

生物基化学品合成聚酰胺弹性体的研究进展

张佳星¹, 李健², 张辉^{3*}, 王梦月¹, 阎斌^{1*}

(1. 四川大学 轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川页岩气勘探开发有限责任公司, 四川 成都 610000; 3. 四川汇利集团, 四川 成都 611731)

摘要: 聚酰胺热塑性弹性体 (TPAEs) 具有优异的力学性能、熵弹性和可加工性, 已成为重要的弹性体材料。但传统的 TPAEs 原料主要来自于石化资源, 造成了高能耗和环境污染等问题。生物基 TPAEs 符合现代绿色环保、“双碳”目标的发展要求, 利用生物基平台化学品制备弹性体具有实际应用价值和现实意义。该文系统概括了制备 TPAEs 的生物基平台化学品原料, 包括生物基的二胺、二羧酸、氨基酸和内酰胺, 详细介绍了不同生物基化学品的来源、合成路线以及相应的生物基 TPAEs 的性能, 对生物基化学品的国内发展现状和未来的方向进行了展望; 总结了合成生物基 TPAEs 软段化合物的种类、制备机理和性能差异, 并简要展望了生物基 TPAEs 的功能特性与应用前景。最后提出了生物基平台化学品及 TPAEs 的机遇和挑战。

关键词: 生物基聚酰胺; 热塑性弹性体; 生物基平台化学品; 共聚物; 生物质; 合成

中图分类号: TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1393-13

Research progress on synthesis of polyamide elastomers from biobased platform chemicals

ZHANG Jiaying¹, LI Jian², ZHANG Hui^{3*}, WANG Mengyue¹, YAN Bin^{1*}

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Sichuan Shale Gas Exploration and Development Co., Ltd., Chengdu 610000, Sichuan, China; 3. Sichuan Huili Industry Co., Ltd., Chengdu 611731, Sichuan, China)

Abstract: Thermoplastic polyamide elastomers (TPAEs) have emerged as important elastomer materials, because of their outstanding mechanical properties, entropy elasticity and processability. However, the traditional raw precursors of TPAEs are mainly from fossil materials, which causes high energy consumption and environmental pollution. Therefore, bio-based TPAEs are aligned with the development demands of modern green environmental protection and the 'double carbon' goal, and the utilization of bio-based platform chemicals for the production of elastomers holds practical value and significance. A comprehensive summary of biomass platform chemical raw materials used for TPAEs preparation, including bio-based diamines, bio-based dicarboxylic acids, bio-based amino acids, and bio-based lactams was provided. Detailed information on the sources, preparation methods, and properties of various bio-based chemicals and their corresponding TPAEs was presented, while the domestic development status and future direction of bio-based chemicals were prospected. The types, preparation mechanisms and performance differences of soft segment compounds for synthetic bio-based TPAEs were summarized, along with a brief outlook on the functional properties and potential applications of bio-based TPAEs. In the end, the opportunities and challenges associated with bio-based platform chemicals and TPAEs were discussed.

Key words: bio-based polyamides; thermoplastic elastomers; bio-based platform chemicals; copolymers; biomass; synthesis

收稿日期: 2024-05-14; 定用日期: 2024-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240395

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21876119)

作者简介: 张佳星 (1998—), 男, 博士生, E-mail: zjx3199213919@163.com。联系人: 张辉 (1982—), 男, 工程师, E-mail: 23196807@qq.com; 阎斌 (1983—), 男, 研究员, E-mail: yanbinsu@126.com。

高分子材料因其易加工、低成本、机械性能优良和耐久性等独特优势在各个领域得到了广泛应用^[1]。聚酰胺 (PA) 是一类含有酰胺键重复单元的聚合物, 俗称尼龙, 具有优异的机械性能, 如耐磨性、抗冲击强度和高硬度, 是五大工程塑料之一^[2]。以 PA 为硬链段合成的热塑性弹性体——聚酰胺热塑性弹性体 (TPAEs), 含有的分子间氢键和微相分离等结构使弹性体具有良好的尺寸稳定性、高强度、高耐摩擦、耐刮擦和优异的缓冲减震性能, 同时具有易于热成型和回收利用的优势, 已广泛应用于汽车、纺织、电气、医疗和机械零件等领域^[3]。TPAEs 系列中比较著名的商业产品是法国 ARKEMA 公司开发的 Pebax 弹性体, 主要包括 PA6、PA11、PA12 型聚醚嵌段弹性体, 并在 1980 年投放市场。然而, 这些经典的 PA 及弹性体的合成原料, 如二羧酸、二胺和内酰胺, 高度依赖石油资源, 对当前生态文明建设和绿色发展是一个巨大的挑战。

2022 年, 中国明确将生物基材料替代传统石化原料纳入国家生物技术和生物产业的发展目标, 生物基 TPAEs 材料的发展也成为国家发展绿色低碳经济的重要组成部分^[4]。开发制备 TPAEs 化学品的低碳绿色替代途径, 减少石油资源的消耗, 已成为学术界和工业界的共识。通过蛋白质或多糖的代谢工及蓖麻油、油酸等植物油的裂解, 获得生物基可再生平台化学品的工艺技术已日臻成熟完善^[5-6]。例如: 从植物蛋白的生物代谢工程可以得到丁二胺^[7]; 从木质纤维素的化学催化可以获得呋喃二甲酸^[8], 这些单体化学品可以合成生物基 PA 及 TPAEs (图 1)。目前, 对 PA 及弹性体的研究逐渐深入, 已被探索及产业化的生物基 PA 日益丰富, 包括 PA4、PA8F、PA66、PA56 等品种^[9]。这些生物基平台化学品的来源丰富, 能够有效替代传统石油基单体, 为 TPAEs 产品的绿色、环保、可持续发展提供了新途径。

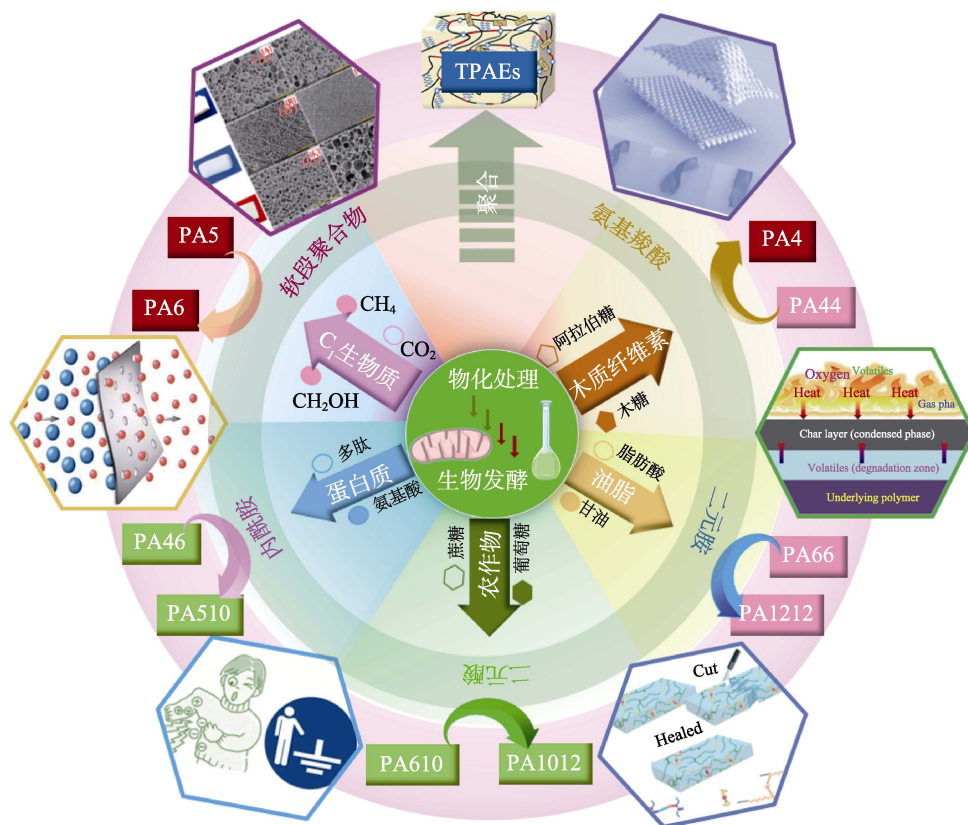


图 1 通过生物和化学转化法制备生物质基平台化学品及聚酰胺弹性体

Fig. 1 Preparation of biomass-based platform chemicals and polyamide elastomers through biological and chemical conversion methods

本文将重点综述近年来用于合成生物基 TPAEs 的 PA 硬段平台化学品 (包含二胺、二羧酸、内酰胺等) 以及它们的来源和制备方法, 并对生物基 TPAEs 的软链段聚合物进行总结, 以期为未来弹性体产品的绿色制备和发展提供新的思路和建议。

1 合成生物基 TPAEs 的平台化学品

生物基 TPAEs 是具有软硬段的嵌段聚合物, 硬段是具有高的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔融温度的 PA 链段, 它主要是由二元酸和二元胺脱水缩聚而

成, 或是由内酰胺开环聚合制备; 软段包括生物基聚醚型或聚酯型多元醇等低 T_g 的聚合物, 如聚乙二醇、聚己内酯。在绿色经济和“双碳”背景下, 将可再生资源经代谢工程、化学转化等方式生产增值平台化学品, 已广泛用于可持续和绿色生产工业。本节将根据硬段和软段的不同生物基化学品成分, 介绍生物基 TPAEs 的单体来源、制备路线和结构性性能。

1.1 生物基硬链段的合成单体

1.1.1 生物基二胺

二胺能与二羧酸缩聚制备 PA, 其在自然界中含量丰富, 特别是对生命体的生理过程有重要的作用, 如二胺用作植物激素和各种运输离子通道的调节剂等, 也是工业合成中重要的平台化学品, 常用于制备杀虫剂、表面活性剂及机油、燃料的添加剂等^[10]。为实现经济和环境可持续发展, 生物基二胺成为替代石化产品的最佳选择^[11]。

