综　述

脂肪族长碳链聚酰胺的制备与改性技术

李　璇[1,2]，王莉莉[3]，董　侠[1,2*]，王笃金[1,2]

（1. 工程塑料院重点实验室，北京分子科学国家研究中心，中国科学院化学研究所，北京 100190；
2. 中国科学院大学，北京 100049；3. 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室，
海洋纤维新材料研究院，青岛大学，青岛 266071）

摘要：脂肪族长碳链聚酰胺（LCPA）是指分子主链上相邻酰胺基团之间的亚甲基数目大于等于 10 的聚酰胺。LCPA 的链结构的酰胺基团密度较低，除了具备传统短链聚酰胺的高强度的特点外，还具有优于短链聚酰胺的低吸水率、断裂伸长率、刚韧平衡性、尺寸稳定性和成型加工性能，因此被广泛应用于汽车软管、电子电器等领域。近三十年来，基于我国自主研发的微生物发酵法制备 LCPA 单体技术的发展，我国 LCPA 材料的制备和改性技术得到了迅猛发展，成为 LCPA 基工程塑料研究与开发的重要方向。本文首先概述了 LCPA 材料的定义和特点，然后从原料的制备开始，分类介绍了 LCPA 的聚合方法和单体类型及其优缺点，进而综述了近四年 LCPA 在高性能化改性和功能化改性方面的进展，最后进行了展望，提出了脂肪族长碳链聚酰胺未来的发展方向。该文可为 LCPA 的制备与改性技术研究和开发提供参考。

关键词：脂肪族长碳链聚酰胺（LCPA）；制备；改性；功能化；进展

1　脂肪族长碳链聚酰胺材料概述

脂肪族长碳链聚酰胺（LCPA）是指分子主链上相邻酰胺基团之间的亚甲基数目大于等于 10 的聚酰胺。LCPA 分子链上的酰胺基团密度较低，因此，其除了具备传统聚酰胺 PA6 与 PA66 高强度的特点外，还具有更优的低吸水率、高断裂伸长率、刚韧平衡、良好的尺寸稳定性和成型加工性能，被广泛应用于汽车软管、航空航天和电子电气等领域。近三十年来，基于我国微生物发酵法制备 LCPA 单体技术的发展，我国自主知识产权的 LCPA 材料得到了迅猛的发展，实现了工业化和国产化，成为解决我国特种聚酰胺卡脖子问题、替代进口产品的重要基础原材料，其制备和改性技术的研究对于 LCPA 材料的发展和应用具有重要意义。

LCPA 种类多样，按照合成单体的不同可分成以下两类：（1）AB 型 LCPA：由 ω-氨基酸开环或者内酰胺缩聚制备；（2）AABB 型 LCPA：由长碳链二元胺与二元酸经缩聚制备。这两类 LCPA 在链结构上存在着差异，分子链间为了最大限度地形成氢键，它们各自采取了最有利的分子链排列方式：AB 型 LCPA 分子链酰胺基团同向排列，分子链呈现极性，其中 AB 型偶数 LCPA（如 PA12）分子链呈现非中心对称，相邻分子链反平行形成氢键最多，相邻分子链平行却仅有一半氢键形成，AB 型奇数 LCPA（如 PA11）呈现中心对称，无论分子链平行或反平行均可形成最多氢键；对于 AABB 型 LCPA（如 PA1012、PA1111、PA1211 等），相邻酰胺基团反向排列，链极性抵消，分子链平行与反平行等效。这两类 LCPA 虽然在链结构上存在差异，但其力学性能相近，在实际使用过程中可相互替代，其合成方法没有本质区别，在高性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

收稿：2019-09-06；**修回**：2020-06-03；

基金项目：国家重大研发计划重点专项（2017YFB0307604），中国科学院科技服务网络计划（STS）区域中心项目（KFJ-STS-QYZX-113、KFJ-STS-QYZX-013）资助；

作者简介：李璇（1995-），女，在读研究生，主要从事耐高温聚酰胺的合成研究；

* **通讯联系人**：董侠，Tel：010-82618533；E-mail：xiadong@iccas.ac.cn.

能化和功能化改性方面也有共性。但是,从长碳链聚酰胺的奇数型和偶数型来说,会有某些特殊性能的差异,比如奇数 LCPA 中的 PA11 和 PA1313 等都具有一定的压电性能等,可以应用于对电性能有特殊应用需求的领域。

本文主要从以下几方面展开综述:第 1 部分介绍目前常见的 LCPA 的聚合方法,并分别介绍了其适合的单体以及其优缺点;第 2、3 部分介绍近年来关于 LCPA 的高性能化改性和功能化改性的进展;本文最后对脂肪族长碳链聚酰胺的发展方向进行了展望。

2 脂肪族长碳链聚酰胺的制备方法

2.1 原料及其制备方法

脂肪族长碳链聚酰胺的单体一般分为三类:内酰胺、ω-氨基酸以及具有双官能度的二元酸和二元胺,其制备方法主要包括植物油裂解法、化学合成法和微生物发酵法。

植物油裂解法是以植物油为原料,经裂解后再经过一系列步骤得到 ω-氨基酸的一种方法。以 PA11 的单体 ω-十一碳氨基酸为例,工业上以蓖麻油酸为原料,经过酯交换、裂解、水解、溴化、氨化和酸化等工序制备得到 ω-十一碳氨基酸。不过,该技术为法国 Arkema 公司独家所有,中国目前还没有成熟、稳定、低成本的工业化技术。

