

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.024

生物基聚酰胺热塑性弹性体制备方法研究进展

刘嗣聪^{1,2}, 贾兴胜^{1,2}, 刘宏治²

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2. 浙大宁波理工学院材料科学与工程学院, 浙江宁波 315100)

摘要: 生物基聚酰胺热塑性弹性体(Bio-TPA)因其轻量化、耐候性、可再生性等优势,在高性能弹性体材料领域引起广泛关注。系统回顾了近十年来Bio-TPA的合成方法,重点阐述了二元酸法、异氰酸酯法、酯交换法、‘硫—烯’点击法及连锁聚合法五种主要制备方法,并分析了各方法的反应机理、适用单体范围、结构可控性及工艺特点,对其在实际应用中面临的催化剂需求、产物性能差异、环境友好性等方面的优劣进行了系统比较。最后对Bio-TPA在新型生物基单体开发、“绿色”制备工艺及可控降解结构的分子设计三个研究方向进行了展望。

关键词: 生物基; 聚酰胺; 热塑性弹性体; 制备; 嵌段共聚物

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0166-08

Advances in preparation of bio-based polyamide thermoplastic elastomers

LIU Sicong^{1,2}, JIA Xingsheng^{1,2}, LIU Hongzhi²

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China)

Abstract : Bio-based thermoplastic polyamide elastomers (Bio-TPA) have attracted significant attention in the field of high-performance elastomeric materials due to their advantages in lightweight properties, weather resistance, and renewability. This review systematically summarizes the synthesis methods of Bio-TPA developed over the past decade, with a focus on five main preparation strategies: the dicarboxylic acid method, isocyanate method, transesterification method, thiol—ene click chemistry method, and chain-growth polymerization method. The reaction mechanisms, applicable monomer types, structural controllability, and process characteristics of each method are discussed in detail. A systematic comparative analysis is also conducted on the advantages and disadvantages of each approach in terms of catalytic requirements, product performance differences, and environmental friendliness in practical applications. Finally, the future development of Bio-TPA is envisioned in terms of novel bio-based monomers design, optimization of green synthesis processes, and molecular engineering of controllably degradable structures.

Keywords : bio-based ; polyamide ; thermoplastic elastomer ; preparation ; block copolymer

聚酰胺类热塑性弹性体(TPA)是上世纪70年代后开发出的一种热塑性弹性体(TPE)。TPA通常是由半结晶性的聚酰胺(PA)硬段与聚醚或聚酯等柔性软段交替连接而成的嵌段共聚物^[1]。由于硬段和软段在热力学上的不相容性与嵌段间共价键的束缚,TPA呈现出微相分离的结构。其中软段形成了连续相,为TPA赋予了良好的延展性与低温柔韧性,而半结晶态的PA硬段作为分散相在软段连续相内充当物理交联点,提供了良好的力学强度与回弹性^[2-3]。这种独特的相结构使得TPA在具有传统TPE优点的同时,还继承了PA

的高强、耐磨及抗疲劳等优势^[4-5]。

Freedonia公司的调研显示^[6],近年来TPE的需求量已经超过了670万吨,销售额也已迈过400万亿大关,预计其需求量仍以每年5.2%的速度增长。而作为高性能TPE之一的TPA,预计需求量也将以每年3%的速度继续增长。其中烯烃类热塑性弹性体(TPO)和苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)虽然具有成本低廉的优势,但是在机械性能和热性能等方面不及氨基甲酸酯类热塑性弹性体(TPU)、共聚多酯类热塑性弹性体(TPC)及TPA等高性能TPE。此外,TPA较TPU和

基金项目: 国家自然科学基金项目(52373107,51573169),浙江省自然科学基金项目(LY15E030007),宁波市“3315计划”创新团队项目,浙大宁波理工学院人才启动项目(20200323Z0018)

通信作者: 刘宏治,博士、教授,研究方向为“绿色”、高性能植物油基高分子材料开发和纤维素微/纳米纤维工业化制备、高值化应用

收稿日期: 2025-05-09

引用格式: 刘嗣聪,贾兴胜,刘宏治.生物基聚酰胺热塑性弹性体制备方法研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(7):166-173.

LIU Sicong, JIA Xingsheng, LIU Hongzhi. Advances in preparation of bio-based polyamide thermoplastic elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 166-173.

TPC还具有以下优点^[7]:(1)TPA晶区内分子链堆砌更紧凑,比强度更高;(2)TPA中存在的强极性酰胺键赋予其优异的抗烃类溶剂能力和耐候性;(3)TPA中的聚醚软段具有较低的玻璃化转变温度(T_g),其低温柔韧性优于其他TPE。

为助力“双碳”战略的实施和“循环塑料经济”目标的实现,聚合物的制备不仅要考虑可重复利用性,而且还要关注可再生性。虽然TPA的热塑性赋予其重复加工性,但是其合成原料主要源于不可再生的石油资源,无法满足可持续发展的要求^[8-9],因此发展生物基热塑性聚酰胺弹性体(Bio-TPA)迫在眉睫。

Bio-TPA是指组成TPA的单体部分或全部源于生物质^[10],相比石化基TPA,具有以下优点:(1)原料来源广泛,如植物油、氨基酸、糖类等;(2)可从废弃农作物中提取原料,变废为宝,降本增效;(3)通过软/硬段分子设计,有望实现材料的部分或完全降解。

为了给Bio-TPA的设计和制备提供参考,笔者归纳总结了近十年来Bio-TPA的制备方法,并对比了各种方法的优缺点,最后对Bio-TPA的发展方向进行了展望。

1 Bio-TPA概述

商品化的Bio-TPA始于法国Arkema于2007年推出的Pebax®Rnew系列,其硬段是以蓖麻油衍生物11-氨基十一烷酸为单体所合成的PA11,软段则采用了非生物基的聚四亚甲基醚(PTMG)或聚乙二醇(PEG)。随后,中外研究学者开发出了更多的生物基硬段/软段用于制备Bio-TPA,通过生物基硬段/软段与非生物基硬段/软段的组合,可衍生出庞大的Bio-TPA家族。此外,具备长柔性支链与弹性体特征的生物基PA也可称为Bio-TPA。因此,下面将对构成Bio-TPA的生物基硬段和生物基软段分别进行介绍。