天然戊二胺(尸胺)可由赖氨酸脱羧酶催化 L-赖氨酸直接脱羧形成, 广泛分布于原核生物和真核生物中^[12]。作为生物基 PA 的重要单体, 尸胺基聚酰胺(PA5X, X 为二元酸的碳原子数)因其环保、吸水性优异和尺寸稳定性而具有广阔的应用前景。目前, 通过直接酶催化生产戊二胺无法实现规模化, 工业上主要通过代谢工程菌株直接发酵或 L-赖氨酸全细胞生物转化生产^[13]。使用戊二胺与适当的生物嵌段(如琥珀酸、己二酸或癸二酸)聚合, 可分别

生成完全生物基的聚酰胺家族 PA5X, 如 PA54、PA56 和 PA510。与石油基 PA66 相比, PA5X 还表现出优异的拉伸强度、高熔点和耐有机溶剂性, 可在许多应用中代替 PA66。表 1 比较了 PA6、PA66、生物基 PA56 和生物基 PA510 的材料特性。沈嘉琪等^[14]研究了不同链长的二元酸对脂肪族 PA5X (X=6、8、10、12、14) 的热性能和机械性能的影响。结果表明, 随着重复单元链长的增加, PA5X 的结晶温度降低了 50 °C, 但初始分解温度呈递增趋势, PA514 的初始分解温度高达 420 °C, 拉伸强度和弯曲强度随着重复单元链长的增加分别下降了 39.5% 和 44.9%。

表 1 PA6、PA66、PA56 和 PA510 的性质^[12]

性能	熔点/°C	T_g /°C	密度/(g/cm ³)	吸水率/%
PA6	220	54	1.14	3.0
PA66	260	60	1.14	2.8
生物基 PA56	253	55	1.14	3.3
生物基 PA510	215	50	1.07	1.8

香草醛及其衍生物是少有的天然芳香族化合物, 可以通过分解植物中丰富的木质素进行大规模的工业化生产。香草醛结构简单, 通过酶催化偶联反应生成二香草醛底物^[15], 或酶促氧化将香草酸简单二聚成二香草酸(DVA)^[16], 这些二聚体是改善香草醛基单体的反应性和制备芳香族二胺及二元酸的理想前体之一。

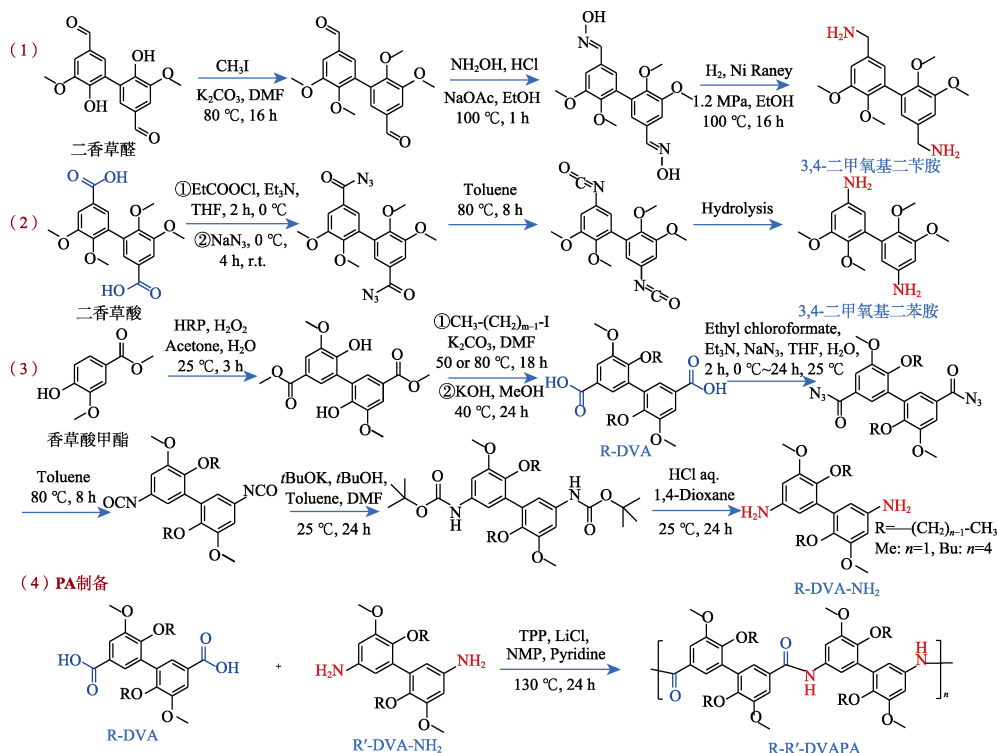


图 2 香草醛基芳香族二元胺的制备路线及 PA 合成示意图^[17-18]

Fig. 2 Schematic diagram of preparation route of vanillin-based aromatic diamines and PA^[17-18]

将二香草醛烷基化生成甲基化二香草醛(产率>95%),然后与盐酸羟胺生成甲基化二香草肟中间体(产率>95%),最后氢化还原为甲基化二香草胺,如图 2(1)路线所示;第 2 种途径是基于 Curtius 重排,如图 2(2)路线所示,二香草酸通过两步反应转变为酰基叠氮化物中间体(产率>60%),然后只需在无水甲苯中加热即可获得高产率(>80%)的二异氰酸酯,最后在碱性条件下水解,生成 3,4-二甲氧基二苯胺(DMAN)^[17]。YAGURA 等^[18]从香草酸甲酯出发,合成了具有甲基或丁基侧链的 DVA 基芳香族二胺,再通过 DVA 基二羧酸和二胺

单体的缩聚反应,合成了全 DVA 基芳香族 PA(R,R'-DVAPA),见图 2(3)和(4)反应机理,DVAPA 的重均相对分子质量为 49000~60000, T_g 为 207~262 °C,在极性有机溶剂中具有良好的溶解性,其中,含丁基侧链的 DVAPA 薄膜的最大拉伸强度约为 40 MPa。

生物基二胺作为 PA 的核心单体,除上述二胺的绿色制备外,还有多种生物基二胺已实现产业化或仍在探索阶段,见表 2。相比于二胺的传统化学合成,利用生物法制备二胺更具有环保性、节约性和选择性,是生物基尼龙单体材料发展的重要方向。

表 2 生物基二元胺的来源及制备方法
Table 2 Sources and preparation methods of bio-based diamines

生物基二元胺	生物质来源	制备方法	生物基 PA	参考文献
丙二胺	草酰乙酸、亚精胺	代谢工程	PA3X	[10]
丁二胺	丁二醇、精氨酸、鸟氨酸	发酵法、全细胞催化法	PA46、PA4T、PA410	[19-20]
戊二胺	赖氨酸、葡萄糖、蓖麻油	发酵法、全细胞催化法	PA56、PA54、PA510	[12,14,21]
己二胺	谷氨酸、己二酸	代谢工程、化学催化	PA66、PA610、PA6T	[10]
壬二胺	油酸、蓖麻油	壬二酸法	PA9T	[4]
癸二胺	蓖麻油、癸烷	化学合成、生物发酵法	PA1010、PA10T	[4]
十二烷二胺	癸二酸二甲酯	化学催化	PA1212、PA12T	[22]
2,5-二氨基呋喃	5-羟甲基糠醛(5-HMF)、木质纤维素	催化胺化	PA10F	[23]
二氨基异甘露糖醇	异山梨醇、葡萄糖	催化胺化	共聚酰胺	[24-25]
香草酸基二胺	香草酸、香草醛	酶催化、化学改性	全二香草酸基芳香族 PA	[17]
N^1,N^4 -双(4-氨基丁基)对苯二甲酰二胺	单糖	代谢工程	PA6 共聚酰胺	[26]
4,4'-二氨基- α -truxillic 酸	4-氨基肉桂酸	化学改性	氟化 PA	[27]

1.1.2 生物基二元酸

二元羧酸是具有高附加值和大需求量的平台化学品,作为 PA、聚酯和聚氨酯(PU)等聚合材料的核心单体及添加剂,其来源和绿色制备对化工工业清洁生产和“碳中和”目标尤为重要。

癸二酸是重要的脂肪族二元酸之一,是合成 PA610、PA410 和 PA1010 等尼龙材料的单体之一,同时也作为聚酯弹性体、涂料、化妆品和增塑剂等合成原料,具有广阔的应用领域^[28]。目前,生物基癸二酸的制备工艺包括基于正癸烷的酵母发酵法,基于蓖麻油的氧化裂解、碱熔裂解和酶催化合成,基于己二酸的电解法^[29-30]。基于生物基癸二酸多样化的制备方式,癸二酸基尼龙材料的研发和产业化已初见成效,中国于 20 世纪 60 年代已经实现了生物基 PA1010 的规模化生产。从蓖麻油中提取的癸二酸与戊二胺缩聚形成的全生物基 PA510,其熔融温度和力学强度可以媲美传统石油基 PA6 和 PA66,展现出生物基聚合物的巨大潜力^[31]。WOLFFS 等^[32]采用直接固相缩聚法成功地批量合

成了新型半芳香族生物基共聚 PA——PA4T/410 和 PA6T/610,这种交替可以避免对苯二甲酰亚胺部分发生转酰胺基化,从而产生高的结晶度和熔点。

呋喃二甲酸(FDCA)是具有刚性芳香结构的生物基平台化合物,与石油基对苯二甲酸(TPA)相比,FDCA 由于碳原子数减少和芳香性较小而表现出良好的生物降解性、溶解性和加工性能^[33]。HOPFF 等^[34]在 20 世纪 60 年代首次用 FDCA 制备聚酰胺,打破了芳香族 PA 合成对石化资源的依赖,符合绿色合成和清洁生产的要求。生物基 FDCA 是使用化学或生物方法从 5-羟甲基糠醛(5-HMF)和己糖二酸等生物基化合物中合成,目前,最可行和规模化制备 FDCA 的工艺是 5-HMF 路线^[8]。含呋喃环的生物基 PA 的结构与性能被研究得较多,其中,有将 FDCA 与不同芳香族二胺在优化条件下直接缩聚制备一系列呋喃基 PA,如图 3 所示,溶解性测试表明,聚合物在有机溶剂中具有良好的溶解性^[35]。呋喃环上的 O 能与酰胺中的 H 形成氢键,从而抑制 PA 分子间氢键的形成,降低了聚合物的氢键密度;