化学合成法一般需要高温高压等苛刻条件。例如,用于合成 PA12 的单体十二内酰胺,首先是在催化剂的作用下将环十二醇和环十二酮混合物在 230～245℃常压下通过脱氢反应转化为酮,然后再经肟化和肟重排反应得到;再如,用于合成 PA612 和 PA1212 的单体十二碳二元酸先通过催化丁二烯生成环十二碳三烯,再经加氢得到环十二烷,最后将其氧化裂解得到。然而,化学合成法具有步骤多、产率较低、能耗大、反应危险和环境污染严重等特点,且对生产设备和技术要求高。

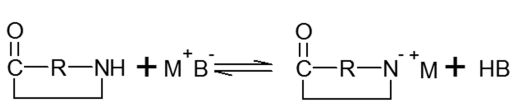
微生物发酵法利用微生物所特有的氧化能力和细胞内酶的催化作用,在常温常压下通过发酵技术将碳链长度为 9-16 的正构烷烃两端的甲基氧化成羧基,得到相应碳链长度的长碳链二元酸,进一步通过腈化和加氢胺化得到相应的二元胺。该方法为 LCPA 提供了新的原料来源。该方法具有自主知识产权,打破了我国长期依靠高价从国外进口长碳链二元酸的局面,不仅解决了化学合成法的高成本和高环保要求问题,且由于国产石油中含有丰富的正构烷烃,使得我国发展生物发酵法具有得天独厚的优势。正因如此,我国目前拥有国际领先水平的从菌种、发酵工艺、提取纯化、到产品质量的生物发酵法制备二元酸技术,也使我国成为当今世界最高水平使用微生物发酵法工业化制备长碳链二元酸的国家。

2.2 脂肪族长碳链聚酰胺的制备方法

LCPA 不同的制备方法与其单体类型有关,与 LCPA 的种类无关。无论是哪一类 LCPA,虽然在结构上存在差异,但其合成方法以及合成过程面临的科学与技术问题没有本质区别。LCPA 的合成方法根据单体对象的不同分为阴离子开环聚合和溶液-熔融缩聚。一般来说,单体为内酰胺的 LCPA 可以通过阴离子开环聚合制备;单体为 ω-氨基酸以及具有双官能度的二元酸和二元胺的 LCPA 可以通过溶液-熔融缩聚制备。下面分类进行介绍。

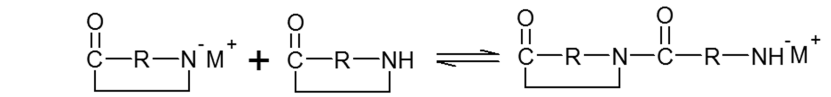
2.2.1 阴离子开环聚合 阴离子开环聚合方法适用于原料为内酰胺的 LCPA。以 PA12 为例,在碱性引发剂和助催化剂体系的作用下将十二内酰胺通过阴离子开环聚合制备。阴离子开环聚合的关键在于引发和催化体系的选取,具体合成路线和原理如图 1 所示[1]:

单体阴离子的形成(较慢):



二聚体胺阴离子活性种的形成(最慢):

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002



链转移和链增长(快)：

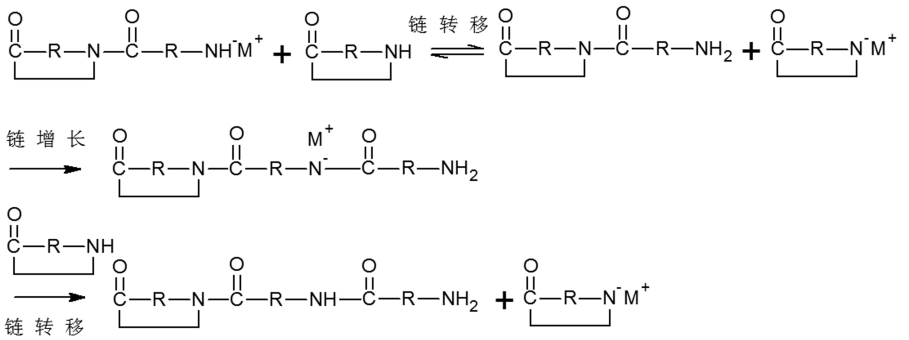


图 1　内酰胺阴离子开环聚合反应机理[1]

Figure 1　The mechanism of anion ring-opening polymerization of lactam[1]

内酰胺开环聚合的速率与单体浓度无直接关系，与二聚体胺活性种的形成速率有关，该活性种的形成又与其中内酰胺单体的活性有关。酰化的内酰胺比较活泼，因此，若先以酰氯、酸酐、异氰酸酯等酰化剂与内酰胺反应形成 *N*-酰化内酰胺，然后加入到反应体系中，会大大地促进二聚体胺阴离子活性种的形成，从而提高反应速率。

