

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.028

生物基耐高温尼龙的研究进展

李长恩^{1,2}, 徐飞^{1,2}, 朱炜^{1,3}, 王晨^{1,2}, 桂早霞^{1,2}, 朱染染^{1,2}, 孙燕琳^{1,3,4}

(1. 浙江桐昆新材料研究院有限公司, 浙江嘉兴 314500; 2. 嘉兴市新材料研发重点实验室, 浙江嘉兴 314500;

3. 桐昆集团股份有限公司, 浙江嘉兴 314500; 4. 浙江恒创先进功能纤维创新中心有限公司, 浙江嘉兴 314500)

摘要: 从制备、品种和改性等方面综述了生物基耐高温尼龙的研究情况。重点介绍了其关键生物基单体与主流制备方法;梳理了聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)、聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)、聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)及呋喃聚酰胺等主要生物基耐高温尼龙品种的结构与性能差异,明确其产业化成熟度;分析了生物基耐高温尼龙的多种改性路径,指出通过共聚、增强(共混)和功能改性等技术,能有效改善生物基耐高温尼龙的耐热性、力学性能和加工性能,并赋予该类材料抗静电、抗氧化和阻燃等功能特性。最后,总结了当前的产业化挑战,得出开发新型生物基单体、优化聚合设备与工艺、开发多功能集成化的新产品、提高回收与循环利用效率等,是生物基耐高温尼龙在高性能工程塑料领域的发展方向。

关键词: 生物基耐高温尼龙;生物基单体;聚合方法;改性研究;可持续发展

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0233-08

Research progress on bio-based high-temperature resistant nylons

LI Changen^{1,2}, XU Fei^{1,2}, ZHU Wei^{1,3}, WANG Chen^{1,2}, GUI Zaoxia^{1,2}, ZHU Ranran^{1,2}, SUN Yanlin^{1,3,4}

(1. Zhejiang Tongkun Institute for Advanced Materials Co., Ltd., Jiaxing 314500, China; 2. Jiaxing Key Laboratory of Advanced Materials R&D, Jiaxing 314500, China; 3. Tongkun Group Co., Ltd., Jiaxing 314500, China; 4. Zhejiang Hengchuang Innovative Center for Advanced Functional Fiber Co., Ltd., Jiaxing 314500, China)

Abstract: From the aspects such as preparation, varieties, and modification, the research progress of bio-based high-temperature resistant nylon was reviewed. The key bio-based monomers and mainstream preparation methods were mainly introduced. The structure and performance differences of the main bio-based high-temperature resistant nylon varieties such as PA10T, PA5T, PA4T and furan polyamide were sorted out, and their industrialization maturity was determined. The various modification paths of the bio-based high-temperature resistant nylon were analyzed. It is pointed out that the technologies such as copolymerization, reinforcement (blending), and functional modification can effectively improve the heat resistance, mechanical properties and processability of the materials, and endow these materials with functional characteristics such as anti-static, antioxidant, and flame retardancy. Finally, the current industrialization challenges were summarized. It is concluded that the development direction of bio-based high-temperature resistant nylon in the field of high-performance engineering plastics is to develop new bio-based monomers, optimize polymerization equipment and process, develop new products with multi-function integration, and improve recycling and reuse efficiency.

Keywords: bio-based high-temperature resistant nylon; bio-based monomer; polymerization method; modification research; sustainable development

工业制造领域的快速发展对工程塑料的性能提出了更高的要求。耐高温尼龙作为特殊的聚酰胺材料,可在150℃高温环境中长期使用,区别于常规聚酰胺,其在分子结构中引入了刚性苯环或长链单体,显著提升了耐热性能,使热变形温度高达260℃,在高温环境下仍具备优异的力学性能和

尺寸稳定性,广泛应用于汽车、电子电气、航空航天等领域^[1-3]。当前耐高温尼龙市场由BASF、DuPont、DSM、Kuraray等欧美日化工巨头主导,主要有聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)、聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)、聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)、聚对苯二甲酰十二烷二胺(PA12T)等^[4],这些产品多

通信作者: 孙燕琳,高级工程师,主要从事高分子材料研发和差别化聚酯材料合成、功能纤维研制等方面的研究

收稿日期: 2026-04-17

引用格式: 李长恩,徐飞,朱炜,等.生物基耐高温尼龙的研究进展[J].工程塑料应用,2026,54(5):233-240.

LI Changen, XU Fei, ZHU Wei, et al. Research progress on bio-based high-temperature resistant nylons[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 233-240.

依赖化石资源,面临着资源缺乏和环境污染的双重压力。

生物基耐高温尼龙通过生物质资源进行生物转化和化学合成制备,碳排放量较石油基材料可降低40%~60%^[5],契合绿色转型趋势。近年来,我国生物基耐高温尼龙已取得突破性进展,上海杰事杰、金发科技开发出了生物基聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)系列产品并率先实现产业化^[6];凯赛生物成功开发了生物基1,5-戊二胺产业化技术,并以此为基础推出了生物基聚酰胺5X(X为二元酸碳原子数)系列产品^[7];2025年中科国深新材料年产1 000 t聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)项目公示,进一步推动了生物基高温尼龙的产业化应用发展。

生物基耐高温尼龙作为连接生物经济与高端材料制造业的桥梁,是当前高分子材料领域的研究热点。为推动生物基耐高温尼龙的进一步发展,本文从生物基耐高温尼龙的合成制备、主要品种和结构性能及改性方向综述研究进展,探讨当前面临的挑战和未来发展趋势,为相关研究与应用提供参考。

1 生物基耐高温尼龙的制备

生物基单体是生物基耐高温尼龙发展的核心,其种类、制备效率及成本直接决定材料产业化潜力;聚合方法是关键路径,适配单体特性、调控产品质量,且主导产业化效率与成本。上述两者共同支撑生物基耐高温尼龙的制备与应用。

