http://pmse.scu.edu.cn

生物基长链聚酰胺1210弹性体的制备、性能与非等温结晶动力学

陈向阳，龚 舜，周 阳，赵 彪，潘 凯
（北京化工大学 材料科学与工程学院，北京 100029）

摘要：生物基长链热塑性聚酰胺弹性体（TPAE）近年来引起了学术界和工业界的广泛关注。文中以聚醚胺与生物基长链聚酰胺1210分别作为软硬段，成功制备得到了聚醚胺型生物基长链聚酰胺1210弹性体（TPAE 1210），其具有高的相对分子质量和窄的分布度，力学性能媲美同类商品。TPAE 1210弹性体主要形成α晶型，且聚醚胺对晶区内的链结构规整性有较大影响，导致加热过程中出现二次结晶行为。利用差示扫描量热法研究了TPAE 1210的非等温结晶动力学过程，结果表明，其初级结晶过程主要通过异相成核进行一维生长，二次结晶过程主要进行二维生长。采用Kissinger法计算得TPAE 1210的结晶活化能为－144.4 kJ/mol。

关键词：生物基；长链聚酰胺；热塑性弹性体；非等温结晶
中图分类号：TQ334 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）10-0021-08

聚酰胺弹性体（TPAE）是一种以聚酰胺为硬段，聚醚或聚酯为软段的热塑性弹性体。TPAE因其优异的加工性、力学性能和极宽的硬度范围被广泛应用于各个领域，如体育运动装备、医用软管、芯片封装、高弹纤维和高精度分离膜等[1~3]。不同的软硬段会带给TPAE差异化的性能，并应用于不同的细分领域，因此相关的研究越来越多[4~8]。由于聚醚玻璃化转变温度低至－80 ℃，能带来更好的柔软性，目前有大量TPAE相关研究以聚乙二醇[9, 10]或聚四氢呋喃[11,12]等聚醚醇为软段，代表性产品有法国阿科玛PEBAX系列。而德国赢创的VESTAMID E系列则使用了聚醚胺为软段。聚醚胺（PEA）是一种胺基封端的聚环氧丙烷齐聚物，因具有活泼的端胺基而更容易进行嵌段共聚，因此聚醚胺型TPAE也成为目前的研究重点之一。

为推动可持续发展，达成“双碳”目标，基于生物基原料的TPAE新品种开发引起了广泛关注。目前，基于衣康酸[12]、聚三甘醇[13]等生物基原料的TPAE已被成功开发，然而生物基长链TPAE的研究仍存在原料壁垒和技术屏障。本文通过十二烷二胺和生物基癸二酸制备了生物基长链聚酰胺1210，采用具备自主技术的聚醚胺产品为软段，通过两步法熔融缩聚成功合成了聚醚胺型生物基长链聚酰胺1210弹性体（TPAE 1210）。该弹性体嵌段结构符合投料设计，具有媲美商业化产品的力学性能。研究表明，TPAE 1210主要形成α晶，使其具有较高的模量和屈服强度，但聚醚胺的存在一定程度上使结晶过程受限。通过差示扫描量仪采集其非等温结晶数据，以Jeziorny法[14]和莫志深法[15]修正的Avrami方程分析了其非等温结晶动力学，并采用Kissinger方程[16]计算了其结晶活化能，为其应用开发提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0204
收稿日期：2023-10-27
基金项目：中石油石化院重大攻关项目（PRXKY23093）
通讯联系人：潘凯，主要从事新型尼龙树脂设计、制备及应用研究，E-mail: pankai@mail.buct.edu.cn

十二烷二胺：工业级，无锡殷达尼龙；癸二酸：工业级，济南铭威化工；聚醚胺：MA240 (M_n≈500)，工业级，无锡阿科力；次磷酸盐、磷酸：分析纯，阿拉丁试剂。

聚合反应釜：GSHA-3L，威海煌恺化工机械；注塑机：WZS10D，上海新硕精密机械；万能材料试验机：UTM1422，承德金建检测仪器；差示扫描量热仪：DSC 214，德国耐驰。