同时, 呋喃环打破 PA 分子链的对称性和规则排列, 从而改善了溶解性, 如 PA8F 的晶体结构与聚对苯二胺形似, 但其结晶度仅有 15%^[36]。基于此, 毛磊

等^[37]将三甲基六亚甲基二胺和 2,5-呋喃二甲酸二甲酯通过熔融缩聚, 制备了具有高透光率和良好溶解性的生物基 PA。

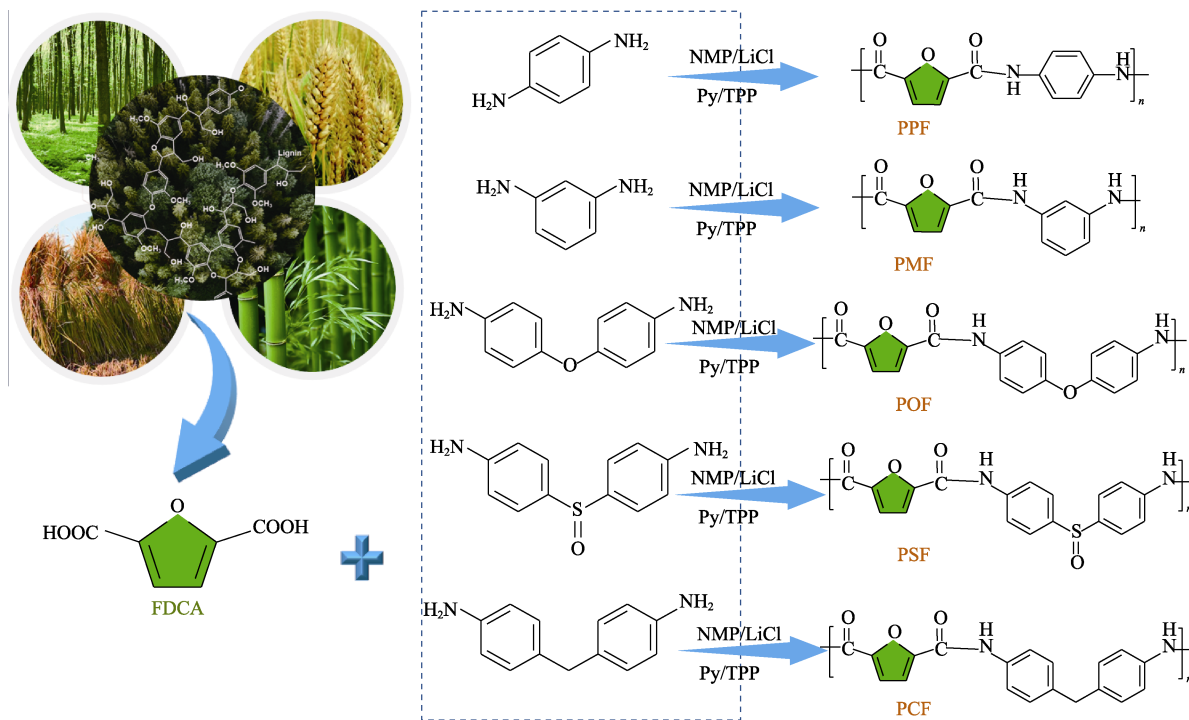


图 3 生物基芳香族呋喃聚酰胺的合成过程示意图^[35]

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis process of bio-based aromatic furan polyamides^[35]

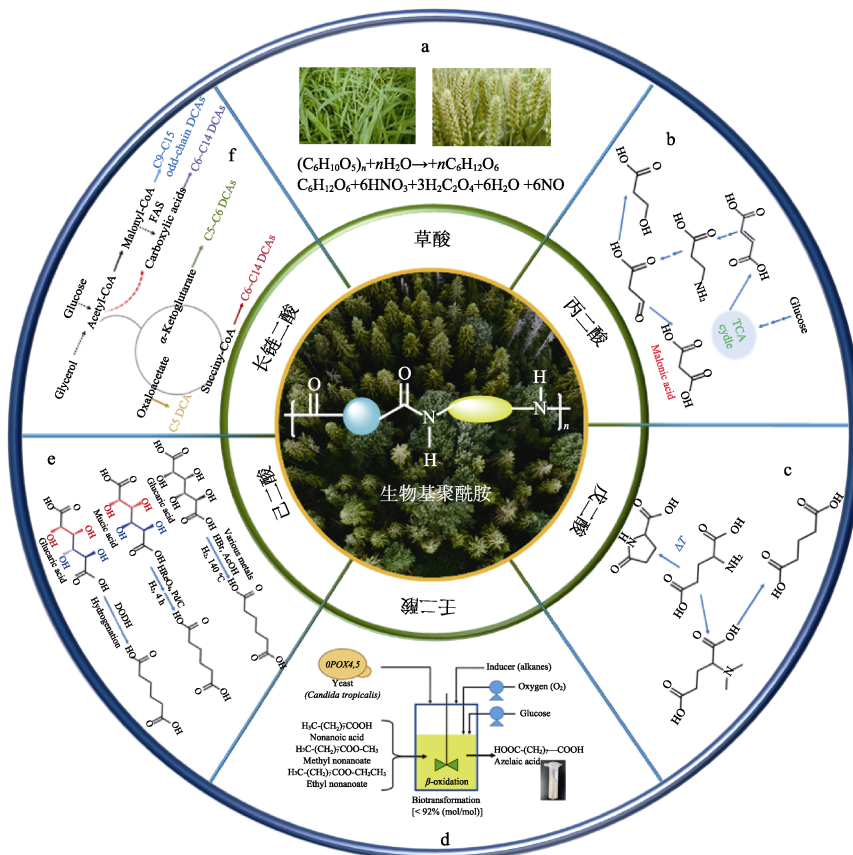


图 4 不同生物基二元羧酸的合成路线示意图^[38-43]

Fig. 4 Schematic diagram of synthetic routes of different bio-based dicarboxylic acids^[38-43]

利用木质纤维素、多糖等可再生的生物质资源开发和制备的二元酸已有诸多报道,从原料、工艺路线到提纯分离都表现出多样化的发展趋势。制备生物基 PA 树脂的二元酸也不止上述几种,还有多种二元酸已实现绿色化生产,如图 4 所示,包括草酸^[43]、丙二酸^[42]、戊二酸^[41]、己二酸^[40]、壬二酸^[39]以及其他长链脂肪族二元酸^[38]。

1.1.3 生物基氨基酸

γ -氨基丁酸(GABA)是一种广泛存在于自然界的非蛋白质氨基酸,是谷氨酸的脱羧产物,可用于制备药品、食品和生物基 PA4^[44]。JORGE 等^[45]利用发酵工程建立了一条通过腐胺生产 GABA 的新途径,通过产腐胺的重组谷氨酸棒杆菌菌株转化为产 GABA 的菌株,所得菌株可产生(5.3±0.1) g/L 的 GABA。基于 GABA 制备的生物基 PA4 可在土壤、活性污泥和海水中生物降解的优点^[46],将 GABA 引入到二元酸对硝基苯酯中,合成了一系列新型聚酯酰胺,制得的聚合物均表现出相对较高的熔融温度,其热稳定性比 PA4 高,且在海水中表现出比相应的均聚酯更高的生物降解性^[47]。

5-氨基戊酸和戊二酸是用于生产 PA5 的基本单体,与尸胺类似,它们可由 L-赖氨酸通过生物化学方法生产,每年产量可达 220 万 t^[48]。PA11 和 PA12 是较早实现产业化和工艺成熟的 AB 型生物基 PA,其单体生物基 ω -十一碳氨基酸和 ω -十二碳氨基酸可以通过蓖麻油、脂肪酸等生物质裂解、水解和氢化等处理制备^[49]。此外,生物基芳香族氨基酸也可赋予 PA 不同的性能,例如:用重组细菌从生物质中制备了一种外来芳香族氨基酸——4-氨基肉桂酸,对其进行了定量光二聚反应,得到了具有 α -truxillic 刚性结构的二元酸和二氨基单体,其缩聚形成以苯环丁烷为重复主链的 PA,可以加工成无定形纤维和高透明度的塑料薄膜^[50]。尽管存在非晶态结构,但该纤维的机械强度最高可达 407 MPa,高于其他透明塑料和硼硅酸盐玻璃。

1.1.4 生物基内酰胺

ϵ -己内酰胺是应用广泛的化工原料,2019 年世界己内酰胺的消费量已达到 640 万 t^[51]。美国 Genomatica 生物技术有限公司通过生物糖发酵工艺,报道了全生物基己内酰胺的规模化生产,其还可以通过赖氨酸、木质素等途径制备,图 5 总结了这些制备路线。 ϵ -己内酰胺是制备 PA6 的关键原料,主要包括 ϵ -己内酰胺的水解、阳离子和阴离子开环聚合,区别在于聚合反应的引发方式^[53]。

生物基 PA6 是一种经济高效的工程热塑性聚合物,具有良好的机械强度、耐化学性和可回收性。

据统计, ϵ -己内酰胺能够减少价值 100 亿美元的产品所产生的温室气体排放,是理想的低碳环保工业聚合物。曲希明等^[54]将赖氨酸与己内酰胺混合原位聚合,制备了支化 PA6,与线性 PA6 相比,其只有 α 晶型,结晶度降低且表现出剪切变稀的现象。