然而，阴离子开环聚合法受单体种类的限制，只适用于内酰胺类单体，反应条件苛刻且难控，步骤繁琐，反应机理和反应产物复杂。因此，尽管以张力较大的环酰胺(如己内酰胺)作为单体通过开环聚合制备 LCPA 是行之有效的，但是使用开环聚合制备一般长链内酰胺的实例较少。国外有成熟的阴离子开环聚合技术来制备 PA12，以其它内酰胺特别是长碳链内酰胺为单体通过阴离子开环聚合制备 LCPA 的工业化技术鲜有报道。

2.2.2　溶液-熔融缩聚　溶液-熔融缩聚方法适用于原料为二元酸和二元胺或 ω-氨基酸的 LCPA。比如将十二碳二元酸和癸二胺经溶液-熔融缩聚得到 PA1012；再比如将 11-氨基十一酸经溶液-熔融缩聚得到 PA11。

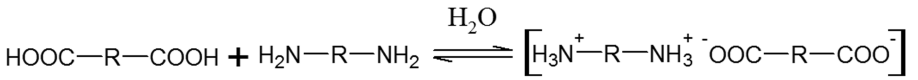
采用溶液-熔融缩聚法合成的 LCPA 可基本覆盖所有 LCPA 品种。赵清香等利用溶液-熔融缩聚法 2002 年制备出 PA1212[2]、2004 年 PA1313[3]并放大生产，2005 年他们同法制备出 PA1311，研究了产物的结晶性能、热降解及流变行为，但产率不高，未进行工业化放大[4]，2008 年该团队同法制备出 PA1111[5]；2016 年，进一步同法制备了 PA1311 和 PA1113[6]以及 PA1014[7]，并首次使用模拟工业设备经过成盐和聚合两个步骤合成出 PA1213 和 PA1312[8]。颜德岳等 2001 年采用溶液-熔融缩聚法成功制备出以十四碳二元酸和碳原子数从 2 到 12(乙二胺到十二碳二胺)的偶数型二胺为原料的偶偶脂肪族长碳链聚酰胺 PA214-PA1214，并对其链结构和晶体结构进行了研究[9]；该团队在 2004 年进一步改变了二元酸的碳链长度，以二十碳二元酸与系列二元胺制备了 PA220-PA1220 等偶偶聚酰胺，以及以十碳/十二碳二元酸和碳原子数量从 3 到 9 的奇数型二元胺为单体合成的一系列奇偶聚酰胺，包括 PA310-PA910 和 PA312-PA912[10]；2005 年同法合成出以十一碳二元酸为二元酸单体的一系列奇奇聚酰胺和奇偶聚酰胺，包括 PA311-PA1111 和 PA211-PA1211[11]，系列不同碳链长度二酸和二胺为单体的聚酰胺的合成和物理表征为以后材料实现工业化提供了坚实的研究基础。2009 年，王书媚等[12]以己二胺和含有 36 个碳原子的二聚酸为原料，通过溶液-熔融缩聚法合成出具有优良性能的新型工程塑料二聚酸 PA636，该二聚酸分子带有 2 个大支链，是目前已有报道的主链最长的二元酸。2015 年，董侠等设计了一种 LCPA 聚合

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

用数字控制的微型反应设备，可实现对聚合反应过程各个阶段工艺参数的准确控制、监控和采集，通过对反应预聚物（聚酰胺盐）pH/电位检测-在线自动补料从而在完全封闭环境下实现二元酸和二元胺的当量比调控，用于聚合关键技术的调试与开发，在此装置中通过熔融-缩聚法成功制备出 PA612、PA1210、PA1012、PA1212、PA1214 等具有不同序列结构的系列 LCPA[13]。

溶液-熔融缩聚反应为典型的水解聚合反应。其合成路线和原理如下（见图 2）：

成盐反应：



水解聚合：

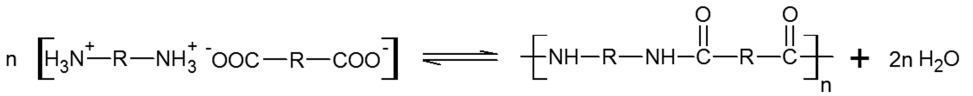


图 2 溶液-熔融缩聚反应机理

Figure 2 The mechanism of solution-melt polycondensation

溶液-熔融缩聚反应方法具有操作简单、周期短、聚合效率高、成本低等优点，其关键在于控制成盐反应中盐溶液的 pH 值以保证两种单体等化学当量比，但是溶液熔融聚合需要在高温高压环境下进行以确保反应正向发生，聚合时间越长，分子量越高。在此高温高压的苛刻反应环境下，产物易发生降解或氧化。因此，产物在聚合釜中的聚合停留时间不可过长，只能得到一定的分子量的产物。为了满足实际应用要求，实际工业化生产中 LCPA 树脂采用熔融缩聚与固相后聚合相结合的方式进行制备，先在较高反应温度下进行溶液-熔融缩聚，反应一段时间后当它的粘度不太高时出料得到初生树脂，然后将其转移到固相反应釜中通过固相后聚合进一步提高产物的分子量。

