

• 综述 •

熔融共混加工过程中的酰胺交换反应

刘泽新¹, 刘虎¹, 袁鸣¹, 赵佰金², 刘艳国², 杨曙光^{1*}

(1. 纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学先进低维材料中心, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201600;

2. 江苏博云塑业股份有限公司, 张家港 215626)

摘要:聚酰胺(Polyamide, PA)是应用最广的工程塑料之一。不同类型聚酰胺的加工及耐热吸湿等诸多性能存在较大差异,为进一步改善聚酰胺材料的综合性能并降低成本,熔融共混是最基本的方法。熔融共混时受高温和机械力场的影响,酰胺键打开重新排列发生交换反应,均聚物转化为共聚物,导致高分子链结构、结晶结构和更高层次的聚集态结构发生变化,材料强度、模量、韧性、热变形、吸湿等性能发生变化,从而满足特定应用场景需求。本文对熔融共混加工过程酰胺交换反应的研究进行归纳总结,介绍了酰胺交换反应的分析表征手段、具体的研究体系以及促进和抑制交换反应的方法。此外,对聚酰胺与聚酯、聚氨酯等其他高分子材料的交换反应也简要对比讨论。最后对利用酰胺交换反应及动态化学原理设计和制备高分子材料进行展望分析。

关键词:聚酰胺; 共混; 酰胺交换; 酯-酰胺交换

Transamidation of Polyamide Melt Blending Process

LIU Ze-xin¹, LIU Hu¹, YUAN Ming¹, ZHAO Bai-jin², LIU Yan-guo², YANG Shu-guang^{1*}

(1. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Center for Advanced Low-dimensional Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China*; 2. *Jiangsu Boyun Plastic Co., Ltd, Zhangjiagang 215626, China*)

Abstract: Polyamide (PA) is one of the most widely used engineering-plastics. Different types of PAs have distinct variations in properties, such as processability, heat-resistance and water adsorption. In order to further improve the comprehensive performance of polyamide materials and reduce costs, melt blending is the most basic method. Under the influence of high temperature and mechanical force field during melt blending, the amide bond is opened and rearranged to undergo an exchange reaction, and the homopolymer is first converted into a copolymer, resulting in changes in the polymer chain structure, crystalline structure and higher-level aggregation structure. The strength, modulus, toughness, thermal deformation, moisture absorption and other properties of the material change to meet the needs of specific application scenarios. This paper summarizes the transamidation of PA blending, including characterization techniques, the available research systems, accelerating, and restriction process. The transamidation of polyamide with other polymers, such as polyester and polyurethane is also briefly discussed. Finally, the design and preparation of polymer materials based on transamidation and dynamic chemistry principle are prospected.

Keywords: Polyamide; Blending; Transamidation; Ester-amide exchange

收稿:2022-09-08;修回:2022-11-02

* 通讯联系人:杨曙光(1979-),男,博士,教授,主要从事高分子复合物、含氟高分子、高分子低维材料的研究。E-mail: shgyang@dhu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.002

1 聚酰胺概述

聚酰胺(PA)是大分子主链重复单元中含有酰胺基团(—CO—NH—)的高聚物的总称^[1]。聚酰胺是最为重要的工程塑料,开发早,产量在五大通用工程塑料中排名第一^[2,3]。且聚酰胺品种

多^[4~7],具有优异的物理机械性能、电绝缘性、耐油性、耐磨性、耐溶剂性、耐腐蚀性,在电子电器^[8,9]、汽车^[10,11]、航空航天^[12]、电子信息^[13]等领域有着重要应用。按照主链组成的不同,聚酰胺可以分为脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺等^[14],常见的工业化聚酰胺材料如表 1 所示。

表 1 工业化聚酰胺
Table 1 Industrial polyamides

聚酰胺	中文名	简称	中文名	简称
脂肪族聚酰胺	聚己内酰胺	PA6	聚壬二酰己二胺	PA69
	聚 ω-氨基十一酰	PA11	聚癸二酰己二胺	PA610
	聚十二内酰胺	PA12	聚十二烷二酰己二胺	PA612
	聚己二酰丁二胺	PA46	聚癸二酰癸二胺	PA1010
	聚己二酰戊二胺	PA56	聚十二烷二酰十二烷二胺	PA1212
	聚己二酰己二胺	PA66		
半芳香族聚酰胺	聚对苯二甲酰丁二胺	PA4T	聚对苯二甲酰癸二胺	PA10T
	聚对苯二甲酰戊二胺	PA5T	聚对苯二甲酰十二碳二胺	PA12T
	聚对苯二甲酰己二胺	PA6T	聚己二酰间苯二甲胺	MXD6
	聚间苯二甲酰己二胺	PA6I	聚癸二酰对苯二甲胺	PXD10
	聚对苯二甲酰壬二胺	PA9T		
芳香族聚酰胺	聚对苯二甲酰对苯二胺	PPTA	聚间苯二甲酰间苯二胺	PMIA

脂肪族聚酰胺,例如聚己内酰胺(PA6)和聚己二酰己二胺(PA66),可以通过低成本的熔融加工方式进行工业化生产,同时它们还具有较高的结晶度和较快的结晶速率,被广泛应用于工业领域^[15]。但脂肪族聚酰胺熔融温度和玻璃化转变温度低,尺寸稳定性差,不适用于高温环境^[16]。全芳香族聚酰胺,如聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA),因其具有高密度的刚性芳香环和强大的链间吸引力,耐热性能和力学性能优异,是公认的高性能聚合物^[17]。但是,其熔点远高于分解温度,难以进行熔融加工和注塑成型,通常采用强酸或强极性有机溶剂溶解,生产制备成本高。半芳香族聚酰胺,如聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)和聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T),结合了全芳香族聚胺和脂肪族聚酰胺的优点,具有优异的热性能、耐化学性、尺寸稳定性和良好的加工性^[18]。

2 酰胺交换定义和机理

酰胺交换反应是指酰胺键在外场作用下发生

断裂重排生成新的酰胺基团的反应。聚酰胺熔融共混加工过程中通常会发生酰胺交换反应,从而改变产品的性能。研究表明,酰胺交换反应主要有三种方式:酸解、氨解、酰胺解(图 1a)。聚酰胺熔融共混过程中,酸解和氨解分别是端基的羧基和氨基与链中酰胺基之间的交换反应,而酰胺解则是链中酰胺基与酰胺基之间的交换反应^[19]。聚酰胺熔融共混加工过程中,如图 1(b)所示,端基的酸解和氨解主要生成嵌段共聚物,随着共混温度和机械力场的增强,酰胺解将占主导,逐步形成多嵌段共聚物,随着反应的进一步加强,最终生成无规共聚物,导致材料的结晶性能、熔点和力学性能等发生改变。

3 酰胺交换表征方法

表征高分子材料酰胺交换反应的方法主要有核磁共振谱仪(NMR)、傅里叶红外光谱(FTIR)、基质辅助激光解析串联飞行时间质谱仪(MALDI-TOF)、梯度洗脱色谱(GEC)、示扫描量热仪(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)等,具体介绍如下。

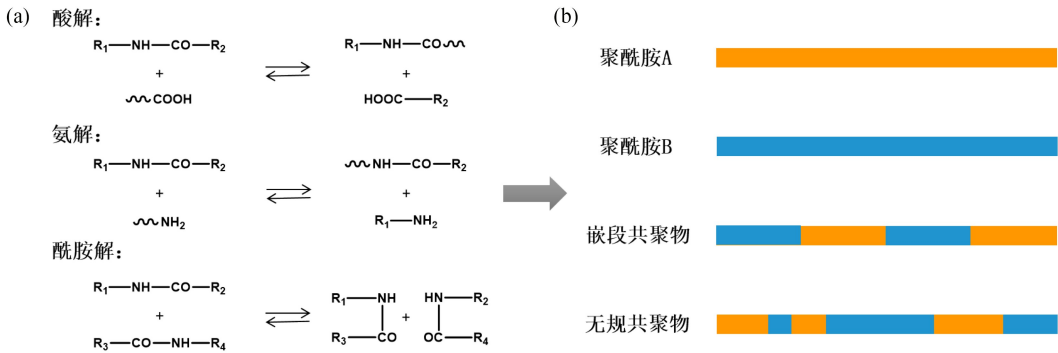


图 1 聚合物酰胺交换示意图

Figure 1 The scheme of polymer transamidation

3.1 核磁共振仪(NMR)

NMR 可以用来定性和定量表征酰胺交换反应及程度,主要有¹H 谱^[20]和¹³C 谱^[21]两种方式。聚酰胺之间发生交换反应,产生新的酰胺键化学环境发生变化,核磁谱图中会出现新的化学位移峰。对峰位置及积分面积进行分析,可以计算酰胺交换程度、各序列长度和无规度。

Berti 等^[20]利用¹H 谱研究了 PA6I-T 与 MXD6 酰胺交换过程。样品溶解在六氟异丙醇(HFIP)和氘代氯仿(CDCl₃)混合溶剂(1:1,V/V)中,聚酰胺浓度为 20 wt%。酰胺交换反应发生后,产生新的三联体序列(图 2),即生成新的聚酰胺,芳环上 H^f 所处环境改变,产生新的峰。对比 PA6I-T、MXD6 和两者共混物的核磁氢谱图,H^f 处生成了 3 个新的峰,分别命名为 H^{f'}、H^{f''}、H^{f'''}。

对 H^{f'}、H^{f''}、H^{f'''} 峰面积积分后得到 [HIH]、[HIX]、[XIX],利用公式(1~3)计算出 f_{HIH} 、 f_{HIX} 、 f_{XIX} 。

$$f_{HIH} = \frac{[HIH]}{[HIH] + [HIX] + [XIH] + [XIX]} = \frac{[HIH]}{[I]} \quad (1)$$

$$f_{HIX} = \frac{[HIX]}{[HIH] + [HIX] + [XIH] + [XIX]} = \frac{[HIX]}{[I]} = f_{XIH} \quad (2)$$

$$f_{XIX} = \frac{[XIX]}{[HIH] + [HIX] + [XIH] + [XIX]} = \frac{[XIX]}{[I]} \quad (3)$$

其中 [HIH]、[HIX]、[XIH]、[XIX] 为各组分的摩尔浓度, [I] 为各组分摩尔浓度之和, f_{HIH} 、 f_{HIX} 、 f_{XIH} 、 f_{XIX} 为各组分的分数(以摩尔浓度定义)。

结合公式(4)得到无规度 B_I :

$$B_I = \frac{f_{XIH}}{F_X} + \frac{f_{HIX}}{F_H} = f_{HIX} \left(\frac{1}{F_X} + \frac{1}{F_H} \right) \quad (4)$$

F_X 、 F_H 代表 X、H 的摩尔分数,即两种原料的组成比例。

利用计算得到的 f_{HIH} 、 f_{HIX} 、 f_{XIX} 结合公式(5)和(6)得到 L_{HIH} 、 L_{XIX} 组分的序列长度。

$$L_{HIH} = \frac{[HIH] + [HIX]}{[HIX]} = 1 + \frac{[HIH]}{[HIX]} = 1 + \frac{f_{HIH}}{f_{HIX}} \quad (5)$$

