

生物基聚呋喃类高分子的合成与应用研究进展

方咏甘¹, 杨崇岭^{2*}, 林建云^{1*}, 罗时荷^{1*}, 杨诗敏¹, 汪朝阳^{1*}

(1. 华南师范大学化学学院 教育部环境理论化学重点实验室 广州市生物医药分析化学
重点实验室, 广州 510006; 2. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300)

摘要:随着经济的迅猛发展和石油资源的不断枯竭, 人们越来越重视将可再生资源转化为有用的化合物或聚合物。生物基聚呋喃类高分子具有单体来源广泛和良好的生态效益, 可用于制备外包装材料、导电材料、自修复材料等, 在许多领域存在着巨大的潜在应用价值, 因此, 其合成研究备受关注。本文以不同的反应单体与合成方法为依据, 全面地总结了近 10 年来(特别是近 5 年)几种常见的聚呋喃及其衍生物的合成方法与应用研究进展, 主要包括缩聚合成、金属催化偶联反应合成、氧化偶联聚合、基于其它非呋喃环原料的聚合以及 Diels-Alder 反应合成, 并从所得产物的机械性能和使用功能等角度对各方法进行了简要的评价。着眼未来, 性能优化与功能拓展仍是聚呋喃类高分子设计与合成的重点发展方向。

关键词:生物基聚呋喃类高分子; 合成方法; 缩聚; 金属催化偶联反应; 氧化偶联聚合; Diels-Alder 反应; 应用

引言

随着社会工业发展, 不可再生资源匮乏、应用受限以及环境污染成为人类迫切需要解决的问题^[1]。呋喃类生物质原料来源广泛, 储量丰富, 具有良好的生物降解性^[2,3]。目前, 基于呋喃类小分子的有机合成^[4]、高分子材料制备引人注目, 特别是聚呋喃类高分子有望应用于包装材料^[5]、有机半导体^[6]、自愈性修复材料^[7]等多个领域而成为当今高分子材料中的研究焦点。

鉴于聚呋喃类高分子的研究对可持续发展和环境保护具有重大的意义, 虽然目前已有不少关于 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)聚酯^[8~10]、呋喃类聚酰胺^[11,12]的综述报道, 但缺少对呋喃类高分子全方位的合成方法综述, 故本文以单体与合成方法为分类依据, 系统介绍了近 10 年来聚呋喃类高分子的合成方法与应用研究进展, 以期对聚呋喃类材料的进一步研究与开发提供参考。

1 基于含呋喃环羧酸的缩聚反应合成

基于含呋喃环羧酸(或其衍生单体)的缩聚反应, 可以得到呋喃聚酯、呋喃聚酰胺这二类目前受到研究最多的聚呋喃类高分子^[8~12], 而且新的成果层出不穷, 依旧引人注目。

1.1 呋喃聚酯的合成

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为含呋喃环羧酸中的典型代表, 因其具有刚性芳香环结构, 与石油基单体对苯二甲酸(PTA)结构相似, 是制备高性能线型、交联型生物基呋喃类聚酯的重要单体, 通常用于与醇类化合物进行酯化缩聚反应制备生物基聚呋喃类高分子。在前期的综述中, 一些文献对所用的醇类化合物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.005

收稿: 2021-05-19; 修回: 2021-09-11;

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515012342), 广州市科技计划(202002030362);

作者简介: 方咏甘(1996-), 女, 硕士研究生, 从事生物基高分子材料的制备及其应用研究;

* 通讯联系人: 杨崇岭(1976-), 男, 博士, 教授, 从事高分子材料加工成型及功能化研究。E-mail: 2009103069@gdipc.edu.cn; 林建云(1985-), 男, 博士, 从事生物基高分子材料的制备及其应用研究。E-mail: jianyunlin@outlook.com; 罗时荷(1986-), 女, 博士, 从事生物基高分子材料的制备及其应用研究。E-mail: Pinky_r@163.com; 汪朝阳(1970-), 男, 博士, 教授, 博导, 研究领域为有机功能材料。E-mail: wangzy@scnu.edu.cn.