1.2 实验过程

第1步合成PA1210预聚物。将癸二酸和十二烷二胺按照质量比1.98:1加入反应釜，再添加10%去离子水和一定量催化剂。用氮气置换釜内空气并保持一定正压。升温至物料熔融后搅拌10 min。在200 ℃反应1 h，随后缓慢泄压，在240 ℃减压聚合30 min。第2步进行嵌段共聚。将反应釜降温至220 ℃后，把等摩尔比的聚醚胺投入反应釜，减压聚合2 h。随后在240 ℃减压聚合2 h，得到聚醚胺型生物基长链聚酰胺1210弹性体（TPAE 1210）。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：使用美国安捷伦Cray630红外光谱仪（FT-IR）的ATR模式测得红外曲线，采样范围400~4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}。

1.3.2 核磁共振氢谱分析：用氘代三氟乙酸溶解少量样品，使用德国布鲁克Bucker-400M ^{1}H-NMR进行分析。

1.3.3 凝胶渗透色谱分析：使用日本岛津凝胶渗透色谱系统（GPC）测定样品的相对分子质量及其分布，所用流动相为六氟异丙醇。

1.3.4 力学性能测试：通过微型注塑机制备国标GB/T1040.1-2018的拉伸样条，按标准测试其拉伸性能，拉伸速率为100 mm/min。

1.3.5 广角X射线衍射（WAXD）分析：将样品在熔点以上20 ℃热压成1 mm厚的薄膜，随后在模具中自然冷却。使用Ultima IV以5 (°)/min的速度扫描3°~90°，得到测试曲线。

1.3.6 差示扫描量热分析（DSC）：在氮气氛围中将样品以20 ℃/min升温至200 ℃，保温1 min后，分别以不同速率降至室温，记录降温曲线，再以10 ℃/min升温至200 ℃，记录升温曲线。结晶度(X_c)按照式(1)计算

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\ 0}} \times \frac{1}{w} \tag{1}$$

式中：ΔH_m——样品熔融焓；$\Delta H_m^{\ 0}$——聚酰胺1210在100%结晶度下的熔融焓（223.5 J/g）[17]；w——聚酰胺1210的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 TPAE 1210的结构与性能

2.1.1 FT-IR分析：生物基TPAE 1210的红外光谱如Fig.1所示。在3308 cm^{-1}（酰胺A带）处的峰对应酰胺键中N—H的伸缩振动，在3000 cm^{-1}附近的3个峰则对应主链中亚甲基的C—H伸缩振动，1636 cm^{-1}（酰胺I带）对应酰胺键中C=O的伸缩振动，1537 cm^{-1}（酰胺II带）对应酰胺键中N—H的弯曲振动，1101 cm^{-1}对应聚醚胺C—O—C伸缩振动[4, 12]。这些特征峰说明聚酰胺1210与聚醚胺成功发生聚合。此外，1537 cm^{-1}（酰胺II带）、930 cm^{-1}（酰胺IV带）和684 cm^{-1}（酰胺V带）存在中强峰，侧面说明TPAE1210主要形成α-晶型结构。

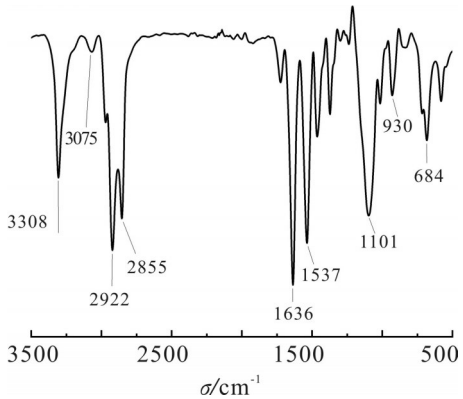


Fig. 1 FT-IR spectrum of biobased TPAE 1210

2.1.2 ^{1}H-NMR分析：通过NMR表征了TPAE 1210的氢谱，结果如Fig.2所示。δ1.05~1.53对应了聚酰胺主链结构，δ3.50~3.72和δ1.14对应于聚醚胺主链结构。此外，δ8.53处的峰对应于酰胺键H[11]，δ4.12处的峰对应于酰胺键聚醚胺侧的叔碳氢H[5]，证明聚醚胺和聚酰胺2种嵌段进行了酰胺键合。δ2.47处的峰对应于酰胺键羧基端的亚甲基H[1]，δ3.32处的峰对应于聚酰胺胺基端的亚甲基H[2]，而前者峰面积约为后者的2倍，证实TPAE 1210符合所设计的嵌段结构，成功通过两步法完成了嵌段共聚。