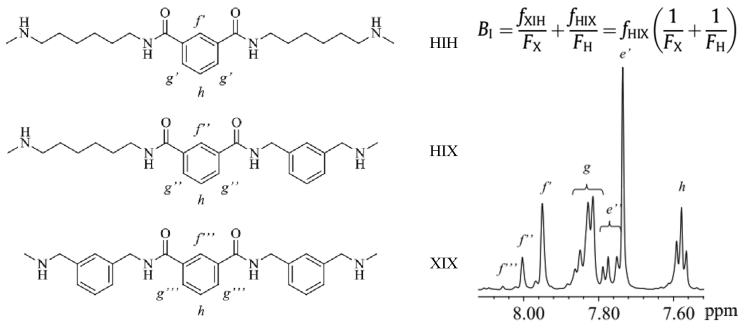


图 2 三种三联体序列和核磁¹H 谱^[20](2012 Elsevier 版权许可)

Figure 2 Description of three triads and proton spectrum (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright 2012 Elsevier)

$$L_{\text{XIX}} = \frac{[\text{HIX}] + [\text{HIH}]}{[\text{HIH}]} = 1 + \frac{[\text{HIX}]}{[\text{HIH}]} \\ = 1 + \frac{f_{\text{XIX}}}{f_{\text{HIX}}} \quad (6)$$

我们的研究工作中使用¹³C谱研究 PA9T 和 PA66 酰胺交换过程。样品溶解在氘代硫酸(D₂SO₄)中,聚酰胺浓度为 14 wt%。PA9T 和 PA66 之间存在 4 种不同的序列,如图 3 所示。酰胺交换反应发生后,4 种序列重新排列产生新二联体-[(A₁B₁)_x-(A₁B₂)_y]_m -[(A₂B₁)_z-(A₂B₂)_w]_n -,对比 PA9T、PA66 和两者共混物的核磁碳谱图,聚合物对应的 C=O 峰之间产生两个独立小峰,见图 4。

利用各二联体对应化学位移的积分面积之比,通过公式(7)计算 F_{AiBj} 。

$$F_{\text{AiBj}} = \frac{[\text{AiBj}]}{\sum_{i=1}^2 [\text{Ai}]} \quad (i, j = 1, 2) \quad (7)$$

其中, F_{AiBj} 为 AiBj 在核磁谱图中的占比, [AiBj]为核磁谱图中对应二联体的积分面积, $\sum_{i=1}^2 [\text{Ai}]$ 为核磁谱图中 Ai 对应的积分面积。

将新生成的化学位移积分面积之比 F_{A1B2} 、 F_{A2B1} 相加,结合公式(8),计算酰胺交换程度 Ψ :

$$\Psi(\%) = (F_{\text{A1B2}} + F_{\text{A2B1}}) \times 100\% \quad (8)$$

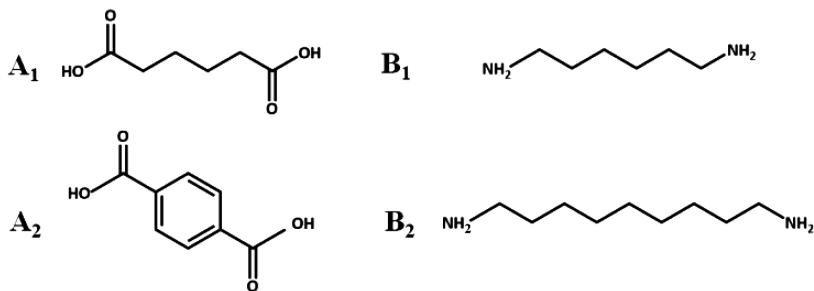


图 3 四种序列

Figure 3 Four sequences

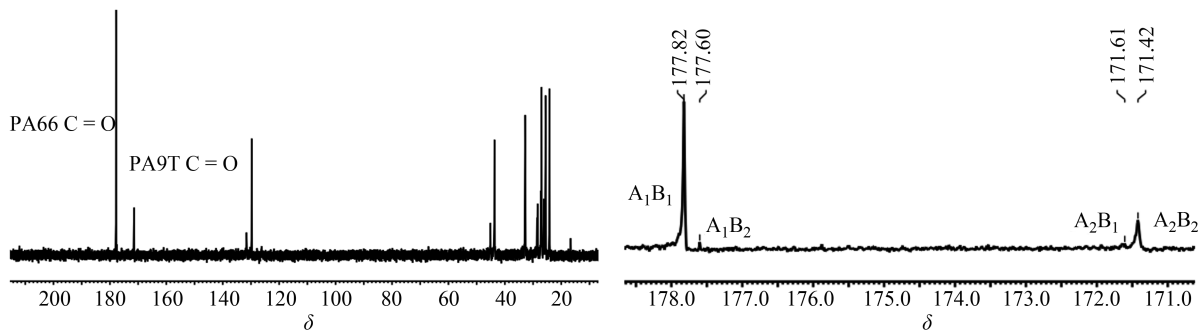


图 4 PA9T/PA66 核磁¹³C谱

Figure 4 ¹³C-NMR spectra of PA9T/PA66

其中, Ψ 为酰胺交换程度。

对比¹H谱和¹³C谱,¹H谱用时短,可计算得到序列长度和无规度,但无法得到酰胺交换程度,氢谱是通过聚酰胺芳环上的 H 环境的变化检测,适用于芳香族聚酰胺,但无法对两种脂肪族聚酰胺间酰胺交换反应进行研究。¹³C谱虽信号较弱导致所需时间较长,但序列长度、无规度和酰胺交换程度都能计算得到,碳谱通过 C=O 上的 C 环境的变化检测,适用于多种聚酰胺体系。

3.2 傅里叶红外光谱 (FTIR)

FTIR 可以通过 N—H 基团特征峰形和强度的变化研究酰胺交换反应。受外界因素影响,聚酰胺中 N—H 基团逐渐向游离状态转变,聚合物链自由移动,参与酰胺交换反应。氢键强度降低,谱图中对应氢键 N—H 特征峰强度下降。

Wang 等^[22]采用 FTIR 对脂肪族聚酰胺 PA1012 和 PA612 酰胺交换反应进行研究。样品通过溶液浇筑法制备成薄膜,放置于溴化钾板上,置于光谱仪隔室中原位加热,以 10 °C/min 的升温速率加热至 280 °C 保持 10 min,再以相同速率降至室温,每隔 30 °C 收集一次光谱。如图 5 所示,观察聚酰胺在 3300 cm⁻¹ 处 N—H 基团伸缩振动特征谱带,评估聚酰胺内氢键平均强度。随

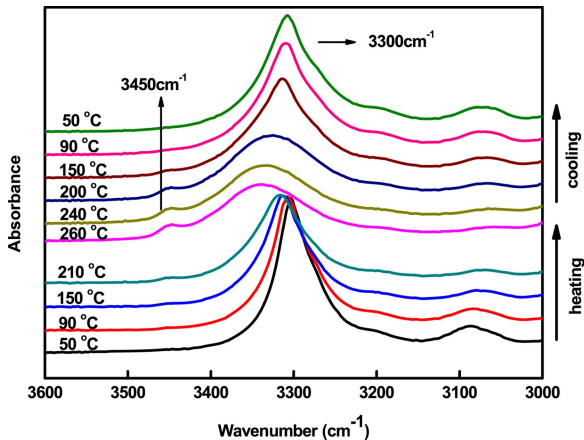


图 5 温度变化时聚酰胺 PA10I2/6I2 (50/50) 红外光谱在 3000 ~ 3600 cm⁻¹ 区域的变化^[22] (2015 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Temperature dependence of infrared spectra of polyamide for PA10I2/6I2 (50/50) in the region of 3000-3600 cm⁻¹ (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2015 Elsevier)

温度的升高,谱图中 3450 cm⁻¹ 处出现了新的特征峰,3300 cm⁻¹ 处吸收峰强度变低,峰型变宽,氢键 N—H 基团逐渐向自由 N—H 基团转变,通过两处特征峰面积计算得到自由 N—H 基团比例。

3.3 基质辅助激光解析串联飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF)

MALDI-TOF 可通过吸收峰位置和强度的变化研究酰胺交换反应。熔融共混时,聚酰胺之间发生交换反应,产生新的共聚物,MALDI-TOF 谱图上会出现新的吸收峰,且吸收峰的强度会发生变化。

Cretenoud 等^[23] 采用 MALDI-TOF 对半芳香族聚酰胺 PA6T-I 与脂肪族聚酰胺 PA6I0 酰胺交换反应进行研究。样品溶解于 HFIP/THF 混合溶液(1 : 1,V/V)中,取 1 μL 混合溶液滴于 MALDI 样品台上,在空气中缓慢干燥后,加速电压为 20 kV 进行测量。如图 6 所示,室温下,与溶液溶解聚酰胺共混物质谱图相比,熔融共混谱图均出现新的吸收峰。这些吸收峰主要来源于 PA6T-I 和 PA6I0 共混时所形成的低聚物组分,最高强度的峰对应于脂肪族和芳香族羧酸比例大致相等的低聚物(二胺和 2+3 或 3+2 对苯二甲酸和癸二酸重复单元),纯组分的吸收峰强度显著降低。

3.4 梯度洗脱色谱 (GEC)

GEC 可通过峰形和强度的变化研究酰胺交换

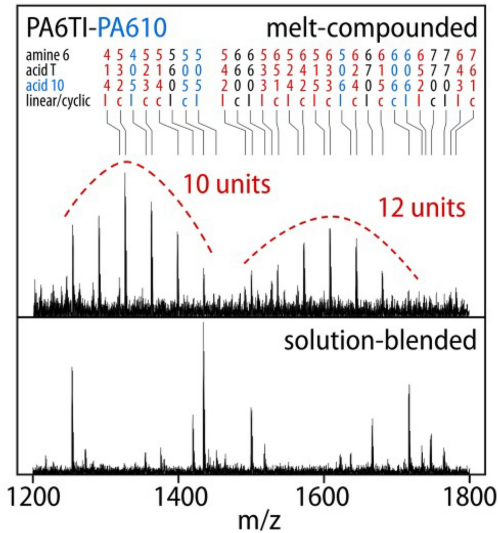


图 6 脂肪族 PA6I0 与 PA6TI 熔融共混的 MALDI-TOF 光谱,以及室温下溶液混合聚合物的相应参考光谱。纯 PA6T-I(黑色),纯脂肪族段(蓝色),以及由两种组分混合组成的共聚物段(红色)^[23] (2016 Wiley Periodicals 版权许可)

Figure 6 MALDI-TOF spectra of the semiaromatic PA6TIs melt-compounded with 50 wt% aliphatic PA6I0 together with the corresponding reference spectra of the solution-blended polymers at room temperature. The peaks were assigned to the pure PA6TI (black), pure aliphatic segments (blue), and copolymer segments consisting of a mixture of the two components (red) (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2016 Wiley Periodicals)

反应。聚酰胺之间发生交换反应,共混物分子量分布变宽,谱图上聚酰胺峰形和强度发生变化。

Eersels 等^[24] 采用 GEC 研究 PA46/PA6I 的酰胺交换反应。熔融共混物以六氟异丙醇为溶剂,水为非溶剂,在淋浴速度为 0.2 mL/min 情况下进行测试。如图 7 所示,未熔融共混时分别观察到 PA46 和 PA6I 的峰,随着共混时间的增加,酰胺交换反应增强,形成新的共聚物,导致分子量分布变宽。谱图中可观察到 PA46 和 PA6I 的峰逐步消失,在两者峰之间出现新的宽峰,且峰强度降低。

3.5 差示扫描量热仪 (DSC)

DSC 可通过熔融峰强度和峰型的变化研究酰胺交换反应。聚酰胺之间发生酰胺交换反应,共混物逐渐均一,谱图中两种聚酰胺的熔融峰强度下降,峰型逐渐变宽,形成单一熔融峰。

