

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.020

生物基半芳香聚酰胺 PXD10 的非等温结晶动力学

孙宇露¹, 杨韶辉², 李修函¹

(1.上海庚彩新材料科技有限公司,上海 201100; 2.鞍山七彩化学股份有限公司,辽宁鞍山 114225)

摘要:以对苯二甲胺和生物基癸二酸为原料,采用一步缩聚法合成了生物基半芳香族聚酰胺—聚癸二酰对苯二甲胺(PXD10)。利用差示扫描量热仪测试 PXD10 的非等温结晶过程,分别采用 Jeziorny 方法和莫志深方法(Mo 方法)对 PXD10 进行非等温结晶动力学分析,运用 Kissinger 方程进一步计算得出 PXD10 的非等温结晶活化能。采用偏光显微镜(POM)观察 PXD10 晶体形貌。结果表明,在非等温结晶过程中,PXD10 的结晶温度会随着降温速率的提升而向较低的温度方向偏移,结晶时间缩短。采用 Jeziorny 方法能够准确地描述 PXD10 的主要结晶阶段的非等温结晶行为,Avrami 指数 n 在 3.03~3.86 范围内,且均不是整数,表明 PXD10 晶体成核和生长方式并不单一,可能同时存在异相成核和均相成核,晶体生长方式可能是三维和二维生长共存。Mo 方法适用于 PXD10 的整个非等温结晶过程的分析,通过 Mo 方法得到的 a 值在 1.15~1.22 范围内基本保持稳定,降温速率的函数 $F(T)$ 值在 8.48~15.58 范围内,并随着相对结晶度的增加而增大,表明降温速率增加能加速 PXD10 结晶过程,获得更高的结晶度。用 Kissinger 方程计算得到 PXD10 的非等温结晶活化能 ΔE 为 -244.76 kJ/mol。POM 观测表明,不同降温速率下,PXD10 晶体形态变化较大,随着降温速率的增大,PXD10 的晶体成核密度变大,晶体尺寸减小。

关键词: 对苯二甲胺;癸二酸;生物基;聚酰胺;差示扫描量热;结晶动力学;结晶活化能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0147-06

Non-isothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamide PXD10

SUN Yulu¹, YANG Shaohui², LI Xiuhuan¹

(1. Shanghai Gengcai New Material Co., Ltd., Shanghai 201100, China; 2. Anshan Hifichem Co., Ltd., Anshan 114225, China)

Abstract : The bio-based semi-aromatic polyamide—poly(*p*-xylylene sebacamide)(PXD10) was synthesized using sebacic acid and *p*-xylylenediamine as raw materials through a one-step condensation process. The non-isothermal crystallization behavior of PXD10 was investigated using differential scanning calorimetry. Its non-isothermal crystallization kinetics were analyzed using the Jeziorny method and Mo method, and the non-isothermal crystallization activation energy of PXD10 was calculated using the Kissinger equation. The PXD10 crystal morphology was observed by means of a polarized microscope(POM). It was found that the crystallization temperature of PXD10 decreased and the crystallization time shortened with the increase in cooling rate. The Jeziorny method was employed to accurately describe the non-isothermal crystallization behavior during the most crystallization stage of PXD10. The Avrami index n range from 3.03 to 3.86, with none of them being integers, indicating that the nucleation mode is not uniform and that both heterogeneous and homogeneous nucleation might coexist. Additionally, the crystal growth might occur in both three-dimensional and two-dimensional growth ways. The Mo method is suitable for analyzing the entire non-isothermal crystallization process of polyamide PXD10. The a values obtained through the Mo method remain stable within the range of 1.15 to 1.22, while $F(T)$ values range from 8.48 to 15.58 and increase with the relative crystallinity, indicating that the increased cooling rate can accelerate PXD10 crystallization process and obtain higher crystallinity. The crystallization activation energy ΔE of PXD10 was calculated using the Kissinger equation to be -244.76 kJ/mol. The POM observation show that the crystal morphology of PXD10 change greatly under different cooling rates, and the crystal nucleation density of PXD10 increase and the crystal size decrease with the increase of cooling rate.

Keywords : *p*-xylylenediamine ; sebacic acid ; bio-based ; polyamide ; differential scanning calorimetry ; crystallization kinetics ; crystallization activation energy

通信作者: 杨韶辉, 博士, 研究方向为特种聚酰胺

收稿日期: 2024-11-29

引用格式: 孙宇露, 杨韶辉, 李修函. 生物基半芳香聚酰胺 PXD10 的非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(2): 147-152.