1.1 生物基硬段

Bio-TPA的硬段按单体原料可分为:(1)由生物基氨基酸或内酰胺聚合得到的AB型PA;(2)由生物基二元酸与二元胺缩聚得到的AABB型PA。

1.1.1 生物基氨基酸或内酰胺

氨基酸及其衍生物经过一系列的工艺过程可转化为用于制备生物基PA的单体。生物基L-谷氨酸可通过生物发酵转化为2-吡咯烷酮或 γ -氨基丁酸^[11-12],进而通过自缩聚为PA4。PA4是一种短链PA,由于其每个重复单元上仅含有三个亚甲基,相较于其他PA具有更高的酰胺键密度与分子间氢键密度,也使其具有高结晶度、高熔点(T_m)、高力学强度及优异的抗静电等优点。虽然PA4也有加工成型困难、韧性差及高吸水性等缺点,但作为Bio-TPA硬段与特定软段共聚可充分发挥其优势同时改善其缺点。

由蓖麻油高温裂解产物可衍生得到11-氨基十一烷酸^[13],以其为单体可自缩聚得到PA11。PA11属于AB型长碳链PA,是目前研究最为成熟的生物基PA之一,合成工艺相对简便,易得到高分子量产物。因其相邻酰胺基团之间碳原子数目大于10,故酰胺键密度和分子间氢键密度较低,具有

较低的 T_g 和吸水性,因此以PA11作为基体的TPA通常具备较好的低温柔韧性与尺寸稳定性。

1.1.2 生物基二元酸

草酸是由葡萄糖氧化得到的二元酸^[14],原料来源广泛,可作为单体合成聚草酰胺。由于聚草酰胺独特的分子结构,可在分子链间形成特殊的邻接双重高密度氢键,赋予耐高温、高力学模量、高结晶度及低吸水率等优点的同时,也导致其分子链刚性较强,通常需共聚改善其韧性。目前,用作Bio-TPA硬段的聚草酰胺主要有PA62和PA102。其中,PA62的 T_m 达到了332℃,可媲美高耐热性PA,其作为硬段可有效提升Bio-TPA的耐热性能。PA102为全Bio-TPA,有良好的可再生性与韧性。

癸二酸是由蓖麻油碱裂产物经氧化后得到的一种长链二元羧酸,可与多种二元胺缩聚合成PA。癸二酸的碳链较长,因此合成得到的PA结晶度较低,韧性较高。目前,作为Bio-TPA硬段组分的癸二酸基PA有PA610和PA1210等。PA610和PA1210均为AABB型偶偶PA,二者二元胺的亚甲基数目不同,随着亚甲基数目增加 T_m 显著降低。PA610的各方面性能更接近于PA6和PA66, T_m 较高(223℃),但韧性稍差;PA1210分子链相较前者更加柔软, T_m 较低(184℃),但韧性较好,因此可根据Bio-TPA应用场景灵活选择不同的PA硬段。

1.1.3 生物基二胺

蓖麻油碱裂产物氧化得到癸二酸后,可经还原胺化得到癸二胺,故可衍生出更多生物基PA,如PA1010,PA1012及PA10T。

PA1010是以蓖麻油衍生的癸二酸与癸二胺为单体,制备的全生物基PA,以其为硬段合成的TPA具有高可再生碳含量。PA1012是由具备相同亚甲基数目的十二烷基二酸与癸二胺制备的PA,以其为硬段合成的Bio-TPA具有与PA12基TPA相媲美的性能。脂肪族TPA普遍耐热性较差,而含苯环结构单元的半芳香族PAPA10T具备优良的机械强度和耐热性,用作硬段能有效弥补这一不足,制备可在高温下使用的TPA。

1.2 生物基软段

生物基软段主要由生物基聚酯或聚醚组成,其合成单体为二元酸与二元醇。目前研究的Bio-TPA中所使用的生物基软段种类较少,仅有1,3-丙二醇和二聚酸或二聚胺为单体合成生物基软段的研究。

1,3-丙二醇是一种从玉米等农作物经发酵获取的二元醇,以其为原料可以合成PPDO这种短链结晶性聚醚软段。PPDO的 T_g 介于常用的石油基软段PTMG和PEG之间,兼具PTMG优秀的拉伸性能和PEG的高氧原子比率,弥补了二者之间的性能空白。此外,PPDO还可生物降解,对环境更加友好。

二聚酸是油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸通过Diels-Alder加成得到的一种生物基二元羧酸^[15],经进一步衍生化

反应可制得二聚胺,两者都可以作为PA的合成单体。二聚酸或二聚胺合成的PA带有长柔性支链,支链可与主链相互缠结,限制分子链堆积,降低氢键密度并形成丰富的范德华键网络,因此二聚酸或二聚胺合成的PA在室温下通常为无定形态,具有较好的延展性;丰富的范德华键又可充当物理交联点^[16],因此二聚酸或二聚胺合成的PA也可称之为Bio-TPA。此外,也可以将二聚酸或二聚胺合成的PA作为软段使用^[17]。以二聚酸或二聚胺合成的PA软段含有长柔性侧链,可有效限制软段的结晶,增加了Bio-TPA的韧性。此外,长柔性支链形成了链缠结网络,有效提高了Bio-TPA的熔体强度和发泡性能。

2 Bio-TPA的制备方法

基于上述内容所介绍的各类生物基硬段与软段,Bio-TPA的合成主要依靠两者间发生的逐步聚合,根据端基类型主要可分为二元酸法、异氰酸酯法、酯交换法、‘硫一烯’点击法。此外,阴离子聚合和自由基聚合也适用于部分Bio-TPA的制备。