研究人员^[22,23,25~28] 利用 DSC 研究不同聚酰

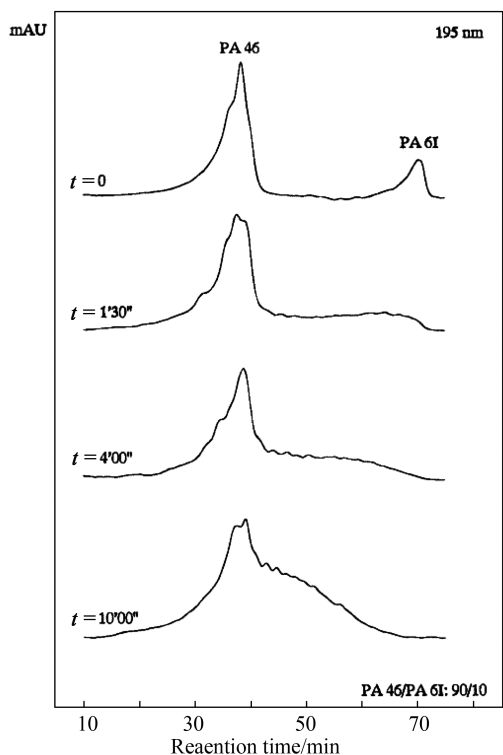


图7 不同挤出时间下 PA46/PA6I (90/10, w/w) GEC 谱图^[24] (1996 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 GEC chromatograms of PA46/PA6I (90/10 w/w) blends as a function of the extrusion time (Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 1996 American Chemical Society)

胺体系中的酰胺交换反应。随温度和时间增加,酰胺交换程度增高,熔融峰变化明显。Telen 等^[28]采用 DSC 研究 PA11/PA12 的酰胺交换反应。直接机械共混后(图 8a),谱图中出现各组对应的峰,内部存在相分离,体系不均匀。熔融共混后(图 8b),发生酰胺交换反应,产生新序列,改

善体系内部整体均匀性,相分离现象减少,内部结晶较完善,DSC 曲线上出现单一峰。

3.6 扫描电子显微镜(SEM)

SEM 可以通过相分离程度表征酰胺交换反应的发生。相容性较差的两种聚酰胺,发生酰胺交换后,生成嵌段共聚物,促进共混物的均一,SEM 图中呈现均匀形貌。

Wang 等^[29]利用 SEM 观察 PA6/PA1212 (20/80)机械共混聚合物和原位共混聚合物表面形貌(图 9)。PA6 和 PA1212 的共混物不相混溶,机械共混物中有小球晶嵌在基体中,说明存在明显的相分离(图 9a)。原位共混物出现均匀的形貌(图 9b)。在原位共混物形成之前,PA1212 溶解在熔融的己内酰胺中,形成稳定溶液,PA1212 很好地分散在己内酰胺中。己内酰胺被引发和催化后,聚合反应开始并迅速进行。在密切混合的体系中,不易发生相分离。造成这种差异的原因是原位共混物中 PA1212 和 PA6 之间发生交换反应,形成嵌段共聚物,不发生相分离。

综上所述,通过 NMR 和 MALDI-TOF 可计算得到酰胺交换过程中序列长度、无规度和酰胺交换程度,且适用于多种聚酰胺体系,是研究控制酰胺交换程度反应的有效手段。FTIR 可以通过 N—H 基团特征峰形和强度的变化反应酰胺交换,GEC 很好地反映了酰胺交换后聚合物分子量和分子量分布的改变,DSC 能观察到酰胺交换后聚合物晶区和非晶区的转变,而 SEM 可以直观反应酰胺交换后聚合物表面形貌变化,虽然 FTIR、GEC、DSC、SEM 这些表征手段不能定量分析酰胺交换程度,但对于通过反应物的理化性质快速判

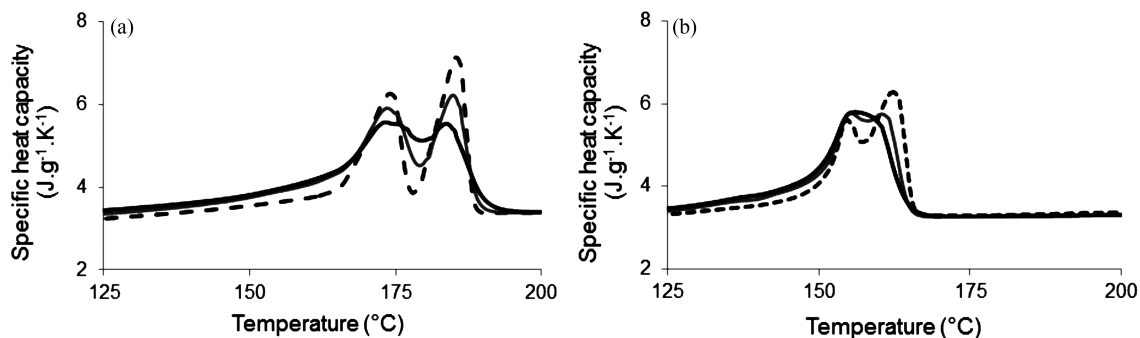


图8 DSC 加热曲线:10 °C/min(虚线)、20 °C/min(灰色实线)、40 °C/min(黑色实线)。(a)PA11/PA12(50/50)机械共混物 30 min,(b)PA11/PA12(50/50)在 350 °C 下挤出 30 min^[28] (2016 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 DSC heating runs at 10 °C/min (dashed line), 20 °C/min (gray solid line), or 40 °C/min (black solid line). The PA11/12 50/50 physical blend extruded at 230 °C for 30 min (a) and 50/50 extruded at 350 °C for 30 min (b) (Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2016 American Chemical Society)

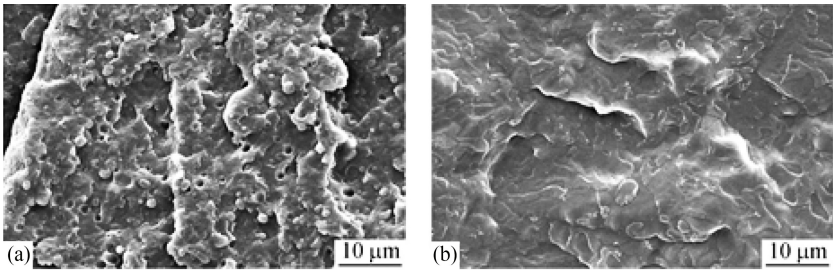


图 9 PA6/PA1212 机械共混物(a)和原位 MCPA6/PA1212 共混物(b)的 SEM 图像^[29](2007 World Scientific 版权许可)

Figure 9 SEM images of the mechanical PA6/PA1212 blends (a) and the *in situ* MCPA6/PA1212 blends (b) (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright 2007 World Scientific)

断酰胺交换反应的发生有很重要的科学意义。

4 聚酰胺材料中的酰胺交换反应体系的研究

不同聚酰胺通过共混或共聚可以得到保持两种聚酰胺优良性能的材料。然而两种聚酰胺共混时,发生酰胺交换反应,改变产品性能。大量学者

对酰胺交换反应进行研究,如表 2 中所示,在共混加工过程中,脂肪族和脂肪族聚酰胺、脂肪族和半芳香族聚酰胺以及半芳香族和半芳香族聚酰胺之间均会发生酰胺交换反应。芳香族聚酰胺熔点高于分解温度,生产加工成本高,相关的共混体系鲜见报道。

表 2 不同的酰胺交换研究体系
Table 2 Different amide exchange systems

酰胺交换	具体体系	参考文献
脂肪族-脂肪族	PA66/PA610、PA6/PA46、PA6/PA610、PA6/PA1212、PA11/PA12	[22,28,29,32,33]
脂肪族-半芳香族	PA46/PA6I、PA6T-I/PA66、PA6T-I/PA610	[21,23,24,34,35,36]
半芳香族-半芳香族	MXD6/PA6I-T	[19,37]

注:“-”代表共聚;“/”代表共混。

4.1 脂肪族聚酰胺和脂肪族聚酰胺的酰胺交换

上世纪五六十年代,有学者研究发现两种聚酰胺熔体在混合过程中会发生酰胺交换反应,产生新的共聚物,其溶解度和熔点与两种聚酰胺均不相同,但缺少定量计算酰胺交换程度和生成嵌段的链段长度的方法。

1976 年,Miller 等^[30]利用含有少量己酸和己胺的 N-乙基己酰胺和 N-己基乙酰胺模拟脂肪族聚酰胺共混体系,研究聚酰胺熔体中酸解和氨解两种形式的酰胺交换反应。作者给出体系在 200~275 ℃范围内的速率常数和活化能,提出酰胺交换程度和共聚物组成、聚合度关联式,两种聚酰胺(50/50)共混物在聚合物交换程度为 1.3%时能将 90%的混合物转化为共聚物。研究表明,酰胺交换过程先将体系内部的混合物转变为嵌段共聚物,随反应时间增加最终成为无规共聚物。

Scherrenberg 等^[31]使用部分氘和全氢 PA46 (50/50)研究酰胺交换过程。熔融共混时,原料中残存的水导致水解,酰胺交换反应加剧,利用粘度法测量分子量后发现摩尔质量下降。通过小角中子散射研究发现,聚酰胺之间酰胺交换不受结晶影响。最终得出,在 300 ℃的温度下加工 3 min, PA46 的指数松弛时间为 1500 s,利用链分裂和链重组个数的微分方程式,结合松弛时间下有效交换反应的反应动力学公式计算得出,熔融加工过程中 PA46 每条链会发生四次交换反应。

Puglisi 等^[32]研究了共混时间不同的 PA66/PA610 酰胺交换研究。290 ℃熔融混合 150 min 后,发生酰胺交换反应,得到的嵌段共聚酰胺交换程度为 0.43,无规度为 0.43,PA66 和 PA610 平均序列长度分别为 5.3 和 4.1。反应初始阶段, PA66 主导酰胺交换过程,体系中 PA66 交换后产生的共聚物占比较多。一段时间后,体系内共聚

物组成逐渐接近两种原料的投入比,嵌段共聚物不断生成,但在较长加热时间下,部分发生降解,MALDI 质谱分析可证实。交换反应未发生时,DSC 中两种脂肪族聚酰胺都存在单独的 T_m ,两者共混后出现两个 T_m 峰。随时间增加,酰胺交换反应加深,熔融峰高度降低, ΔH (热焓)降低,两个 T_m 峰逐渐靠近。此外,发生酰胺交换反应,体系结晶度降低,结晶能力只有单一组分的三分之一,广角 X 射线衍射(WAXD)可以证实。

Samperi 等^[33]利用含有链端羧基低摩尔质量 PA6 分别与高摩尔质量 PA46 和 PA610 在短时间内高温熔融共混,研究酰胺交换反应。MALDI 质谱研究发现,高温下,酰胺交换反应较快,很短的熔体混合时间也能完成,因此谱图中仅存在酰胺交换后新的共聚物的峰,没有对应的原料峰。PA6、PA46、PA610 之间因缺乏对称性而不能被分成四个对称子单元,无法使用 Devaux 模型计算无规度和序列长度。作者提出了适用于该体系的新方法,利用原料摩尔浓度、各组分摩尔分数以及核磁谱图积分得到的相关峰密度计算无规度和序列长度。310 °C 熔融共混 30 min 后,PA6/PA46 共聚物无规度为 0.76,PA6/PA610 共聚物无规度为 0.8。此外,作者在研究过程中发现,利用链端含羧基的聚酰胺进攻另一种聚酰胺可以很容易通过熔融共混合成无规共聚物。