已有较多的介绍^[9,10]。近来,南京工业大学曹飞课题组^[13]以 FDCA 与多种乙二醇醚(如乙二醇丁醚、二乙二醇丁醚、三乙二醇丁醚)酯化,合成了低迁移率、可用于聚氯乙烯增塑的液态酯类,与会对人体产生慢性毒性的邻苯二甲酸酯增塑剂相比,这些呋喃酯增塑剂因对人体友好而拥有巨大的发展前景。他们还研究了支链长度和醚键数对塑化效果的影响,这对合成不易发生迁移、对人体安全性高的呋喃系列高分子聚酯增塑剂提供了实际的参考意义。

酯化缩聚法具有消耗原料少、反应快速、操作简单等优势,但其合成产品容易着色。因此,人们开发了酯交换缩聚法,以解决 FDCA 脱羧反应导致产品着色的问题^[10]。同时,酯交换缩聚法对单体纯度的要求比直接酯化法低^[9],故也是最常用的呋喃类聚酯合成方法^[8,14]。但是,酯交换缩聚法作为两步缩聚法^[15],该方法中先要将 FDCA 酯化为其二甲酯(DMFD)再与相应的二醇反应(图 1)^[16]。

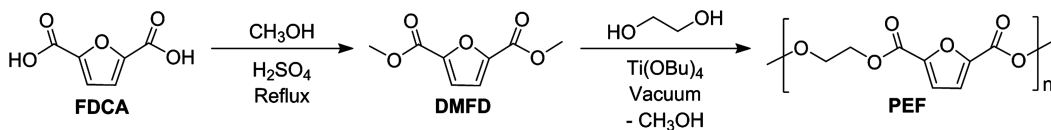


图 1 DMFD 的合成与缩聚

Figure 1 Synthesis and polycondensation of DMFD

目前,用于酯交换缩聚法的二醇类化合物,主要包括脂肪族二元醇、芳香族二元醇及环状二元醇等^[10]。例如,鉴于呋喃聚酯材料大多数存在着伸长率低、提高其断裂伸长率往往需要牺牲其它性能的问题^[17],浙江大学吴林波课题组^[18]探究了添加共聚碳酸酯二醇(PPeHC,图 2)对呋喃聚酯性能的影响。研究发现,在熔融共聚所得的无规则 PEF 基共聚酯中,当 PPeHC 含量为 30wt%时,该无规则共聚酯具有比聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)更好的延展性(断裂伸长率高达 194%)和更高的 CO₂、O₂ 阻隔性能,且仍具有与 PET 相当的高拉伸模量和拉伸强度。

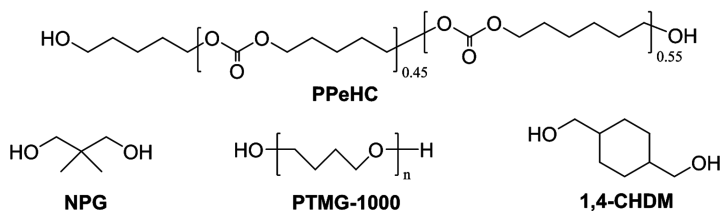


图 2 用于合成呋喃聚酯的一些醇类化合物的结构式

Figure 2 The structures of some alcohol compounds used in synthesis of furan polyesters

同样地,中国科学院宁波材料所那海宁课题组^[19]利用 DMFD 与新戊二醇(NPG,图 2)的酯交换缩聚,制得了聚 2,5-呋喃二甲酸新戊二醇酯,并使用聚四亚甲基醚二醇(PTMG,图 2)进行改性,所得聚合物可微相分离形成硬链段与软链段,当软链段含量提高至 60wt%时可使聚酯的断裂伸长率高达 1089%,这为新型生物基热塑性聚酯聚弹性体的开发提供了一条新途径。

传统合成呋喃聚酯过程温度较高,容易发生降解,为了改善制备呋喃类聚酯的方法,荷兰格罗宁根大学 Loos 课题组^[20]以南极假丝酵母脂肪酶 B (Cal B)作催化剂,通过 DMFD 与 1,4-环己烷二甲醇(1,4-CHDM,图 2)酯交换缩聚法以 95%的产率制备了低聚呋喃酸酯二醇,其反应条件温和,且可实现 Cal B 酶的回收。值得一提的是,由于呋喃环的存在,所得的低聚呋喃酸酯二醇有望用作提高聚合物阻燃性能的原料。