2.1 二元酸法

二元酸法是应用最为广泛、步骤较为简单的传统合成方法。该方法无须合成结构复杂的预聚物或扩链剂,仅需先合成羧基封端的PA,再利用端羧基与软段上的端氨基或端羟基发生缩聚反应合成Bio-TPA^[18]。根据软硬段间缩聚反应的类型,该法又可分为酯化法和酰胺化法。

2.1.1 酯化法

酯化法是指由端羧基硬段与端羟基软段酯化反应扩链合成Bio-TPA的一种方法。因羟基封端的聚酯或聚酯软段易于制取,故酯化法是目前合成Bio-TPA最广泛且最成熟的方法。但酯化法使用的预聚物分子链通常较长,端基浓度较低,严重影响了端基的反应活性,所以聚合时需要添加钛酸正丁酯等催化剂。根据酯化法所使用的生物基硬段(如PA11,PA610,PA1210,PA1010,PA1012及PA10T)和软段(如PPDO)的差异,所对应合成的Bio-TPA将有不同的性能特点。

法国Arkema的Pebax®Rnew系列是基于11-氨基十一烷羧酸所合成的Bio-TPA。该Bio-TPA首先将11-氨基十一烷羧酸和二元酸加入反应器中,通过缩聚反应得到羧基封端的PA11预聚物,随后加入羟基封端的PTMG、聚1,2-丙二醇(PPG)或PEG及催化剂,在熔融状态下反应2~3 h得到最终产物。所得到基于PA11的Bio-TPA性能与基于PA12的石油基TPA接近,在-40℃的低温中仍能保持有200 MPa的储能模量,有较好的柔韧性,表明了Bio-TPA的性能足以替代石油基产物。

上述方法是基于AB型PA所制备的TPA,在第一步时不需要精确控制基团比即可得到高分子量PA预聚物,而基于二元酸和二元胺所制备的AABB型PA则需精确控制反应基团的摩尔比。通过制备AABB尼龙盐可以很好地解决AABB型PA基团比难控制的问题。吕小龙等^[19]采用两步酯

化法合成了PA610与PEG的嵌段共聚物(PA610-*b*-PEG)。在合成时,先制备了PA610尼龙盐,然后尼龙盐缩聚制备出较高分子量且羧基封端的PA610,最后将PA610与不同分子量的PEG合成了PA610-*b*-PEG。相较于以PA11作为硬段的产物,PA610-*b*-PEG在耐热性能上更加优秀,硬段质量分数50%的PA610-*b*-PEG起始分解温度(T_d)可达299℃。随着PEG分子量的增加,PA610的结晶度降低, T_d 和拉伸性能逐渐下降,但断裂伸长率随之提高到510%,材料表现出更好的延展性。

为简化合成步骤,龚舜等^[20]在合成PA1210预聚物时不提前制备尼龙盐,而是直接按照物质的量之比加入十二碳二元胺、癸二酸及抗氧化剂等合成PA1210,随后用酯化法合成了PA1210-*b*-PTMG。结果表明,合成的PA1210分子量达到了25 000 g/mol,分子量分布指数为1.9,可与使用尼龙盐法合成的PA1210相媲美;所制备的PA1210-*b*-PTMG拉伸强度可达15.5 MPa,断裂伸长率为780%,与使用尼龙盐合成的产物性能相近。此外,由于PA1210的长碳链提供了良好的低温柔韧性,当温度从23℃下降到-55℃时,PA1210-*b*-PTMG的拉伸强度与断裂伸长率仍有14.0 MPa和690%,可在低温环境下使用。

Huo等^[21-22]以PA1010为硬段和PEG为软段采用酯化法合成了PA1010-*b*-PEG,并研究了软、硬段分子量对其机械性能的影响规律。结果表明,当PA1010硬段分子量不变时,损耗因子峰高随软段分子量的增加而增加,PA1010-*b*-PEG具有更好的减冲吸振能力;当软段分子量一定时,随着PA1010硬段分子量的增加,PA1010-*b*-PEG结晶度和 T_m 同时增加,其晶体完善程度和拉伸性能均有所提高。

Fu等^[23]以PA1212为硬段、聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)为软段,采用一步法聚合制备了一系列具有热致形状记忆性能的热塑性PA弹性体。结果表明,所得材料在60℃以上可表现出良好的形状恢复行为,最大恢复率达97%;同时,其在25℃下保持高形状固定率(>95%),实现了优异的形状记忆循环性能。差示扫描量热(DSC)和动态力学分析表明,软段的玻璃化转变温度控制在-50~-20℃,而硬段赋予材料较高的维卡软化点(>130℃)。此外,TPA表现出良好的力学性能(断裂伸长率超600%,拉伸强度最高可达30 MPa)与热稳定性(材料质量损失达到初始质量的5%时的温度超过370℃)。

Yuan等^[24]通过两步熔融缩聚法,以PA512与PEG为主要原料制备了一种长链TPA,并引入生物基丁二醇(BDO)调控羧基与羟基的平衡。通过调控PA512的分子量与PEG含量,所得TPA表现出优异的力学性能(断裂伸长率达592.4%,拉伸强度23.1 MPa)和显著的微相分离结构。其中TPA230样品的形状固定率与回复率分别高达91.2%和94.4%。

许冬峰等^[25]以PA1012尼龙盐和十二碳二元酸合成了羧基封端的PA1012,进而与羟基封端的PTMG反应合成了PA1012-*b*-PTMG。结果表明,PA1012-*b*-PTMG表现出了良

好的机械性能和耐热性(T_m 为180 °C, T_g 为420 °C),拉伸强度和断裂伸长率可在15.03~45.01 MPa和470%~780%间调节,各方面性能与相同邵氏硬度下的商业化TPA产品相近。此外,PA1012-*b*-PTMG还表现出良好的耐溶剂性,仅能溶解于纯甲酸和乙酸中。