1.1 关键生物基单体

合成生物基耐高温尼龙的核心单体为生物基二元胺和生物基二元酸,二者均以糖、植物油等天然原料为基础,通过微生物发酵或化学合成高效制备。然而生物基单体种类少、转化率低、成本偏高问题是制约其大规模应用的关键因素。

1,5-戊二胺(PDA)是最具代表性的生物基二元胺单体,以葡萄糖或淀粉为碳源,经基因工程改造的微生物(如大肠杆菌)发酵法生成L-赖氨酸,再经脱羧反应制得^[8],是聚己二酰戊二胺(PA56)、PA5T的关键原料,我国上海凯赛生物率先实现生物基戊二胺的规模化生产,推动了系列生物基聚酰胺产品落地^[9]。1,4-丁二胺传统上依赖化学合成,近年来生物法合成取得突破^[10],华润化学等实现可再生碳源(如葡萄糖)直接发酵的百吨级中试生产,为生物基聚己二酰丁二胺(PA46)和PA4T的开发奠定了基础。癸二胺和癸二酸通过蓖麻油经化学转化(皂化、高温裂解)而得,是聚癸二酰戊二胺(PA510)、聚癸二酰癸二胺(PA1010)、PA10T的核心单体。利用微生物发酵法(如利用热带假丝酵母)可通过正烷烃、油脂等生产从十一碳二元酸(DC11)到十八碳二元酸(DC18)的一系列长链二元酸,用于合成柔韧性好、吸水性低和耐化学性高的尼龙^[11-12],如聚 ω -氨基十一酰胺(PA11)、聚十二烷二酰十二烷二胺(PA1212)、PA12T。2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)的原料^[13],由果糖、葡萄糖等经化学转化得到,目前已进入规模化生产^[14],其分子结构与对苯二甲酸(PTA)相似,都含刚性环状共轭体系及2个

羧基,可替代PTA与二元胺成盐聚合,制备聚呋喃二甲酰丁二胺(PA4F)、聚呋喃二甲酰戊二胺(PA5F)、聚呋喃二甲酰癸二胺(PA10F)等新型呋喃聚酰胺^[15]。

1.2 聚合方法

聚合过程是决定生物基耐高温尼龙分子量、色泽和综合性能的关键因素,常规聚合方法包括熔融缩聚、溶液缩聚、固相缩聚和界面缩聚等^[16-20]。目前,半芳香族耐高温尼龙的工业化生产主要采用溶液预聚-固相后聚合法,但该方法制备耐高温尼龙周期长、能耗高,且固相后聚合过程中还会发生副反应,导致产物容易发黄,影响产品外观^[21]。因此研究者对该聚合方法进行了改进创新,通过对聚合过程控制,采用直接固相聚合、水辅助固相聚合等以期开发高效、绿色、可控的聚合方法。

1.2.1 溶液预聚-固相后聚合

溶液预聚-固相后聚合法是制备耐高温尼龙的传统方法,将单体成盐反应后进行溶液预聚,得到预聚物,然后将预聚物粉碎后放入固相聚合反应器中进行缩聚。该方法是在温和的溶液环境中完成初步聚合,获得高质量的低聚物,再通过高效的固相缩聚精准提升分子量,可实现对聚合过程的分段精确控制。

Yang等^[22]以生物基戊二胺、对苯二甲酸和己二酸为原料,采用溶液预聚-固相后聚合法制备了半芳香共聚酰胺PA5T/56。研究发现预聚合温度对反应平衡影响显著:220℃下反应呈可逆平衡特征,转化率趋于稳定;260℃下则偏离平衡,转化率下降。副反应机理表明高温下戊二胺成环生成哌啶且哌啶会与己二酸或低聚物发生反应使胺基失活,阻碍分子量增长。优化后在220℃预聚1 h,固相缩聚6 h条件下,所得聚合物数均分子量达21 200 g/mol,熔点292℃,并在200 L反应釜中成功放大,产品综合性能与商业化PA6T/66相当。该研究通过对溶液预聚-固相后聚合法聚合过程的精细化控制,揭示了PA5T/56聚合过程中发生的副反应机理。

针对传统溶液预聚-固相后聚合法工艺流程长、产物容易发黄等问题,奚桢浩等^[23]对该工艺进行了改进,提出了一种盐溶液缩聚耦合固相缩聚制备高分子量生物基耐高温PA5T的方法:首先浓缩PA5T盐溶液,采用梯度降压法进行溶液预缩聚,使预聚物逐渐析出;经固液分离后,将预聚物粉碎成颗粒,并输送至多段连续式固相缩聚反应器中,在热载气氛下持续增黏,最终制备PA5T。

通过对溶液预聚-固相后聚合工艺进行改进,减少聚合过程副反应的发生,有效避免热氧化和颗粒物团聚等问题,提高了缩聚的反应效率。结合副反应机理与工艺优化,有助于实现生物基耐高温尼龙的高效可控合成及规模化制备。

1.2.2 直接固相聚合

直接固相聚合(DSSP)是直接将制备好的尼龙盐粉末在低于熔点的温度下进行固相缩聚反应,从而实现从单体盐到高分子量聚合物的“一步法”制备,可有效缩短聚合周期,克

服传统工艺的缺陷。

Papaspyrides等^[24]研究了不同链长(C4~C18)二元胺与对苯二甲酸形成的半芳香尼龙盐的直接固相聚合行为。研究发现,随着二元胺链长增加,其挥发性降低,反应过程中二元胺损失减少,所得聚合物分子量显著提高,PA4T分子量仅约2 000 g/mol,而PA12T达11 100 g/mol,短链二元胺易发生环化副反应导致链终止。PAXT(X为二元胺碳原子数)的熔点随链长增加而降低,从434 °C(PA4T)降至273 °C(PA18T),热分解温度则从471 °C升至495 °C。微观形貌观察表明,PA4T、PA6T、PA8T、PA10T在聚合过程中保持固态,而PA5T、PA12T、PA18T出现颗粒粘连。