SUN Yulu, YANG Shaohui, LI Xiuhuan. Non-isothermal crystallization kinetics of bio-based semi-aromatic polyamide PXD10[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 147-152.

聚酰胺(PA)是一类应用极为广泛的热塑性工程塑料,近年来,PA材料领域持续迎来新品种的开发热潮,高端PA的占比也随之逐步提升^[1-2]。在这一进程中,半芳香族PA,特别是生物基半芳香族PA已成为学术界与工业界研究的焦点^[3-4]。半芳香族PA分子链中嵌有苯环刚性基团,这一结构特征能显著增强耐热性能和力学性能。同时,该类PA材料还具备出色的耐化学性和极低的吸水率等特性,这些特性使其在汽车制造、航空航天以及电子电气等多个工业领域得到了广泛应用^[5-6]。特别值得关注的是,生物基半芳香族PA材料来源于可再生资源,能够大幅度减少对石油等化石资源的依赖,与全球范围内推动的可持续发展理念高度契合,因此受到了广泛的关注与重视^[7-8]。

聚癸二酰对苯二甲胺(PXD10)是一种新型高性能的生物基半芳香族PA。PXD10的合成原料主要包括对苯二甲胺(PXDA)和生物基癸二酸。生物基癸二酸作为合成PXD10的关键单体,主要源自蓖麻油这一天然油脂。由于原料来源的可再生性,因此PXD10具备了极高的环保价值,被视为一种绿色、环境友好的高性能材料,与其他半芳香族PA相比具有不可比拟的优势^[9]。PXDA是一种关键的芳香族二胺单体,可由对苯二甲腈催化加氢制得。近几年日本三菱公司首先意识到PXDA在耐高温PA(HPA)领域的重要性以及HPA行业的蓬勃发展,三菱公司合成的PXD10产品具有较高的熔点(高于280 °C)和优异的耐热性、尺寸稳定性、力学性能、耐水解性、耐化学腐蚀性和低吸水特性^[1]。目前国内外仅有三菱公司对PXD10进行了研究,但也还只是集中在PXD10聚合制备和基本性能的研究方面,尚未对其结晶动力学进行研究。聚合物在结晶过程中结晶行为对其热学、力学以及光学等性能均能产生显著影响。结晶动力学是研究聚合物结晶行为和结晶规律的重要手段。在这一领域,PA材料的结晶动力学研究备受关注^[10-12]。聚合物的实际加工成型过程通常是非等温的过程,因此有必要深入研究PXD10材料的非等温结晶动力学。

笔者采用一步熔融缩聚法制备了PXD10,并通过差示扫描量热(DSC)分析,结合Jeziorny方法和Mo方法研究PXD10在非等温条件下的结晶动力学,计算了PXD10的非等温结晶的活化能。此外,

还采用偏光显微镜(POM)观察PXD10晶体形貌,旨在掌握其结晶规律,为其实际生产、加工和应用提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

癸二酸:工业级,上海凯赛生物技术股份有限公司;

PXDA:工业级,鞍山七彩化学股份有限公司;

次亚磷酸钠:分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;

去离子水:自制。

1.2 仪器及设备

高温高压不锈钢聚合釜:ATS-3L,烟台阿特森机械科技有限公司;

DSC仪:DSC-60 plus,日本岛津公司;

POM:Axiolab 5,德国蔡司公司;

真空干燥箱:DZF-6050,上海一恒科学仪器有限公司;

精密天平:ML204T,瑞士梅特勒-托利多仪器公司。

1.3 试样制备

准确称量物质的量比为1:1.02的己二酸和PXDA、适量次亚磷酸钠和去离子水,加入高温高压不锈钢聚合釜中,通入氮气并抽真空,置换聚合釜内空气,重复3次。开启搅拌,将釜内温度升至230 °C,釜内压力升至1.8~2.1 MPa,保压反应90 min,然后缓慢泄压使聚合釜内压力降至常压,泄压时间50 min。同时使聚合釜内温度升温至315 °C,抽真空,真空度为-0.08 MPa,真空反应20 min。出料得到PXD10。