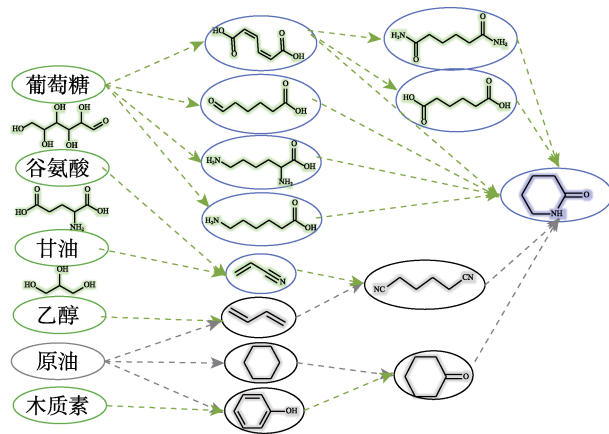


图 5 生物基己内酰胺的合成路线示意图^[52]
Fig. 5 Schematic diagram of synthetic routes of bio-based caprolactam^[52]

生物基内酰胺开环聚合制备 PA 的研究逐渐受到关注,例如:PA5 是一种可以由 δ -戊内酰胺单体生产的聚酰胺均聚物,虽然生物基 PA5 尚未实现商业化,但其总体性能与 PA46 接近,可作为其替代品。 δ -戊内酰胺可以从植物中提取,通常经赖氨酸、5-氨基戊酸酶催化生产^[55]。ZHANG 等^[56]将 ω -氨基脂肪酸前体环化为相应内酰胺的酶——ORF26 酰基辅酶,其具有广泛的底物普适性,可将 4-氨基丁酸、5-氨基戊酸和 6-氨基己酸环化为对应的 γ -丁内酰胺、 δ -戊内酰胺和 ϵ -己内酰胺,用于制备生物基脂肪族长链尼龙材料的内酰胺单体;可以利用闭环复分解法,将油酸等脂肪酸单体,如十一碳、十二碳和十三碳的内酰胺分别用于制备 PA11、PA12 和 PA13 长链尼龙材料^[57]。

1.1.5 硬段生物基平台化学品的前景

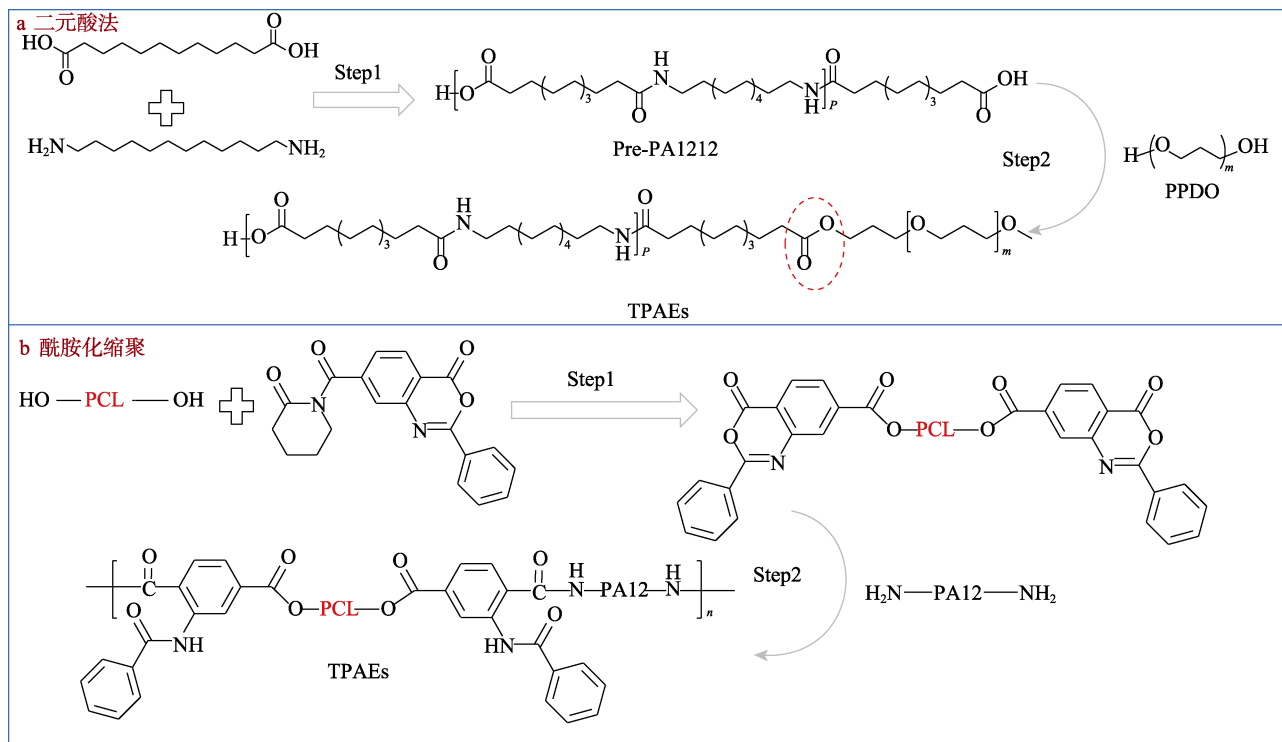
来源于油脂、木质纤维素等生物质的平台化学品在绿色材料开发设计中占有极大的比重,特别是以 PA66 为代表的全生物基聚合物,其原料己二胺和己二酸已被美国 Rennovia Inc 和 Genomatica 等公司相继产业化生产。由此可见,化工企业已将未来材料开发的重心逐渐转向生物质资源。目前,国内生物基平台化学品的研发和产业链也日趋完善,上海凯赛生物技术股份有限公司凭借长链二元酸和生物基 PA,在 2021 年实现营收 21.97 亿元,其中,生物基长链二元酸年销量突破 61000 t,生物基戊二胺首次实现了全球产业化突破,年产 50000 t;宁夏

新日恒力钢丝绳股份有限公司也推出了年产 50000 t 月桂二酸产业项目, 中国石化扬子石油化工有限公司和山东兰典生物科技股份有限公司等已通过发酵法商业化生产了生物基丁二酸。因此, 在“双碳”的背景下, 具有全生命周期减碳优势的生物基平台化学品迎来了新的发展契机。经检测, 生产每吨生物基 PA56 比传统 PA6 或 PA66 减碳至少 4 t, 这对国家的绿色经济发展和生态建设具有重要的意义。微生物技术和化学方法是从生物质获得小分子单体的主要手段, 从应用潜力来看, 微生物技术更具绿色环保和可持续性。例如: 生物法生产 1 t 癸二酸比化学法减碳约 22%。通过微生物技术制备小相对分子质量的化学品具有突出优势, 但也有明显的技术缺陷, 生物发酵和基因工程等手段主要依赖微生物和酶的作用, 处理过程复杂且不好调控, 外界条件对其影响大, 限制其规模化生产; 同时获得的产物成分复杂, 导致分离纯化困难。因此, 微生物技术未来有两大发展方向, 其一是利用基因工程培育新型菌种, 向耐受性和功能专一性发展; 其二是开发配套的分选纯化技术, 保证产品的规模化和纯度。化学法凭借氧化、水解和催化等技术可实现高效可控的转化, 是目前生物质资源处理的主要手段之一。20 世纪 60 年代, 中国最早实现生物基 PA 产业化的 PA1010 的原料由蓖麻油高温裂解产生。化学处理手段带来便利的同时, 也可能会出现二次污染和能耗过大等问题。因此, 为满足绿色化和低碳生

产要求, 化学法结合物理手段或微生物技术, 是工艺开发的热点, 以此向技术多样化和功能高效化发展。

1.2 生物基 TPAEs 软段的选择

传统的热塑性弹性体包括聚氨酯、聚苯乙烯、聚酯和 TPAEs 等热塑性弹性体。考虑到异氰酸酯的反应活性, 聚氨酯热塑性弹性体的软段主要为含有活泼氢的二元醇低聚物, 如聚乙二醇和聚己内酯二醇等, 聚苯乙烯热塑性弹性体的软段主要由聚二烯烃构成, 聚酯热塑性弹性的软段类型与 TPAEs 相似, 包括聚丁二醇醚等醇醚类和聚丙交酯等聚酯类低聚物, 而根据弹性体合成方法的差异, TPAEs 的软段材料常以氨基、羧基、异氰酸根和羟基等活性基团封端处理^[58]。合成 TPAEs 的反应机理主要包括异氰酸酯法、二元酸法和阴离子开环聚合法等, 合成机理如图 6 所示。软段作为生物基 TPAEs 的重要部分, 其选择标准要考虑诸多因素, 如对硬段的结晶影响、两段相容性、反应类型等。通常软段可分为聚酯型和聚醚型, 见表 3, 聚酯热塑性弹性体软段包括聚碳酸酯、聚己内酯 (PCL)、聚己二酸丁二醇酯和聚乳酸 (PLA) 等, 聚醚热塑性弹性体软段有聚四氢呋喃醚二醇 (PTMO)、聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、聚环氧丙烷 (PPOX) 和聚三亚甲基二醇 (PPDO) 等。生物基二元醇和二元酸等平台化学品的开发和应用是当下化学品材料发展的趋势, 利用其合成的生物基软段制备的弹性体性能也极为可观。