Ma等^[25]采用反应结晶法制备了高纯度的PA5T盐和PA56盐,产率高达96%,通过DSSP法成功合成了生物基耐高温PA5T/56,并对PA5T盐和PA56盐的固相共缩聚反应机理进行了研究,Hirshfeld表面分析证明,尼龙盐晶体中存在稳定的分子间氢键网络,为固相反应奠定了基础;原位漫反射红外光谱(DRIFT-IR)研究表明,柔性PA56链段的引入显著削弱了刚性PA5T链段间的氢键相互作用,促进了分子链的构象重排,从而加速了固相共缩聚反应的进行;热分析结果表明,5T链段因其刚性苯环结构,在增强PA5T/56的非等温结晶和高温热性能方面发挥关键作用。

通过直接固相缩聚,在低于盐熔点的温度下实现从单体到高分子量聚合物的一步制备,并通过控制二元胺链长、反应温度及链段,可实现生物基耐高温尼龙聚合速率、分子量、产物热性能的提升,为DSSP工艺制备生物基耐高温尼龙提供了依据。

1.2.3 水辅助固相聚合

水辅助固相聚合过程中,在高温反应条件下,水分子的存在能与聚酰胺分子链中部分酰胺基团形成氢键,破坏了原有的链间氢键网络,削弱分子链间作用力,使得聚酰胺分子链段的运动能力提升,从而加速固相聚合反应的动力学进程,实现聚合效率与产物分子量的提升。

雪峰峰等^[26]以生物基戊二胺、对苯二甲酸和己二酸为原料,采用水辅助固相聚合工艺,通过在固相后聚合过程中加入适量水,高效制备了生物基耐高温PA5T/56。研究了用水量对PA5T/56相对黏度的影响,结果表明,加水量与设备的体积比由0增加到1:200时,共聚物的相对黏度由2.34提高到2.93,但当大于1:300后,黏度未有显著增加;当预聚物粒径<0.1 mm时,加水量与设备的体积比为1:300、固相缩聚温度为260 °C、保温时间为6 h的工艺条件最佳。此工艺条件下制备的PA5T/56(对苯二甲酸与己二酸物质的量比为6:4)熔点为309 °C,起始热分解温度为375 °C,拉伸强度为85.7 MPa,断裂伸长率为15.4%,缺口冲击强度为5.56 kJ/m²,性能上与PA6T共聚物接近。

水辅助固相聚合能高效制备PA5T/56,有效减少了高温聚合副反应,提升了聚合效率,但还处于实验室阶段,在未来工业化放大过程中,还需考虑如何保证传质传热均匀、控制

生产成本等关键因素。

2 主要生物基耐高温尼龙品种

生物基耐高温尼龙的性能与结构高度相关,核心取决于生物基单体类型及聚合/共聚方式。目前已开发的品种中,PA10T产业化最为成熟,PA5T、PA4T处于技术突破与产业化推进阶段,呋喃聚酰胺等新型品种则为领域发展提供了新方向。

2.1 PA10T

PA10T是由对苯二甲酸和生物基癸二胺缩聚而成,其分子主链中含有苯环与长链亚甲基结构^[27],刚性苯环赋予了PA10T优异的力学性能和耐热性,熔点达316 °C,经纤维增强后的热形变温度超270 °C;长链亚甲基提升分子链柔顺性,使PA10T获得更好的韧性与冲击强度,且吸水率显著低于PA66等传统尼龙,湿态尺寸稳定性更佳。此外,PA10T还具有耐化学腐蚀性和良好的注塑加工性,环保优势突出,是目前产业化最成熟的生物基耐高温尼龙。PA10T应用场景广泛,在电子电器领域用于电机器件、连接器、LED反射支架等;在汽车工业中适配发动机周边部件、新能源电池壳体、高压连接器;同时可用于无人机的电机支架、旋翼卡扣及机器人零部件的制造。

曲振等^[28]采用一步熔融缩聚法成功制备了PA10T,探究了不同对苯二甲酸和癸二胺单体添加比例对PA10T的影响,研究表明,当两种单体物质的量比为1:1时所得产物特性黏数最高(2.48 dL/g),起始热分解温度为423.8 °C,热分解温度为460.1 °C,熔点为312.71 °C,具备良好的耐热性能和加工窗口,对苯二甲酸过量会起到封端作用,导致分子量和熔点下降。该法所得PA10T的热性能与传统固相缩聚法相当,但省去了传统工艺中的成盐步骤,工艺更简单,适合工业化生产。

肖伟等^[29]以生物基癸二胺、对苯二甲酸和间苯二甲酸为原料,以水为溶剂,采用“一锅法”成功制备了生物基长碳链共聚酰胺PA10T/10I。研究表明,随着间苯二甲酸(10I)含量的增加,共聚物的熔点从310 °C逐渐降至280.91 °C,起始分解温度维持在350 °C左右,热稳定性未受明显影响,有效拓宽了PA10T加工窗口。特性黏度测试表明产物分子量可满足工业应用要求。通过引入10I结构单元实现了在不牺牲热稳定性的前提下有效降低PA10T熔点,提高其加工性能。

Feng等^[30]以PA10T为基础,通过引入不同链长的脂肪族二酸(己二酸、辛二酸、癸二酸、十二碳二酸),采用熔融缩聚法制备了一系列半芳香共聚酰胺PA10T/10X(X=6,8,10,12),并结合实验测试与分子模拟系统研究了二酸链长对共聚物性能的影响规律。研究发现,共聚物的玻璃化转变温度和熔点随二酸链长增加呈现先降低后升高的趋势,当二酸碳链长度为10时达到最低值。热重(TG)分析表明,所有共聚物的热分解温度均高于400 °C,展现出优异的热稳定性。分子模拟结果揭示,脂肪链长度的增加在提升分子链柔顺性的同时,过长的链段又可能诱导形成新的有序结构,进而影响