Wang 等^[29]利用己内酰胺阴离子开环聚合,研究 PA6 和 PA1212 原位混合发生的酰胺交换反应。由于 PA6 和 PA1212 不相容,两者之间会出现相分离,在原位共混物的 SEM 图中没有观察到相分离现象,说明原位共混过程中发生了交换反应,生成新的共聚物,改善共混物相容性,形成均相体系。与直接机械共混 PA6/PA1212 相比,原位共混 PA6/PA1212 由于发生酰胺交换,只有单一的结晶峰和熔融峰,且其结晶温度和熔融温度均低于纯组分,结晶峰峰型变宽,结晶速率降低,结晶能力下降。由于 PA1212 在交换反应中逐渐消失转变为新的二联体,原位共混物 NMR 谱图中只出现了三种二联体的 C=O 峰。

Wang 等^[22]研究了两种脂肪族结晶性聚酰胺材料的酰胺交换程度,提出评价该类体系酰胺交换反应的新方法,打破了传统表征方法只适用于含大体积苯环结构的局限性。通过 DSC、NMR 和变温 FTIR 的联合测量,解决了两种脂肪族长链

PA 间酰胺交换反应表征困难的问题。计算 DSC 中总热焓降低比例,评价交换反应的相对程度,总热焓降低程度越高,交换反应程度也越高。分析表明,提高反应温度、延长反应时间、两种聚酰胺的组份中至少存在一个相同单体时,对反应的总热焓降低程度影响较大。此外,在 DSC 和动态机械分析(DMA)曲线中观察到,聚酰胺混合物界面相容性被局部生成的共聚酰胺有效地改善。该工作对制备或生产出力学性能好、成本相对较低的聚酰胺合金材料,以及通过调节酰胺交换程度来构建定制的结晶性聚酰胺合金具有指导意义。

Goderis 等^[28]探究了高温挤出下 PA11 和 PA12 的无规共聚物之间的酰胺交换反应。作者发现酰胺交换反应在 350 °C 下挤压 30 min 速度较快,且热降解最小。高温时,原料之间后缩合反应同时发生,导致聚合物相对分子质量增加。由于两种物质均可结晶,发生酰胺交换反应后,观察到共晶相行为。结合 Flory 理论对无规共聚物熔融进行解释,接近共晶成分,两种物质都以竞争方式结晶,诱导介晶相形成,又由于存在酰胺交换,熔点降低,但保留了原料均聚物典型的结晶度和机械性能,因此无规 PA11/PA12 共聚物适合与热不稳定(生物基)物质共混改性。

4.2 脂肪族聚酰胺和半芳香族聚酰胺的酰胺交换

Groeninckx 等^[21]研究了 PA46/PA6I 挤出过程中的酰胺交换反应。酰胺交换产生新的共聚酰胺,即四种二联体序列,利用核磁共振¹³C 谱图中二联体序列 C=O 相对峰面积计算得 PA46/PA6I(50/50, W/W), 315 °C 下挤出 90 min 后,PA46 和 PA6I 平均嵌段长度分别为 8 和 1.14,生成的两种新嵌段共聚物的平均序列长度分别为 1.13 和 8.84,酰胺交换程度为 0.12,无规度为 0.24。另外,作者研究了熔融状态下 PA46/PA6I 共聚物酰胺交换反应与挤出时间、挤出温度、共混组分的关系^[34]。结果表明,缩短挤出时间、升高反应温度和增加共混组分中 PA6I 比例都会使交换反应加快,但熔体共混最初几分钟得到的共聚物酰胺交换程度较低。作者采用梯度洗脱色谱法(GEC)观察熔体混合前 10 min 酰胺交换的程度^[24],发现不同端基浓度和端基比例的 PA46 与 PA6I 熔融共混时,酰胺交换形成共聚酰胺的洗脱行为不会随之变换,据此得到酰胺交换反应的机

理为水解和重组。

Eersels 等^[35]在 Aerdts 研究基础上,进一步探究加工条件对酰胺交换过程中结晶和熔融行为的影响。等温结晶实验观察到,低温下长时间和高温下短时间共混结晶速率几乎相同,加工温度和时间与结晶速率呈现出时温等效特性。随着加工温度提高或加工时间延长的变化,酰胺交换反应增多,体系内共聚物增加,形成嵌段短链,而短链结晶能力差,存在大量低熔点、不完善晶体,共混物结晶温度和熔融温度下降。另外,作者研究了共混物组分对酰胺交换反应过程中结晶和熔融行为的影响。PA46 为半结晶材料,PA6I 含有芳环,结晶能力差,随着不可结晶组分比例增加,整体结晶速率下降,结晶不完善,但在高于 T_g 的温度下再次处理,发生交换反应使结晶完善。

Powell 等^[36]通过 PA46(结晶型)和 PA6I(非晶型)研究酰胺交换对聚酰胺共混物结晶行为的影响。研究发现,短时间内即可发生酰胺交换反应,PA6I 不规则链段被引入 PA46 高度规则链段中,共混物结晶速率降低,无定形材料逐渐均匀化。动态力学研究表明,未反应共混物中存在两个非晶相,对应于混合物的片层间相和排除纤维间区和球晶间区外富含 PA6I 的相。酰胺交换后,熔融时间较长和酰胺交换程度较高的共混物,松弛强度逐渐增加,并两个不同的重叠松弛转变为位于两个原始松弛事件中的单一、宽松弛。

Cakir 等^[27]研究了 PA6 与不同共聚酰胺发生酰胺交换反应得到共聚物的性能,通过固相聚合将半芳香族尼龙盐 MPMD(2-甲基戊二胺)和 IPA(间苯二甲酸)在低于熔融温度时掺入 PA6 中,通过酰胺交换反应制备共聚酰胺,再通过熔融共聚得到尼龙盐和 PA6 共聚物。与纯 PA6 相比,熔融共聚物的 T_m 和 T_c 显著降低,固相聚合共聚物的 T_m 和 T_c 更接近 PA6 均聚物,研究表明通过酰胺交换反应进行固相聚合酰胺更适用于加工且不会降低材料的热性能。固相聚合时交换反应以酸解和氨解为主,分子链断裂,分子量降低,SEC 结果可证实。¹³C-NMR 光谱表明,在固相聚合条件下酰胺交换反应生成嵌段共聚物,熔融聚合中酰胺交换反应生成无规共聚物。该研究对合理利用酰胺交换反应制备良好结晶性能和保持良好物理机械性能的共聚酰胺有指导意义。

Jeyakumar 等^[37]研究了固相改性(SSM)制备

基于 PA66 的共聚酰胺之间的交换反应。惰性气流下,对苯二甲胺和间苯二甲胺在 200 和 230 °C 发生酰胺交换反应,结合到脂肪族 PA66 主链中。低于 PA66 熔融温度的初始阶段,由于交换反应的存在,分子链断裂,造成分子量降低,游离的羧酸和胺端基数量增加。随着反应进行,后缩合和共聚单体的加入使分子量增加。当 SSM 持续足够长时间时,分子量恢复至初始阶段。通过有紫外检测的尺寸排阻色谱(SEC)证实共聚单体掺入 PA66 主链,最终的高分子量 SSM 产物中存在芳香族部分,¹H 核磁共振光谱证明酰胺交换反应的发生。将 SSM 产品的热性能与具有相似化学成分的熔融合成共聚酰胺进行了比较,SSM 共聚酰胺具有较高的熔融温度和结晶温度,且具有非随机的、嵌段状化学结构。

Cretenoud^[23]通过熔融共混中半结晶半芳香族(PA6T-I)和脂肪族(PA66/PA610)聚酰胺的酰胺交换反应得到了具有单一玻璃化转变和高晶级的均相材料。330 °C 时,PA6T-I 和 PA66/PA610 通过简单的熔体共混快速进行酰胺交换反应,形成无规共聚物,没有发生热降解。相反,PA6T-I 和 PA12 的相分离和低程度的酰胺交换反应被观察到。两种体系产生差别归因于两种聚酰胺氢键模式的不同。PA12 疏水性较强、氢键较少,而 PA66/PA610 具有可相容晶体结构、大量高密度氢键和相似氢键,表现出良好的初始相容性,可以发生充分的酰胺交换反应。

4.3 半芳香族聚酰胺和半芳香族聚酰胺的酰胺交换

Berti 等^[20]研究了聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)和聚间苯二甲酰-对苯二甲酰己二胺(PA6I-T)熔融共混之间的酰胺交换反应。熔融共混的产物通过 DSC 改善其酰胺交换,促进共聚物的形成。常规的酰胺交换只能通过¹³C 谱进行分析计算,¹H 谱太杂不易区分交换反应后生成的峰,作者提出的一种新¹H-NMR 方法,使用六氟异丙醇(HFIP)溶解聚酰胺,防止采集过程中发生交换反应,结果得到共混物无规度为 0.508,具有嵌段性质。发生反应后的 PA6I-T 平均序列长度为 6.60, MXD6 平均序列长度为 1.18。该方法可以替代碳谱对酰胺交换反应进行分析,且节省大量时间,对最终材料的分子结构进行更高效、快速的分析。但通过此方法计算酰胺交换程度尚未明确介绍。

Vannini 等^[38]在 Berti 的工作基础上,进一步对 MXD6 和 PA6I-T 共聚物随机程度以及酰胺交换程度进行分析,并使用磷酸作催化剂,改善反应活性,生成无定形的无规共聚物。结果发现,酰胺交换反应的发生对反应条件有一定的要求,要求共混温度高于 250 °C,共混时间充足,共混 75 s 时没有发生酰胺交换反应。通过对共聚物热性能的分析,发现酰胺交换可以促进体系内部的均匀性,得到均一的非晶态材料。该项研究有助于开发以 MXD6 和 PA6I-T 为原料,具有良好阻隔性能的非晶态均质食品包装材料。

聚酰胺由于结构性能的不同,共混时对酰胺交换反应的影响不同。脂肪族聚酰胺共混物结晶和熔融温度受脂肪链长度影响较大,聚酰胺的熔融温度随酰胺基团之间脂肪链长度的增加而降低,即随着单位质量氢键数量的减少而降低。而在含有芳香族聚酰胺的体系中,结晶度以及晶体结构和稳定性以半芳香族聚酰胺为主,对脂肪族组分的性质和浓度不敏感。且芳香族聚酰胺对链间相互作用的贡献大于脂肪族,由于其结晶度高,共混物有良好的机械刚度和强度,脂肪族聚酰胺链段提供额外的延展性。另外对于结构不同的聚酰胺,具有相似晶体结构、氢键和氢键密度的半晶聚酰胺表现出良好的相容性,酰胺交换反应程度更高^[23]。

聚酰胺(PA)中酰胺基团参与氢键形成,限制了链间迁移,因此具有高熔点(180~350 °C)和高强度的特点,但过高的熔点使其加工温度过高,不利于进行共混改性。酰胺交换反应是利用熔融挤出时的高温 and 挤压剪切促进共混聚合物反应的发生。酰胺交换过程中,随着酰胺化程度的增加,均聚物先转化为嵌段共聚物,最后转化为无规共聚物,这些共聚物往往作为初始共混物的增容剂,影响最终材料的力学性能和热稳定性。这种向更随机结构的逐步转变导致熔化和结晶温度的逐步降低。酰胺交换发生后,共混物的断裂强度、断裂应变和模量都略低于纯挤出均聚物,这可能是由于结晶度降低导致的^[28]。而酰胺交换后的产物因熔点降低,允许在低温下共混,可以更好地应用于与生物基热不稳定物质共混,为制备新型高性能热塑性聚酰胺和复合材料开辟了道路。但目前关于酰胺交换反应对力学性能和工程应用方面的研究较少。