除了改变二醇外,也可改变呋喃类二酸,如使用粘液酸代替 FDCA,以拓展原料来源。法国 Len 课题组^[21]以粘液酸为原料,无需分离 FDCA 中间体,制备了 2,5-呋喃二甲酸二乙酯(DEFDC),在 DEFDC 的基础上进一步合成了双(2-羟基乙基)-2,5-呋喃二甲酸酯(BHEFDC)和双(2,3-二羟基丙基)-2,5-呋喃二甲酸酯(BDHPFDC)。DEFDC 分别与 BHEFDC、BDHPFDC、双甘油酯交换缩聚合成了 PEF、聚 2,5-呋

喃二甲酸二氢丙酯(PHPF)、聚 2,5-呋喃二甲酸二甘油酯(PDGF)三种呋喃聚酯(图 3)。其中,后面二个聚酯的游离羟基可望进一步官能团化,以应用于生物学或医学领域。此外,BHEFDC 还可自缩聚合成 PEF,这是提高呋喃聚酯分子量和纯度的经典有效策略^[22]。

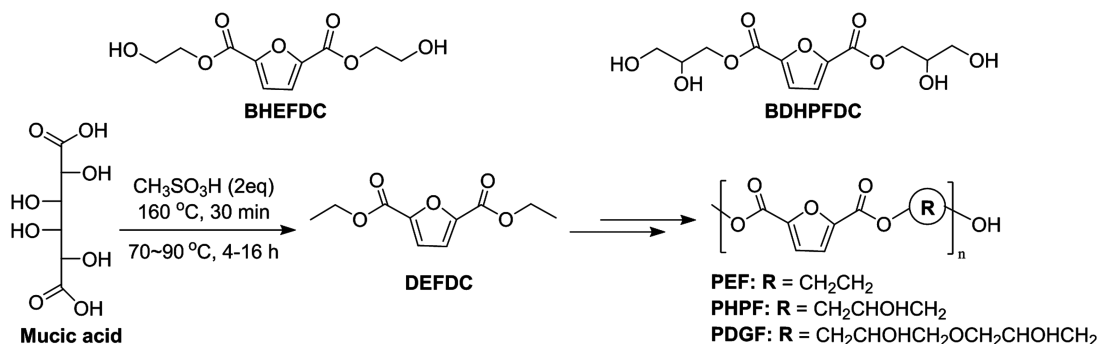


图 3 从粘液酸到呋喃聚酯的全合成路线

Figure 3 Entire synthetic routes to furan polyesters from mucic acid

此外,为了开发呋喃聚酯的更多性能,芬兰 Heiskanen 课题组^[23]通过金属催化偶联合成了 2,2'-联呋喃-5,5'-二甲酸二甲酯(BFDCA),并进一步通过酯交换反应制备了聚 2,2'-联呋喃-5,5'-二甲酸乙二醇酯(PEBF)(图 4)。由于独特的双呋喃结构,其不仅具有良好的氧气和水阻隔性能,还具有优异的紫外吸收性能,有望应用于光伏电池上以提高电池的性能。最近,该课题组又以 BFDCA、DMFD 与 1,4-丁二醇合成了一系列呋喃聚酯,进一步研究了双呋喃结构的作用与性能,为基于 BFDCA 呋喃聚酯的合成与性能拓展提供了参考^[24]。