结晶行为。因此,可通过调控二酸链长来优化PA10T基共聚酰胺的热性能和结晶行为。

2.2 PA5T

PA5T由对苯二甲酸和1,5-戊二胺缩聚而成,核心单体生物基1,5-戊二胺的产业化突破推动其成为生物基耐高温尼龙领域的研究热点之一。与PA6T相比,PA5T的单体戊二胺比己二胺仅少了一个碳原子,而两者力学性能和耐热性能相当,PA5T具有更低的玻璃化转变温度和更高的分解温度,实际加工和应用更有优势,但是PA5T由于分子链中酰胺基团密度更高,其吸水率高于PA6T及其他耐高温尼龙^[31-33]。PA5T纯树脂熔点接近分解温度,研究者们通过分子结构设计,在PA5T分子主链中引入第三单体(如PA56、PA5I、PA10T、PA510等)进行共聚,以调控分子链结构和分子间相互作用,从而降低熔点,改善加工性能。

Meng等^[31]采用一步聚合法制备了耐高温尼龙PA5T/56和PA6T/66,并对比分析了两者的结构与性能差异。凝胶渗透色谱(GPC)测试表明两者分子量分布基本一致[PA6T/66的数均分子量(M_n)为26 085,重均分子量(M_w)为70 156;PA5T/56的 M_n 为25 195, M_w 为66 560]。分子模拟与宏观测试结果显示,PA6T/66分子链间酰胺键可一一对应形成稳定氢键,分子排列更规整紧密,属三斜 α 晶系,结晶度为21.44%,玻璃化转变温度为105.50℃,熔点为295.74℃;而PA5T/56仅有部分分子链能形成氢键,属六方 γ 晶系,结晶度为20.50%,玻璃化转变温度为104.30℃,熔点为287.61℃,表明PA5T/56具有更低的熔点和更宽的加工窗口。力学性能测试结果显示,PA6T/66的拉伸强度为83 MPa,PA5T/56的为81 MPa,两者力学性能相近。在脱水缩合反应的自由能(ΔG)方面,PA5T/56(ΔG_{56} =21.23 kJ/mol、 ΔG_{5T} =26.75 kJ/mol)低于PA6T/66(ΔG_{66} =19.93 kJ/mol、 ΔG_{6T} =23.54 kJ/mol),表明PA5T/56聚合反应速率更快。该研究从微观分子结构与宏观性能两个维度揭示生物基耐高温尼龙PA5T/56和PA6T/66的差异,为生物基耐高温尼龙PA5T/56的应用提供了理论依据。

Liu等^[34]以生物基戊二胺和癸二胺为原料,通过成盐-固相聚合法成功制备了生物基耐高温尼龙PA5T/10T共聚物。傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)分析结果证实了共聚物的成功合成。差式扫描量热(DSC)分析表明,随着10T单元含量的增加,共聚物的熔点呈现先降低后升高的趋势,当10T物质的量分数为60%时熔点最低(280.91℃),且所有共聚物熔点均高于280℃,加工窗口较PA5T和PA10T更宽。TG分析显示所有样品热分解温度均高于400℃,热稳定性优异。非等温结晶动力学研究表明,10T单元的引入改变了聚合物的晶体生长方式,结晶速率和结晶能力随10T含量增加呈现先降低后升高的趋势。X射线衍射(XRD)分析证实,少量10T单元会破坏PA5T晶区完整性,而随着10T含量增加,PA10T晶区逐渐形成。该研究为生物基耐高温尼龙PA5T的分子设计和性能调控提供了重

要参考。

Bian等^[35]在PA5T均聚物中引入了不同比例的PA6T链段制备了PA5T/6T共聚酰胺,并研究了6T含量对共聚物性能的影响。研究发现,PA5T熔点约为359℃,PA6T约为377℃,而共聚物的熔点随6T含量增加呈先降后升趋势,当6T物质的量分数为40%时达到最低(约309℃)。所有共聚物的热分解起始温度均高于370℃,且加工窗口较均聚物显著拓宽。非等温结晶动力学分析表明,随6T链段含量增加,结晶速率和结晶温度同样先降后升,晶体生长方式由三维球晶逐渐向二维盘状或三维球晶混合模式转变。广角X射线衍射(WAXD)结果进一步证实了晶体结构的变化。该生物基共聚酰胺在保持优异耐热性的同时,加工性能得到改善,在汽车、电子电器和LED光学领域具有广阔应用前景。

尽管PA5T性能优异,但受原料戊二胺成本及合成工艺限制,产业化发展受到一定阻碍,需持续优化成本控制和工艺参数。随着生物技术进步与可持续发展政策推动,PA5T未来有望在电子电器、汽车、航空航天等领域替代PA6T。

2.3 PA4T

PA4T由对苯二甲酸与1,4-丁二胺缩聚而成,具有优异的耐热性与力学性能,其中1,4-丁二胺也是脂肪族耐高温尼龙PA46的关键单体,PA46和PA4T二者制备工艺相似,均通过固相聚合(SSP)技术制备。PA4T熔点高达430℃,成型加工难度极大,市场流通产品多为共聚改性产品^[36]。2007年荷兰帝斯曼公司研发了PA4T/6T共聚物,使其熔点降至330℃,同时表现出高结晶度与低吸水等性能。此外,PA4T的热变形温度高达305℃(1.8 MPa),在高湿热环境中能保持良好的尺寸稳定性,被用于汽车工业、电子电器等领域。目前PA46和PA4T的生产仍由荷兰帝斯曼公司垄断,产品以石油基为主。