1.4 测试与表征

DSC测试:称量5 mg PXD10样品,置入坩埚中制备DSC样品,在氮气气氛下(40 mL/min),以10 °C/min的速率升温至320 °C,恒温5 min,消除热历史,随后以不同降温速率(2.5, 5, 10, 20, 40 °C/min)降温至30 °C,再以10 °C/min速率升温至320 °C。

POM观测:采用配有THMS600热台的POM观测PXD10在结晶时的形貌。取少量样品夹在两玻璃片之间,在热台上加热到320 °C熔融5 min,在熔融过程中挤压玻璃片,制成薄样品。然后按设定降温速率降至室温,观测记录结晶过程中的晶体形貌。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶过程分析

图1是经DSC测试得到PXD10的非等温结晶曲线。由图1可得,在不同降温速率 Φ (2.5, 5, 10, 20, 40 °C/min)下,PXD10的结晶初始温度(T_0)、结晶终止温度(T_c)、结晶峰温度(T_p)、结晶温度区间(ΔT)等相关的结晶参数列于表1。

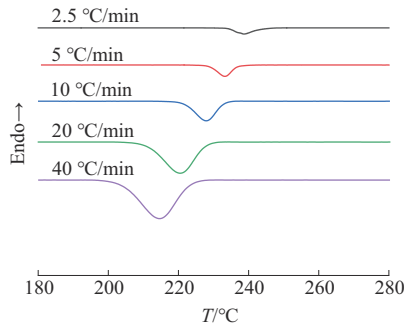


图1 PXD10非等温结晶的DSC曲线

Fig. 1 Non-isothermal crystallization DSC curves of PXD10

由图1可以发现,PXD10在不同降温速率下的结晶过程均只出现一个放热单峰,且随着降温速率的变快, T_0 、 T_c 、 T_p 均逐渐降低, ΔT 逐渐增大,即结晶峰的范围逐渐变宽,并且峰面积也逐渐增大,主要原因是当降温速率较大时,整个晶核的生成和晶体生长的时间较短,高分子链运动缓慢,结晶过程滞后,使得晶体完善程度较低,从而造成结晶峰的温度区间范围宽。反之当降温速率较小时,高温下高分子链段运动能力强,整个晶核的生成和晶体生长的时间较为充足,使得晶体完善程度较高。

为呈现出PXD10在不同结晶时间和时间下的结晶程度变化,将PXD10的非等温结晶曲线进行数据处理和转换。在各个降温速率下,根据DSC曲线可以计算出相对结晶度的值。

作为温度函数的相对结晶度 X 可以定义为式(1)所示:

$$X = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_c} \frac{dH_c}{dT} dT} \quad (1)$$

式中: dH_c/dT 为热流; T 为结晶温度; T_0 为初始结晶温度; T_c 为最终结晶温度。 T 可以转化为结晶时间 t ,见式(2)所示:

$$t = (|T - T_0|) / \Phi \quad (2)$$

式中: Φ 是降温速率。

图2是PXD10非等温结晶过程中 $X(T)$ 对 T 的关

系曲线。由图2可以看出,在不同降温速率下,PXD10在结晶初期以晶核的形成为主,晶核形成较难,相对结晶度上升缓慢,结晶速率较慢。PXD10在结晶中期以晶体的生长为主,相对结晶度上升较快。PXD10在结晶后期随晶体的生长,晶体间相互接触挤压阻碍了晶体继续生长,相对结晶度逐渐趋于平稳,最终停止结晶。图3是PXD10非等温结晶过程中不同时间下的 $X(t)$ 对 t 的关系曲线。由图3可以看出,随着降温速率 Φ 增大,曲线逐渐变窄,PXD10完成全部结晶过程时间逐渐缩短。

