均保持良好的线性关系,但结晶后期由于晶体碰撞挤压等因素导致其偏离拟合直线方向^[18]。结合图表分析可知,拟合后两者的 Avrami 指数 n 均介于 2.50 ~

3.53 之间,且随着降温速率的升高呈现先增大后减小的趋势,说明其晶核生长方式呈现二维或三维生长,且受降温速率影响。对比同一降温速率下两类共聚 PA5T/56 的结晶速率常数 Z_c 值,不难发现无规共聚 PA5T/56 的 Z_c 值较嵌段共聚 PA5T/56 更高,说明无规共聚 PA5T/56 的结晶速率更高,结晶更完善。

(3) 莫志深法研究非等温结晶动力学。

刘结平和莫志深等^[19-20]将 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合起来得到在同一时刻、同一结晶度时所对应的关系,转化后得到以下方程:

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \lg t \quad (4)$$

其中:

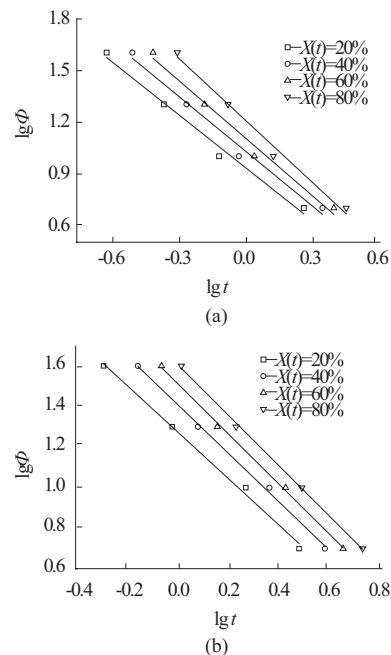
$$F(T) = [P(T)/Z]^{(1/m)} \quad (5)$$

$$a = n/m \quad (6)$$

$F(T)$ 指对于某一体系而言,在单位时间内达到某一结晶度时所需的冷却速率值^[20]。 Z 是结晶速率常数。无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的非等温结晶动力学参数列于表 5。图 8 为两种共聚 PA5T/56 的 $\lg \Phi - \lg t$ 曲线。

表 5 基于莫志深法的共聚 PA 5T/56 非等温结晶动力学参数

试样	参数	$X(t)=20\%$	$X(t)=40\%$	$X(t)=60\%$	$X(t)=80\%$
无规共聚	$F(T)$	8.02	10.45	12.80	16.51
	a	1.129	1.136	1.157	1.199
嵌段共聚	$F(T)$	19.20	26.25	33.33	41.38
	a	1.140	1.191	1.230	1.238



a—无规共聚 5T/56 ; b—嵌段共聚 5T/56

图 8 无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\lg \Phi - \lg t$ 曲线

从图 8 可看到,与其他分析方程相比,该方程对

曲线的拟合程度最高,非常适用于共聚尼龙 5T/56 体系的非等温过程分析。对于同一共聚 PA5T/56 体系而言, $F(T)$ 将随着 $X(t)$ 的增大而增大,这与表 5 中的数据相佐证。对比 $F(T)$ 值,嵌段共聚 PA5T/56 的 $F(T)$ 值远大于无规共聚 PA5T/56 的,进一步印证了无规共聚 PA5T/56 体系的平均结晶速率更高,与前文的分析结果相一致。

(4) 结晶活化能。

聚合物的非等温结晶活化能常用 Kissinger 方程^[21]来计算,如下式:

$$d[\ln\Phi/(T_p)^2]/d(1/T_p) = -E/R \quad (7)$$

其中, T_p 为结晶峰温度, R 为气体常数, E 表示结晶活化能。无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\ln[\Phi/(T_p)^2]-(1/T_p)$ 曲线如图 9 所示。