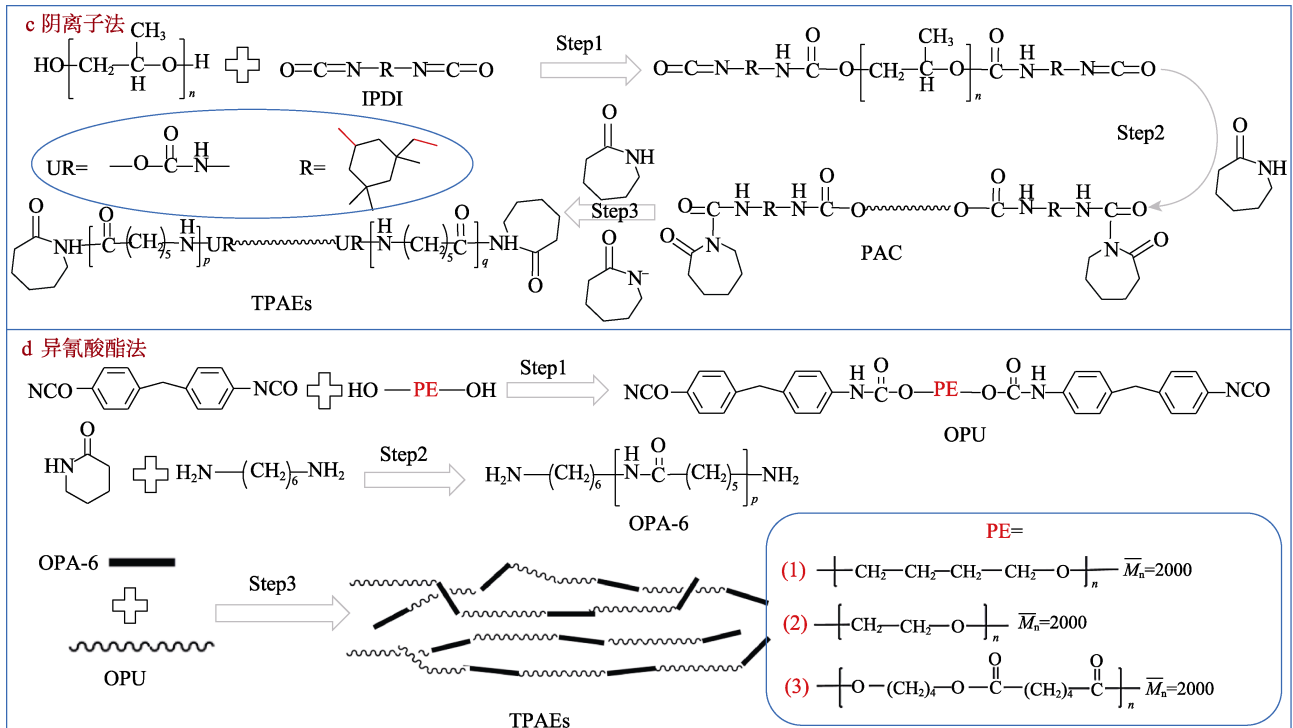


图 6 典型 TPAEs 合成方法示意图^[59-62]
 Fig. 6 Schematic diagram of typical synthesis methods of TPAEs^[59-62]

表 3 不同软段聚合单元及对应的 TPAEs 制备方法
 Table 3 Different soft segment units and corresponding preparation methods of TPAEs

	软段	软段相对分子质量	硬段	TPAEs 合成方法
聚醚类	聚三亚甲基二醇 ^[60]	2000	PA1212 (端羧基)	二元酸法*
	聚乙二醇 ^[63] (双端羧基)	1000	PA56 (端氨基)	酰胺化缩聚*
	聚丙二醇 ^[64] (端氨基)	2000	含苄聚酰胺 (端羧基)	二元酸法
	聚四氢呋喃 ^[65] (端羟基)	1000	PA66 (端羧基)	二元酸法
	聚(四亚甲基醚)二醇 ^[61] (端异氰酸酯基)	2000	PA6 (端氨基)	异氰酸酯法
	聚环氧丙烷 ^[62] (端羟基)	2000	己内酰胺	阴离子法
	衣康酸-聚氧丙烯二胺共聚物 ^[66]	2000	己内酰胺	酰胺交换法*
聚酯类	聚(己二酸丁二醇酯)二醇 ^[61]	2000	PA6 (端氨基)	异氰酸酯法
	二聚酸 ^[67]	—	二乙烯三胺 (端氨基)	一步缩聚法*
	聚己内酯 ^[59] (端羟基)	2000~10000	PA12 (端氨基)	酰胺化缩聚
	聚碳酸酯二醇 ^[68]	1000、2000	PA6 (端异氰酸酯基)	异氰酸酯法
	聚 L-丙交酯 ^[69] (硫醇化)	—	PA4 (烯基化)	硫醇-烯点击反应*

注：“*”代表生物基 TPAEs；“—”代表软段相对分子质量未标明。

常见的聚醚多元醇 PTMO 的核心单体四氢呋喃 (THF) 是由糠醛经呋喃加氢制得。通常生产生物基糠醛的工业法是酸水解多糖, 多糖来自于葵花籽、玉米芯、稻草、麸皮壳等农作物原料。PTMO 通常由 THF 经催化剂 (高氯酸、氟磺酸和 FeCl₃ 等) 引发开环聚合生产^[70], 高相对分子质量的 PTMO 尚未在工业上找到独立的应用, 而作为双官能团的低聚 PTMO 常用于制备各种嵌段共聚物^[71]。PTMO 系列的弹性体由于其分子链上较低的醚键密度, 能改善 TPAEs 亲水性和吸水率高的问题。PPDO 是一种可再生和可生物降解的聚醚, 由酸/

碱催化 1,3-丙二醇 (PDO) 高温缩聚而成, 其核心单体是通过淀粉发酵获得的生物基 PDO^[72]。如图 6a 所示, 将长链 PA1212 与生物基 PPDO 通过两步熔融缩聚制备出 TPAEs, 该弹性体具有良好的低温弹性、高弹性恢复率和良好的热稳定性, 在 CO₂ 分离和透气敷料方面具有潜在的应用^[60]。线性聚醚软段柔顺性良好, 与硬段的相容性和相互作用强, 可赋予 TPAEs 更高的伸长率, 支型聚醚软段能与硬段有更强的缠结和交联, 侧链基团通过内耗可以实现能量耗散, 进而具有阻尼减震和高抗冲击性能。

赵千龙等^[73]探究了不同聚醚软段对 PA1212 基 TPAEs 性能的影响, 结果发现, PEG 与硬段相容性最好, 相应的 TPAEs 的结晶温度较高, 断裂伸长率 >620%, 吸水率高达 30% (由于 PEG 醚键密度大), 而 TPPO 系列的 TPAEs 的吸水率降至 1.4%, PPOX 系列的 TPAEs 具有低温阻尼性。相比于聚醚类软段化合物, 聚酯类软段具有优异的可水解性, 适用于可降解型 TPAEs 的制备。常见的生物基 PLA 和 PCL 都已实现产业化, 特别是生物基 PLA 的生产, 其前体原料乳酸来自于农作物, 经微生物发酵将戊糖转换为乳酸, 乳酸在脱水剂和催化剂的作用下, 本身的羟基和羧基可直接脱水缩合成 PLA; 也可将乳酸转化为二聚体丙交酯, 催化开环聚合成 PLA^[74]。当前, 浙江海正生物材料有限公司和江苏允有成生物环保材料有限公司等多家企业的 PLA 年产量都在万 t 级以上^[75]。在具体制备过程中, 软硬段根据不同的反应类型 (酯化、酰胺化和异氰酸酯类) 进行封端处理, 以保证足够的反应活性。一般情况下, TPAEs 软硬段的相对分子质量都要控制在 2000~6000 之间, 否则会导致 TPAEs 的两段相容性出现问题, 进而影响弹性体的稳定性和强度; 其中, 软段的相对分子质量在 200~3000 之间, 通常在 2000 左右时, 能够与不同相对分子质量的硬段有较好的相容性^[76]。随着软段相对分子质量的增加, 硬段会被包裹导致弹性体结晶性降低, 分解温度和熔点也会下降, 同时弹性体的柔性和形变恢复能力会增强。

2 生物基 TPAEs 的应用前景

生物基制造工艺是通过化学或生物法处理可再生资源来生产增值平台化学品及聚合物, 已被广泛开发和应用于工业“碳中和”。TPAEs 的世界消费量以 30% 的速度逐年增加, 但目前生物基 PA 及 TPAEs 的产量不足其消费量的 1%。国外以法国阿科玛化工公司、美国杜邦公司和巴斯夫股份公司等为代表的化工材料公司, 正着力于 PA6、PA66 和 PA11 等生物基 PA 及 TPAEs 的研发和产业化, 同欧美地区相比, 中国的生物基 TPAEs 产业起步较晚, 除了 PA1010 等少数实现生物基产业化外, 其他产品大宗化进程缓慢。一方面是生物质加工处理技术的不完善和复杂性, 难以大规模产业化生产; 另一方面是生物基平台化学品的成本一般较石油基原料略高, 如生物基癸二酸的价格是 35~40 元/kg, 而石油基癸二酸的价格仅为 22~35 元/kg; 只有少量生物基单体成本能与石油基原料持平, 如生物基丁二酸的市场价格约为 13~16 元/kg, 与石油基丁二酸的市场价格类似

(12~21 元/kg)。单体原料的价格差异导致相应的生物基 PA 及 TPAEs 的成本偏高, 对市场竞争不利。2021 年中国生物基材料产量 700 万 t、产值 >1500 亿元, 仅占化工行业总产值的 2.3%。政府也相应出台了《“十四五”工业绿色发展规划》, 明确鼓励生物基产业部分替代高排放的石化行业, 力争不断丰富生物基平台化学品, 在纤维、泡沫和塑料等化工领域实现规模化应用。

具有卓越的熵弹性、多功能、可再生性和可回收性的生物基 TPAEs 同时具备了硫化橡胶和热塑性塑料的很多优点, 软、硬段的配比赋予了 TPAEs 可调节的结构-性能关系, PA 含量高的 TPAEs 主要表现出塑料的性能, 而软段含量高则会表现出高弹性和优异的弹性恢复性能, 其性能可调控性可满足广泛的应用需求。其应用领域多为服饰、运动用品、医疗器材、汽车零部件等^[77]。2022 年, TPAEs 的全球总产量达到了 4×10^4 左右^[78], 具有广阔的全球市场。与传统石油基弹性体材料相比, 生物基 TPAEs 具有可降解性、可回收性和低碳环保等优势, 日本味之素公司、东丽株式会社、法国阿科玛化工公司等公司相继推出生物基 PA 和弹性体产品, 特别是以 Pebax Rnew 系列为主的 TPAEs, 在诸多领域展现出极大的应用价值^[77]。