生物基PA4T尚处于开发阶段,核心突破在于生物基1,4-丁二胺。据报道,华润化学通过生物法高效合成了生物基1,4-丁二胺^[37],且已入选工业和信息化部生物制造产品名单,并实现耐高温PA46的小试生产,公开了《生物基半芳香尼龙PA4T/46及其制备方法》专利,该专利以生物质发酵来源的1,4-丁二胺、对苯二甲酸和己二酸为原料,采用水/醇混合溶剂替代传统高污染有机溶剂,通过成盐-预聚合-固相后聚合,在无催化剂条件下成功制备高黏度耐高温尼龙。其中己二酸共聚有效调节聚合物熔点至285~338℃,解决了纯PA4T因分解温度低于熔点而无法加工的技术难题;同时在预聚合阶段严格控制温度(205~220℃)和压力(1.6~2.1 MPa)以避免丁二胺挥发环化,并在固相增黏过程中通入水蒸气(0.5~5 L/min)和氮气(0.1~10 L/min)以抑制黄变。所得产品特性黏度达3.25~4.27 dL/g,拉伸强度为98~134 MPa,弯曲强度为125~153 MPa,吸水率低至1.41%~1.93%,综合性能优异,为生物基耐高温尼龙PA4T的绿色工业化生产提供了新途径。

国外阿科玛公司也有基于生物基丁二胺制备PA4T的相

关专利报道^[38],其公开了一种生物基聚酰胺及其组合物与应用,将生物基1,4-丁二胺与不同碳原子的二元酸缩聚,制备出了PA410、PA4T/46、PA4T/6T等系列均聚和共聚物。测得聚酰胺相对黏度范围为1.5~2.8,数均分子量为12 000~4 5000 g/mol。在该生物基聚酰胺组合物中添加质量分数10%~60%的增强纤维后,测得拉伸强度可达80~220 MPa,弯曲模量达2.5~12 GPa,能被应用于汽车工业(发动机周边部件)、电子电气(连接器、开关)及包装材料等领域。未来,生物基1,4-丁二胺的产业化落地,以及与其他生物基二元酸等生物基单体的共聚,将是推动生物基PA4T系列产品产业化应用的关键方向。

Wolffs等^[39]将1,4-丁二胺或1,6-己二胺与对苯二甲酸二甲酯反应,制备得到二酰胺二胺中间体(4T4或6T6),然后将其与生物基脂肪族二酸(癸二酸、十八烷二酸或氢化二聚脂肪酸)中和成盐,在190~200 °C下进行固相后缩聚制备了交替共聚酰胺PA4T/4Y(Y表示二酸碳原子数,其值为10、18或36)并对其进行了测试分析。¹³C NMR测定结果显示,PA4T/4Y无规度(*R*)值为2.0,PA6T/6Y的*R*值为1.8,4T4单元与生物基二酸在盐中通过氢键形成互锁结构,有效防止了缩聚过程中的酰胺交换反应,从而避免了聚酰胺链的无规化。所得交替共聚酰胺具有高结晶度和高熔点(250~318 °C),DSC显示熔融峰尖锐且熔焓高(142~144 J/g),热稳定性优异(热分解温度>400 °C)。XRD分析表明,盐和聚合物的层状结构间距均为1.63 nm,证实了交替结构的存在。该方法无需聚合溶剂,且可在二羧酸上直接进行聚合,产品生物基含量达38%~69%。通过交替结构设计实现了高熔点与高生物基含量的统一,为PA4T等生物基耐高温尼龙的开发提供了新思路。

2.4 其他新型生物基耐高温尼龙

以生物基呋喃二甲酸(FDCA)为核心单体的呋喃聚酰胺,是一类新型半芳香族生物基耐高温尼龙。目前呋喃聚酰胺的研究报道较少,主要聚焦在合成工艺、性能测试及共聚改性等方面。

孙学科等^[40]以FDCA作为第三单体,与癸二胺、对苯二甲酸进行共聚合成了PA10T/10 F,其生物基含量由PA10T的55.6%提高至61.6%,更符合低碳需求。研究发现,FDCA在聚合过程中易发生脱羧反应,导致预聚物端基失衡、产物黏度偏低。通过优化聚合工艺,确定较佳条件为:预聚合温度225 °C、排水量70 g、固相增黏温度235 °C、氮气流速0.2 L/min,在此条件下可获得端基平衡、相对黏度1.8以上的共聚物。此外,聚合温度过高或排水量过大会加剧FDCA脱羧,使产物颜色加深;提高氮气流速则有利于减轻黄变。该研究通过引入FDCA第三单体提高了耐高温尼龙的生物基含量,并系统优化聚合工艺以抑制脱羧副反应,为高生物基含量耐高温尼龙的合成提供了工艺参考。

Xie等^[41]以呋喃-2,5-二甲酸二甲酯(DMFDCA)和等物质的量比的不同二胺单体制备盐溶液后,缩聚得到了系列生物基呋喃聚酰胺(PA4F、PA5F、PA6F、PA8F、PA12F),并研究了

链长对聚合物性能的影响。通过GPC、FTIR、XRD、DSC和TG等分析表明,数均分子量(M_n)介于6 100 g/mol至26 300 g/mol之间,呋喃聚酰胺重均分子量(M_w)介于34 000 g/mol至65 500 g/mol之间,玻璃化转变温度范围为89~138 °C,质量损失5%的热分解温度为357~408 °C,随链长增加而升高。力学性能测试结果显示,PA12F、PA8F、PA6F和PA5F的拉伸强度分别为45、62、84、74 MPa,拉伸弹性模量随链长增加而降低(PA5F为2 266 MPa,PA12F为1 257 MPa),而断裂伸长率则呈相反趋势(PA5F为7%,PA12F为51%)。通过调控二元胺链长能有效调节呋喃聚酰胺的分子量、热性能和力学性能,但实用性研究仍较缺乏,后续还需加强性能优化与应用场景拓展。