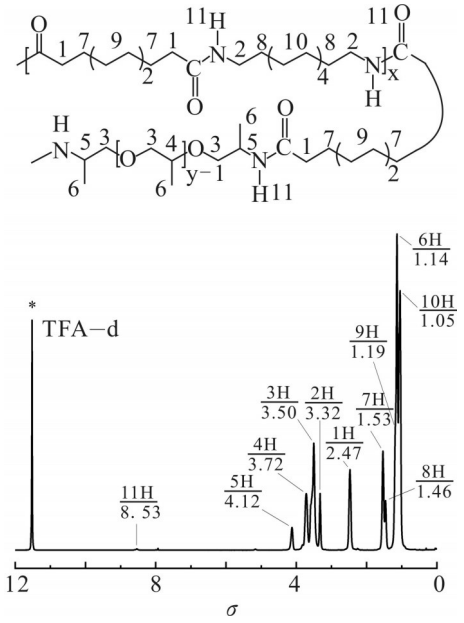


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectrum of biobased TPAE 1210

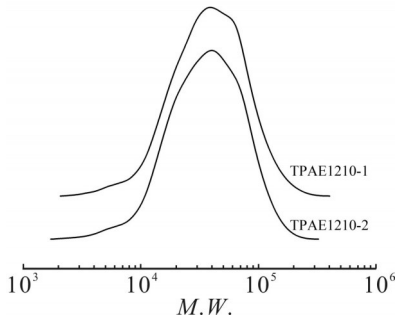


Fig. 3 Molecular weight of two batches of samples: TPAE 1210-1 and TPAE 1210-2

2.1.3 相对分子质量及其分布:尼龙弹性体的相对分子质量及其分布和批次稳定性都对其起着决定性的作用,前者决定了材料的本征性质,后者决定了材料是否实际可用。通过GPC测定了不同批次生物基TPAE 1210的相对分子质量,结果如Fig.3所示,相关数据列于Tab.1中。所制备的弹性体相对分子质量曲线呈现明显的单峰,数均分子量在2万以上,分布指数均在1.75左右。说明不同批次之间相对分子质量差异很小,分布度较窄,生物基TPAE 1210成功完成了聚合且整个过程进行得比较彻底。

Tab. 1 Molecular weight and PDI of two batches of samples

Samples	$\overline{M}_n\times10^{-3}$	$\overline{M}_w\times10^{-3}$	PDI
TPAE 1210-1	24.1	42.4	1.76
TPAE 1210-2	22.8	40.0	1.75

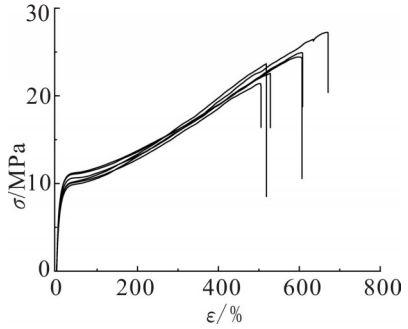


Fig. 4 Tensile curves of 6 samples of biobased TPAE 1210

2.1.4 力学性能分析:聚酰胺弹性体的软段和硬段存在微相分离结构,从而带来了优异的强度和拉伸回弹性。将自制的TPAE 1210与同类型的赢创VESTAMID、宇部XPA聚酰胺弹性体进行对比,结果如Tab.2所示。可以看到,所制备的生物基TPAE 1210屈服强度均在11 MPa附近,断裂伸长率均大于500%。相比现有商品,其屈服强度最高、模量最大,并且断裂伸长率也很高,证明其具有媲美同类商品的力学性能。对于聚酰胺弹性体来说,力学性能的不同主要源于聚酰胺的差异。赢创和宇部的聚酰胺弹性体均采用PA12为硬段,作为偶数氨基酸类重复单元,其分子链间只能通过反向排列形成全数氢键,因此在链段排列时间不充足的条件下,主要形成γ晶,导致屈服强度较低。而PA1210的重复单元为偶胺偶酸,更易形成全数氢键而得到强度较高的α晶,