2.1 形状记忆功能

在微观形貌上, TPAEs 的非晶区和结晶区会形成三维网络结构和微相分离形态。当 TPAEs 受到外力时, 软链段会发生较大的变形, 而 PA 则充当物理交联点, 阻止分子链发生相对滑移。TPAEs 既能发生临时形变, 又能固定形变, 由此产生了形状记忆功能。CHEN 等^[79]以二聚酸、三聚酸和三乙烯四胺为原料, 成功制备出具有形状记忆和自愈合能力的生物基双功能 TPAEs。如图 7 所示, 弹性体内分子链间的范德华力和氢键形成的动态交联网络赋予了其自修复能力, 在 60 °C 下, 5 min 的形状记忆恢复率可达 95%, 回收效率为 88.9%, 可用于智能电子设备、仿生材料等, 为利用生物质资源制备性能良好的形状记忆和自修复弹性体提供了新的思路。

2.2 发泡性能

弹性体的软段赋予了其良好的弹性, 有望被加工成可用于缓冲和绝缘领域的轻质产品。生物基 TPAEs 内存在分子间和分子内氢键, 进一步增强了泡沫材料的抗变形和抗冲击性能。为抑制弹性体的结晶度和氢键密度对泡沫弹性和柔韧性的影响, 可以引入植物油基长支链二胺以降低硬段的结晶性, 使得大尺寸和高密度的结晶区分解成小晶体, 并充当发泡的成核位点, 支化长链形成链缠结网络, 提

高了材料的熔体强度，有效克服了传统 PA6 结晶度高、熔体强度不足的发泡难题^[80]。RANGANATHAN 等^[81]采用可再生的脂肪族二元酸和不同链长的二胺，通过无催化剂缩聚合成了一系列全生物基 PA

泡沫，改变二胺的链长可以调整泡沫形态，获得均匀的双峰结构泡沫，如图 8 所示，且所有生物基 PA 泡沫的蠕变恢复率超过 85%，为无溶剂低温发泡技术提供了新的借鉴。

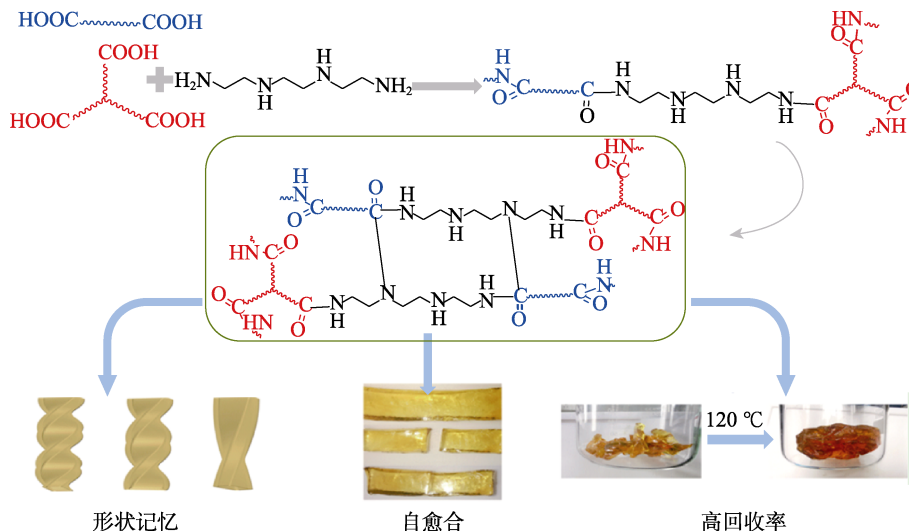


图 7 生物质双功能 TPAEs 的反应机理及功能^[79]

Fig. 7 Reaction mechanism and functions of biomass bifunctional TPAEs^[79]

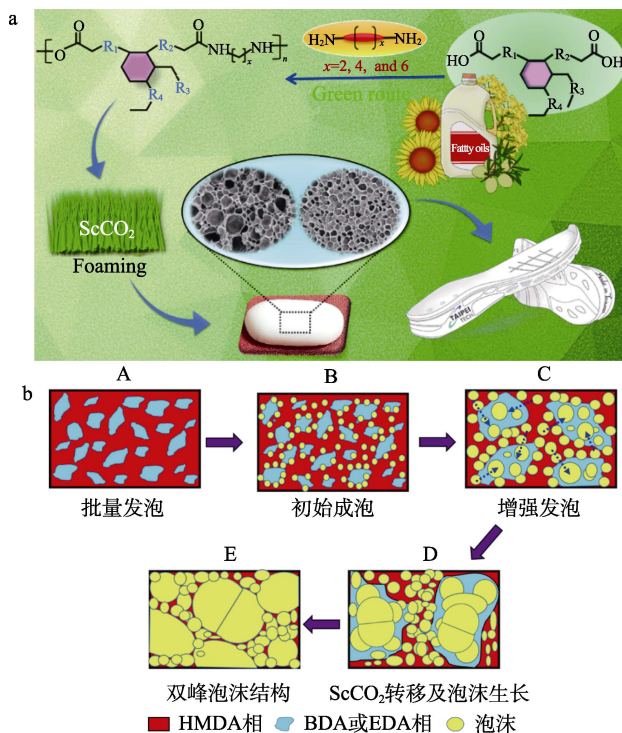


图 8 生物基聚酰胺微孔泡沫的制备 (a) 和泡孔结构形成示意图 (b)^[81]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation of bio-based polyamide microcellular foam (a) and cell structure formation (b)^[81]

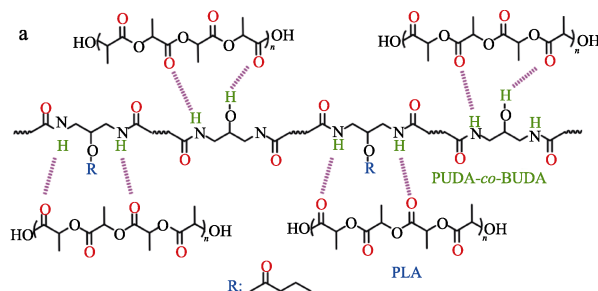
2.3 抗静电及其他性能

TPAEs 中含有一定的亲水聚醚链段，使材料积累的静电荷更容易泄漏，从而降低其表面电阻率。

目前，法国阿科玛化工公司推出了一种抗静电聚合物 (Pebax Rnew 30R51 树脂)，其硬段 PA11 原料来自于蓖麻油，这些生物基原料在生长周期内可以有效地吸收 CO₂，并减少碳足迹，是理想的绿色环保材料^[77]。

Pebax Rnew 30R51 的吸水率可达 20%；此外，通过聚醚软段的分子运动与电荷沿离子网络的转移结合起来，将电荷以络合物的形式移动，弹性体更快地释放出电荷。

同时，根据聚醚链段对气体的亲和性，如 CO₂ 可以调控共聚物的结晶率，形成连续的气体通道而又阻隔液体渗透，可用于气体分离膜或透气膜。可持续生物基 TPAEs 由于氢键作用而显示出增韧的潜力，如对 PLA 增韧，如图 9 所示，仅添加质量分数 1% 的生物基 TPAEs 使得共混物达到 195% 的高伸长率，杨氏模量高达 1 GPa 以上^[82]。这些优异的性能为生物基 TPAEs 取代石化产品奠定了坚实的基础，也展现了可持续环保材料广泛的应用前景。



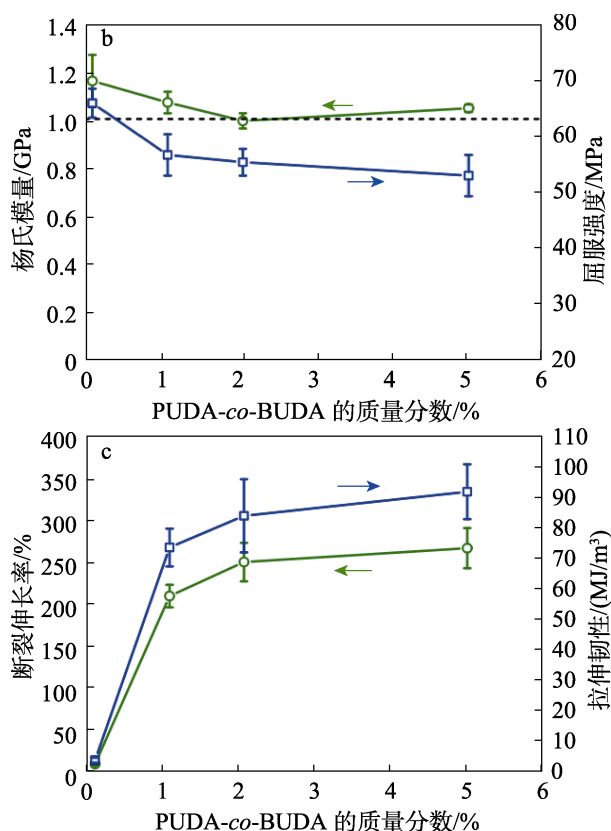


图 9 生物基 TPAEs 和 PLA 氢键作用示意图 (a); 共混物的杨氏模量和屈服强度 (b) 和断裂伸长率和拉伸韧性 (c) [82]

Fig. 9 Schematic diagram of hydrogen bonding interaction between TPAEs and PLA (a); Young's modulus and yield strength (b) and elongation at break and tensile toughness (c) of blends [82]