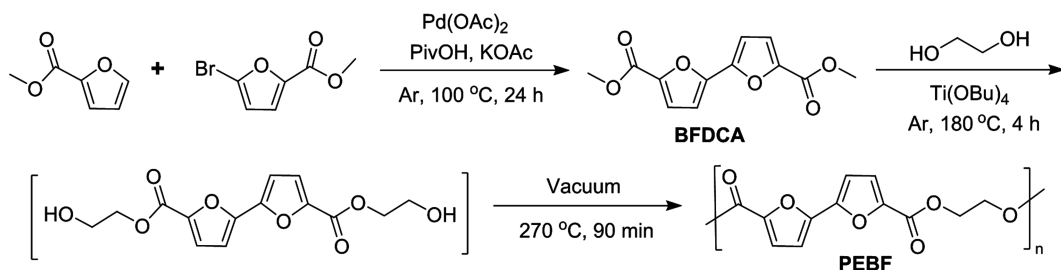


图 4 PEBF 聚酯的合成路线

Figure 4 Synthetic route to PEBF polyester

另外,开环聚合法也可合成呋喃类聚酯,其具有反应条件温和,副反应少等优势,使 FDCA 聚酯得以回收利用^[9,10]。例如,西班牙 Munoz-Guerra 课题组^[25]采用 Cal B 酶催化的假高稀法合成了六亚甲基呋喃酸酯环状低聚物(HF),在 Cal B 催化下可促进环解生成线性 PHF,且 PHF 在 Cal B 的催化下还可重新生成环状低聚酯(图 5)。

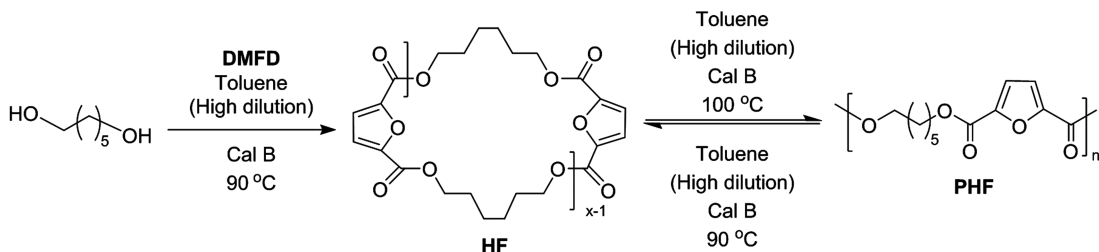


图 5 酶催化环状低聚物 HF 的合成与开环聚合

Figure 5 Enzymatic synthesis of cyclic oligomer HF and its ring opening polymerization

当然,合成呋喃聚酯还有酰氯法,其可提高单体活性,反应温度低,聚合过程不易发生分解^[9,10]。但是,由于高纯度的 FDCA 酰氯(FDCl)难以获得且需使用有机溶剂^[10],故限制了该方法在呋喃聚酯合成上的应用。

1.2 呋喃聚酰胺的合成

相对于石油基芳香族聚酰胺,生物基呋喃聚酰胺因其出色的溶解性而得到广泛的研究^[26]。FDCA 同样是合成生物基呋喃类聚酰胺的重要单体。呋喃聚酰胺均聚物的合成一般采用 FDCA(或其二甲酯、酰氯化物)与脂肪族(或芳香族)二元胺发生缩聚反应^[11],聚合方法包括界面聚合、溶液聚合、熔融聚合和固相聚合等。尽管前人已对呋喃聚酰胺的合成进行了不少研究,其仍存在合成产物分子量小、产率低、热稳定性差,以及反应温度高等缺点^[11,12]。

为了解决呋喃聚酰胺聚合度低的问题,俄罗斯 Smirnova 课题组^[27]通过铵盐熔融缩聚与界面聚合以 FDCA、1,6-己二胺、对苯二胺为原料合成了两种呋喃聚酰胺,并研究了有机溶剂,如四氯甲烷、二氯甲烷、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),以及两种二元胺对呋喃聚酰胺产率和分子量的影响,为合成高分子量呋喃聚酰胺的条件选择提供了参考。

同时,为提高呋喃聚酰胺的热稳定性,突尼斯 Abid 课题组^[28]合成了含有呋喃环的新型聚酰胺-酰亚胺共聚物。他们以双呋喃二酰肼(DHF)、吡啶二酰肼(DHPy)和芳香族二酐(DA)为原料(图6),在高温条件下发生熔融缩聚,合成了多种无定形呋喃酰胺-酰亚胺共聚物(PAIFP₁₋₁₂),产物具有高粘度与较好的热稳定性(起始分解温度为 270℃)。重要的是,这些 PAIFP₁₋₁₂ 在酸性介质,以及 H₂O₂/CoCl₂ 氧化介质中,均具有良好的稳定性。