Tab. 2 Properties of biobased TPAE 1210 vs. commercial products

Grade	Hardness/D	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
TPAE 1210	45±2	11±0.2 (22±1.5)[a]	570±60	150±20
VESTAMID E47[b]	46	9 (27)	450	130
UBESTA XPA 9044[b]	44	8 (/)	400	130

a: yield strength (breaking strength); b: data from official properties sheet

从而使弹性体强度更高[18]。

2.2 TPAE 1210的结晶与熔融行为

2.2.1 WAXD分析：将生物基TPAE 1210的WAXD测试数据根据晶面进行分峰，结果如Fig.5所示。该样品的结晶度约为18%，衍射曲线分别在8.8°和23.8°存在弱而宽的峰，对应于聚酰胺(002)，(010)/(110)晶面，而在20.2°附近则存在强且窄的峰，对应于聚酰胺(100)晶面[12]。说明在TPAE 1210中，聚酰胺形成了明显的α晶型结构，具有较好的强度和模量。此外，将原始曲线分峰后，(100)晶面出现了2种不同峰型，其中，(100)a呈现尖而窄的峰而(100)b呈现弱而宽的峰。峰宽增加、强度变弱说明晶粒尺寸较小且晶体有序度降低。这表明聚酰胺结晶区域内，有部分聚酰胺受到聚醚胺影响导致排布规整性变弱，且晶体生长受到抑制。

2.2.2 非等温结晶与熔融行为：对生物基TPAE 1210进行DSC分析，得到不同降温速率下的非等温结晶曲线，以及对应的二次升温熔融曲线，如Fig.6所示。结晶起始温度(T_0)、结晶峰温度(T_p)、结晶半峰宽(FWHM)、结晶焓(ΔH_c)、结晶周期(t)、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)等参数列于Tab.3中。

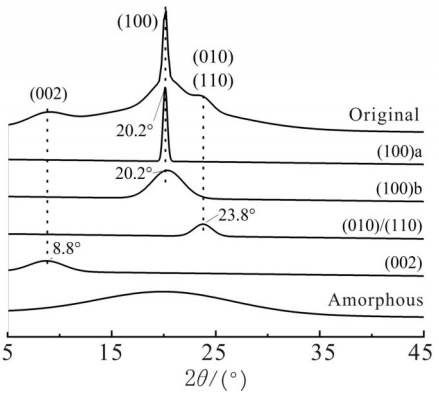


Fig. 5 WAXD diffraction patterns of biobased TPAE 1210

当降温速率慢时，分子链段有充足时间进行排列，形成完善晶体。当降温速率变快，由于扩散速度限制，分子链段来不及形成规则排布就已经降温。此时链段运动能力受限，进一步降低了规则堆砌的速度，从而导致结晶热效应滞后。这种滞后现象在Fig.6(a)中可以明显看到，随着降温速率增加，其结晶

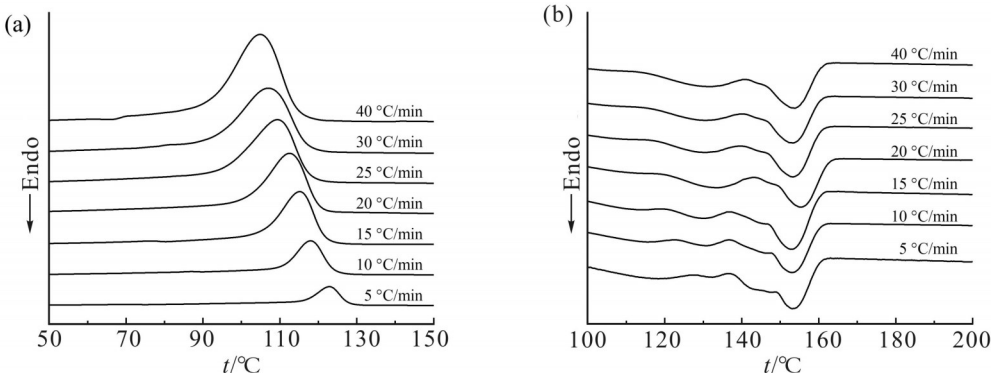


Fig. 6 (a) Cooling and (b)secondary heating curves of biobased TPAE 1210

Tab. 3 Kinetic parameters of non-isothermal crystallization of biobased TPAE 1210