除了上述脂肪族生物基PA用作Bio-TPA的硬段外,还可将苯环引入主链上,利用芳香族生物基PA作为硬链段。苯环结构单元能为分子链提供更强的刚性,有效提升Bio-TPA的拉伸模量和使用温度,并改善加工性能。但当苯环含量较低时,难以达到性能提升效果;苯环含量较高时,将导致TPA过脆,无法作为弹性体使用。Tong^[6]通过调控结构较规整单元对苯二甲酸与结构较不规整单元间苯二甲酸的比例,在不改变苯环含量的情况下,实现了对韧性和拉伸模量的调控。上述学者以聚对苯二甲酸十亚甲基酰胺(PA10T)/间苯二甲酸十亚甲基酰胺(PA10I)为硬段,PEG为软段,通过两步法合成了PA10T/10I-*b*-PEG嵌段共聚物。结果表明,通过调整PA10T的含量,PA10T/10I-*b*-PEG的拉伸模量和断裂伸长率在7~40 MPa和468%~835%范围内可调;苯环的引入显著提高了其耐热性能(T_g >370 °C),可在高温场景应用。

Tong等^[26]后续进一步优化合成工艺,采用了更加简便且高效的“一锅法”合成了PA10T/10I-*b*-PEG,并研究了PA10T含量对其结晶性能的影响规律。结果表明,当PA10T质量分数为0%时,共聚物处于无定形态;随着PA10T质量分数增加到30%时,共聚物内出现了PA10T的晶体,并且随着PA10T含量增加晶体的结晶度和完善度都随之升高。此外,一锅法所合成的Bio-TPA的 T_g 比两步法制备的产物高10 °C左右,拥有更好的耐热性能,但机械性能略逊于两步法的产物,但仍优于绝大多数脂肪族Bio-TPA。

Xia等^[27]针对呋喃二甲酸(FDCA)在聚合过程中易发生脱羧导致分子量难以提高的问题,采用其酯化产物二甲酯(DMFD)作为原料,成功合成了高分子量半芳香族PA5F。为克服DMFD反应活性低的缺点,作者选用了2-羟基吡啶等具备亲电能力的胺类催化剂,通过熔融缩聚法进行聚合。结果表明,该类吡啶催化剂能在早期有效提升聚合活性,同时避免了低聚物末端氨基的N-甲基化副反应。反应机理分析表明,在高温后期,聚合物末端酯基会转化为羧酸,进而引发脱羧,导致端基浓度失衡,从而限制分子量增长。通过优化配方并引入摩尔分数为15%的过量戊二胺(PMD),最终实现了分子量高达15万g/mol的PA5F。

除了使用生物基PA硬段合成Bio-TPA的研究外,还有部分学者使用生物基软段来合成Bio-TPA。Jiang等^[28]开发了全新的PPDO生物基软段,并以羧基封端PA1212为硬段,制备了PA1212-*b*-PPDO。结果表明,PPDO的低 T_g 为PA1212-*b*-PPDO提供了优异的低温弹性;当温度从0 °C降至-50 °C时,储能模量下降了800 MPa,较PTMG软段产物的储能模量下降更快;PA1212硬段的结晶度和球晶尺寸均小于同条件下的PA1012硬段的参数,表明其具有更好的韧

性和抗冲击能力,断裂吸收能可达208 MJ/m³。

Xie等^[29]采用可再生碳源衍生的二甲基呋喃-2,5-二甲酸酯(DMFD)与癸二胺,通过熔融缩聚反应在TBD催化下合成了一种性能优异的聚癸亚甲基呋喃酰胺(PA10F),作为对苯二甲酸类材料的生物基替代品。所得PA10F分子量达62 500 g/mol、高玻璃化温度(103 °C)及良好的热稳定性,起始热分解温度达到了401 °C。与此同时,机械性能方面,其拉伸强度达52.12 MPa,断裂伸长率为68.78%,模量为1636 MPa。XRD结果表明该材料呈无定形态。该研究展示了呋喃类单体在构建高性能Bio-TPA中的应用潜力,为开发替代石化基材料的工程塑料提供了新方向。

Rihab等^[30]开发了一类全生物基聚酯酰胺(PEAFs),以2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、5,5'-异丙叉基-双(2-糠胺)(DAF)和1,6-己二醇(HD)为单体,通过熔融缩聚法合成。该系列材料兼具酯键与酰胺键结构,展现出优异的水解与氧化稳定性。合成过程具有高原子经济性(约90%)与低工艺质量强度(PMI≈1.4),体现出良好的绿色化学特征。所得聚合物为半结晶态,具有可调控的热性能,其 T_g 和 T_m 最高可达28 °C与136 °C。

Post等^[31]采用生物基原料丁二醇、己二酸和尼龙6,6盐通过熔融缩聚法合成了两组不同分子量(7 000和14 400 g/mol)的聚酯酰胺。通过调节酰胺与酯基比例,系统分析了其对结构、热性能、力学性能、亲水性及生物降解性的影响。结果表明,酰胺含量越高, T_g 、 T_m 、结晶度及力学性能均有所提升;水接触角测试显示所有样品均具亲水性;活性污泥中的生物降解实验则显示,所有样品均可降解,且酰胺含量越低,降解速率越快。

酯化法合成步骤相对简单,适用范围广泛,但是其生产效率较低、反应活性较低、反应条件较为严苛(高温和真空)的缺点,限制了其使用场景。此外,酯化法的预聚物黏度较大,其活性端基的扩散常受到限制,导致难以严格控制基团比,无法获得高分子量的高性能Bio-TPA。

2.1.2 酰胺化法

酰胺化法是指依靠羧基封端硬段与氨基封端软段之间的酰胺化反应来制备TPA的一种方法。酰胺化法具备酯化法的适用范围广、工艺简单、无溶剂等优点,还无需使用钛酸正丁酯等催化剂,更加高效环保。