3 生物基耐高温尼龙的改性研究

耐高温尼龙兼具优异耐热性、尺寸稳定性和耐化学性能,但纯树脂存在合成难度大、加工窗口窄、强度与韧性不足、阻燃及抗静电等功能缺失等问题,限制了其在高端领域的应用。通过共聚、增强(共混)及功能化改性等手段,可针对性优化材料力学性能、加工性能及功能特性,这些手段成为拓展耐高温尼龙应用场景的关键路径。在共聚改性方面,PA5T/56、PA5T/10T等共聚体系的开发有效解决了刚性尼龙加工窗口窄的难题,直接固相聚合等新方法实现了高性能共聚物的高效制备。在增强共混改性方面,玻璃纤维(GF)、碳纤维(CF),以及氧化石墨烯^[42]等纳米填料的引入显著提升了材料的力学性能和热稳定性。在功能化改性方面,阻燃、抗静电、耐磨等功能填料的复配设计赋予材料满足电子电器、汽车工业等领域特殊需求的综合性能。

3.1 共聚改性

共聚改性的核心是在生物基耐高温尼龙大分子链中引入柔性链段,调控材料聚集态结构,降低熔点以拓宽加工窗口,同时兼顾热稳定性与力学性能。该方法尤其适用于PA4T、PA5T、PA6T等纯树脂熔点接近或高于分解温度的品种。

为解决PA5T加工窗口窄的问题,刘冰肖等^[43]引入柔性癸二酰戊二胺(510)链段制备PA5T/510共聚物。结果显示,当510链段添加量为0.4 mol时,共聚物熔点从353.73 °C降至278.5 °C,质量损失5%的热分解温度从397.05 °C提升至412.16 °C,在保持优异的热稳定性与耐溶剂性的同时,加工性能显著改善。

共聚单体比例直接影响共聚物综合性能,需进行合理调控。Meng等^[44]采用高温高压溶液聚合法制备不同PA5T质量分数(50%、55%、60%和65%)的PA5T/56共聚物,并探究了PA5T含量对共聚物性能的影响。研究发现,随着PA5T含量增加,共聚物的拉伸与弯曲强度提升,吸油率与吸水率逐渐降低。当PA5T质量分数为60%时,共聚物综合性能最优:拉伸强度提高11.0%,弯曲强度提高14.0%,耐溶剂性与低吸水性优势突出,适用于高强度、耐热、耐化学腐蚀的工程场景。

除调节分子链刚性外,引入功能性共聚单体还可赋予材料新的特性。Zou等^[45]制备了生物基透明聚酰胺PA10T/10I/1012,通过引入间苯二甲酸(10I)和长碳链1012单元,实现了材料的高透明性和良好力学性能的平衡。Feng等^[46]将1014长链单元引入PA10T,制备了兼具高刚性和柔韧性的共聚酰胺。钟家春等^[47]以2,2-二氟丁二酸为共聚单体改性PA10T,通过引入含氟结构,可有效调控材料的表面性能和热稳定性。

3.2 增强(共混)改性

增强(共混)改性是通过在尼龙基体中引入高性能纤维(如GF、CF、芳纶纤维)或纳米填料等,利用纤维高模量高强度或纳米填料界面作用,同步提升材料力学性能与热稳定性。

纤维增强对提升高聚酰胺性能具有显著效果,主要体现在纤维形态、含量调控及多元复合三个层面。Guo等^[48]对比了长玻璃纤维(LGF)和短玻璃纤维(SGF)对PA10T的增强作用,研究表明,相较于SGF,LGF对PA10T的增强效果更为突出,经其改性后复合材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度分别达到230、330 MPa和320 J/m,较纯树脂提升显著,同时热变形温度由140℃升至287℃。倪金平等^[49]发现,随着GF添加量的增加,PA5T/56的综合性能呈正向提升趋势:当GF质量分数为40%时,拉伸强度、弯曲强度及无缺口冲击强度分别达到226.6、349.7 MPa和66.6 kJ/m²,较纯树脂提升1.3~2.7倍,且吸水率下降43.8%。杨森等^[50]在质量分数为20%的GF增强PA6T/6I/66体系中添加CF,证实二者可形成协同增强效应;当CF质量分数为10%时,复合材料的力学性能与热稳定性持续提升,同时其表面电阻率达到10⁷~10⁸Ω,具备良好的抗静电功能。

Dong等^[42]以氧化石墨烯纳米层片对PA10T/1012进行改性,研究发现氧化石墨烯纳米层片的含氧官能团能与PA10T/1012分子链中的端氨基形成共价键,同时纳米片层结构在基体中均匀分散并形成交联网络,从而有效传递和耗散应力,当石墨烯质量分数为2.0%时,实现了对基体的高效增强与增韧。李彤辉^[51]研究了碳纳米管(CNTs)与CF对PA10T的增强效果,结果表明,当加入质量分数为3% CNTs后,复合材料较CF/PA10T的拉伸强度提升了22.3%,热变形温度提升12%,CNTs改善了填料与基体的界面黏附,实现与CF的协同增强。

需注意的是,纤维和纳米填料可提升耐高温尼龙的力学性能,但会导致材料熔融加工性能下降,影响熔体流动性与增强效果,实际应用中可通过添加流动助剂和相容剂改善材料的加工性。

3.3 功能改性

针对电子电器、汽车燃油系统等场景的专项需求,功能改性聚焦抗静电、阻燃、抗氧化等方向,弥补纯树脂功能短板,保障材料在复杂环境下的服役安全性与稳定性。

3.3.1 抗静电改性

高温尼龙制品易积累静电荷,会引发安全风险,抗静电成为电子电器、燃油系统等领域的核心需求。Zhu等^[52]采用一步熔融共混法将抗静电剂与质量分数30%的GF引入PA10T基体中,成功制备了兼具优异加工性能与热稳定性的抗静电复合材料。研究表明,当抗静电剂质量分数为25%时,复合材料的抗静电效果最为显著,其表面电阻由未加抗静电剂体系的900 MΩ大幅降至100 MΩ;同时力学性能测试结果显示,拉伸强度从66.35 MPa提升至88.55 MPa。该研究通过调控抗静电剂含量,在保持PA10T复合材料耐热特性的同时,有效解决了其抗静电问题,为高性能工程塑料的功能化改性提供了新思路。