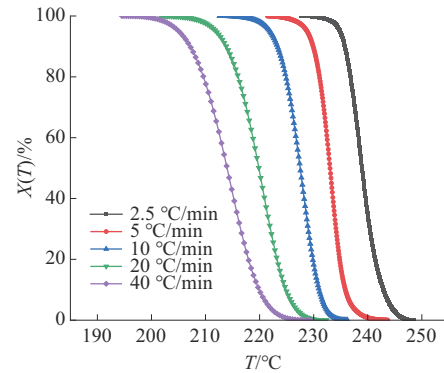


图2 PXD10的非等温结晶的 $X(T)$ - T 曲线

Fig. 2 Plots of $X(T)$ - T for non-isothermal crystallization process of PXD10

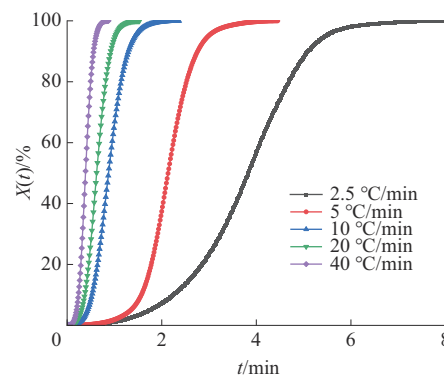


图3 PXD10非等温结晶的 $X(t)$ - t 曲线

Fig. 3 Plots of $X(t)$ - t for non-isothermal crystallization process of PXD10

将图2~图3中得出PXD10非等温结晶过程中半结晶期($t_{1/2}$)、结晶速率常数($G=1/t_{1/2}$)、 T_p 所对应的结晶时间(t_{max})等参数列于表1。由表1可见,随着降温速率的变快,结晶焓值(ΔH_c)稍有变化,结晶焓数值先降低后升高再降低。这可能是由于不同降温速率下PXD10结晶成核密度和生长能力不同造成的。在较低温度下,过冷度的增大有助于晶核形成,而在较高温下,分子链的运动加剧,有助于晶体生长。降温速率慢时,聚合物在高温区保持时间

表1 PXD10非等温结晶参数

$\Phi/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_0/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$T_c/\text{°C}$	$\Delta T/\text{°C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	t_{\max}/min	$t_{1/2}/\text{min}$	G/min^{-1}
2.5	248.51	238.62	229.13	19.38	43.86	3.95	3.83	0.26
5	243.71	233.27	221.52	22.19	36.89	2.08	2.13	0.47
10	236.27	227.51	212.61	23.66	42.05	0.94	0.88	1.14
20	232.34	220.51	201.68	30.66	51.85	0.57	0.63	1.59
40	229.52	214.73	194.55	35.08	48.58	0.37	0.38	2.63

Notes: Φ is cooling rate; T_0 is initial temperature of crystallization; T_p is peak temperature of crystallization; T_c is termination temperature of crystallization; ΔT is temperature interval of crystallization; ΔH_c is crystallization enthalpy; t_{\max} is time of crystallization peak; $t_{1/2}$ is half-crystallization time.

较长,成核密度较低但生长能力较强。随着降温速率增大,聚合物成核密度开始增大而生长能力开始下降。随着降温速率进一步增大,晶体成核密度大但晶体生长能力大幅下降,导致PXD10整体的 ΔH_c 下降。由表1还可知,降温速率 Φ 的增加会导致 $t_{1/2}$, t_{\max} 的减小和 G 的增大,进而加速结晶过程。这充分证明了晶核形成在结晶过程中的主导地位。

2.2 非等温结晶动力学

2.2.1 Jeziorny方法研究非等温结晶动力学

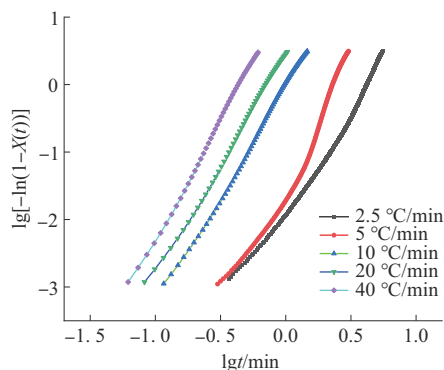
Jeziorny法^[13]结合非等温结晶的特点,将Avrami方程^[14]经修正后得到:

$$\lg\{-\ln[1-X(t)]\}=\lg Z_t+n\lg t \quad (3)$$

$$\lg Z_c=(\lg Z_t)/\Phi \quad (4)$$

式(3)和式(4)中, Z_t 为Avrami等温结晶速率常数; Z_c 为Jeziorny用降温速率 Φ 对 Z_t 修正得到的非等温结晶速率常数, Z_c 越大,结晶速率越快; n 为Avrami指数, n 依赖晶体成核和生长过程。

图4为PXD10的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 关系曲线。从图4发现,在主要结晶阶段, $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 保持较好的线性关系。通过Jeziorny方法分析计算得到非等温结晶动力学参数 n , Z_t 和 Z_c ,结果列于表2。表2中数据显示,Avrami指数 n 为均介于3.03~3.86之间的非整数,说明在非等温结晶过程