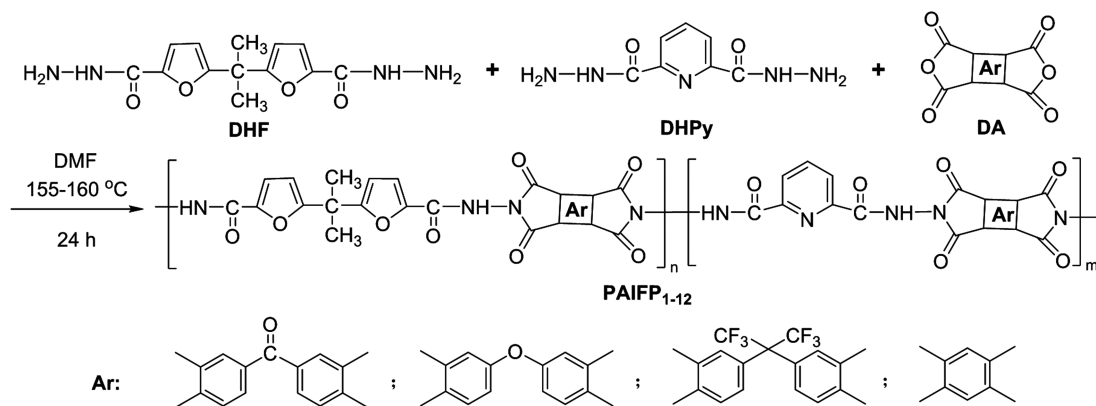


图6 DHF、DHPy 与 DAs 缩聚反应合成聚酰胺-酰亚胺 PAIFP₁₋₁₂

Figure 6 Synthesis of polyamides-imides PAIFP₁₋₁₂ by polycondensation of DHF, DHPy with various DAs

酶促聚合是降低反应温度的一种可行方法^[11]。例如,荷兰 Loos 课题组^[29]在酶 Novozyme 435 的催化下,将 DMFD 分别与 4,9-二噁-1,12-十二烷二胺(DODA)、二亚乙基三胺(DETA)、*N,N'*-双(3-氨基丙基)乙二胺(EDDA)三种杂原子二胺聚合,制得了无定形的呋喃聚酰胺(图7)。其中,对 DODA 的酶催化活性最高,但产率低于 40%,且这些聚合物的热稳定性(系列聚合物起始分解温度为 186~297℃)和分子量均有待提高。

鉴于酶催化的不足,开发出低温条件下无需酶催化缩聚合成呋喃聚酰胺的方法显得尤为重要。近来,南京工业大学曹飞课题组^[30]以 FDCl、芳香族二胺以及芳香族二酰氯为原料,在低温条件下(5~60℃)熔融缩聚成功制备了八种呋喃基聚酰胺(图8),其避免了呋喃聚酰胺在合成中由于温度过高而容易分解的问题。研究表明,这些呋喃聚酰胺的热稳定性好(系列聚合物起始分解温度为 371~410℃),与常规的高性能芳香族聚酰胺相似;且由于呋喃环的引入,它们易溶于常见有机溶剂,这有利于聚酰胺的进一步加工与应用。