Huo等^[21]选择直接将癸二酸、十二烷二胺和两端氨基封端的PPG加入反应釜,一步合成PA1210-*b*-PPG,并探究了软段分子量对其结构与性能的影响。结果表明,酰胺化“一锅法”相较于酯化“一锅法”仅有酰胺化一个反应阶段,故更简便高效。此外,上述学者还发现较低分子量(500 g/mol以下)的软段与PA1210硬段有较好的相容性,可与硬段晶区发生混溶以降低硬段的 T_m ,使其具有较好的机械性能,拉伸强度与断裂伸长率分别处于26~30 MPa与440%~530%之间;较高分子量的软段则会与PA1210硬段发生强烈的相分离,导致硬段结晶度下降,限制了物理交联的形成,反而导致机械

性能大幅下降,拉伸强度小于10 MPa。

Ding等^[32]以癸二酸二甲酯、乙醇胺、壬二酸及PPG为原料,通过两步酰胺化法制备了硬段中含有酯键的Bio-TPA。结果表明,硬段中酯键的存在赋予了其快速降解的能力,在酯键水解酶的溶液中8天即可完全降解为小分子;酰胺键的存在又使其仍具备一定力学强度,拉伸强度与断裂伸长率最高分别可达18.5 MPa和660%。此外,该Bio-TPA得益于硬段在拉伸的过程中诱导结晶,因此在经历循环拉伸后,反而机械强度有所提升。

Chen等^[33]用衣康酸(IA)与聚氧丙烯二胺(PPA)反应制备了IA-PPA生物基软段,随后用其引发己内酰胺开环聚合制备了新型Bio-TPA。结果表明,IA-PPA可引发己内酰胺的开环聚合,在己内酰胺开环聚合的过程中,除了扩链反应外还伴有酰胺交换反应,这使得制备的Bio-TPA分子量分布较窄,分子量分布指数可保持在1.5~1.7之间;较窄的分子量分布为其带来了较好的机械性能,其拉伸强度和断裂伸长率分别可达30.8 MPa和789%。此外,PA6硬段也为Bio-TPA提供了较好的耐热性能,其 T_g 可达382℃以上,高于PA11基Bio-TPA等长碳链基Bio-TPA。

Lu^[34]等人采用可控缩聚策略,通过将脂环型二胺(IPDA)、二元羧酸与带有二羟基端基的聚醚二醇共聚,构建了一种具有脂环结构的多嵌段聚醚-PA共聚物(PEA)。结果显示,该材料在室温下即可实现划痕修复,在较低温度下(90℃)可实现完整断裂界面的愈合,且重复回收加工后力学性能保持率超过90%。此外,材料具备优异的透明性(透光率>90%)、中等力学强度(拉伸强度可达30 MPa)及良好的热塑性加工性能。

除两端氨基封端的聚醚软段外,制备其他两端氨基封端的软段相较于制备两端羟基封端的软段更为困难。但通过调节缩聚反应的摩尔比可制备具有不同端基封端的预聚物,这为制备其他类型的两端氨基封端软段提供了一种方案。Park等^[17]以二聚酸和蓖麻油衍生物1,5-二氨基-2-甲基戊烷(MPDA)为单体合成了两端氨基封端的PA软段,然后与两端羧基封端的PA11反应制备了新型Bio-TPA。结果表明,该Bio-TPA生物质碳含量在95%以上,近乎于全生物基TPA,具有良好的可再生性;带有长柔性支链的软段对PA11硬段的结晶有强抑制作用,赋予其良好的韧性;随软段分子量从2 000 g/mol增加到8 000 g/mol,拉伸强度从33 MPa降低为20 MPa,而断裂伸长率却由744%增至2 372%。此外,所制备Bio-TPA在酸性溶液中表现出了良好的降解回收性,浸泡在0.1 mol/L盐酸200℃下72 h即可完全分解,通过对溶液的后续处理可回收85%以上高纯单体。

Ono^[35]等先制备了带有端氨基的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和带有端羧基的PA4,随后通过酰胺化法制备了两嵌段PA4-*b*-PBS,但其机械性能较差,不具备弹性体特征。后经进一步研究在PA4硬段中引入二苯醚基团,并制备了多嵌段PA4-*b*-PBS。结果表明,二苯醚基团的引入限制了PA4的

结晶,有效改善了多嵌段PA4-*b*-PBS的韧性,其最高可表现出434%的断裂伸长率和39.5 MPa的拉伸应力。此外,所使用的两种预聚物PA4和PBS均具备生物降解性,因此PA4-*b*-PBS可实现生物降解。

上述通过控制基团比来获得两端氨基封端的软段的方法仅适用于缩聚物型的软段,而不适用于其他类型的聚合物软段。Kucera等^[36]报道了一种阳离子聚合淬灭技术,即利用原位淬灭双官能团阳离子的聚烯烃阳离子聚合从而获得两端氨基封端聚烯烃软段。该研究得到的两端氨基封端的聚异丁烯(PIB)为软段,通过酰胺化法合成了PA11-*b*-PIB,但其数均分子量仅为8 100~20 630 g/mol。

酰胺化法制备Bio-TPA,其反应活性较酯化法高,条件也更加温和,且产物硬段与软段由酰胺键相连,具有更好的耐候性与耐水解性。但酰胺化法中使用的两端氨基封端的软段相对较难直接获取,限制了酰胺化法的发展。

2.2 异氰酸酯法

异氰酸酯基团与含有活性氢的基团具备较高的反应活性,因此也有部分学者利用异氰酸酯修饰的软段与末端带有活性氢端基的PA硬段反应制备出氨基—脲—酰胺键相连的Bio-TPA(PUUA)^[37-38]。