图4 PXD10的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\lg t$ 关系曲线Fig. 4 Plots of $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ vs. $\lg t$ for non-isothermal crystallization process of PXD10

中,PXD10结晶过程比较复杂,晶体成核和生长方式不一定是单一的,晶核形成方式可能包含均相成核和异相成核方式,晶体生长方式可能是三维和二维生长共存。随着 Φ 的增大, Z_c 增大,表明在非等温结晶过程中,PXD10结晶速率随着 Φ 的增大而变快。此外,表2中通过Jeziorny方法计算出的半结晶期 $t_{1/2}^*$ 和表1中通过 $X(t)$ - t 曲线所得的 $t_{1/2}$ 几乎一致,说明采用Jeziorny法能准确描述PXD10的结晶过程中主要结晶阶段的非等温结晶行为。

表2 Jeziorny方法分析PXD10结晶参数

Tab. 2 Crystallization parameters of PXD10 calculated by Jeziorny method

$\Phi/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}^*/\text{min}$
2.5	3.03	0.012	0.17	3.77
5	3.86	0.030	0.49	2.18
10	3.33	0.98	0.99	0.89
20	3.32	3.02	1.06	0.63
40	3.60	19.18	1.08	0.39

Notes: n is Avrami index, Z_t is crystallization rate constant; Z_c is revised crystallization rate constant; $t_{1/2}^*$ is half-crystallization time calculated by Jeziorny method.

2.2.2 Mo方法研究非等温结晶动力学

Avrami方程和Ozawa方程^[15]在结晶动力学领域具有重要地位,分别描述了结晶过程中的时间依赖性和温度依赖性。然而,这两个方程在实际应用中往往难以同时满足。莫志深等^[16]提出一种非等温结晶动力学模型,该模型巧妙地结合了Avrami方程和Ozawa方程,以揭示在同一结晶度和同一时刻下所存在的复杂关系,并转化为式(5)~式(7):

$$\lg\Phi=\lg F(T)-a\lg t \quad (5)$$

其中:

$$F(T)=[P(T)/Z_t]^{(1/m)} \quad (6)$$

$$a=n/m \quad (7)$$

式中: $F(T)$ 为降温速率的函数; Z_t 为结晶速率常数; Φ 为降温速率; n 为Avrami指数; m 为Ozawa指数; $P(T)$ 为Ozawa法降温函数。

图5为在特定结晶度下,PXD10的 $\lg\Phi$ - $\lg t$ 关系

曲线。 a 和 $F(T)$ 值分别由图5的斜率和截距获得,基于Mo方法得到PXD10的非等温结晶动力学参数列于表3。由图5和表3中数据可知PXD10的 $\lg\Phi$ - $\lg t$ 实验数据具有较好的线性关系。说明Mo方法适用于PXD10体系的非等温结晶全部过程分析。随着 $X(t)$ 的逐渐提升, a 值稳定在1.15~1.22,说明 n 和 m 之间存在着一定线性关系。随着 $X(t)$ 的逐渐提升, $F(T)$ 值在8.48~15.58范围内逐渐增加,这证实了提升降温速率能加速PXD10结晶过程,获得更高的结晶度。这可能与结晶过程中的分子运动和排列有关,当降温速率增加时,分子间的相互作用力会变得更加活跃,促使分子更快地找到适合的位置进行排列,从而形成更紧密的晶体结构。

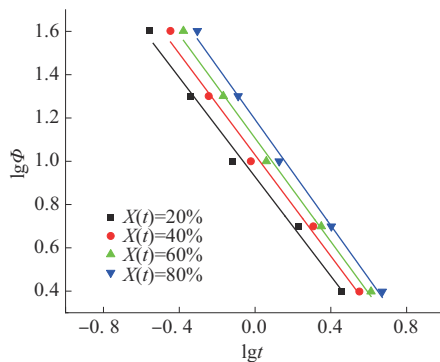


图5 PXD10非等温结晶的 $\lg\Phi$ - $\lg t$ 曲线

Fig. 5 Plots of $\lg\Phi$ - $\lg t$ for non-isothermal crystallization process of PXD10

表3 Mo方法分析PXD10结晶参数

Tab. 3 Crystallization parameters of PXD10 calculated by Mo method

$X(t)/\%$	$F(t)$	a	R^2
20	8.48	1.15	0.99
40	10.70	1.17	0.99
60	12.79	1.20	0.99
80	15.58	1.22	0.99

Notes: $X(t)$ is relative crystallization; $F(t)$ is value of cooling rate chosen at unit crystallization time; a is ratio between Avrami and Ozawa exponents; R^2 is coefficients of determination.