5 酰胺交换反应的催化与抑制

5.1 酰胺交换反应的催化

早在 1876 年,Flescher^[39]就研究了酰胺和胺之间的交换反应,这一反应被称为转酰胺化。转酰胺化主要用于酰胺的合成,但其需要很高的温度和很长的反应时间,极大地限制了酰胺的产率。最早使用的酰胺交换催化剂是二氧化碳,但其使用量过大、效率低^[40]。氯化铝是较早使用的酰胺交换催化剂,但它的使用仅限于脂肪族酰胺,对芳香酰胺的效率很低^[41]。目前用于酰胺交换反应的催化剂主要有金属催化剂、多相催化剂和有机催化剂。

金属催化剂种类有铁^[42~46]、铜^[47]、钴^[48,49]、钨^[50]、铝^[51,52]、锌^[53]等。Stahl 等^[51,54,55]研究了金属催化转酰胺化反应的机理,根据动力学研究的结果,提出了伯酰胺或仲酰胺与伯胺之间转酰胺化过程的催化机理(图 10)。第一步,仲酰胺与催化剂反应生成金属-酰胺化配合物 I。配合物 I 与伯胺的双分子反应进入催化循环,生成加成物 II。在此之后,氮原子之间的质子转移形成中间体 III。酰胺配体对酰胺羰基的分子内亲核攻击形成金属环 IVa。这种中间体是催化循环中最重要的物质,因为它通过激活胺和酰胺底物体现了金属中心的双功能作用。然而,这种中间体既可以将循环还原为络合物 III,也可以通过异构化生成 IVb 继续催化循环。异构化通过过渡态 V 进行,此时金属连接到两个氮原子上,从而改变配位到金属中心的氮,并提供交换的中间产物 IVb。这种产物很容易转化为 VI,最后中间体 VI 在第二个酰胺分子的促进下分解,从而形成所需的酰胺,并释放出胺分子,在大多数情况下,胺分子是这个反应的驱动力^[51,54-56]。

叔酰胺的转酰胺化过程和仲酰胺相似。中间产物之间存在明显的结构相似性,且两个过程的关键步骤为酰胺配体对金属配位酰胺的分子内亲核攻击。但两种反应的动力学性质有很大的不同,因为二次酰胺的转酰胺化反应中,金属和胺遵循一级动力学,酰胺遵循零级动力学。相反,对于叔酰胺,胺的速率定律为零阶,金属的速率定律为半阶到一阶,酰胺的速率定律从零阶到饱和。由于氨是在反应介质中产生的,所以一次酰胺的酰胺化比前面描述的情况更容易,从而使反应更简

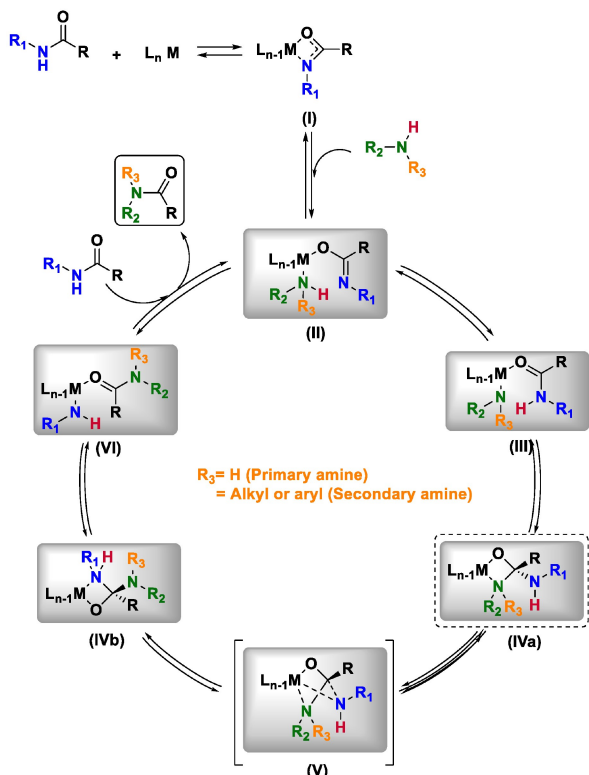


图 10 伯酰胺或仲酰胺与伯胺之间转酰胺化机理^[56]
(2018 MDPI 版权许可)

Figure 10 Catalytic cycle for transamidation reactions between primary or secondary amides with primary amines (Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2018 MDPI)

单,产量更好。研究看出,金属催化剂的催化机理与金属特性无关,其机理途径取决于酰胺反应的类型^[56]。

金属催化剂中最常用的一种是铁离子和铁盐。最早的研究于 2014 年,Shimizu 等^[42]采用 Fe^{3+} 负载在蒙脱土中进行伯酰胺的直接酰胺化反应,该反应可以在 140 °C 无溶剂条件下进行,但反应范围有限,只能用于催化伯酰胺和伯胺;此外,该方法要求反应物中至少一种是液态,限制了其广泛应用。通常,在无溶剂条件下进行的反应较为环保,但酰胺交换亦要考虑酰胺的各种结构^[56]。Becerra-Figueroa 等^[43]证明了任何铁盐都可以用作酰胺交换反应的催化剂,唯一的条件是在水存在的状态下,水可以通过添加或从水合盐中获得。其中水合 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3 催化产率高、反应时间短,而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 催化产物更容易纯化。此外,该方法可用于酞酰亚胺对伯胺的保护以及对称和不对称脲的构建。另外, Fe^{3+} 磁性纳米颗粒也被

广泛用于酰胺交换反应。Arefi 等^[44]利用可循环使用的磁性 $\text{Fe}(\text{OH})_3 @ \text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子催化胺与伯胺、酞酰亚胺、尿素和硫脲体系,生成新的酰胺键,产率最高可达 88%,且该催化剂具有良好的可回收性和可重复使用性,可参与反应五次且催化活性没有显著损失。Thale 等^[45]使用磁性可分离纳米 Fe_3O_4 催化剂在无溶剂条件下进行催化,该方法易于加工、分离简单且催化剂可重复使用 6 次。苯甲酰胺和苯甲胺无催化剂时,产率只有 28%。使用纳米 Fe_3O_4 (20 wt%) 作为催化剂,温度 140 °C 反应 8 h,产率高达 91%。且该方法普遍适用与胺与邻苯二甲酰亚胺、乙酰胺、甲酰胺等脂肪族酰胺的反应。

Stahl 等报道了包括锆^[48]和铝基^[51,52]催化剂在内的 12 种催化剂,主要关注于实现酰胺之间的平衡。Atkinson 等^[49]使用二氯化二茂锆 (Cp_2ZrCl_2) 催化伯酰胺与胺之间的交换反应。研究发现,伯酰胺与苄胺、苯胺等加入催化剂后在 80 °C 下可进行酰胺交换,比先前报道的条件更为温和,产率最高可达 95%。Ma 等^[50]以简单氯化钨为催化剂,三甲基氯硅烷为添加剂,在 130 °C 下在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中活化叔烷基酰胺化反应,产物收率为 68%。

另外,稀土金属^[57,58]和蒙脱土负载 Fe^{3+} ^[42]等催化剂也被称为多相催化剂。Sheng 等^[58]通过一种酸碱双功能催化剂异双金属钨系/醇盐络合物 $\text{Ln}_2\text{Na}_8(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{14}$ (THF)₆ 催化伯、仲和叔酰胺与脂肪族和芳香族胺的酰胺交换反应,该催化剂表现出高催化活性和广泛的底物范围,在无溶剂条件下具有优异的产率。苯甲酰胺与苯甲胺反应转化率可达 92%。其催化机理与金属催化剂相近。

与金属催化剂和多相催化剂相比,有机催化剂参与的转酰胺反应被认为更环保^[56]。目前有机催化剂研究较少,常用催化剂有 L-脯氨酸^[59]、对甲苯磺酸^[60]、咪唑氯^[61]、二氧化碳^[62]、硼酸^[63]、壳聚糖^[64]、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ^[65]、乳酸^[66]和氧化石墨烯^[67]等。由于非金属催化种类繁多,其催化转酰胺反应机理的研究也不尽相同,关于 L-脯氨酸催化反应机理的研究被详细报道,而其他催化剂的机理研究较少^[56]。

目前关于催化反应机理的描述主要有两类, L-脯氨酸^[59]、对甲苯磺酸^[60]、咪唑氯^[61]、二氧化

碳^[62]等是通过质子转移形成亚胺中间体,酰胺与胺的反应用亲核加成的作用进行。而硼酸^[63]、壳聚糖^[64]、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ^[65]、乳酸^[66]、氧化石墨烯^[67]等是通过催化剂与酰胺形成两点接触的分子间氢键,酰胺与胺的反应能够在这种氢键的诱导作用下顺利地进行。下面对部分两种机理的催化剂进行了简单的介绍。

Adimurthy 等^[59]利用 L-脯氨酸在无溶剂条件下催化酰胺交换反应的方法,该种催化剂廉价、易得、高效、应用广泛且能够有选择地催化反应。以苯甲胺为模型体系的乙酰胺转胺化反应的研究,在 100 °C 没有催化剂和溶剂时,完全没有反应性。加入 L-脯氨酸后,100 °C 下无溶剂反应 36 h,产率高达 99%。Xue 等^[68]在之后使用密度泛函理论(DFT)报道了 L-脯氨酸的作用和脯氨酸有效催化转酰胺化反应的机理。通过选择乙酰胺与苄胺的酰胺化反应作为模型体系。计算结果表明, L-脯氨酸催化反应遵循一个循序渐进的机制,第一步酰胺通过 L-脯氨酸质子转移到酰胺的羰基上形成中间产物亚胺 I,然后苄胺亲核加成到亚胺中间产物形成 II。去除一个氨分子后,中间产物 III 水解生成目标产物。其中水解反应在催化循环中决定反应速率,因其能量势垒很高(图 11)。

Denissen 等^[60]根据酸性物质能够催化酰胺交换反应,研究了对甲苯磺酸($p\text{-TsOH}$)、硫酸(H_2SO_4)、二月桂酸二丁基锡(DBTL)的催化效果。在中性和酸性条件下通过形成亚胺中间体催化转酰胺化(图 12),这与 Xue 等报道的 L-脯氨酸催化反应机理一致^[68];而在路易斯酸存在下,路易斯酸通过配位活化羰基并稳定两性离子中间体促进转酰胺化。

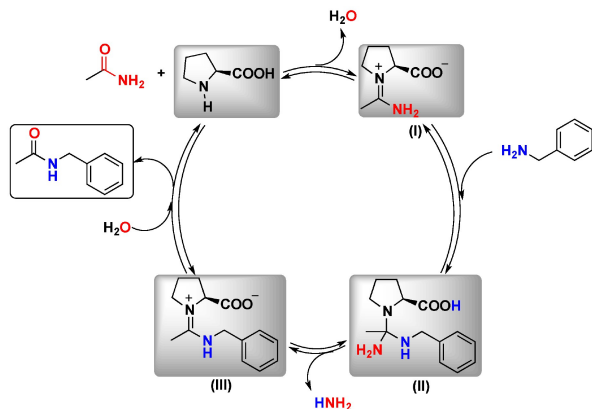


图 11 L-脯氨酸催化的酰胺化反应机理^[58] (2018 MDPI 版权许可)

Figure 11 Mechanism to explain the transamidation reaction catalyzed by L-proline (Reprinted with permission from Ref. [58]; Copyright 2018 MDPI)