通过螺杆挤出机或密炼机等对化学物质施加加热和机械力来进行物质变化的方法称为反应性挤出法,具有工艺条件易控制、无溶剂、高效等优点^[39]。雷景新等^[40]将两端氨基封端的PA、两端异氰酸酯基封端的软段及各种助剂加入挤出机中,依靠氨基与异氰酸酯基间的反应进行扩链,制备了新型TPA。其性能与二元酸法合成的TPA性能接近,且反应条件更温和,还能解决软段和硬段相容性问题,集合成与成型加工于一体,显著提高了生产效率,也避免了在成型加工时TPA的热降解问题。

与二元酸法相比,异氰酸酯法不需高温、真空及催化剂等,且反应过程无小分子产生。然而,其在合成过程中使用了对环境有较大危害的二异氰酸酯,且需要提前对软段进行处理,故步骤更加繁琐。此外,异氰酸酯端基易失活,将导致难以精准把控反应基团摩尔比。

2.3 酯交换法

酯交换法是利用氨基封端的硬段与酯基封端的软段间的酯交换反应合成Bio-TPA的方法^[33]。由于草酸酯可由生物工程直接获得,故目前主要是聚草酰胺热塑性弹性体使用该法合成。

Sijbrandi等^[41]研究了具备不同亚甲基数目的二胺单体对聚草酰胺热塑性弹性体机械性能的影响。该研究以草酸二乙酯和PTMG为原料,分别与含2~10个亚甲基的二胺反应,并用酯交换法制备了聚草酰胺热塑性弹性体。结果表明,当二胺单体的亚甲基数目由2个增至10个时, T_m 由200℃降至140℃,弹性模量由210 MPa降至121 MPa,断裂伸长率则由150%增至900%。此外,所制备的聚草酰胺热塑性弹性体具有单分散硬段,当硬段质量分数<30%时,其表现

出显著的微相分离结构。

Buckwalter 等^[42]以两端氨基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、草酸二乙酯及乙二胺为单体通过酯交换法合成了 Bio-TPA,研究了 PDMS 分子量对机械性能和耐热性能的影响。结果表明,当聚草酰胺硬段质量分数较小时(<10%),软段分子量越低,在橡胶态下的储能模量就越低;随软段分子量的增加,该 Bio-TPA 的断裂应力和杨氏模量反而逐渐下降。此外,尽管采用 PDMS 作为软段的 TPA 在机械性能上不如以 PTMG 作为软段的产物,但 PDMS 软段能够有效提升 TPA 的耐热性能,其 T_g 均高于 400 °C,可以在高温环境下使用。

Odarchenko 等^[43]以甘氨酸、草酸二乙酯及 PTMG 为原料,分别与含 2~6 个亚甲基的二胺反应,并用酯交换法制备了聚草酰胺热塑性弹性体。结果表明,使用 PA2/62 为硬段的共聚物具有最高的结晶度且呈现出高度微相分离结构,能观测到带状纳米晶体分散在软段基质中,其 T_m 达到 170 °C,弹性模量在 139~170 MPa,断裂伸长率为 800%。

Fu 等^[44]研究了扩链反应对酯交换法产物性能的影响。用草酸二乙酯、己二胺及 PEG 二元胺为原料,采用酯交换法合成聚草酸二乙酯前驱体(PrePOXAs),然后利用 PrePOXAs 与二胺酯二醇(BHHDU)进行扩链反应以得到最终产物聚草酰胺脲(POXAUs)。结果表明,不经历扩链反应的 PrePOXAs 数均分子量均在 8 000 g/mol 以下,且韧性很差;经过扩链反应后,POXAUs 数均分子量达到了 10 000~50 000 g/mol,机械性能与耐热性能均有大幅提高, T_g 达到了 215 °C 以上,拉伸强度达到了 23.29~59.96 MPa,断裂伸长率达到 522%~1 372%,大幅优于未经扩链的 PrePOXAs。

Peng 等^[45]利用不同酰胺键之间形成的分子间氢键(HB)具备不同结合能的特点,设计多级 HB 结构以增强 Bio-TPA 的机械性能。上述学者以草酸二乙酯、癸二胺、对苯二甲酸、己二酸及 PPG 为原料制备了新型聚草酰胺热塑性弹性体。结果表明,具有最低结合能的苯甲酰胺 HB 表现为牺牲键,在 PA-BP 拉伸时断裂并耗散应力,增强其韧性,而具有最高结合能的草酰胺 HB 则保持不变,保证了聚合物网络的强度。两者的协同效应使得 PA-BP 弹性体拥有 46.6 MPa 的高拉伸强度下,韧性仍达 230 MJ/m³,断裂伸长率为 933%;在同等拉伸强度下,韧性胜过上述聚草酰胺热塑性弹性体。

Gao^[46]等人开发了一种一步法合成策略,通过酯交换与酰胺化反应同步进行,以己二酸、己二胺和聚己内酯二醇(PCL-diol)为原料,通过酯酰胺交换反应制备出结构可控的 PAE-*b*-PE 共聚物,该方法简化了传统聚合步骤,显著提高了反应效率。所得共聚物具有清晰的微相分离结构,表现出典型的热塑性弹性体行为,断裂伸长率超过 600%,同时在 30~60 °C 之间展现出良好的弹性回复性能。通过小角 X 射线散射(SAXS)和透射电子显微镜(TEM)表征证实了其双连续相结构。

酯交换法反应步骤类似于酯化法,但酯交换反应的活化

能小于酯化反应的活化能,因此具有更高的反应活性。此外,前者所得 Bio-TPA 的分子量分布也更窄,避免了硬段的低分子量部分与软段混溶而导致 Bio-TPA 性能下降问题。但酯交换反应会有小分子副产物生成,且产物后处理步骤较为繁琐。

2.4 ‘硫-烯’点击法

‘硫-烯’点击反应是指巯基和碳碳双键在热环境或光照情况下快速的发生加成反应,从而使得二者发生偶联^[47]。因其步骤简便、对环境友好、无副产物的特点,可被应用于 Bio-TPA 的合成中。