固相后聚合的反应温度处于材料的玻璃化转变温度和起始熔融温度之间，反应在聚合物中无定形相的链端基之间进行，通过控制固相后聚合的温度和时间等工艺参数可以得到不同分子量的树脂。固相后聚合作为重要的加工工艺过程，但对于其机理的深入研究较少[14,15]。我们前期研究发现，经过固相反应后，材料的粘度上升同时由于分子量的增长和部分化学交联结构贡献而成，后续系列研究正在深入展开。

2.2.3 其它实验室制法 在工业上，大多数 LCPA 通过传统的溶液-熔融缩聚过程来制备，通常无需添加任何催化剂即可进行聚酰胺反应。然而还有一些实验室制法，通过加入不同类型的催化剂，如加入强酸或金属氧化物辅助进行聚酰胺反应。

Zeng[16] 和 Milstein[17] 提出一种非传统的聚酰胺合成方法，两课题组分别报道了通过非活化二醇和二胺的催化脱氢化反应来直接酰胺化，从而制备出各种聚酰胺，其中应用了商业化 Milstein 催化剂，如图 3 所示。

此外，不饱和脂肪族长碳链聚酰胺 PA-X20（$X=2,4,6,8$）可由含有酰胺官能团的对称的 α,ω-二烯烃通过 ADMET 聚合来制备，其中使用 Grubbs-和 Hoveyda-Grubbs-type 第二代催化剂（见图 4）的最终产物的数均分子量为 10000g/mol（以聚甲基丙烯酸甲酯为标准的 GPC 结果）[18]。然而，到目前为止，关于这些化合物中残余双键如何被氢化的问题依然未见报道。

近几年，科学家们开始尝试开发新的合成 LCPA 的方法，不再局限于以上所述的传统方法。

2014 年，Winkler 以不饱和脂肪酸甲酯衍生的氨基甲酸酯为原料，通过烯烃复分解反应制备出几种新型的线性 AB 型单体，用于制备可再生聚酰胺 PA11、PA12 和 PA15[19]。

2018 年，Hua[20] 探索出通过开环氨解-缩合反应合成结构多样的生物基聚酰胺的新聚合途径，他们发现环内酯（EB）开环是反应的驱动力。该方法无溶剂，反应条件温和，通过将植物油衍生的 EB 与一系

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

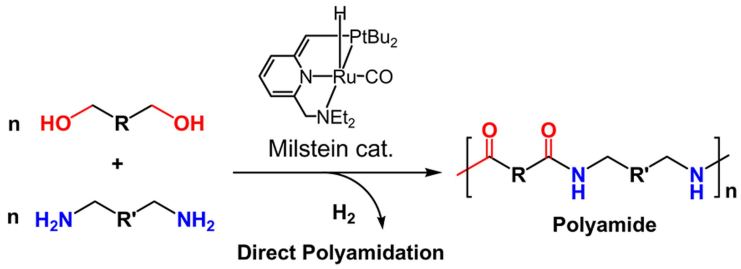


图 3　通过脱氢直接聚酰胺反应的机理图[16]

Figure 3　The mechanism of direct polyamidation via dehydrogenation[16]

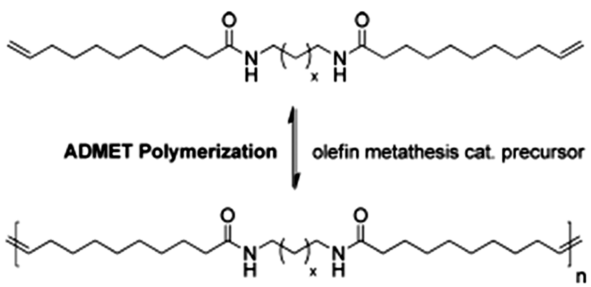


图 4　通过 ADMET 聚合制备不饱和脂肪族长碳链聚酰胺 PA-X20($X=2,4,6,8$)的路线[18]

Figure 4　Synthesis of unsaturated PA-X. 20 ($X=2$, 4, 6, 8) by ADMET polymerization[18]