Yang等^[53]采用原位聚合法制备了氧化石墨烯(GO)改性PA10T/10I复合材料,研究了GO含量对复合材料性能的影响。研究发现仅添加质量分数1%的GO能显著降低材料表面电阻,赋予其优异的抗静电性能;同时GO在体系中的均匀分散,能够协同提升材料力学性能与热稳定性,热变形温度达105.9℃,拉伸强度与弯曲强度分别较纯PA10T/10I提升28.20%、23.03%。该研究为GO基填料在生物基耐高温尼龙中的应用提供了重要参考,验证了通过原位聚合策略制备兼具优异抗静电性能、结晶性能、耐热性能和力学性能的聚酰胺复合材料的可行性。

3.3.2 抗氧化与阻燃改性

高温环境下,耐高温尼龙易发生热氧化老化,导致分子链断裂、材料降解,极端情况下引发燃烧,因此抗氧化与阻燃改性至关重要。

Wang等^[54-55]针对PA10T/GF复合材料的热氧化老化机制与热降解动力学展开研究,发现随老化温度升高和时间延长,复合材料的分子链发生断裂,同时结晶能力下降,导致复合材料的力学性能显著下降,基体与GF之间发生脱黏并产生表面微裂纹;热氧化温度与老化时间会降低复合材料的热降解活化能,进一步验证了耐高温尼龙抗氧化改性的重要性。

Liu等^[56]通过熔融共混法制备了抗氧化PA10T/66/TiO₂/GF复合材料,系统研究了其非等温结晶动力学、耐黄变性能及力学性能。结果表明,复合材料在180℃热氧老化2h后的色值显著低于纯PA10T/66,展现出更优异的耐黄变性能。扫描电子显微镜和能谱仪显示填料在基体中分散均匀,且TiO₂的引入显著提高了PA10T/66的结晶温度与结晶速率。力学测试结果显示,复合材料的拉伸强度较纯PA10T/66有明显提高。通过在耐高温尼龙基体中添加TiO₂,使PA10T获得了良好的抗氧化效果,在保持良好加工性能的同时,兼具优异的结晶行为、色泽和力学性能。

段小超等^[57]采用不同质量分数的二乙基次磷酸铝(OP1230)与二氧化硅(SiO₂)复配的方式对PA6T/66进行阻燃改性。研究发现,当OP1230质量分数为6.0%时,材料极限氧指数(LOI)达28.7%,UL 94阻燃等级为V-2级;复配质量

分数3.0%的SiO₂后,LOI提高至29.4%,阻燃等级达到V-0级,阻燃效果更优,实现OP1230和SiO₂协同阻燃效应。

4 总结与展望

癸二胺、戊二胺、丁二胺等核心生物基单体的高效制备,为PA10T、PA5T、PA4T等生物基耐高温尼龙材料的合成提供了坚实支撑,溶液预聚-固相后聚合法是该类材料的主流生产方法,而共聚、纤维增强、抗静电与阻燃等改性技术的应用,更赋予材料多功能特性,显著拓宽了其应用领域。当前,汽车工业与电子电气仍是该材料的核心消费场景,而随着技术迭代,无人机、人形机器人、5G通信等领域将成为新的应用方向。

然而,生物基耐高温尼龙的产业化进程仍面临着多重挑战:生物基单体存在品种单一、产量有限的问题,制约了材料多样化发展;聚合工艺复杂性与高成本导致产品竞争力不足;全生命周期低碳评估体系尚未完善,难以充分体现该材料的环保优势。针对上述挑战,未来产业化发展需聚焦以下关键方向:一是开发新型生物基单体并提升现有产能,丰富原料供给体系;二是采用先进聚合设备与工艺优化,降低能耗与生产成本;三是研发兼具优异基础性能与多功能集成化的新产品,适配新兴领域高端需求;四是建立并提高回收与循环利用体系,进一步强化该类材料绿色可持续属性。通过多维度技术创新与产业协同,生物基耐高温尼龙有望在高性能工程塑料领域实现更大规模的应用,为高分子材料绿色转型提供重要支撑。