Tian 等^[61]报道了一种高效、简便、产率中等至优良的咪唑氯催化伯胺酰胺交换反应的方法,其催化机理与 L-脯氨酸一致。在没有催化剂的情况下,对甲基苯胺与二甲基甲胺的反应无法进行。150 °C 咪唑氯(30 mol%)反应 2 h 时,产率达到 96%。研究表明,咪唑氯能很好地催化 N,N -二甲基乙酰胺与芳香胺、脂肪胺或苯甲胺之间的反应,并有很高的产率(65%~97%)。

Nguyen 等^[63]在无溶剂条件下,利用硼酸($\text{B}(\text{OH})_3$)催化羧基酰胺与胺的酰胺交换反应。该方法广泛适用于聚酰胺、内酰胺、多肽、尿素、含氮杂环等多种体系中。作者选择苯胺和乙酰胺的转酰胺化反应作为模型体系,加入 $\text{B}(\text{OH})_3$ 后,150 °C 反应 20 h,无溶剂条件下最大产率高达 80%。作者提出了生成中间体 A 的催化机理(图 13), $\text{B}(\text{OH})_3$ 发挥双重作用:(1)酰胺 1 的氧原子

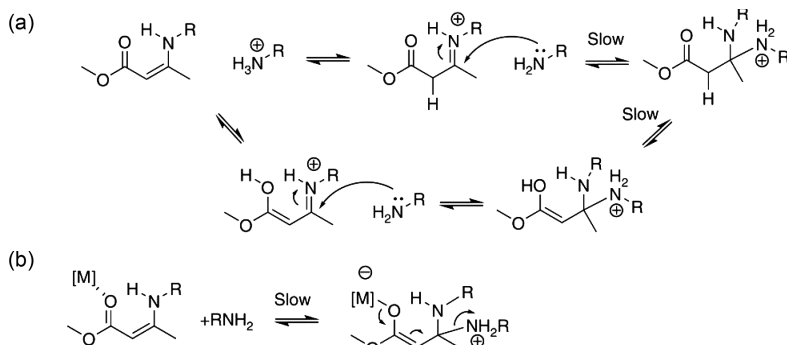


图 12 酸性物质催化机理:(a)形成亚胺中间体;(b)路易斯酸通过配位活化羰基并稳定两性离子中间体

Figure 12 Mechanism of acidoid catalytic transamination: (a) forming imine intermediate; (b) Lewis acid activates carbonyl and stabilizes zwitter-ionic intermediates by coordination

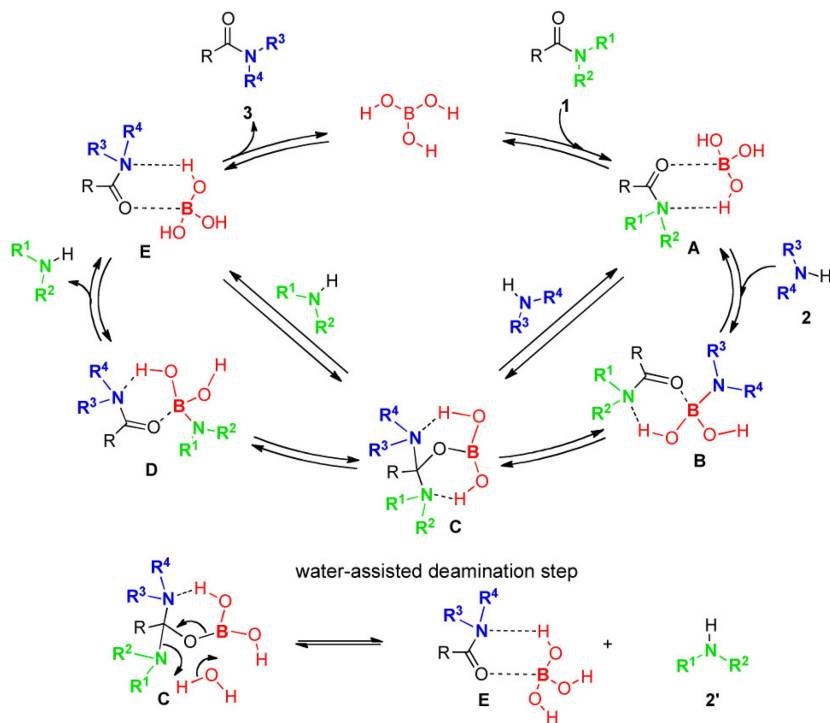


图 13 硼酸催化机理^[63] (2012 American Chemical Society 版权许可)

Figure 13 Mechanism of boric acid transamination (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2012 American Chemical Society)

与硼原子络合形成的路易斯酸;(2)与酰胺 **1** 的氮原子形成氢键为氢键供体。这种活化有利于胺 **2** 的亲核攻击和胺 **2'** 的去除,从而有利于催化酰胺交换反应。

另外,Adimurthy 等^[64]在另一篇文章中使用壳聚糖作为酰胺交换反应催化剂,有高效的选择性,与已知的酰胺交换催化剂相比,壳聚糖廉价易得且回收后不损失催化活性。作者以苯甲酰胺和苯甲胺为模型体系,没有催化剂时,产率只达到 30%。150 °C 加入壳聚糖(20 wt%)反应 36 h 后,产率高达 99%。随后研究了各种苯甲酰胺、杂芳酰胺和脂肪族酰胺与不同胺(苯甲胺、芳香族、脂肪族、烷基芳香族和环仲胺)反应的催化活性,产率达到 60%~90%。作者提出了一种合理的反应机理,如图 14 所示。壳聚糖与酰胺生成分子间的氢键中间产物 **B**,胺中带有孤对电子的氮原子进攻中间产物 **B** 中原酰胺中羰基上的碳原子生成中间产物 **C**,随后重排生成 **D**,最后去除氢生成所需的酰胺化产物,同时壳聚糖分子被释放出来,重新参与催化下一轮反应。

Liu 等^[66]发现了一种对环境友好的乳酸促进酰胺与胺反应的新方法,能够成功合成一系列芳

香、脂肪类酰胺和脲的衍生物。该方法最显著的特征是催化剂廉价易得、无挥发性溶剂、底物转化率高达 90%且产物提纯操作简单。作者在实验结果及文献报道的相关反应机理的基础上,推测乳酸催化的反应机理与壳聚糖催化机理一致。

5.2 酰胺交换反应的抑制

关于如何抑制酰胺交换反应的研究较少。Denissen 等^[60]通过碱性物质三氮杂双环癸烯(TBD)和 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)通过直接迈克尔加成法限制质子交换抑制酰胺交换。TBD 共轭加成形成稳定的产物或不稳定的两性离子中间体不断与原料结合生成更多中间体,大大减少两种原料之间的反应(图 15)。TBD 添加量为 1%时,在 100 °C 下观察到非常缓慢的交换反应,而 TBD 浓度增加到 5%时,交换反应完全停止。另一种碱性物质 DBN 减慢了反应的速度,但程度较轻。Vannini 等^[38]通过加入碱性物质乙酸钠抑制 PA6I-T 和 MXD6 的酰胺交换反应,以防止由于仲胺和羧基发生进一步交联反应形成的凝胶。由于碱性组分抑制酰胺化反应,其摩尔量必须等于或低于磷催化剂的量。

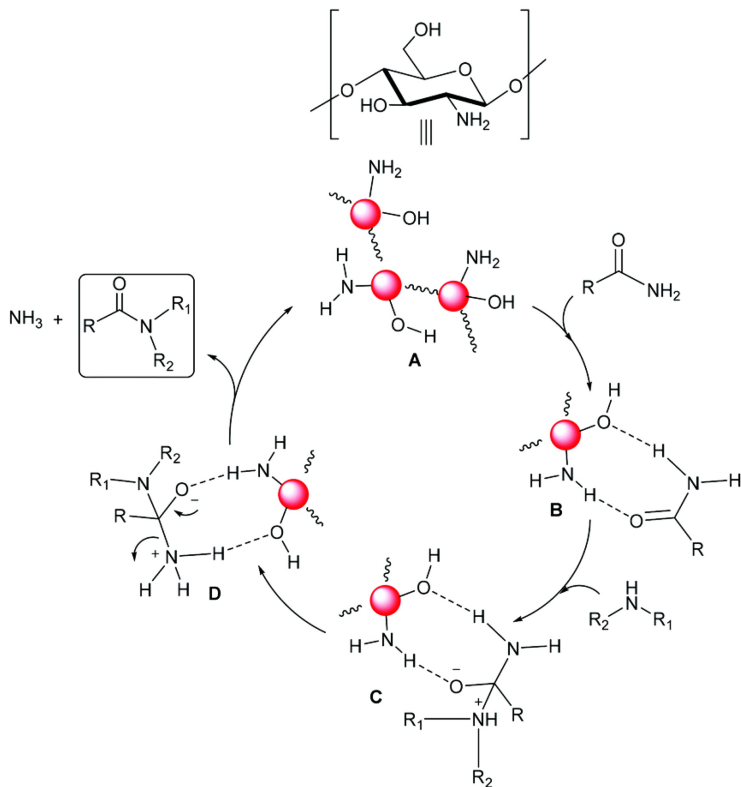


图 14 壳聚糖催化机理^[64] (2014 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 14 Mechanism of chitosan transamination (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright 2014 The Royal Society of Chemistry)

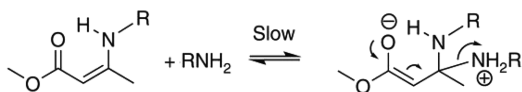


图 15 碱性物质抑制机理^[60] (2017 The Author(s) 版权许可)

Figure 15 Mechanism of alkalis catalytic transamination (Reprinted with permission from Ref. [60]; Copyright 2017 The Author(s))

6 聚酰胺材料的其他交换反应

酰胺交换反应不仅发生在不同聚酰胺材料之间,聚酰胺材料与其他材料共混时也会发生。例如,聚酰胺与含有酯键的聚合物共混时,会发生酯-酰胺交换。不同种类的聚合物之间的相容性差,共混后出现相分离行为。相容性不好导致共混物的结构不均匀,性能不稳定。

在催化剂存在下,聚酯材料与聚酰胺材料发生酯-酰胺交换反应,该反应发生在两相界面上,生成新的共聚物,改善两种材料的相容性。

浙江大学的 Yao 等^[69]研究了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和 PA6I-T 之间的交换反应。他们将

PBS 和 PA6I-T 在熔融条件下进行共混,采用对甲苯磺酸作为催化剂。NMR 测试观察到新的核磁峰,证实酯-酰胺交换反应的发生。他们利用核磁数据,对交换序列长度和交换程度进行计算。通过 SEM 形貌观察发现,交换反应生成的新共聚物起到了增容剂的作用,PBS 和 PA6I-T 两相界面的张力降低,相容性大大提高。

上海交通大学的 Lu 等^[70]研究了 PA1010 和丙烯酸酯橡胶之间的酯-酰胺交换反应,探究了共混时间以及催化剂对交换反应的影响。延长共混时间可以促进酯-酰胺交换反应,在界面之间形成的接枝共聚物充当了增容剂^[71],并且交换产物拉伸强度有所提高。催化剂 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 可以有效促进酯-酰胺交换反应,单位时间反应交换程度明显提高。在 SEM 图中,也观察到了分散相的尺寸变小,说明酯-酰胺交换反应对改善界面相容性有帮助。同时也发现延长共混时间和使用催化剂都会使共混物的熔融温度降低。他们在另一工作中研究了剪切速率对共混反应程度、相容性以及力学性能的影响。剪切速率增加反应程度随之增加。随着剪切速率的提高,反应性共混物的形态由海