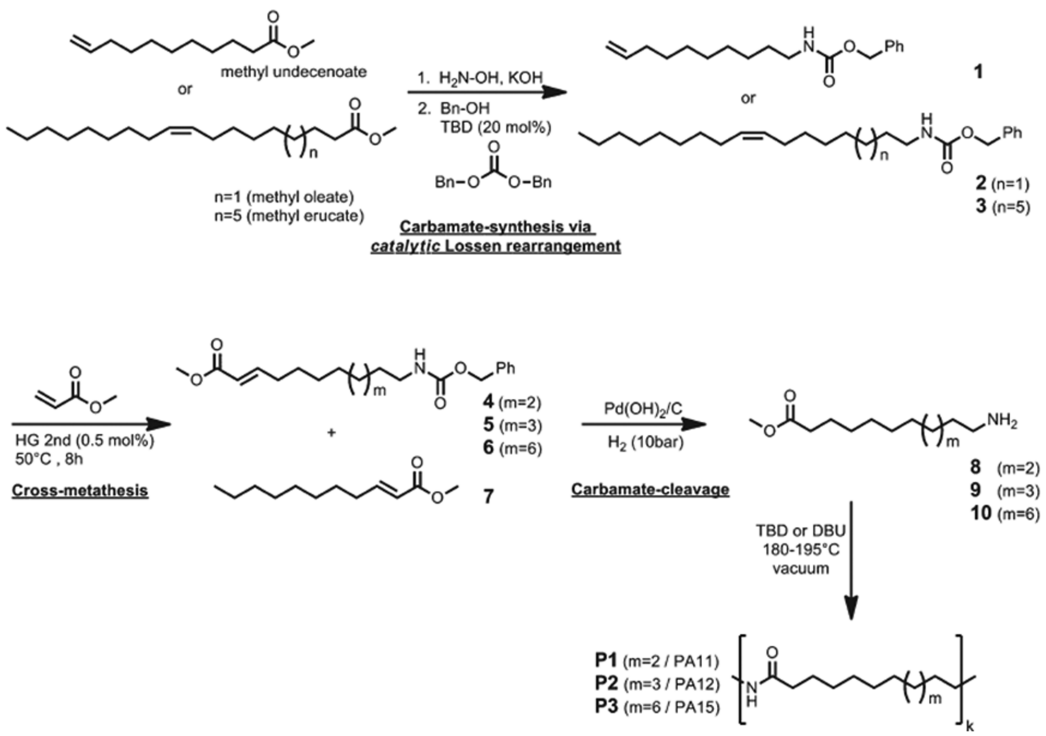


图 5　通过 Lossen 重排和复分解合成可再生 AB 型单体[19]

Figure 5　Synthesis of renewable AB-type monomers via Lossen rearrangement, cross-metathesis, and subsequent deprotection[19]

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2020. 08. 002

列具有不同化学结构的二胺类化合物反应实现。

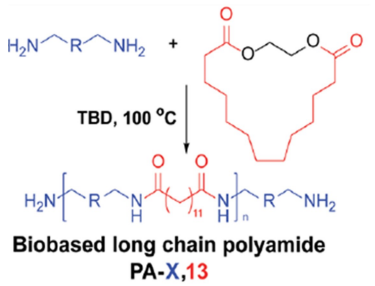


图 6 开环酯氨解合成 LCPA[20]

Figure 6 Synthesis of LCPA via ring-opening aminolysis-condensation[20]

3 LCPA 材料的改性与新开发

不同的 LCPA 在化学结构上虽然存在差异,但主要在于双官能单体的组合方式不同,对其最终综合性能影响较小。不同的 LCPA 性能接近,在汽车软管等领域应用时可互相替代。因此,各类 LCPA 在增强、增韧等高性能化和功能化改性的技术方法类似,可以按照改性目的从高性能化改性和功能化改性的角度进行分类介绍。此类研究众多,本文只针对近四年的研究进行综述。

3.1 高性能化改性

高性能化改性的主要目的是改善 LCPA 材料的力学性能,其改性方法主要有聚酰胺合金化改性、纳米填料复合增强和其它聚合物复合改性三种。

3.1.1 聚酰胺合金化改性 聚酰胺合金制备改性将不同种类的聚酰胺通过混合的方法,综合其优缺点,得到综合性能优异的合金材料,同时一定程度上降低成本。由于高温下聚酰胺中的酰胺键易打开再聚合,因此合金制备过程中往往伴随着酰胺交换反应,通过打开不同聚酰胺链的酰胺键来实现烷基链之间的交换从而得到不同种类 LCPA 共聚物。这种通过酰胺交换反应得到的共聚物可以提高不同种类聚酰胺之间的界面结合力,改善其界面相容性,形成相容性较好的聚酰胺合金。酰胺交换反应作为一种可以改善合金界面的方法,其机理研究非常重要。Wang 等[21]综合差示扫描量热法(DSC)、核磁氢谱(^{1}H NMR)和动态流变测试技术综合研究了 PA612/PA1012 合金的酰胺交换反应,通过借助热分析手段首次给出不同 LCPA 之间酰胺交换反应程度的相对定量的计算方法,进而揭示了反应温度、时间及聚酰胺种类对酰胺交换反应的影响。

3.1.2 纳米填料复合改性 在聚酰胺中加入粘土、晶须、炭黑和纤维等填料进行复合,是一种简单而有效提高聚酰胺力学、热稳定性等性能的方法。Wang 等[22]将 PA1012 与硅酸钙晶须通过双螺杆直接共混挤出制备得到纳米复合材料,在未经表面改性的情况下,通过针状形态晶须对基体的插接及聚酰胺链中羰基与晶须表面羟基形成的氢键相互作用,实现了硅酸钙晶须在基体中的均匀分散,大大提高了 PA1012 的机械性能和热稳定性。Josip[23]通过调整纳米粘土含量、螺杆旋转频率和混合温度等参数,制备出 PA12/纳米粘土复合材料,通过分析得到了拉伸性能与混合参数之间的数学模型。Shapoval[24]发现纳米尺寸的两性铬(III)氧化物的存在会导致 PA12 基质的软化,表现为活化能及玻璃转变温度的降低。Sahnoune[25]将高岭土纳米管(HNTs)通过苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)共聚物链接枝进行功能化,再将其掺入到 PA11 与 SEBS-马来酸酐接枝共聚物(SEBS-*g*-MA)共混物中提高其相容性,在不影响 PA11 结晶性能的前提下大大改善了 PA11 的热性能和韧性。Kiziltas[26]先将 MA 与聚丙烯(PP)进行接枝改性得到 PP-*g*-MA,再将其作为相容剂与 PP/PA12 共混,通过加入纤维素纤维增强该复合材料,开发出新型环境友好型热塑性复合材料,为汽车工业提供在高温作业下仍然保持良好机械性能的环保材质零