参考文献

- [1] 郑林. 中氮肥, 2023(3):76-80.
ZHENG Lin. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2023(3): 76-80.
- [2] QIU Z L, et al. Polymer, 2023, 267. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125701.
- [3] 施雨鸣. 工程塑料应用, 2025, 53(6):184-190.
SHI Yuming. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 184-190.
- [4] 郑天成, 等. 材料导报, 2023, 37(S1):549-552.
ZHENG Tiancheng, et al. Materials Reports, 2023, 37(S1): 549-552.
- [5] 王增效, 等. 上海塑料, 2023, 51(2):36-41.
WANG Zengxiao, et al. Shanghai Plastics, 2023, 51(2):36-41.
- [6] 付绪兵, 等. 高分子通报, 2021(1):1-9.
FU Xubing, et al. Polymer Bulletin, 2021(1):1-9.
- [7] 张松臣, 等. 当代石油石化, 2024, 32(6):1-6.
ZHANG Songchen, et al. Petroleum & Petrochemical Today, 2024, 32(6):1-6.
- [8] LEE J A, et al. Trends in Chemistry, 2023, 5(12):873-891.
- [9] 徐飞, 等. 纤维复合材料, 2024, 41(1):129-134.
XU Fei, et al. Fiber Composites, 2024, 41(1):129-134.
- [10] 杨玉宁, 等. 天津化工, 2023, 37(4):18-21.
YANG Yuning, et al. Tianjin Chemical Industry, 2023, 37(4): 18-21.
- [11] 谢举文. 广州化工, 2025, 53(10):31-33, 37.
XIE Juwen. Guangzhou Chemical Industry, 2025, 53(10): 31 - 33, 37.
- [12] WERNER N, et al. World Journal of Microbiol Biotechnol, 2017, 33(11). DOI:10.1007/s11274-017-2360-0.
- [13] HUANG W, et al. Materials Today Sustainability, 2020, 10. DOI: 10.1016/j.mtsust.2020.100049.
- [14] 乔凯, 等. 化工进展, 2025, 44(5):2 577-2 586.
QIAO Kai, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(5):2 577-2 586.
- [15] BURGESS S K, et al. Macromolecules, 2014, 47(4):1 383-1 391.
- [16] CHENG Y C, et al. European Polymer Journal, 2024, 214. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113120.
- [17] ZHANG X Y, et al. Desalination, 2024, 578. DOI: 10.1016/J.DESAL.2024.117422.
- [18] GONG S, et al. Macromolecular rapid communications, 2025, 46 (17). DOI:10.1002/MARC.202500197.
- [19] 游兴华, 等. 塑料科技, 2025, 53(1):10-15.
YOU Xinghua, et al. Plastics Science and Technology, 2025, 53 (1):10-15.
- [20] 马亚辉. 半芳香聚酰胺PA10T、PA12T和PA6T的界面聚合工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
MA Yahui. Study on the interfacial polymerization technology of semiaromatic polyamide PA10T, PA12T and PA6T[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [21] YANG K J, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(43):15 801-15 810.
- [22] YANG K J, et al. Polymer Chemistry, 2023, 14(19):2 390-2 404.
- [23] 奚桢浩, 等. CN117986569A[P]. 2024-05-07.
XI Zhenhao, et al. CN117986569A[P]. 2024-05-07.
- [24] PAPASPYRIDES C D, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54(16):2 493-2 506.
- [25] MA Z L, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(19): 11 892-11 901.
- [26] 雪冰峰, 等. 工程塑料应用, 2024, 52(7):22-28.
XUE Bingfeng, et al. Plastics Application, 2024, 52(7):22-28.
- [27] 周一伟, 等. 工程塑料应用, 2023, 51(8):26-31.
ZHOU Yiwei, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 26-31.
- [28] 曲振, 等. 化工新型材料, 2014, 42(1):137-139.
QU Zhen, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(1):137-139.
- [29] 肖伟, 等. 塑料科技, 2019, 47(8):61-64.
XIAO Wei, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8): 61-64.
- [30] FENG W, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(17):7 217-7 226.
- [31] MENG C, et al. Journal of Polymer Research, 2025, 32(3). DOI: 10.1007/S10965-025-04303-5.

- [32] ZHANG C H, e-Polymers, 2018, 18(5):373–408.
- [33] YANG K J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 203. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110089.
- [34] LIU B X, et al. RSC Advances, 2023, 13(26):17 874–17 882.
- [35] BIAN X C, et al. Designed Monomers and Polymers, 2024, 27(1): 87–102.
- [36] 贺爽爽, 等. 工程塑料应用, 2020, 48(10):151–156.
HE Shuangshuang, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):151–156.
- [37] 高志坤, 等. CN119751851A[P]. 2025-04-04.
GAO Zhikun, et al. CN119751851A[P]. 2025-04-04.
- [38] LE G, et al. US20110189419A1[P]. 2011-08-04.
- [39] WOLFFS M, et al. Polymer International, 2020, 70(5):546–554.
- [40] 孙学科, 等. 工程塑料应用, 2017, 45(2):1–5.
SUN Xuke, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2): 1–5.
- [41] XIE S, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32 (7):3 195–3 207.
- [42] DONG Y C, et al. Molecules, 2023, 28(4). DOI: 10.3390/ molecules28041960.
- [43] 刘冰肖, 等. 工程塑料应用, 2022, 50(11):39–43.
LIU Bingxiao, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50 (11):39–43.
- [44] MENG C H, et al. Polymer-Plastics Technology an Materials, 2022, 61(10):1 118–1 129.
- [45] ZOU G J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136 (13). DOI:10.1002/app.47305.
- [46] FENG W T, et al. Designed monomers and polymers, 2018, 21(1): 33–42.
- [47] 钟家春, 等. CN115873239A[P]. 2024-07-05.
ZHONG Jiachun, et al. CN115873239A[P]. 2024-07-05.
- [48] GUO J B, et al. Polymer Engineering and Science. 2019, 59(2): 246–253.
- [49] 倪金平, 等. 塑料工业, 2021, 49(3):32–37.
NI Jinping, et al. China Plastics Industry, 2021, 49(3):32–37.
- [50] 杨森, 等. 工程塑料应用, 2025, 53(1):37–43.
YANG Sen, et al. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 37–43.
- [51] 李彤辉. CNTs/CF/PA10T 复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
LI Tonghui. Preparation and properties of CNTs/CF/PA10T composites[D]. Taiyuan:North University of China, 2022.
- [52] ZHU R L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140 (10):e53603-e53611.
- [53] YANG C, et al. Journal of Polymer Research, 2025, 32(4). DOI: 10.1007/S10965-025-04332-0.
- [54] WANG J, et al. Royal Society Open Science, 2018, 5(6). DOI: 10.1098/rsos.172029.
- [55] WANG J, et al. Polymer Engineering & Science, 2019, 59(3): 643–656.
- [56] LIU B X, et al. RSC Advances, 2019, 9(12):7 057–7 064.
- [57] 段小超, 等. 现代塑料加工应用, 2024, 36(1):27–30.
DUAN Xiaochao, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2024, 36(1):27–30.