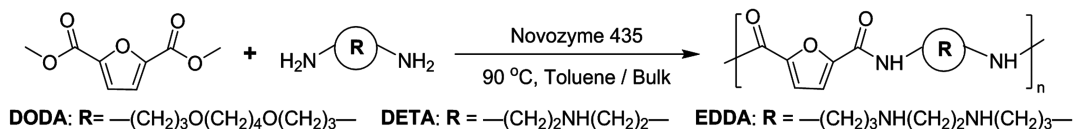


图 7 FDCA 基杂原子聚酰胺的酶促聚合

Figure 7 Enzymatic synthesis of FDCA-based heteroatom polyamides

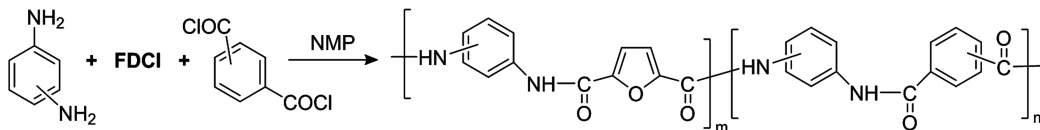


图 8 呋喃基聚酰胺的合成

Figure 8 Synthesis of furan-based polyamides

呋喃羧酸引入酰胺聚合物,通常会形成无定形或结晶度低的材料^[31],这归因于呋喃环中的氧杂原子与酰胺键的氢之间会形成分子内氢键,这些分子内氢键通常会使呋喃聚酰胺的热力学和机械性能降低。因此,德国 Robert 课题组^[32]首先将 DMFD 与 1,10-癸二醇经酯交换合成长链的呋喃二甲酸酯 BHDF,再由 BHDF 与 DMFD、含有两个内部酰胺键的酰胺二醇反应,经熔融缩聚合成了呋喃聚酯酰胺(图 9)。这样,酰胺基和呋喃环之间的间隔基可成功抑制分子内氢键的形成,从而使聚合物从熔融态快速结晶。重要的是,还可通过调节主链中酰胺比例控制其结晶度。

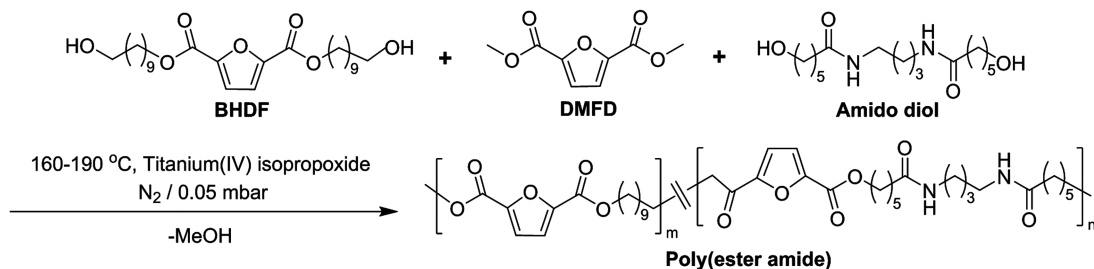
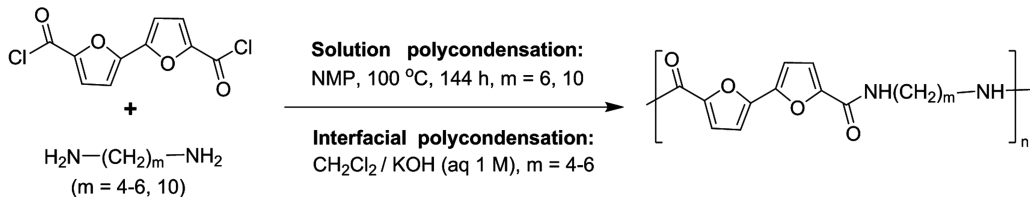


图 9 聚酯酰胺的合成

Figure 9 Synthesis of poly(ester amide)

此外,还有其它得到高热稳定性呋喃聚酰胺的合成途径。例如,日本 Mori 课题组^[33]使用了具有双呋喃结构的 2,2'-联呋喃-5,5'-二甲酰氯为聚合单体,与 4 种 α,ω -二元胺反应,分别通过溶液聚合和界面聚合,合成了性能相似的聚酰胺(图 10)。与大多数由 FDCA 合成的含单个呋喃环的聚酰胺相比,得益于双呋喃的刚性结构,所得聚酰胺具有更高的热稳定性(系列聚合物起始分解温度为 297~408 °C)和熔点(350~449 °C),显示出更好的热稳定性。

图 10 2,2'-联呋喃-5,5'-二甲酰氯与 α,ω -二元胺的溶液或界面聚合反应Figure 10 Polymerization of furan dimer with α,ω -diamines by solution or interfacial polycondensation

2 基于含卤呋喃环的金属催化偶联反应合成

作为一类重要的含五元杂环共轭聚合物,导电呋喃聚合物的合成得到了人们越来越多的关注^[34]。相比传统的含五元杂环共轭聚合物,如噻吩聚合物^[35],呋喃中氧原子的电负性更大、尺寸更小,能降低 HOMO、LUMO 轨道的能量,增强聚合物链的相互作用,从而展示出更出色的光伏特性^[36]。共轭聚合物的合成方法包括过渡金属络合物催化偶联、催化转移缩聚法^[37,38],对呋喃聚合物也不例外。