件，并利用其可回收再生性获得经济效益。Rohner[27]将滨刺草属的纤维素纳米纤维和生物基 PA11 共混得到生物纳米复合材料，其中纤维素纳米纤维作为一种新兴的聚合物纳米增强剂，可以大幅度提升复合材料的拉伸强度和韧性。Serio[28]在磷酸盐玻璃中混入氟化锡可以降低其 T_g，再将其作为液相填充物与 PA11 共混，降低混合体系的加工温度，较大程度地提高两者的相容性和力学性能。Pereira[29]通过将钛酸盐纳米管作为增强和补强体混入到 PA11 中，提高了材料的力学性能。Silveira[30]利用碳酸钙($CaCO_3$)改性 PA11，改性后的材料的电绝缘性和力学性能均得到提高，且复合物表面形成了防护腐蚀屏障，使其可以作为柔性管材应用于海上油田勘探。Chen[31]通过将 PA6 接枝到碳纤维表面，再将碳纤维与 PA12 共混，大大提高了两者的相容性，改善了界面，提高了其力学性能。Abadi[32]使用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)橡胶增韧 PA12/纳米粘土纳米复合材料，通过调整双螺杆共转挤出工艺参数来改善橡胶/基体界面强度和纳米复合材料的形貌，探究了其从完全脆性破坏模式到完全韧性断裂模式的断裂机制。

3.1.3　与其它聚合物共混改性　在聚酰胺中通过引入第二聚合物和共混相容剂进行共混或共聚的方式可以对基体起到增强改性的作用。Gug[33]将聚乳酸 (PLA)和 PA11 共混，通过酯基-酰胺基的交换作用使两者发生一定程度上的共聚，从而降低两种聚合物的界面张力，改善了界面相容性，提高了其力学性能。Thongnuanchan[34]通过种子乳液聚合，使用亲水性单体二丙酮丙烯酰胺(DAAM)接枝天然橡胶(NR)，不仅提高了 NR 与 PA12 共混物的相容性，经过动态硫化的橡胶也使得复合物力学性能和流变性能均得到显著提高。Heshmati[35]研究了 PLA/生物基 PA11 共混物的界面张力、形态和 PLA 相结构演化和热行为，发现共混物的静态和动态性能存在较大的差异：静态条件下两者的界面相互作用较差，而动态条件下两者是一个有着高度相互作用的界面相容体系，这种差异与刚性 PLA 链的有限链运动有关，因此对 PLA 进行塑化可以显著降低静态界面张力。Dong 等[36]实验室合成了系列基于 PA1012 结晶硬段和聚四亚甲基氧醚(PTMO)非晶软段的多嵌段共聚物(PEBA)，大大改善了 PA1012 的韧性，使得 PA1012 成为了弹性良好的国产化工程塑料，并对其结构与性能进行了深入的研究，结果发现，制备得到的共聚物弹性体的真实应力-应变曲线偏离了塑性共聚物的经典高斯模型，这是由于大应变下聚醚软段发生了应变诱导结晶。该工作首次利用原位傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)定量识别出发生偏离的真实应变起始点，再利用原位广角和小角 X 光散射技术(WAXD/SAXS)进一步验证。Park[37]以废植物油水解产物为原料通过熔融缩聚法与 PA11 共聚，通过增加 PA 链的不规整性提高了其热和机械性能，并且发现材料具有一定的疏水性。

3.2　功能化改性

除了 LCPA 的高性能化改性，LCPA 的功能化改性也是其改性的重要研究方向，现阶段 LCPA 功能化改性的研究主要体现在以下几个方面。

3.2.1　高阻隔功能改性　为了赋予聚酰胺阻隔性能，研究者通常在聚酰胺基体中加入阻隔性材料进行共混或共聚，制备高阻隔性且力学性能良好的复合材料。Ning[38]通过加入不同的增容剂对溴化丁基橡胶(BIIR)与 PA12 的共混物改性，获得了具有良好力学性能和低透气性的热塑性硫化橡胶。Yuan[39]通过选择性激光烧结工艺生产出 PA12 隔膜并应用于微滤应用。Huang[40]通过改变聚乙烯醇 (PVA)的聚合度制备出一系列不同比例的 PA12/PVA 共混物，发现其具有优良的隔氧性能，可以用作对氧阻隔性要求较高的薄膜。同一团队的 Wu[41]将 PA12 换成 PA610 得到相似的结论。