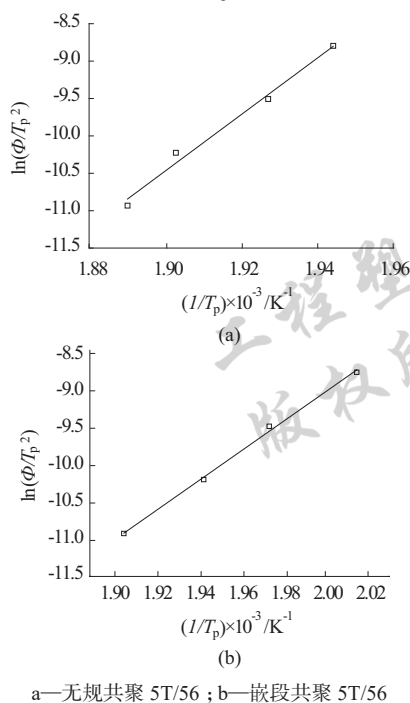


图9 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的 $\ln(\Phi/T_p^2)-(1/T_p)$ 曲线

其中,无规共聚 PA5T/56 的 E 计算值为 -311.23 kJ/mol ,嵌段共聚 PA5T/56 的 E 计算值为 -168.88 kJ/mol 。由此可见,无规共聚 PA5T/56 较嵌段共聚 PA5T/56 具有更高的结晶活化能绝对值,说明无规共聚所得 PA5T/56 结晶放热越多,其分子链运动能力更强,结晶速率越大,结晶能力更好。这与之前的系列分析结论相一致。

3 结论

(1) ^{13}C -NMR 和 DSC 测试结果证实了无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的成功制备。

(2) 无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 非等温结晶

行为研究表明,与嵌段共聚 PA5T/56 相比,无规共聚 PA5T/56 的半结晶期 $t_{1/2}$ 更小,结晶焓 H_c 更高,说明无规共聚 PA5T/56 的结晶速率更快,结晶能力更强。

(3) 分别采用了 Ozawa 法、Jeziorny 方程和莫志深法的数学模型方法分析了无规共聚和嵌段共聚 PA5T/56 的非等温结晶动力学,这三种分析方法均表明无规共聚 PA 5T/56 拥有更高的结晶速率和结晶能力。

(4) 采用 Kissinger 方程,得到无规共聚 PA5T/56 和嵌段共聚 PA5T/56 的活化能计算值分别为 -311.23 kJ/mol , -168.88 kJ/mol 。再次说明无规共聚 PA5T/56 结晶活化能绝对值更大,分子链运动能力更强,结晶速率越大,结晶能力更好。

参考文献

- [1] Feng W T, Zou G J, Ding Y H, et al. Effect of aliphatic diacid chain length on properties of semiaromatic copolyamides based on pa10t and their theoretical study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(17):7 217-7 226.
- [2] 叶耀挺,杨克俭,陈林飞,等. 半生物基耐高温尼龙 5T/56 制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11):46-50.
Ye Yaoting, Yang Kejian, Chen Linfei, et al. Preparation and properties of semi-biological high temperature resistant copolymer nylon 5T/56[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):46-50.
- [3] Hablot E, Donnio B, Bouquey M, et al. Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: Reaction kinetics, properties and structure [J]. Polymer, 2010, 51(25):5 895-5 902.
- [4] 李东霞,黎明,王洪鑫,等. 生物法合成戊二胺研究进展[J]. 生物工程学报, 2014, 30(2):161-174.
Li Dongxia, Li Ming, Wang Hongxin, et al. Progress in biosynthesis of diaminopentane[J]. Chin J Biotech, 2014, 30(2):161-174.
- [5] Li Z, Xu M, Liu H, et al. Monohydrate and anhydrate of nylon 5I monomer 1,5-pentanediimine-isophthalate[J]. RSC Advances, 2020, 73(10):44 774-44 784.
- [6] Meng C, Liu X. Synthesis of bio-based semi aromatic high temperature polyamide PA5T/56 and effect of benzene ring on non-isothermal crystallization kinetics[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28(10).https://doi.org/10.1007/s10965-021-02727-3.
- [7] Xue Y, Zhao Y, Ji X, et al. Advances in bio-nylon 5X: Discovery of new lysine decarboxylases for the high-level production of cadaverine[J]. Green Chemistry, 2020, 22(24):8 656-8 668.
- [8] Yang P, Peng X, Wang S, et al. Crystal structure, thermodynamics, and crystallization of bio-based polyamide 56 salt[J]. Cryst Eng Comm, 2020, 22(18):3 234-3 241.
- [9] 陈建新,马海燕,徐燕,等. 生物基聚己二酸戊二胺 (PA56) 纤维的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(S1):286-288.