3 结束语与展望

生物基 TPAEs 综合了橡胶和热塑性塑料的优点, 具有优异的机械强度、生物降解性和可加工性等。本文从合成 TPAEs 的生物基平台化学品出发, 总结了生物基化学品的来源、合成路线和制备 PA 及 TPAEs 的性能。其中, 生物基二胺、氨基酸和二元酸已被用作合成具有不同碳数的 PA 和通用的工业聚合物, 还可进一步用作化学和生物过程的前体, 具有广阔的应用空间和商业价值。中国生物基 TPAEs 的制备和应用研究正处于攻关上升期, 存在诸多的挑战和机遇。首先, 生物基化学品主要基于油脂和淀粉等粮食原料, 如何协调生物基材料与农业物资平衡发展至关重要; 其次, 国内生物质转化的关键平台技术和产业链正处于攻关爬坡阶段, 材料预处理、高效糖化技术和工程酶蛋白及菌种的培育正待突破; 此外, 生物基 TPAEs 的性能与传统石化产品的成本及性能仍存在差距, 无法完全取代传统弹性体。

因此, 生物基平台化学品及 TPAEs 未来的发展

方向主要有以下几点: (1) 扩大生产原料来源, 采用大宗农作物秸秆和稻草等非粮生物质资源, 贯彻“大食物观”的发展理念; 木质素及衍生物利用也是未来生物基材料的热点之一, 工业上生物基 TPAEs 的单体以脂肪族居多, 应用木质素、4-氨基肉桂酸等少数含有苯环的生物基为芳香族单体及聚合物, 能加快产业结构转型和绿色经济发展。(2) 继续改进和完善生物基单体和聚合物的合成工艺, 改进微生物菌种选育技术, 建立健全适合中国产业特点的生物基材料产品质量、污染物排放和碳排放核算等标准体系, 有望推动生物基平台化学品成本的大幅降低。(3) 开发更多功能化的生物基 TPAEs, 有助于扩大其应用领域, 如阻燃性、抗静电性和生物可降解性等, 都是潜在的发展方向。

参考文献:

- [1] ZHUANG Y (庄雨), PENG G Y (彭刚阳), DUAN X J (段晓俊), *et al.* Research progress on bio-based polyurethane emulsions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(12): 2565-2576.
- [2] CHEN W D (陈万丁), LIU Y L (刘艳林), NI J P (倪金平), *et al.* Research progress of novel biobased polyamides[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2023, 51(9): 8-13, 101.
- [3] TAO L (陶磊), HUANG B Y (黄宝玉), CHANG C (常程), *et al.* Progress of preparation of thermoplastic polyamide elastomer material[J]. *Plastics (塑料)*, 2023, 52(3): 115-120.
- [4] WANG X C (王晓晨). Progress in production technology of polyamide key monomer diamine[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2023, 52(10): 1461-1469.
- [5] CHAE T U, AHN J H, KO Y S, *et al.* Metabolic engineering for the production of dicarboxylic acids and diamines[J]. *Metabolic Engineering*, 2020, 58: 2-16.
- [6] SON J, SOHN Y J, BARITUGO K A, *et al.* Recent advances in microbial production of diamines, aminocarboxylic acids, and diacids as potential platform chemicals and bio-based polyamides monomers [J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 62: 108070.
- [7] LAMMENS T M, LE NOTRE J, FRANSSEN M C, *et al.* Synthesis of biobased succinonitrile from glutamic acid and glutamine[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(6): 785-791.
- [8] ZHAO L (赵磊), LI Z L (李泽霖), LI B L (李博龙), *et al.* Comprehensive review on green synthesis of bio-based 2,5-furandicarboxylic[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science) (华东师范大学学报: 自然科学版)*, 2023, 1: 160-169.
- [9] HUANG H (黄浩). Research progress of bio-based polyamide[J]. *Modern Salt Chemical Industry (现代盐化工)*, 2022, 49(3): 1-3.
- [10] WANG L, LI G, DENG Y. Diamine biosynthesis: Research progress and application prospects[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2020, 86(23): e01972-e01920.
- [11] LIN K (简琨), LI Z (李壮), WANG K (王坤), *et al.* Advances in biosynthesis of diamine as core monomers of new nylon materials[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering (过程工程学报)*, 2023, 23(7): 958-971.
- [12] MA W, CHEN K, LI Y, *et al.* Advances in cadaverine bacterial production and its applications[J]. *Engineering*, 2017, 3(3): 308-317.
- [13] LIU J X (刘嘉欣), LUO K M (罗可铭), TUO H T M M T (托合提麦提·艾拜杜拉), *et al.* Separation and purification of bio-based 1,5-pentanediamine and preparation of nylon 56 salt[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2023, 51(11): 155-159.
- [14] SHEN J Q (沈嘉琪), NI J P (倪金平), LIANG J J (梁军杰), *et al.* Study on properties of aliphatic polyamide based on

- pentamethylenediamine monomer[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2023, 51(2): 161-166, 173.
- [15] CONSTANTIN M A, CONRAD J, BEIFUSS U. Laccase-catalyzed oxidative phenolic coupling of vanillidene derivatives[J]. Green Chemistry, 2012, 14(9): 2375.
- [16] ENOMOTO Y, IWATA T. Synthesis of biphenyl polyesters derived from divanillic acid, and their thermal and mechanical properties[J]. Polymer, 2020, 193: 122330.
- [17] SAVONNET E, LE COZ C, GRAU E, *et al.* Divanillin-based aromatic amines: Synthesis and use as curing agents for fully vanillin-based epoxy thermosets[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 606.
- [18] YAGURA K, ENOMOTO Y, IWATA T. Synthesis of fully divanillic acid-based aromatic polyamides and their thermal and mechanical properties[J]. Polymer, 2022, 256: 125222.
- [19] ENDAH Y K, HAN S H, KIM J H, *et al.* Solid-state polymerization and characterization of a copolyamide based on adipic acid, 1,4-butanediamine, and 2,5-furandicarboxylic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(18): 43391.
- [20] YANG Y N (杨玉宁), LIANG R Y (梁睿渊), TIAN Z Y (田正义), *et al.* Research progress on the preparation of 1,4-butylenediamine[J]. Tianjin Chemical Industry (天津化工), 2023, 37(4): 18-21.
- [21] TATENO T, OKADA Y, TSUCHIDATE T, *et al.* Direct production of cadaverine from soluble starch using *Corynebacterium glutamicum* coexpressing α -amylase and lysine decarboxylase[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82(1): 115-121.
- [22] SHI Y P, KAMER P C J, COLE-HAMILTON D J. A new route to α,ω -diamines from hydrogenation of dicarboxylic acids and their derivatives in the presence of amines[J]. Green Chemistry, 2017, 19(22): 5460-5466.
- [23] YUAN H, KUSEMA B T, YAN Z, *et al.* Highly selective synthesis of 2,5-bis(aminomethyl) furan *via* catalytic amination of 5-(hydroxymethyl) furfural with NH_3 over a bifunctional catalyst[J]. RSC Advances, 2019, 9(66): 38877-38881.
- [24] ZHANG M, BAHN S, IMM S, *et al.* Improved ruthenium-catalyzed amination of alcohols with ammonia: Synthesis of diamines and amino esters[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2011, 50(33): 7599-7603.
- [25] WU J, JASINSKA-WALC L, DUDENKO D, *et al.* An investigation of polyamides based on isodide-2,5-dimethyleamine as a green rigid building block with enhanced reactivity[J]. Macromolecules, 2012, 45(23): 9333-9346.
- [26] RWEI S P, RANGANATHAN P, CHIANG W Y, *et al.* Synthesis of low melting temperature aliphatic-aromatic copolyamides derived from novel bio-based semi aromatic monomer[J]. Polymer, 2018, 10: 793.
- [27] TAKADA K, MAE Y, KANEKO T. Fluorinated and bio-based polyamides with high transparencies and low yellowness index[J]. Polymer, 2018, 10: 1311.
- [28] XU Y H (许元豪), YUAN B (袁斌), OU S Q (欧少清), *et al.* Research progress on preparation and application of sebacic acid[J]. Chemical Intermediate (化工中间体), 2009, 5(1): 12-15.
- [29] BHUKYA G, KAKI S S. Design and synthesis of sebacic acid from castor oil by new alternate route[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2022, 124(5): 2100244.
- [30] HÜLBER-BEYER É, BÉLAFI-BAKÓ K, NEMESTÓTHY N. Low-waste fermentation-derived organic acid production by bipolar membrane electrodialysis-An overview[J]. Chemical Papers, 2021, 75(10): 5223-5234.
- [31] KIND S, NEUBAUER S, BECKER J, *et al.* From zero to hero-production of bio-based nylon from renewable resources using engineered *Corynebacterium glutamicum*[J]. Metabolic Engineering, 2014, 25: 113-123.
- [32] WOLFFS M, COTTON L, KOLKMAN A J, *et al.* New sustainable alternating semi-aromatic polyamides prepared in bulk by direct solid-state polymerization[J]. Polymer International, 2020, 70(5): 546-554.
- [33] HUANG W J (黄卫军), ZHU N (朱宁), FANG Z (方正), *et al.* Synthesis of biobased furan-containing polyamides[J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2018, 30(12): 1836-1843.
- [34] HOPFF V H, KRIEGER A. Über polyamide aus heterocyclischen dicarbonsäuren[J]. Die Makromolekulare Chemie, 2003, 47(1): 93-113.
- [35] LUO K, WANG Y, YU J, *et al.* Semi-bio-based aromatic polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid: Toward high-performance polymers from renewable resources[J]. RSC Advances, 2016, 6(90): 87013-87020.
- [36] JIANG Y, MANIAR D, WOORTMAN A J, *et al.* Enzymatic polymerization of furan-2,5-dicarboxylic acid-based furanic-aliphatic polyamides as sustainable alternatives to polyphthalamides[J]. Biomacromolecules, 2015, 16(11): 3674-3685.
- [37] MAO L (毛磊), HE T W (何廷伟), PANG L J (潘利剑), *et al.* Synthesis and performance characterization of biobased furan-containing polyamides[J]. Plastics (塑料), 2022, 51(3): 88-92.
- [38] YU J L, QIAN Z G, ZHONG J J. Advances in bio-based production of dicarboxylic acids longer than C4[J]. Engineering in Life Sciences, 2018, 18(9): 668-681.
- [39] KIM J Y, JUN M W, SEONG Y J, *et al.* Direct biotransformation of nonanoic acid and its esters to azelaic acid by whole cell biocatalyst of candida tropicalis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(21): 17958-17966.
- [40] LARSON R T, SAMANT A, CHEN J, *et al.* Hydrogen gas-mediated deoxydehydration/hydrogenation of sugar acids: Catalytic conversion of glucarates to adipates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(40): 14001-14004.
- [41] DE SCHOUWER F, CUYPERS T, CLAES L, *et al.* Metal-catalyzed reductive deamination of glutamic acid to bio-based dimethyl glutarate and methylamines[J]. Green Chemistry, 2017, 19(8): 1866-1876.
- [42] SONG C W, KIM J W, CHO I J, *et al.* Metabolic engineering of escherichia coli for the production of 3-hydroxypropionic acid and malonic acid through beta-alanine route[J]. ACS Synthetic Biology, 2016, 5(11): 1256-1263.
- [43] QIAO L Y (乔丽燕), HUANG J (黄洁), DU X L (杜小利), *et al.* Green production process for high purity oxalic acid[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2014, 43(10): 1185-1189.
- [44] LYU C J, ZHAO W R, HU S, *et al.* Physiology-oriented engineering strategy to improve gamma-aminobutyrate production in lactobacillus brevis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(4): 858-866.
- [45] JORGE J M, LEGGEWIE C, WENDISCH V F. A new metabolic route for the production of gamma-aminobutyric acid by *Corynebacterium glutamicum* from glucose[J]. Amino Acids, 2016, 48(11): 2519-2531.
- [46] YAMANO N, NAKAYAMA A, KAWASAKI N, *et al.* Mechanism and characterization of polyamide 4 degradation by pseudomonas[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16(2): 141-146.
- [47] NAKAYAMA Y, WATANABE K, TANAKA R, *et al.* Synthesis, properties, and biodegradation of sequential poly(ester amide)s containing γ -aminobutyric acid[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2020, 21(10): 3674.
- [48] ADKINS J, JORDAN J, NIELSEN D R. Engineering *Escherichia coli* for renewable production of the 5-carbon polyamide building-blocks 5-aminovalerate and glutarate[J]. Biotechnol Bioeng, 2013, 110(6): 1726-1734.
- [49] KOH M H, KIM H J, SHIN N R, *et al.* Divergent process for C₁₀, C₁₁ and C₁₂ ω -amino acid and α,ω -dicarboxylic acid monomers of polyamides from castor oil as a renewable resource[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012, 33(6): 1873-1878.
- [50] TATEYAMA S, MASUO S, SUVANNASARA P, *et al.* Ultrastrong, transparent polytruxillamides derived from microbial photodimers[J]. Macromolecules, 2016, 49(9): 3336-3342.
- [51] CUI X M (崔小明). Supply and demand status and development of caprolactam at home and abroad[J]. Fine and Specialty Chemicals (精细与专用化学品), 2021, 29(1): 12-15.