3.2.2　阻燃功能改性　聚酰胺作为工程塑料，其耐烧蚀性较差，在火焰烧蚀下无法保持其机械性能和稳定性。通过将聚酰胺与具有阻燃特性的材料进行复合，可以显著地提高聚酰胺的阻燃性能和热稳定性。Zhang[42]将有氨基磺酸夹层的 MgAl 层状双金属氢氧化物和磷酸铝添加到 PA11 中进行复合，提高了 PA11 的阻燃性能、热性能和力学性能。Mandlekar[43]将木质素与 PA11 复合制备出新型木塑复合材料，并研究了不同种类和含量的木质素对基体热稳定性和阻燃性的影响。

3.2.3　抑制水解降解功能改性　聚酰胺可以作为在水下将天然气、石油和原油输送到海上平台的软管，

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

这就需要材料具有抗水解性能，水管的使用寿命对财政和环境有着重要的影响。Hocker[44]通过将氧化石墨烯与 PA11 共混，发现高度不对称的氧化石墨纳米薄片可以抑制 PA11 的水解降解，同时还可提高 PA11 的分子量。

3.2.4 形状记忆功能改性 聚酰胺是应用最广泛的工程材料，产量大，具有优异的强度，在室温下抗形变能力强，但其应用领域还局限在工程等传统领域，需要开拓其新的高端领域。Rashmi[45]采用熔融工艺制备出不同比例的聚酯基生物热塑性聚氨酯(TPU)与蓖麻油基 PA11 的生物共混物，发现其具有优异的形状记忆行为，可以应用于智能设备多学科领域，如用作人体工程学握把和运动盾牌等。

4 展望

从近几年的发展可以看出，目前的研究多集中在 LCPA 的改性研究，主要以提高其力学性能和赋予其功能性为主。基于我国自主研发的微生物发酵法制备 LCPA 单体技术的发展，国内研究人员集中发展了不同长度碳链的多种 LCPA 的合成技术，重点提高原料单体的纯度、稳定性、聚合技术连续性和稳定性，从而实现大规模工业化生产。同时进一步通过不同的复合和界面改性技术，实现对现有 LCPA 材料的高性能化和功能化改性。国外研究人员基于已经成熟的蓖麻油来源的 PA11 及化学法合成的 PA12 制备技术，近年来除了进一步改善 LCPA 的性能和功能，还发展出多种新方法制备可再生的 LCPA。另外，功能材料是未来材料领域的重要发展对象，是目前的研究热点；传统材料由于难以突破目前的技术瓶颈而发展受限。这使得这两类材料的发展不平衡现象日趋激烈。然而传统材料是国民经济的基础，应用广泛，性价比高；而功能材料价格高昂，应用局限于特定的领域。展望未来 LCPA 材料的发展方向，应着重考虑降低功能化技术的成本，创新发展新的技术，提高传统材料的综合性能以及赋予其新的功能，平衡二者的关系，制备出低成本、具有高性能和特殊功能的大品种材料，以满足不同领域的应用需求。

参考文献：

[1] 潘祖仁. 高分子化学. 第五版. 北京：北京工业出版社，2011.

[2] 刘民英，赵清香，王玉东，张成贵，李相魁. 工程塑料应用，2002，30(9)：37～40.

[3] 王志敏. 石油发酵尼龙 1313 合成与表征. 郑州：郑州大学，2004.

[4] 庞新厂. 新型尼龙 1311 的合成与表征. 郑州：郑州大学，2005.

[5] 姜涛，聂雷，刘民英，王玉东，付鹏，赵清香. 工程塑料应用，2008，36(3)：9～12.

[6] 史梦梦. PA1113 和 PA1311 的合成与表征. 郑州：郑州大学，2016.

[7] 石志琪. 尼龙 1014 的合成与表征. 郑州：郑州大学，2016.

[8] 张哲. 尼龙 1213 和尼龙 1312 的合成与表征. 郑州：郑州大学，2016.

[9] 李勇进. 长烷基链偶偶尼龙的合成及结晶行为. 上海：上海交通大学，2001.

[10] 黄越. 新型长烷基链偶偶/奇偶尼龙的合成、结晶及晶型转变行为. 上海：上海交通大学，2004.

[11] 崔晓文. 新型脂肪族聚酰胺的结构和性能研究. 上海：上海交通大学，2005.

[12] 王书媚. 广州化工，2009，37(3)：112～113.

[13] 高昀鋆. 长碳链聚酰胺的制备、表征及结构性能关系. 北京：中国科学院大学，2015.

[14] Zimmerman J，Kohan M I. J Polym Sci，Part A：Polym Chem，2001，39(15)：2565～2570.

[15] Vouyiouka S N，Karakatsani E K，Papaspyrides C D. Prog Polym Sci，2005，30(1)：10～37.

[16] Zeng H，Guan Z. J Am Chem Soc，2011，133(5)：1159～1161.

[17] Gnanaprakasam B，Balaraman E，Gunanathan C，Milstein D. J Polym Sci，Part A：Polym Chem，2012，50(9)：1755～1765.

[18] Mutlu H，Meier M A R. Macromol Chem Phys，2009，210(12)：1019～1025.

[19] Winkler M，Meier M A R. Green Chem，2014，16(6)：3335～3340.

[20] Hua G，Odelius K. Biomacromolecules，2018，19(5)：1573～1581.

[21] Wang L，Dong X，Gao Y，Huang M M，Han C C，Zhu S N，Wang D J. Polymer，2015，59：16～25.