- Chen Jianxin, Ma Haiyan, Xu Yan, et al. Research advance on bio-based polypentanediamineadipate (PA56) fiber[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(S1):286–288.
- [10] 陈丽. 戊二胺生物工业合成技术现状及发展意义 [J]. *河南化工*, 2021, 38(3):14–15.
- Chen Li. Current situation and development significance of biological industrialsynthesis technology of pentamethylene diamine[J]. *Henan Chemical Industry*, 2021, 38(3):14–15.
- [11] 李建伟, 朱国富, 王道波, 等. 基于戊二胺的半芳香族耐高温尼龙的合成与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9):23–31.
- Li Jianwei, Zhu Guofu, Wang Daobo, et al. Synthesis and characterization of semi-aromatic heat-resistant nylon based on pentylenediamine[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(9):23–31.
- [12] Novitsky T F, Lange C A, Mathias L J, et al. Eutectic melting behavior of polyamide 10, T-co-6, T and 12, T-co-6, T copolyterephthalamides[J]. *Polymer*, 2010, 51(11):2 417–2 425.
- [13] Davis R D, Jarrett W L, Mathias L J. Solution ^{13}C NMR spectroscopy of polyamide homopolymers (nylons 6, 11, 12, 66, 69, 610 and 612) and several commercial copolymers[J]. *Polymer*, 2001, 42(6):2 621–2 626.
- [14] Komber H, Voit B, Monticelli O, et al. ^1H and ^{13}C NMR spectra of a hyperbranched aromatic polyamide from p-phenylenediamine and trimesic acid[J]. *Macromolecules*, 2001, 34(16):5 487–5 493.
- [15] 吴田田. 生物基尼龙 56 的结晶、动态热力学及流变性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2017.
- Wu Tiantian. The structure, dynamic thermo-mechanical and rheological properties of bio-based nylon 56[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [16] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3):150–158.
- [17] Jeziorny A. Parameters characterizing kinetics of nonisothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate)determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19(10):1 142–1 144.
- [18] 常欢, 叶南彪, 阎昆, 等. 原位共聚耐高温尼龙非等温结晶动力学研究 [J]. *塑料工业*, 2019, 47(S1):106–111.
- Chang Huan, Ye Nanbiao, Yan Kun, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of in-situ copolymerization high temperature resistant nylon[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(S1):106–111.
- [19] 刘结平, 莫志深. 聚合物结晶动力学 [J]. *高分子通报*, 1991(4):199–207.
- Liu Jieping, Mo Zhishen. Crystallization kinetics of polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 1991(4):199–207.
- [20] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. *高分子学报*, 2008(7):656–661.
- Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(7):656–661.
- [21] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4):217–221.
-
- (上接第 121 页)
- induced miscibility of poly (trimethylene terephthalate)/ polycarbonate blends[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(6):1 569–1 578.
- [16] Aravind I, Ahn K H, Ranganathaiah C, et al. Rheology, morphology, mechanical properties and free volume of poly (trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(22):9 942–9 951.
- [17] Aravind I, Boumod A, Grohens Y, et al. Morphology, dynamic mechanical, thermal, and crystallization behaviors of poly (trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(8):3 873–3 882.
- [18] Xue M L, Yu Y L, Sheng J, et al. Crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends[J]. *Journal of Macromolecular Science-B physics*, 2005, 44(4):531–547.
- [19] Xue M L, Liu Y J, Lv K H, et al. Prominent crystallization promotion effect of montmorillonite on PTT/PC blends with PTT as the continuous phase[J]. *Polymers*, 2020, 12(3):541–567.
- [20] Xue M L, Yu Y L, Sheng J, et al. Compatibilization of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate blends by epoxy. Part 1. miscibility and morphology[J]. *Journal of Macromolecular Science-B physics*, 2005, 44(3):317–329.