2.3 结晶活化能

活化能是相转变过程中的关键参数,相转变过程中的活化能,实际上代表了从一个相态转变到另一个相态所需要的最小能量。相变能量和势垒都与活化能有着密切的关系。Kissinger方程^[17]常用于计算聚合物的非等温结晶过程表观活化能,见式(8):

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (8)$$

式中: T_p 为结晶峰温度, $^{\circ}\text{C}$; Φ 为降温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; R 为理想气体常数; ΔE 是结晶活化能, kJ/mol ,这是一个描述结晶过程中所需最小能量的参数。通常, ΔE 越大,表明结晶过程越困难,需更高能量才能驱动;而 ΔE 越小,则结晶过程相对容易进行。

将PXD10的 $\ln[\Phi/(T_p^2)]-(1/T_p)$ 线性拟合后得到图6。由图6拟合直线斜率可以计算得出PXD10的 ΔE 为 $-244.76 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。与常见的生物基半芳香聚酰胺PA5T($\Delta E=-252.76 \text{ kJ}/\text{mol}$)^[18]和PA10T($\Delta E=-276.05 \text{ kJ}/\text{mol}$)^[11]相比,PXD10的 ΔE 绝对值略低,表明PXD10结晶过程相对容易进行。

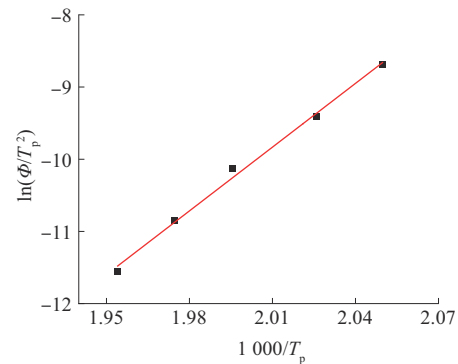


图6 PXD10的 $\ln[\Phi/(T_p^2)]-(1/T_p)$ 关系曲线

Fig. 6 Plots of $\ln[\Phi/(T_p^2)]-(1/T_p)$ of PXD10

2.4 结晶形貌分析

PXD10在不同降温速率下结晶的POM图如图7所示。由图7可以看出,在不同降温速率下,PXD10晶体形态变化较大,晶体尺寸随着降温速率的增大而减小。特别是在较低的降温速率下,PXD10结晶时形成的晶核就较少,晶体尺寸较大,后期晶体生长相互重叠。而当降温速率越快时,形成的晶核密度越大,晶体尺寸越小。

3 结论

(1)一步缩聚法合成的PXD10非等温结晶过程中,PXD10结晶温度随着降温速率的增大而逐渐下降, $t_{1/2}$ 也呈现出下降的趋势,结晶时间缩短,表明PXD10结晶速度随 Φ 的增大而加快。

(2)Jeziorny方法能够准确地描述PXD10的结晶过程中主要结晶阶段的非等温结晶行为。随着降温速率的增大,结晶速率变快;Avrami指数 n 在3.03~3.86范围内,可能同时存在异相成核与均相成核,晶体生长方式可能是三维和二维生长共存。Mo方法比较适用于分析处理PXD10的非等温结晶全部过程, a 值稳定在1.15~1.22, $F(T)$ 值在8.48~15.58范围内并且随相对结晶度的增加而增大,表明降温