- [52] BEERTHUIS R, ROTHENBERG G, SHIJU N R. Catalytic routes towards acrylic acid, adipic acid and ϵ -caprolactam starting from biorenewables[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3): 1341-1361.
- [53] KURT S, MAIER J, HORNY R, *et al.* Determination of the residual monomer concentration of ϵ -caprolactam in polyamide-6 using thermogravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy gas analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(30): e50730.
- [54] QU X M (曲希明), YU C X (于春晓), JIANG F (姜锋), *et al.* Study on preparation and properties of branched polyamide 6[J]. Textile Scientific Research (纺织科学研究), 2019, 8: 75-77.
- [55] ZHAO X, WU Y, FENG T, *et al.* Dynamic upregulation of the rate-limiting enzyme for valerolactam biosynthesis in *Corynebacterium glutamicum*[J]. Metabolic Engineering, 2023, 77: 89-99.
- [56] ZHANG J, BARAJAS J F, BURDU M, *et al.* Application of an acyl-CoA ligase from streptomyces aizunensis for lactam biosynthesis[J]. ACS Synthetic Biology, 2017, 6(5): 884-890.
- [57] YAPA M A, VIAMAJALA S, VARANASI S, *et al.* Simple ring-closing metathesis approach for synthesis of PA11, 12, and 13 precursors from oleic acid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(12): 2831-2836.
- [58] WEN J B (文敬滨), GONG G B (龚光碧), FENG Y Z (冯裕智), *et al.* Research progress of thermoplastic elastomers[J]. Synthetic Resins and Plastics (合成树脂及塑料), 2023, 40(5): 76-82, 86.
- [59] GUBE A, JAKISCH L, HÄUBLER L, *et al.* Alternating block copolymers based on polyamide-12 and polycaprolactone[J]. Polymer International, 2011, 61(2): 157-162.
- [60] JIANG J, TANG Q, PAN X, *et al.* Structure and morphology of thermoplastic polyamide elastomer based on long-chain polyamide 1212 and renewable poly(trimethylene glycol)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39): 17502-17512.
- [61] JIANG L, KONG W, WU B, *et al.* Reactive processing of thermoplastic elastomers based on polyamide-6: Preparation and characterization[J]. Iranian Polymer Journal, 2016, 25(9): 765-773.
- [62] ZHILKOVA K, MATEVA R, KYULAVSKA M. Copolymers of ϵ -caprolactam and polypropylene oxide via anionic polymerization: Synthesis and properties[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(10): 162.
- [63] MAO X R (毛续然), JIAO R S (焦睿澍), GONG Y M (宫玉梅), *et al.* Preparation and fiber forming of bio-based polyamide 56-polyethylene glycol composite by *in-situ* polymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2023, 39(6): 22-27.
- [64] ZHU T Y, YANG X, ZHANG Y, *et al.* Random and block copolymer membranes based on flexible etheric-aliphatic soft segments designed for CO₂/CH₄ separation[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 54: 92-101.
- [65] LI W Z (李维忠), HUANG M (黄猛), PENG J (彭军), *et al.* Synthesis and characterization of poly(ether ester amide) elastomer based on PA66[J]. Engineering Plastic Applications (工程塑料应用), 2013, 41(3): 26-29.
- [66] CHEN J, GONG C H, YANG C, *et al.* Flexible preparation of polyamide-6 based thermoplastic elastomers via amide exchange[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(20): 12018-12029.
- [67] CHEN Z X, MA H R, LI Y X, *et al.* Biomass polyamide elastomers based on hydrogen bonds with rapid self-healing properties[J]. European Polymer Journal, 2020, 133: 109802.
- [68] YANG Y, KONG W, YUAN Y, *et al.* Structure-properties relationships of novel poly(carbonate-co-amide) segmented copolymers with polyamide-6 as hard segments and polycarbonate as soft segments[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, 1157: 52-60.
- [69] CHEN T, ZHONG G C, ZHANG Y T, *et al.* Bio-based and biodegradable electrospun fibers composed of poly(L-lactide) and polyamide 4[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 38(1): 53-62.
- [70] YANG H J, YOON S W, PARK H S, *et al.* Highly efficient ring-opening polymerization of tetrahydrofuran by anhydrous ferric chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(39): 47999.
- [71] STOROZHUK I P, PAVLUKOVICH N G, POLEZHAEV A V. Polytetrahydrofuran from renewable natural raw materials and polymers based on it[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1990(1): 012034.
- [72] ROSALES-CALDERON O, ARANTES V. A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol[J]. Biotechnol Biofuels, 2019, 12(1): 240.
- [73] ZHAO Q L (赵千龙), ZHOU N (周南), ZHANG Y C (张袁毓), *et al.* Synthesis and properties of long carbon chain polyamide elastomers with different soft segments[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2024, 52(5): 29-34, 49.
- [74] FERREIRA P S, RIBEIRO S M, PONTES R, *et al.* Production methods and applications of bioactive polylactic acid: A review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2024, 22(4): 1831-1859.
- [75] DIAO X Q (刁晓倩), WENG Y X (翁云宣), HUANG Z G (黄志刚), *et al.* Current status of bio-based materials industry in China[J]. Chinese Journal of Biotechnology (生物工程学报), 2016, 32(6): 715-725.
- [76] XU Y B (徐宇柏), HE Z Y (何志勇), JIA F (贾凤), *et al.* Research progress of thermoplastic polyamide elastomers[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(2): 513-518.
- [77] TANG J, GONG S, ZHAO B, *et al.* Biobased thermoplastic polyamide elastomers: Preparation, properties, and applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(8): 3465-3482.
- [78] GU Z Y (谷宗洋). Market and technical analysis of polyamide elastomers[J]. China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 2023, 46(4): 63-66.
- [79] CHEN Z X, LI Y X, YAO C. Biomass shape memory elastomers with rapid self-healing properties and high recyclability[J]. Biomacromolecules, 2021, 22(6): 2768-2776.
- [80] LEE Y, LEE C, CHOU C, *et al.* Sustainable polyamide elastomers from a bio-based dimer diamine for fabricating highly expanded and facily recyclable microcellular foams via supercritical CO₂ foaming [J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110765.
- [81] RANGANATHAN P, CHEN C, TASI M, *et al.* Biomass thermoplastic (co) polyamide elastomers synthesized from a fatty dimer acid: A sustainable route toward a new era of uniform and bimodal foams[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(33): 12139-12154.
- [82] ZHANG Y Q, CHEN J W, PENG Q, *et al.* Hydrogen bonding assisted toughness enhancement of poly(lactide) blended with a bio-based polyamide elastomer of extremely low amounts[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144684.