Song 等^[48]首先采用了蓖麻油衍生物 10-十一碳酸甲酯和 1,3-二氨基丙醇合成了两端带有碳碳双键和羟基侧基的 UDA 单体,随后用丁酸酐与 UDA 分子链上的仲羟基发生酯化反应,得到带有丁酸酯基侧基的 BUDA 单体,最后将 UDA 和 BUDA 以一定比例混合后,在偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂作用下与二硫醇发生‘硫-烯’点击反应得到新型 Bio-TPA。结果表明,带有较多极性羟基的链段形成结晶域,带有较多非极性丁酸酯基的链段形成无定形域,从而形成纳米级的微相分离结构。主链上硫醚键与 Cu²⁺的配位还可以进一步提升其机械性能,拉伸强度最大可达到 211.2 MPa。随后,作者进一步^[49]以 UDA 分别与乙酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、苯甲酸酐及丙烯酰氯反应,分别得到 AUDA, BUDA, IBUDA, PUDA 及 ACUDA 等 6 种不同单体,随后采用‘硫-烯’点击化学分别制备了均聚物与共聚物,研究了侧基种类对各项性能的影响。结果表明,随着均聚物侧基链长的增大,其熔点和结晶度随之下降,断裂伸长率随之上升;所制备共聚物通过主链上硫醚与 Zn²⁺的配位作用,可使拉伸强度和断裂伸长率分别显著提升至 (36.1±2.4) MPa 和 (689.7±19.3)%。

He 等^[49]首先通过蓖麻油衍生物甲基-10-十一碳烯酸酯与 1,3-二氨基-2-丙醇的酰胺化反应,合成了含末端双烯基与羟基侧基的功能性酰胺单体。随后,通过酯化反应将羟基转换为多种酯基(如乙酸酯、丁酸酯、苯甲酸酯、丙烯酸酯等),构建出六种不同结构的单体。利用‘硫-烯’反应实现聚合,成功合成出具有不同侧基的功能性 PA。DSC 与原子力显微镜(AFM)分析表明,材料的熔点、结晶度和晶体尺寸均与侧基结构密切相关。受天然蚕丝蛋白启发,通过调控这些单体共聚比例,可实现 PA 力学性能的可调控设计,为功能材料开发提供新策略。

‘硫-烯’点击法能对分子结构进行精准调控,其产物主链上的硫醚键还可与金属离子进行配位,从而进一步提升 TPA 的力学性能。然而,该法所使用单体制备较为繁琐,且在聚合的过程中使用了有机溶剂,限制了该法的放大应用。

2.5 连锁聚合法

上述 Bio-TPA 合成方法均是基于逐步聚合的反应机理,普遍存在反应速率较慢、生产效率较低的问题。而连锁聚合的反应活性和反应速率均比逐步聚合更高,因此发展出了基

于连锁聚合的制备方法。根据连锁聚合反应机理的不同,又可分为阴离子聚合法和自由基聚合法。

2.5.1 阴离子聚合法

该法首先将异氰酸酯引入到软段分子链端基上,然后将其与环状单体反应形成两端带有活化环状单体的软段,最后引发环状单体发生阴离子聚合即可获得软硬段相连的TPA^[50-51]。

Park等^[52]以4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、PTMG及2-吡咯烷酮为原料,阴离子聚合制备了PA4-PTMG-PA4形式的三嵌段共聚物。结果表明,共聚物具有较窄的分子量分布,其分子量分布均<1.5;随着PA4分子量从10 000 g/mol增加到18 000 g/mol,初始弹性模量增加了2倍,拉伸强度也增加了1.78倍,但断裂伸长率几乎不变(约为210%),这表明三嵌段共聚物的断裂伸长率主要由软段分子量决定。此外,共聚物还具备较好的耐热性能,其 T_m 始终在200℃以上。

阴离子聚合速率快,且产物分子量分布较窄。但阴离子聚合使用了有毒的二异氰酸酯,且仅适用于PA4、PA6及PA12等环状内酰胺单体,不适用于其他AABB型PA单体,合成的共聚物也仅为三嵌段共聚物,无法合成多嵌段共聚物型Bio-TPA。

2.5.2 自由基聚合法

4,4'-偶氮双氰基戊酰氯是一种偶氮类自由基引发剂,在250℃左右时可以用于聚合而不发生分解。而当加热至更高温度时,含偶氮基团的预聚物可脱除氮气而产生自由基,从而起到大分子自由基引发剂的作用。因此,利用该方法可将PA硬段制备为大分子引发剂,引发烯类单体发生共聚得到TPA。

Kawasaki等^[53]使用PA4与4,4'-偶氮双氰基戊酰氯制备了大分子自由基引发剂,随后用其引发醋酸乙烯酯单体制备了两嵌段共聚物。其单体转化率在62%~85%之间,重均分子量可达46 800~163 700 g/mol, T_m 在250℃左右,且表现出了可降解性,PA4质量分数为64%的共聚物28天即可降解58%。但其机械性能较差,随着PA4质量分数从20%提高到42%,拉伸强度从12.5 MPa增加至21.5 MPa,而断裂伸长率随之从374%降低至149%。

自由基聚合法生产效率高,能迅速地制备出具备聚烯烃类软段的产品。但大分子自由基引发剂引发聚合需要较高的温度,对反应设备有较高的要求,并且合成的软段分子量较大,难以精准控制。

综上所述,以上各种Bio-TPA制备方法均有其优缺点,应根据实际情况选择合适的制备方法。

3 总结与展望

本文系统综述了近十年来生物基热塑性PA弹性体(Bio-TPA)的研究进展,涵盖其生物基单体种类、制备方法及材料性能特点。研究表明,Bio-TPA在物理性能上已与传统石化基TPA相当,具备部分或者完全替代后者的潜力,极大推动了TPA产业的可持续发展。然而,现有Bio-TPA仍存在生物