岛结构转变为共连续结构。动态力学分析表明,高剪切处理后 PA1010 和丙烯酸酯橡胶的玻璃化转变温度更加接近,证实了高剪切处理可以有效地促进共混物的相容性。

Gug 等^[72]研究了利用酯-酰胺交换来改善生物塑料聚乳酸/聚酰胺共混物的力学性能。聚乳酸(PLA)和 PA11 是两种不相容的生物基聚合物,想要改善共混物性能需要添加催化剂对甲苯磺酸,促进 PLA 和 PA11 进行酯-酰胺交换反应^[73,74]。通过在不相容界面引入共聚物,使 PLA 与 PA11 共混,从而降低界面张力,提高聚乳酸力学性能。形态、化学结构分析和拉伸测试表明,在间歇共混条件下,加入催化剂后,PLA 与 PA11 发生了交换反应,提高了界面结合强度。但在较高的剪切应力和催化剂用量下,反应以解聚为主,应避免解聚以防止共混物性能的劣化。为了减少 PLA 解聚对共混物性能的影响,JeongIn 等采用三(壬基苯基)亚磷酸酯(TNPP)来降低解聚带来的影响。TNPP 加入后聚乳酸相对分子质量增加,聚合物间相容性增强,共混物的杨氏模量和拉伸强度都得到了改善。

Hirai 等^[75]研究了聚酰胺 6(PA6)、聚碳酸酯(PC)和酚醛聚碳酸酯(PN)三元共混体系。不溶性残留物的产生表明 PN 在 PA6 和 PC 之间的交换反应中起到了催化剂的作用。MALDI-TOF 提供了 PN 对共聚物生成的催化作用的直接证据。熔融共混过程中,粘度增加,PN 的催化作用使得熔体混合过程中扭矩的增加。PN 催化了 PA6 和 PC 之间的酯-酰胺交换反应,促进了共聚物的生成,改善了共混物的相容性。生成的共聚物有助于 PA6 和 PC 实现良好相容共混。PA6/PC/PN 三元共混物增容后力学性能提高,形态均一。

7 酰胺交换反应的运用

聚酰胺作为目前使用最广泛的一类热塑性材料,在国防、军工、航天航空以及民用领域有着不可替代的地位。尤其是近几十年来,科技的进步催生了对材料的各种要求,普通的聚酰胺虽然可以通过熔体加工生产,但它们热力学性能和尺寸稳定性差,吸水率高等问题限制了其在一些特殊领域的应用,各种高性能的聚酰胺材料应运而生,如耐高温、抗辐射、抗静电、高透明聚酰胺等。单一的聚酰胺材料的性能已经不能满足使用需要,大量共混和共聚聚酰胺被研究开发。但聚酰胺材

料共混后性能的精确调控面临很大挑战,结合酰胺交换反应和最新动态化学键的研究成果,为我们提供了解决问题的新思路。

化学键的动态重排可以有效地调节聚合物结构。2011 年,Leibler 构建了基于环氧树脂与酸酐交联的动态共价键网络,并首次提出“Vitrimers”的新概念^[76],清华大学张希将其称为类玻璃高分子^[77]。类玻璃高分子是指在外界环境刺激(诸如热、光、力、pH 等)作用下,材料内动态共价键的断裂与重组可诱导高分子网络结构的动态调整;当刺激消除后,动态共价键高分子又可表现出一般共价高分子般的高稳定性的一类高分子材料^[78]。类玻璃体结合了热固性和热塑性塑料的优点,具有良好的尺寸稳定性,但由于动态交换反应的存在,它们具有可修复、可延展、可焊接和压缩成型的高温再加工的特性,从而备受关注。目前 Diels-Alder 反应、双硫键交换、酯交换、转酰胺反应、亚胺键和酰胺键交换、硅氧烷平衡、烷基转移、烯烃复分解反应等动态共价键均被用于动态可逆交联聚合物的制备。与酯基相比,热力学上酰胺基团更易形成,聚酰胺更易合成,并且水解稳定性更高,不易分解^[79]。因此,利用聚酰胺之间的酰胺交换动态反应设计合成无规共聚物和嵌段共聚物可以改进聚酰胺产品性能方面。通过在高分子主链或者侧链引入动态共价键,可赋予传统共价交联高分子材料可重复加工、自愈合、可重塑性和可回收等特性。其独特的黏度和温度特性还可有效降低回收加工的成本。

另外动态共价键的引入,还可赋予高分子材料自愈合、刺激响应、可控降解等特性,是传统高分子发展的再升级。动态共价键高分子通过动态共价键的可逆断裂与形成,还可实现对刺激作用的响应,如热致响应、力致响应、光响应,并延长材料使用寿命,实现传统材料走向智能化。酰胺键是化学和生物学中最基本的官能团之一,是构建多肽和蛋白质的主要结构单元,且在许多简化关键制药和工业分子合成的过程中起着核心作用^[80]。据权威资料统计显示,目前市面上 25% 的药物都至少含有一个酰胺键^[81]。酰胺交换的动态反应的准确选择性和功能可调控性有望在构筑智能器件如柔性电子皮肤、形状记忆、3D 及 4D 打印、智能传感、药物传输和疾病诊断等方面具有更加广阔的应用前景。

致谢 感谢江苏博云塑业股份有限公司对本项目的支持。

参考文献:

- [1] 朱建民. 聚酰胺树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, **2011**.
- [2] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册-聚酰胺. 北京: 化学工业出版社, **2001**.
- [3] 白荣光, 李鹏洲. 尼龙(聚酰胺)66 聚合技术研究进展. 化工进展, **2014**, 33(1), 21-24.
- [4] 张美林, 岳文斌, 郎绪志, 王孝军, 杨杰. 半芳香族聚酰胺特种工程塑料的发展与应用现状. 中国塑料, **2020**, 34(5), 115-122.
- [5] 贺爽爽, 胡国胜, 张静婷, 刘冰肖, 任星林. 半芳香族聚酰胺合成与改性研究进展. 工程塑料应用, **2020**, 48(10), 151-156.
- [6] 王萍丽, 任中来, 邹光继, 王格侠, 季君晖. 半芳香族聚酰胺的发展与应用研究. 化工新型材料, **2016**, 44(6), 233-234.
- [7] 张春祥, 冯志明, 张声春, 顾晓华, 韩冰, 张克杰. 半芳香共聚尼龙 6T/6 的合成与表征. 工程塑料应用, **2013**, 41(10), 13-16.
- [8] 钟震华. 电子电气元件用热塑材料封装树脂的选择. 家用电器科技, **2001**, (6), 77-78.
- [9] 钱伯章. 巴斯夫聚酰胺成功用于塑料微型天线. 合成材料老化与应用, **2008**, 37(3), 55.
- [10] Takenaka, Y.; Nishitani, Y.; Kitano, T. Tribological properties of PTFE filled plants-derived semi-aromatic polyamide (PA10T) and GF reinforced PTFE/PA10T composites. *AIP Conf. Proc.*, **2015**, 1664(1), 060009.
- [11] Palmer, R. J. Updated by Staff. Polyamides, Plastics. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., **2005**.
- [12] 吴汾, 唐伟家. 聚酰胺工程塑料生产、市场及其趋势. 上海塑料, **2009**, (4), 17-22.
- [13] 张磊, 金子毅, 李亦灵, 张丽. 高功率 LED 封装支架基体树脂研究进展. 工程塑料应用, **2021**, 49(1), 141-145.
- [14] 刘宇辰, 李迎春, 曲振, 胡国胜. 耐高温 PA10T/11 共聚尼龙的合成与表征. 塑料工业, **2012**, 40(10), 20-23.
- [15] Levchik, S. V.; Weil, E. D.; Lewin, M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, **1999**, 48(7), 532-557.
- [16] Zhang, C. L.; Wan, L.; Gu, X. P.; Feng, L. F. A study on a prepolymerization process of aromatic-contained polyamide copolymers PA(66-co-6T) via one-step polycondensation. *Macromol. React. Eng.*, **2015**, 9(5), 512-521.
- [17] Zhang, C. H. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides. *e-Polymers*, **2018**, 18(5), 373-408.
- [18] 袁绍彦, 刘奇祥, 叶南颀, 黄锐. 耐高温聚酰胺的性能及应用. 中国塑料, **2009**, 23(10), 6-9.
- [19] Walia, P. S.; Gupta, R. K.; Kiang, C. T. Influence of interchange reactions on the crystallization and melting behavior of nylon 6,6 blended with other nylons. *Polym. Eng. Sci.*, **1999**, 39(12), 2431-2444.
- [20] Berti, C.; Celli, A.; Marchese, P.; Sullalti, S.; Vannini, M.; Lorenzetti, C. Transamidations in melt-mixed MXD6 and PA6I-6T polyamides: 1. Determination of the degree of randomness and block length by ^1H -NMR analysis. *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48(11), 1923-1931.
- [21] Aerdt, A. M.; Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G. Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides. 1. Determination of the degree of randomness and number-average block length by means of ^{13}C -NMR. *Macromolecules*, **1996**, 29(3), 1041-1045.
- [22] Wang, L. L.; Dong, X.; Gao, Y. Y.; Huang, M. M.; Han, C. C.; Zhu, S. N.; Wang, D. J. Transamidation determination and mechanism of long chain-based aliphatic polyamide alloys with excellent interface miscibility. *Polymer*, **2015**, 59, 16-25.
- [23] Cretenoud, J.; Galland, S.; Plummer, C. J. G.; Michaud, V.; Bayer, A.; Lamberts, N.; Hoffmann, B.; Frauenrath, H. High-temperature copolyamides obtained by the efficient transamidation of crystalline-crystalline polyamide blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(4), 44349.
- [24] Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G.; Mengerink, Y.; van der Wal, S. Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides. 3. Molecular characterization using gradient elution chromatography (GEC). *Macromolecules*, **1996**, 29(21), 6744-6749.
- [25] Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G. Influence of interchange reactions on the crystallization and melting behaviour of polyamide blends as affected by the processing conditions. *Polymer*, **1996**, 37(6), 983-989.
- [26] Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G. Thermal anal-