ϕ/(℃·min^{-1})	T_0/℃	T_p/℃	FWHM/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	t/min	ΔH_m/(J·g^{-1})	X_c/%
5	128.0	122.9	7.2	26.99	2.34	16.32	16
10	124.6	118.0	8.4	28.83	1.40	17.35	17
15	122.2	115.1	10.1	35.94	1.12	22.25	22
20	120.3	112.5	12.0	36.57	0.98	21.44	21
25	118.1	109.4	14.1	36.60	0.94	22.74	22
30	117.4	107.1	15.5	34.02	0.83	20.96	21
40	114.8	104.9	14.6	33.42	0.60	22.20	22

温度和时间降低,结晶半峰宽升高,说明TPAE 1210结晶不完善时就已经达到结晶平衡状态。从Tab.3中可以看出,随降温速率增加,结晶焓数值先升高后降低。这是由于降温速率慢时,聚合物在高温区保持时间较长,成核能力较低。降温速率增大后其成核和生长能力整体上升。随着降温速率进一步增大,晶体生长能力大幅下降,又导致整体的结晶度变小[19]。而熔融焓呈现先升高后不变的趋势,这是由于Fig.5中(100)b对应部分的聚酰胺1210形成的是不完善的小晶体群,加热过程中会发生重组和二次结晶。因此通过熔融焓计算的结晶度X_c变化规律与之相同。

将生物基TPAE1210在非等温条件下的结晶曲线按照式(2)进行积分,可得到降温过程中聚合物的相对结晶度变化。同时,根据每条曲线冷却速率的不同,可按照式(3)将其进一步转换为相对结晶度$X_{(t)}$对时间的曲线,如Fig.7所示。

$$X_{(t)}=\frac{\int_{T_0}^{T}\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T}{\int_{T_0}^{T_\infty}\frac{\mathrm{d}H_c}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T} \tag{2}$$

$$t=\frac{|T-T_0|}{\phi} \tag{3}$$

式中:T,T_0和T_∞——分别结晶温度、起始温度和完成温度,℃;$X_{(T)}$——相对结晶度,%;dH_c/dT——热流;ϕ——冷却速率。

显然,所有的结晶曲线都呈现S形,在结晶初期和末期均趋于平缓。这是由于结晶初期,结晶度受成核影响难以迅速增加,而结晶末期分子链难以扩散,导致晶体生长速度很慢,结晶速率降低。

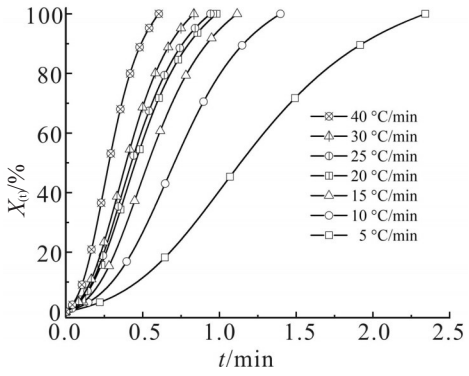


Fig. 7 Crystallinity of biobased TPAE 1210 at different time

2.2.3 Jeziorny修正的Avrami方程:Avrami理论不仅可用于等温结晶过程,同样适用于非等温结晶[20]。根据Jeziorny修正的Avrami方程,考虑冷却速率(ϕ)的影响并将其作为矫正因子,用lg Z_c=lg Z/ϕ对结晶速率常数(Z)进行校正,取对数后得到式(4)[14],

$$\lg\{-\ln[1-X_{(t)}]\}=\phi\lg Z_c+n\lg t \tag{4}$$

式中:Z——复合结晶速率常数;n——Avrami指数;Z_c——校正后的结晶速率常数,表示以固定冷却速度为比较条件表征非等温结晶和增长过程的动力学参数。

由于TPAE 1210有较为明显的二次结晶现象,将初级结晶和二次结晶曲线分别绘制在Fig.8(a)和Fig.8 (b)中,对应Avrami指数(n)、修正前后的结晶速率常数Z和Z_c分别列于Tab.4中。

聚合物结晶过程较为复杂,Avrami指数通常不是整数,这是不同维度同时生长带来的结果。生物基TPAE 1210初级结晶的指数n_1约为1.07,表明在高温时主要进行异相成核,形成一维的棒状生长结晶。二次结晶对应指数n_2则在2.08~2.20之间,且呈