基含量偏低、制备工艺的环保性与经济性不足,以及废弃后难降解等问题。因此,笔者认为未来Bio-TPA的研究应重点关注以下方向:(1)开发合成新型生物基单体,提高TPA生物基含量,最终实现全生物基化;(2)探索简便高效、低能耗的“绿色”制备工艺,提升生产过程的环保性与经济性;(3)全生物基化未必生物降解,因此在Bio-TPA分子结构中引入特定条件下可降解的基团或结构,真正实现材料的可控降解、闭环回收或升级再利用,将有助于循环塑料经济发展与国家“双碳”战略目标的实现。

参考文献

- [1] TANG J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(8):3 465-3 482.
- [2] 徐宇柏,等.材料导报,2022,36(S2):505-510.
XU Yubai, et al. Material Reports, 2022, 36(S2):505-510.
- [3] GONG S, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12). DOI:10.1002/mame.202100568.
- [4] 朱平,等.高分子通报,2016,29(9):171-181.
ZHU Ping, et al. Polymer Bulletin, 2016, 29(9):171-181.
- [5] LEE Y-H, et al. European Polymer Journal, 2021, 160. DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c08191.
- [6] TONG X, et al. Polymers, 2021, 13(1). DOI: 10.3390/polym13010072.
- [7] 毕燕,等.中文科技期刊数据库(文摘版)工程技术,2021,(1): 360-361.
BI Yan, et al. Engineering Technology, 2021, (1):360-361.
- [8] WINNACKER M, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(17):1 391-1 413.
- [9] TANG S, et al. SusMat, 2022, 2(1):2-33.
- [10] 黄正强,等.生物工程学报,2016,32(6):761-774.
HUANG Zhengqiang, et al. Chinese Journal of Biotechnology, 2016, 32(6):761-774.
- [11] YAMANO N, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(2):528-533.
- [12] TAKAHASHI C, et al. Enzyme and Microbial Technology, 2012, 51(3):171-176.
- [13] NITBANI F O, et al. J Oleo Sci, 2022, 71(6):781-793.
- [14] AMENAGHAWON A N, et al. Environ Res, 2024, 251(Pt2). DOI: 10.1016/j.envres.2024.118703.
- [15] TOLVANEN P, et al. Applied Catalysis A: General, 2007, 330: 1-11.
- [16] NURHAMİYAH Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(5):6 720-6 730.
- [17] PARK M, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(27):10 095-10 107.
- [18] BUCKWALTER D J, et al. Progress in Polymer Science, 2015, 45: 1-22.
- [19] 吕小龙,等.浙江理工大学学报:自然科学版,2017,37(3): 361-365.
LYU Xiaolong, et al. Journal of Zhejiang Sci-Tech University

- (Natural Sciences), 2017, 37(3):361–365.
- [20] 龚舜, 等. 工程塑料应用, 2022, 50(2):27–32.
GONG Shun, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2): 27–32.
- [21] HUO L, et al. Advanced Materials Research, 2012, 512-515: 2 127–2 130.
- [22] HUO L, et al. Advanced Materials Research, 2012, 512-515: 2 185–2 190.
- [23] FU P, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2023, 308 (4). DOI:10.1002/mame.202200547.
- [24] YUAN C, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2024, 7(6). DOI:10.1007/s42114-024-01064-5.
- [25] 许冬峰, 等. 中国塑料, 2019, 33(3):17–21, 27.
XYU Dongfeng, et al. China Plastics. 2019, 33(3):17–21, 27.
- [26] TONG X, et al. Polymer International, 2021, 70(2):230–241.
- [27] XIA Z, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12 (44):16 354–16 364.
- [28] JIANG J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39):17 502–17 512.
- [29] XIE S, et al. European Polymer Journal, 2022, 162. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110932.
- [30] RIHAB K, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(28):10 344–10 351.
- [31] POST C, et al. European Polymer Journal, 2025, 222. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113594.
- [32] DING Y, et al. European Polymer Journal, 2024, 210. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112901.
- [33] CHEN J, et al. Journal of Materials Science, 2021, 56(20):12 018–12 029.
- [34] LU W, et al. Chemistry A European Journal, 2023, 29(39). DOI: 10.1002/chem.202300622.
- [35] ONO H, et al. European Polymer Journal, 2022, 163. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110961.
- [36] KUCERA L R, et al. Polymer, 2013, 54(15):3 796–3 805.
- [37] KONG W, et al. Polymer International, 2017, 66(3):436–442.
- [38] YANG Y, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 490–496.
- [39] BOLT R R A, et al. Chemical Society Reviews, 2022, 51(11): 4 243–6 420.
- [40] 雷景新, 等. 尼龙聚氨酯弹性体的熔融反应制备方法: CN104558513A[P].2015-04-29.
LEI Jingxin, et al. Preparation method of nylon polyurethane elastomer by melt reaction:CN104558513A[P].2015-04-29.
- [41] SIJBRANDI N J, et al. Macromolecules, 2012, 45(9):3 948–3 961.
- [42] BUCKWALTER D J, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(18):2 073–2 082.
- [43] ODARCHENKO Y I, et al. Acta Biomaterialia, 2013, 9(4):6 143–6 149.
- [44] FU Y, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(47):21 513–21 520.
- [45] PENG T, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(7):4 204–4 214.
- [46] GAO T, et al. Macromolecules, 2023, 56(20):8 333–8 343.
- [47] SRADHA S A, et al. Materials Today Chemistry, 2024, 38. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.102112.
- [48] SONG L, et al. Nature Communications, 2019, 10(1). DOI: 10.1038/s41467-019-09218-6.
- [49] HE J, et al. Industrial Crops and Products, 2022, 181. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114852.
- [50] RACHED R, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 (3):2 818–2 831.
- [51] 张朝兆, 等. 化学反应工程与工艺, 2024, 40(1):77–86.
ZHANG Chaozhao, et al. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2024, 40(1):77–86.
- [52] PARK K, et al. Polymer Korea, 2014, 38(1):9-15.
- [53] KAWASAKI N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(37). DOI:10.1002/app.42466.