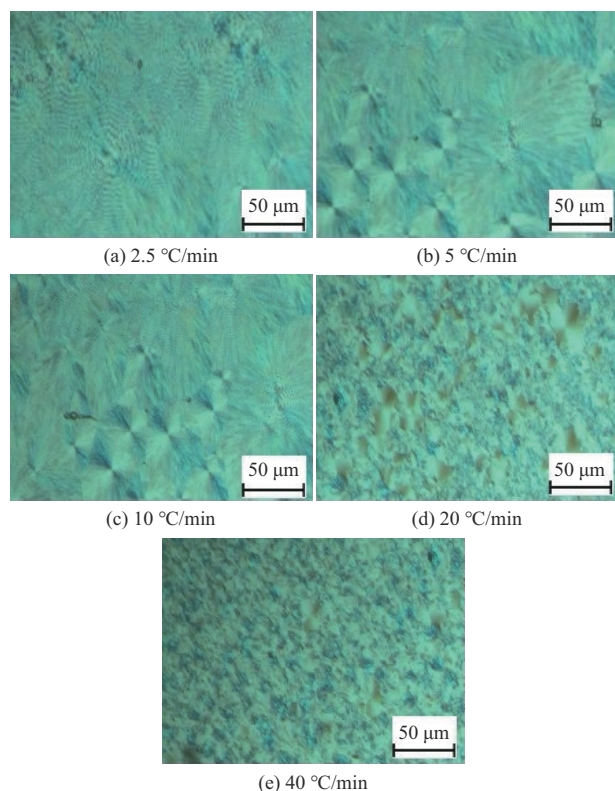


图7 不同降温速率下PXD10的POM图

Fig. 7 POM images of PXD10 at different cooling rates

速率增加能加速PXD10结晶过程,获得更高结晶度。

(3) POM观察表明,不同降温速率下,PXD10晶体形貌变化较大,随着降温速率的增大,PXD10的晶体成核密度变大,晶体尺寸减小。

参考文献

- [1] ZHANG C. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. *e-Polymers*, 2018, 18(5):373–408.
 - [2] RADZIK P, LESZCZYNSKA A, PIELICHOWSKI K. Modern biopolyamide-based materials: Synthesis and modification[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(1):501–528.
 - [3] SHEN T, ZHANG B, WANG Y Y, et al. Production of 100% bio-based semi-aromatic nylon by aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid with bio aliphatic diamine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(1). DOI: 10.1016/j.cej.2022.135361.
 - [4] MENG C H, LIU X C. 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, 383. DOI:10.1007/s10965-021-02727-3.
 - [5] 王宝生, 诸葛炯, 张友强, 等. 半芳香族尼龙研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(10):159–163.
- WANG Baosheng, ZHUGE Jiong, ZHANG Youqiang, et al. Research and development of semi-aromatic nylon[J]. *Engineering*

Plastics Application, 2022, 50(10):159–163.

- [6] 贺春尧. 半芳香族尼龙材料研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(5):181–187.
- HE Chunyao. Research progress in semi-aromatic nylon materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(5):181–187.
- [7] YAN K J, GUO Q, LIU Y L, et al. Bio-based pentamethylenediamine-derived semiaromatic copolyamide: controllable synthesis and discoloration mechanism[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(43):16 061–16 070.
- [8] WU Y X, ENOMOTO Y, MASAKI H, et al. Synthesis of polyamides from sugar derived d -glucaric acid and xylylenediamines[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 136(15). DOI: 10.1002/app.47255.
- [9] MARCHILDON K. Polyamides-still strong after seventy years[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2011, 5(1):22–54.
- [10] WANG Z Q, HU G S, ZHANG J T, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 10T and nylon 10T/1010 copolymers: Effect of sebacic acid as a third comonomer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(7):963–970.
- [11] 常欢, 叶南彪, 王善文, 等. 生物基耐高温PA10T10F的合成及非等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(9):109–115.
- CHANG Huan, YE Nanbiao, WANG Shanwen, et al. Synthesis and non-isothermal crystallization kinetics of bio-based high temperature resistant polyamide PA10T10F[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9):109–115.
- [12] 周阳, 赵世坤, 赵彪, 等. 半芳香族聚酰胺6T/6I/6的合成及其非等温结晶动力学研究[J]. *中国塑料*, 2022, 36(10):15–22.
- ZHOU Yang, ZHAO Shikun, ZHAO Biao, et al. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetic study of semi-aromatic polyamide 6T/6I/6[J]. *China Plastics*, 2022, 36(10):15–22.
- [13] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10):1 142–1 144.
- [14] AVRAMI M. Kinetics of phase change. I general theory[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7(12):1 103–1 112.
- [15] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3):150–158.
- [16] 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.
- [17] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. *Journal of Research of the National*, 1956, 57(4):217–221.
- [18] 周一伟, 杨克俭, 马炼, 等. 半生物基尼龙5T/510的非等温结晶动力学研究[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(5):134–139.
- ZHOU Yiwei, YANG Kejian, MA Lian, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of semi-biobased nylon 5T/510[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(5):134–139.