Tab. 4 Non-isothermal crystallization fitting parameters of biobased TPAE 1210

ϕ/(℃·min^{-1})	n_1	Z_1	Z_{c1}	n_2	Z_2	Z_{c2}
5	1.09	0.15	0.68	2.20	0.53	0.88
10	1.07	0.21	0.86	2.32	1.57	1.05
15	1.07	0.27	0.92	2.19	2.71	1.07
20	1.07	0.34	0.95	2.06	3.57	1.07
25	1.05	0.32	0.96	2.06	4.00	1.06
30	1.07	0.39	0.97	2.09	4.92	1.05
40	1.06	0.64	0.99	2.08	9.93	1.06

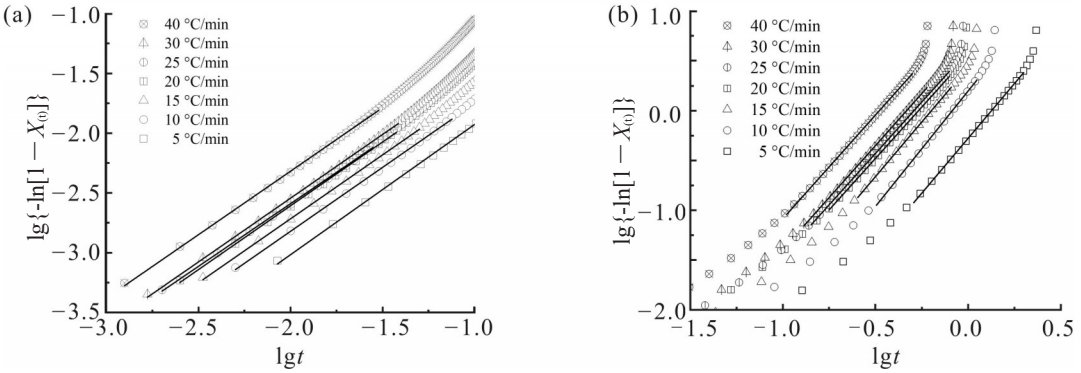


Fig. 8 Plot of lg{-ln[1-$X_{(t)}$]} and lg t for (a) primary and (b) secondary crystallization

Tab. 5 Non-isothermal crystallization data of TPAE 1210 by Mo's method

X	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
0	2.88	3.90	4.92	6.00	7.23	8.72	10.65
a	1.45	1.47	1.48	1.50	1.51	1.52	1.54

现下降趋势，主要进行二维生长结晶。当降温速率很慢时，还能进行部分三维结晶。修正后的结晶速率常数Z_{c1}和Z_{c2}均呈现先增加后不变的趋势，说明TPAE 1210存在明显的结晶受限情况，降温速度稍快聚酰胺链段就难以及时进行规整排列，这一结论与WAXD测得的数据规律相同。

2.2.4 莫志深法修正的Avrami方程：根据莫志深等提出的新方法联系Avrami方程和Ozawa方程，可以整理得到式(5)[15]

$$\lg\phi = \lg F(T) - a\cdot\lg t \tag{5}$$

式中：ϕ——冷却速率，℃/min；$F(T)$——表征聚合物结晶的快慢；a——Avrami指数n和Ozawa指数m的比值。

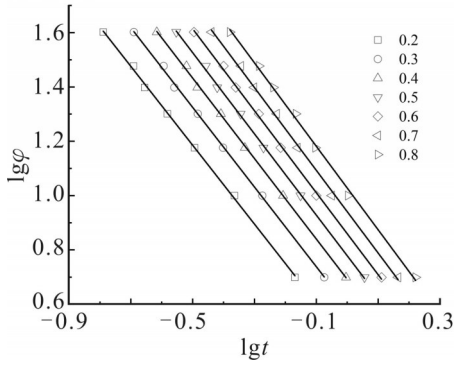


Fig. 9 Analysis of non-isothermal crystallization data of TPAE1210 by Mo's method