- ysis of polyamide blends as obtained by reactive melt-extrusion: influence of blend composition on crystallization and melting behavior. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 63(5), 573-580.
- [27] Cakir, S.; Nieuwenhuizen, M.; Janssen, P. G. A.; Rulkens, R.; Koning, C. E. Incorporation of a semi-aromatic nylon salt into polyamide 6 by solid-state or melt polymerization. *Polymer*, **2012**, 53(23), 5242-5250.
- [28] Telen, L.; van Puyvelde, P.; Goderis, B. Random copolymers from polyamide 11 and polyamide 12 by reactive extrusion: synthesis, eutectic phase behavior, and polymorphism. *Macromolecules*, **2016**, 49(3), 876-890.
- [29] Wang, X. C.; Yang, G. S.; Zheng, Q. Transamidation in the *in situ* blending of polyamide 1212 with polyamide 6 through anionic polymerization of caprolactam. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2007**, 25(5), 473.
- [30] Miller, I. K. Amide-exchange reactions in mixtures of *N*-alkyl amides and in polyamide melt blends. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14(6), 1403-1417.
- [31] Scherrenberg, R.; Moonen, J.; Mortensen, K. Small-angle neutron scattering study on the transamidation of polyamide-4.6. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1996**, 34(2), 335-340.
- [32] Puglisi, C.; Samperi, F.; di Giorgi, S.; Montaudo, G. Exchange reactions occurring through active chain ends. MALDI-TOF characterization of copolymers from nylon 6, 6 and nylon 6, 10. *Macromolecules*, **2003**, 36(4), 1098-1107.
- [33] Samperi, F.; Montaudo, M. S.; Puglisi, C.; di Giorgi, S.; Montaudo, G. Structural characterization of copolyamides synthesized *via* the facile blending of polyamides. *Macromolecules*, **2004**, 37(17), 6449-6459.
- [34] Eersels, K. L. L.; Aerdt, A. M.; Groeninckx, G. Transamidation in melt-mixed aliphatic and aromatic polyamides. 2. Molecular characterization of PA46/PA6I blends as a function of the extrusion time, extrusion temperature, and blend composition. *Macromolecules*, **1996**, 29(3), 1046-1050.
- [35] Eersels, K. L. L.; Groeninckx, G.; Koch, M. H. J.; Reynaers, H. Influence of transreaction processes on the morphology of semicrystalline aliphatic/aromatic polyamide blends. *Polymer*, **1998**, 39(17), 3893-3900.
- [36] Powell, C. S.; Kalika, D. S. The semicrystalline morphology of aliphatic-aromatic polyamide blends. *Polymer*, **2000**, 41(12), 4651-4659.
- [37] Jeyakumar, A.; Goossens, H.; Noordover, B.; Prusty, M.; Scheibitz, M.; Koning, C. Polyamide-6, 6-based blocky copolyamides obtained by solid-state modification. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2013**, 51(23), 5118-5129.
- [38] Vannini, M.; Marchese, P.; Celli, A.; Lorenzetti, C. Block and random copolyamides of poly(*m*-xylylene adipamide) and poly(hexamethylene isophthalamide-*co*-terephthalamide): methods of preparation and relationships between molecular structure and phase behavior. *Polym. Eng. Sci.*, **2015**, 55(7), 1475-1484.
- [39] Fleischer, A. Ueber bildung von azoverbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1876**, 9(1), 992-995.
- [40] Otsuji, Y.; Matsumura, N.; Imoto, E. Transacylation from acid amides to amines catalyzed by carbon dioxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41(6), 1485.
- [41] Bon, E.; Bigg, D. C. H.; Bertrand, G. Aluminum chloride-promoted transamidation reactions. *J. Org. Chem.*, **1994**, 59(15), 4035-4036.
- [42] Ayub Ali, M.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Kon, K.; Shimizu, K. I. Fe³⁺-exchanged clay catalyzed transamidation of amides with amines under solvent-free condition. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55(7), 1316-1319.
- [43] Becerra-Figueroa, L.; Ojeda-Porras, A.; Gamba-Sánchez, D. Transamidation of carboxamides catalyzed by Fe(III) and water. *J. Org. Chem.*, **2014**, 79(10), 4544-4552.
- [44] Arefi, M.; Heydari, A. Transamidation of primary carboxamides, phthalimide, urea and thiourea with amines using Fe(OH)₃@Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as an efficient recyclable catalyst. *RSC Adv.*, **2016**, 6(29), 24684-24689.
- [45] Thale, P. B.; Borase, P. N.; Shankarling, G. S. Transamidation catalysed by a magnetically separable Fe₃O₄ nano catalyst under solvent-free conditions. *RSC Adv.*, **2016**, 6(58), 52724-52728.
- [46] Arefi, M.; Miraki, M. K.; Mostafalu, R.; Sattari, M.; Heydari, A. Citric acid stabilized on the surface of magnetic nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for transamidation of carboxamides, phthalimide, urea and thiourea with amines under neat conditions. *J. Iran. Chem. Soc.*,

- 2019**, 16(2), 393-400.
- [47] Kumar, V.; Dhawan, S.; Bala, R. N.; Mohite, S. B.; Singh, P.; Karpoomath, R. Cu-catalysed transamidation of unactivated aliphatic amides. *Org. Biomol. Chem.*, **2022**, 20(34), 6931-6940.
- [48] Stephenson, N. A.; Zhu, J.; Gellman, S. H.; Stahl, S. S. Catalytic transamidation reactions compatible with tertiary amide metathesis under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(29), 10003-10008.
- [49] Atkinson, B. N.; Chhatwal, A. R.; Lomax, H. V.; Walton, J. W.; Williams, J. M. Transamidation of primary amides with amines catalyzed by zirconocene dichloride. *Chem. Commun. Camb. Engl.*, **2012**, 48(95), 11626-11628.
- [50] Feng, F. F.; Liu, X. Y.; Cheung, C. W.; Ma, J. A. Tungsten-catalyzed transamidation of tertiary alkyl amides. *ACS Catal.*, **2021**, 11(12), 7070-7079.
- [51] Hoerter, J. M.; Otte, K. M.; Gellman, S. H.; Stahl, S. S. Mechanism of Al(III)-catalyzed transamidation of unactivated secondary carboxamides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(15), 5177-5183.
- [52] Hoerter, J. M.; Otte, K. M.; Gellman, S. H.; Cui, Q.; Stahl, S. S. Discovery and mechanistic study of Al(III)-catalyzed transamidation of tertiary amides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(2), 647-654.
- [53] Wybon, C. C. D.; Mensch, C.; Hollanders, C.; Gadais, C.; Herrebout, W. A.; Ballet, S.; Maes, B. U. W. Zn-catalyzed *tert*-butyl nicotinate-directed amide cleavage as a biomimic of metallo-exopeptidase activity. *ACS Catal.*, **2018**, 8(1), 203-218.
- [54] Kissounko, D. A.; Hoerter, J. M.; Guzei, I. A.; Cui, Q.; Gellman, S. H.; Stahl, S. S. Ti-IV-mediated reactions between primary amines and secondary carboxamides: amidine formation versus transamidation. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(6), 1776-1783.
- [55] Kissounko, D. A.; Guzei, I. A.; Gellman, S. H.; Stahl, S. S. Titanium(IV)-mediated conversion of carboxamides to amidines and implications for catalytic transamidation. *Organometallics*, **2005**, 24(22), 5208-5210.
- [56] Acosta-Guzmán, P.; Mateus-Gómez, A.; Gamba-Sánchez, D. Direct transamidation reactions: mechanism and recent advances. *Molecules*, **2018**, 23(9), 2382.
- [57] Hatano, M.; Ishihara, K. Lanthanum(III) catalysts for highly efficient and chemoselective transesterification. *Chem. Commun.*, **2013**, 49(20), 1983-1997.
- [58] Sheng, H. T.; Zeng, R. J.; Wang, W. J.; Luo, S. W.; Feng, Y.; Liu, J.; Chen, W. J.; Zhu, M. Z.; Guo, Q. X. An efficient heterobimetallic lanthanide alkoxide catalyst for transamidation of amides under solvent-free conditions. *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, 359(2), 302-313.
- [59] Rao, S. N.; Mohan, D. C.; Adimurthy, S. L-proline: an efficient catalyst for transamidation of carboxamides with amines. *Org. Lett.*, **2013**, 15(7), 1496-1499.
- [60] Denissen, W.; Driesbeke, M.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 14857.
- [61] Tian, Q. Q.; Gan, Z. J.; Wang, X. T.; Li, D.; Luo, W.; Wang, H. J.; Dai, Z. S.; Yuan, J. Y. Imidazolium chloride: an efficient catalyst for transamidation of primary amines. *Molecules*, **2018**, 23(9), 2234.
- [62] Yang, Y.; Liu, J.; Kamounah, F. S.; Ciancaleoni, G.; Lee, J. W. A CO₂-catalyzed transamidation reaction. *J. Org. Chem.*, **2021**, 86(23), 16867-16881.
- [63] Nguyen, T. B.; Sorres, J.; Tran, M. Q.; Ermolenko, L.; Al-Mourabit, A. Boric acid: a highly efficient catalyst for transamidation of carboxamides with amines. *Org. Lett.*, **2012**, 14(12), 3202-3205.
- [64] Nageswara Rao, S.; Chandra Mohan, D.; Adimurthy, S. Chitosan: an efficient recyclable catalyst for transamidation of carboxamides with amines under neat conditions. *Green Chem.*, **2014**, 16(9), 4122-4126.
- [65] Allen, C. L.; Atkinson, B. N.; Williams, J. M. Transamidation of primary amides with amines using hydroxylamine hydrochloride as an inorganic catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(6), 1383-1386.
- [66] Liu, J. Y.; Zhao, C. Y. Lactic acid-catalyzed transamidation reactions of carboxamides with amines. *Chinese J. Org. Chem.*, **2021**, 41(6),

- 2310.
- [67] Patel, K. P.; Gayakwad, E. M.; Patil, V. V.; Shankarling, G. S. Graphene oxide: a metal-free carbocatalyst for the synthesis of diverse amides under solvent-free conditions. *Adv. Synth. Catal.*, **2019**, 361(9), 2107-2116.
- [68] Yang, X.; Fan, L. L.; Xue, Y. Mechanistic insights into L-proline-catalyzed transamidation of carboxamide with benzylamine from density functional theory calculations. *RSC Adv.*, **2014**, 4(57), 30108-30117.
- [69] Yao, Z.; Sun, J. M.; Wang, Q.; Cao, K. Study on ester-amide exchange reaction between PBS and PA6IcoT. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51(2), 751-757.
- [70] Lu, X. B.; Zhang, H. M.; Zhang, Y. Study on ester-amide exchange reactions between Nylon 1010 and ethylene-vinyl acetate rubber with different metal derivatives. *J. Polym. Res.*, **2014**, 21(10), 539.
- [71] Wu, W. J.; Wan, C. Y.; Zhang, H. M.; Zhang, Y. *In situ* ester-amide exchange reaction between polyamide 6 and ethylene-vinyl acetate rubber during melt blending. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(10), 40272.
- [72] Gug, J.; Sobkowicz, M. J. Improvement of the mechanical behavior of bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends by reactive compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(45), 43350.
- [73] Gug, J. I.; Tan, B.; Soule, J.; Downie, M.; Barrington, J.; Sobkowicz, M. J. Analysis of models predicting morphology transitions in reactive twin-screw extrusion of bio-based polyester/polyamide blends. *Int. Polym. Process.*, **2017**, 32(3), 363-377.
- [74] Gug, J.; Soule, J.; Tan, B.; Sobkowicz, M. J. Effects of chain-extending stabilizer on bioplastic poly(lactic acid)/polyamide blends compatibilized by reactive extrusion. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2018**, 153, 118-129.
- [75] Hirai, T.; Yagi, K.; Okamoto, K.; Onochi, Y.; Kawada, J. *In situ* reactive compatibilization of polyamide 6 and polycarbonate blend by the catalytic effect of phenol novolac. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(5), 1855-1861.
- [76] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965-968.
- [77] 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构. *高分子学报*, **2016**, (6), 685-687.
- [78] 陈兴幸, 钟倩云, 王淑娟, 吴宥伸, 谭继东, 雷恒鑫, 黄绍永, 张彦峰. 动态共价键高分子材料的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(5), 469-484.
- [79] 郝树杰, 周威, 潘政, 薄采颖, 张猛, 周永红. 动态可逆交联聚合物的研究进展. *热固性树脂*, **2021**, 36(2), 52-59.
- [80] Li, G. C.; Ji, C. L.; Hong, X.; Szostak, M. Highly chemoselective, transition-metal-free transamidation of unactivated amides and direct amidation of alkyl esters by N—C/O—C cleavage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(28), 11161-11172.
- [81] Ghose, A. K.; Viswanadhan, V. N.; Wendoloski, J. J. A knowledge-based approach in designing combinatorial or medicinal chemistry libraries for drug discovery. 1. A qualitative and quantitative characterization of known drug databases. *J. Comb. Chem.*, **1999**, 1(1), 55-68.