[22] Wang L L，Dong X，Wang X R，Zhu G Y，Li H Q，Wang D J. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)，2016，34(8)：991～1000.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

[23] Stojsic J, Raos P, Kalendova A. Polym Compos, 2016, 37(3): 684～691.
[24] Shapoval E S, Zuev V V. Chem Phys Lett, 2016, 7 (3): 472～478.
[25] Sahnoune M, Taguet A, Otazaghine B, Kaci M, Cuesta J M L. Eur Polym J, 2017, 90: 418～430.
[26] Kiziltas E E, Kiziltas A, Lee E C. Polym Compos, 2018, 39(10): 3556～3563.
[27] Rohner S, Humphry J, Chaléat C M, Vandi L J, Martin D J, Amiralian N, Heitzmann M T. Cellulose, 2018, 25(4): 2367～2380.
[28] Serio L, Gawne D T, Bao Y. Eur Polym J, 2018, 99: 134～141.
[29] Pereira A A C, Santos R R, D'Almeida J R M. Polym Test, 2018, 68: 238～247.
[30] Silveira M R D, Ivancko I N, Valério M B, Reznik L Y, Carvalho L J D, Rodrigues A D C, Silva A L N D. Polym Test, 2018, 69: 410～416.
[31] Chen H, Cai Q, Wu J, Xia X H, Liu H B, Luo Z J. Appl Surf Sci, 2018, 441: 538～545.
[32] Naeim Abadi A, Garmabi H, Hemmati F. Adv Polym Technol, 2018, 37(6): 2303～2313.
[33] Gug J I, Sobkowicz M J. J Appl Polym Sci, 2016, 133(45): 1～12.
[34] Thongnuanchan B, Rattanapan S, Persalea K, Thitithammawong A, Pichaiyut S, Nakason C. Polym Adv Technol, 2017, 28(9): 1148～1155.
[35] Heshmati V, Zolali A M, Favis B D. Polymer, 2017, 120: 197～208.
[36] Zhu P, Dong X, Wang D. Macromolecules, 2017, 50(10): 3911～3921.
[37] Park M S, Lee S, Kim A R, Choi I, Shin J, Kim Y W. J Appl Polym Sci, 2019, 136(10): 1～11.
[38] Ning N Y, Hu L J, Yao P J, Wu H G, Han J B, Zhang L Q, Tian H C, Tian M. J Appl Polym Sci, 2016, 133(8): 1～8.
[39] Yuan S S, Strobbe D, Kruth J P, Puyvelde P V, Bruggen B V D. J Membr Sci, 2017, 525: 157～162.
[40] Huang Y Q, Wu J W, Li G, Li H B, Wang D W, Runt J, Yeh J T. Polym Adv Technol, 2018, 29(6): 1649～1660.
[41] Wu J W, Huang Y Q, Li H B, Runt J, Yeh J T. Polym Int, 2018, 67(4): 453～462.
[42] Zhang S, Tang W F, Gu X Y, Jiang P, Sun J, Sophie D, Bourbigot S, Casetta M. J Appl Polym Sci, 2016, 133(20): 1～10.
[43] Mandlekar N K, Cayla A, Rault F, Giraud S, Salauen F, Malucelli G, Guan J P. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(46): 13704～13714.
[44] Hocker S J A, Hudson-Smith N, Smith P, Komatsu C, Dickinson L R, Schniepp H C, Kranbuehl D E. Polymer, 2017, 126: 248～258.
[45] Rashmi B J, Loux C, Prashantha K. J Appl Polym Sci, 2017, 134(20): 1～10.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002

Research Progress on the Preparation and Modification of Long Chain-Based Aliphatic Polyamide

LI Xuan[1,2], WANG Li-li[3], DONG Xia[1,2*], WANG Du-jin[1,2]

(1. *CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*;
3. *State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Institute of Marine Biobased Materials, Qingdao University, Qingdao* 266071, *China*)

Abstract: Long chain-based aliphatic polyamide (LCPA) refers to polyamides whose number of methylene groups between two neighbor amide groups on the main chain is more than or equal to 10. Compared with traditional short-chain polyamides, LCPA has lower density of amide groups in molecular structure, which makes it have lower water absorption, breaking elongation, rigidity and toughness balance, dimensional stability and molding performance. Therefore, it is widely used in automotive hoses, electronics and other fields. In the past three decades, LCPA materials have been developed rapidly, based on the development of LCPA monomer preparation technology synthesized by bio-fermented resources with independent intellectual property in China. The research on the preparation and modification technology of LCPA has become an important research direction for LCPA-based engineering plastics. This paper firstly gives a brief overview of LCPA. And then it starts with the preparation methods of LCPA monomer. Next, the paper introduces the preparation methods of LCPA polymer, classifiedly including their suitable monomers, their advantages and disadvantages. Finally, it reviews the progress of LCPA's application modification in the last four years, mainly including high-performance and functional modification, and the prospect is also given. These contents have played a certain reference role in the selection of LCPA synthesis methods and suitable modification methods for different properties and functions in the future.

Key words: Long chain-based aliphatic polyamide (LCPA); Preparation methods; Modification; Functionalization; Research development

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.08.002