绘制给定相对结晶度下的lg ϕ与lg t的曲线，如Fig.9所示，对应参数列于Tab.5中。可以看出，拟合线性度良好，斜率a略微增加但保持在1.50附近，近似为常数。说明Avrami指数n和Ozawa指数m存在一定比例关系。求得TPAE 1210的初级结晶m值在1.33~1.46之间，与Avrami指数具有可比性，说明高温时主要为异相成核，呈一维或二维生长，随结晶温度降低，还可能出现均相成核。

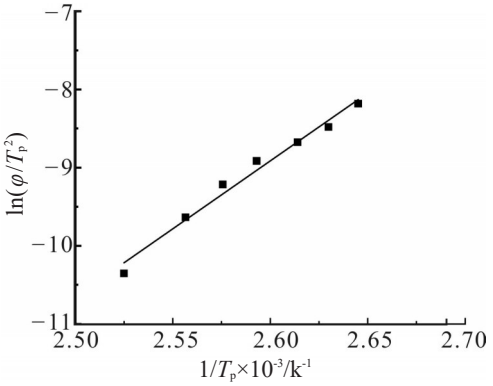


Fig. 10 Plot of ln (ϕ/T_p^2) vs. $1/T_p$ of biobased TPAE 1210

2.2.5 非等温结晶活化能：结晶活化能的大小与聚合物结晶难易程度有关，通过式(6)的Kissinger方程可以计算生物基TPAE 1210的非等温结晶活化能ΔE[16]。

$$\ln\frac{\phi}{T_p^2} = -\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) \tag{6}$$

式中：ϕ——冷却速率，K/min；T_p——结晶峰温度，K；R——气体常数；ΔE——结晶活化能，kJ/mol。

生物基TPAE 1210非等温结晶过程中的ln (ϕ/T_p^2)与1/T_p关系曲线如Fig.10所示。通过线性拟合的斜率计算得出两步法合成的生物基TPAE 1210弹性体结晶活化能ΔE=－144.4 kJ/mol。说明虽然存在结晶受限的情况,但其仍然具有一定的结晶能力。

3　结论

本文采用优化的两步法工艺成功制备了一种新型的聚醚胺型生物基长链聚酰胺1210弹性体(TPAE 1210)。该方法不仅缩短了反应流程,而且确保了分子链结构的规整性,使得TPAE 1210展示出了与同类聚酰胺弹性体商品相当的力学性能。TPAE 1210呈现出微相分离结构,其中聚酰胺1210相形成了具有较高强度的α晶,但其结晶过程受到了负面影响,导致形成了一些小尺寸晶粒。在加热过程中,这些晶体经历了重组和二次结晶现象。通过对TPAE 1210非等温结晶行为的深入分析,发现其初级结晶为异相成核,以一维棒状生长为主,而二次结晶则以二维生长为主。通过动力学分析,计算得到TPAE 1210的等温结晶活化能为－144.4 kJ/mol。这些发现为理解和控制TPAE 1210结晶行为提供了新的视角,有助于推动生物基聚酰胺弹性体的进一步开发与应用,尤其是在高性能发泡材料和弹性纤维等领域。

参考文献:

[1] 温慧, 马宇飞, 信春玲, 等. 热塑性聚酰胺弹性体的扩链反应及发泡行为研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(10): 14-20.
Wen H, Ma Y F, Xin C L, *et al*. Study on chain extension and foaming behaviors of thermoplastic polyamide elastomer[J]. China Plastics, 2021, 35(10): 14-20.

[2] Gong S, Zhao S K, Chen X Y, *et al*. Thermoplastic polyamide elastomers: synthesis, structures/properties, and applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306: 2100568.

[3] 朱平, 董侠, 王笃金. 长碳链聚酰胺基热塑性弹性体研究进展[J]. 高分子通报, 2016(9): 171-181.
Zhu P, Dong X, Wang D J. Research progress of long carbon chain polyamide based thermoplastic elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2016(9): 171-181.

[4] Tong X, Wang Z, Zhang M L, *et al*. Synthesis, characterization and non- isothermal crystallization kinetics of a new family of poly (ether- block- amide)s based on nylon 10T/10I[J]. Polymers, 2021, 13: 1-22.

[5] Fu P, Zhang J H, Zhang Y C, *et al*. Shape memory thermoplastic polyamide elastomer based on PA1212[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2022, 308: 2200547.

[6] 胡纲. 尼龙弹性体增韧尼龙6性能研究[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2): 144-149.
Hu G. Study on properties of nylon6 toughed by TPAE[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2): 144-149.

[7] 闫东广, 宋玮琦, 李姜红, 等. 聚酰胺聚醚弹性体/石墨烯纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(4): 161-165.
Yan D G, Song W Q, Li J H, *et al*. Preparation and characterization of polyamide polyether elastomer/graphene nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(4): 161-165.

[8] 文言泽, 李东升, 李洪春, 等. 不同碳链长度半芳族聚酰胺热塑性弹性体的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 1-7.
Wen Y Z, Li D S, Li H C, *et al*. Synthesis and properties of semi-aromatic polyamide thermoplastic elastomers with different number of methylene units[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 1-7.

[9] 雷景新, 郭东阳, 高峻, 等. 聚酰胺弹性体的合成及结构与性能分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2): 100-104.
Lei J X, Guo D Y, Gao J, *et al*. Synthesis, structure and properties of nylon elastomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2): 100-104.

[10] 潘宇, 蒋立忠, 赵振伦, 等. 不同硬度热塑性聚酰胺弹性体非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(10): 110-115.
Pan Y, Jiang L Z, Zhao Z L, *et al*. Non-isothermal crystallization kinetics of TPAE with different hardness[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 110-115.

[11] 龚舜, 陈向阳, 李素圆, 等. 长碳链聚酰胺弹性体的制备及其低温力学性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2): 27-32.
Gong S, Chen X Y, Li S Y, *et al*. Preparation and low-temperature mechanical performance of long carbon- chain polyamide elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2): 27-32.

[12] Jiang J, Tang Q Y, Pan X, *et al*. Structure and morphology of

thermoplastic polyamide elastomer based on long- chain polyamide 1212 and renewable poly (trimethylene glycol) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 17502-17512.

[13] Chen J, Gong C H, Yang C, *et al*. Flexible preparation of polyamide-6 based thermoplastic elastomers via amide exchange [J]. Polymers & Biopolymers, 2021, 56: 12018-12029.

[14] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethyene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19: 1142-1144.

[15] 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 Z S. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7): 656-661.

[16] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 19571 29: 1702-1706.

[17] Lourdes F, Jordi P. Structural data and thermal studies on nylon-12,10[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995, 33: 2065-2073.

[18] Zhou C X, Qi S X, Zhu P, *et al*. The methylene infrared vibration and dielectric behavior monitored by amide group arrangement for long chain polyamides[J]. Polymer, 2020, 19: 122231.

[19] 王照颖, 魏建斐, 王锐. 氧化石墨烯改性阻燃聚酯的非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 57-66.
Wang Z Y, Wei J F, Wang R. Non- isothermal crystallization kinetics of graphene oxide modified flame retardant polyester[J] Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(1): 57-66.

[20] Avrami M. Kinetics of phase change. I general theory[J]. Journal of Chemical Physics, 1939, 7: 1103-1112.

Preparation, Properties and Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Long Chain Polyamide 1210 Elastomers

Xiangyang Chen, Shun Gong, Yang Zhou, Biao Zhao, Kai Pan
(*College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

ABSTRACT: Biobased long chain thermoplastic polyamide elastomers (TPAEs) have garnered extensive attention from both academia and industry in recent years. In this paper, polyetheramine (PEA) and biobased long chain polyamide 1210 (LCPA 1210) were used to prepare PEA-type biobased LCPA 1210 elastomer (TPAE 1210). The prepared TPAE 1210 exhibits high molecular weight and narrow distribution, with mechanical properties comparable to commercial products. It primarily forms an α-crystalline structure, and the regularity of polyamide chain structure within certain crystalline regions is significantly influenced by PEA, resulting in secondary crystallization behavior during heating. Non-isothermal crystallization kinetics of TPAE 1210 were investigated by differential scanning calorimetry. The results indicate that TPAE 1210 primarily undergoes one- dimensional growth through heterogeneous nucleation during the primary crystallization and transitions to two- dimensional growth in the secondary crystallization. The crystallization activation energy of TPAE 1210, calculated by Kissinger method, is determined to be -144.4 kJ/mol.

Keywords: biobased; long chain polyamide; thermoplastic elastomer; non-isothermal crystalline