基于含卤呋喃环类原料,以过渡金属络合物催化偶联制备呋喃聚合物时,最常见的反应是 Stille 偶联反应^[39]。例如,中国科学院于贵课题组^[40]利用侧翼含卤代呋喃环的吡咯烷酮与噻吩锡化合物,通过 Stille 偶联合成了高性能的窄带隙半导体和聚合物场效应晶体管材料 PDVF-8(图 11)。

类似地,哈尔滨工业大学张勇课题组^[41]采用 Stille 偶联合成了呋喃聚合物 PBDFF-FFBz(图 12),有望应用于聚合物太阳能电池中。

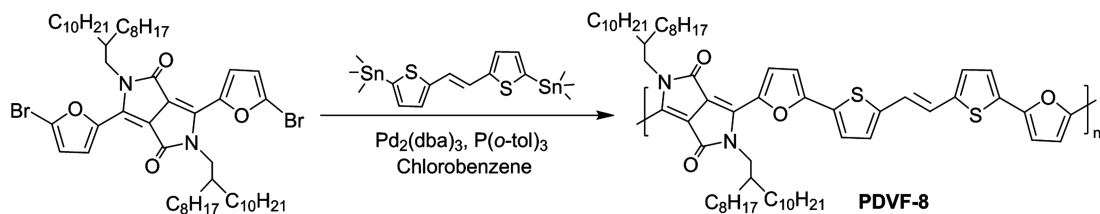


图 11 呋喃聚合物 PDVF-8 的合成

Figure 11 Synthesis of furan-containing polymer PDVF-8

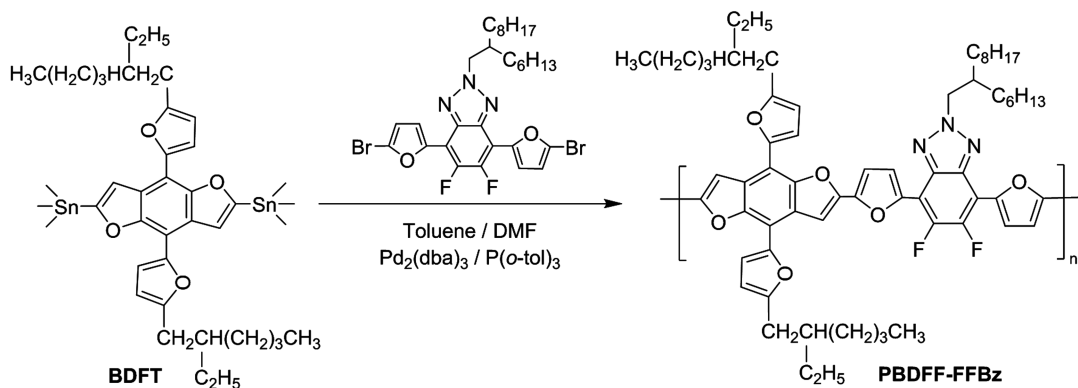


图 12 呋喃聚合物 PBDFF-FFBz 的合成

Figure 12 Synthesis of furan-containing polymer PBDFF-FFBz

当然,还有其它利用含卤呋喃环单体合成呋喃聚合物半导体的方法。例如,华南理工大学杨伟课题组^[42]通过 Suzuki 偶联反应制备了一系列窄带隙 PFO-DFQ 呋喃共轭聚合物(图 13);澳大利亚 D' Alessandro 课题组^[43]通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联合成了三芳基胺核 POP-O 呋喃有机聚合物(图 14),其具有高孔隙率,有望用作气体存储及催化材料。过渡金属络合物催化偶联法合成呋喃共轭聚合物存在着反应条件苛刻、单体或增长链容易失去反应活性基团等缺点。为了克服这些缺点,芳香族结构单元的链增长聚合,即催化剂转移缩聚吸引了人们的兴趣^[37,38]。目前,催化剂转移缩聚已成为基于卤代呋喃控制呋喃环类共轭聚合物合成的有效方法。

例如,美国 Noonan 课题组^[44]通过催化剂转移缩聚,以含溴的己基取代呋喃单体为原料,合成了烷基不同取向的聚 3-己基呋喃(P3HF)(图 15),为呋喃有机半导体材料的骨架设计与合成提供了新参考。同年,该课题组^[45]又经催化剂转移缩聚合成了一系列含 O、S、Se 五元杂环的周期性 π 共轭聚合物(图 16)。

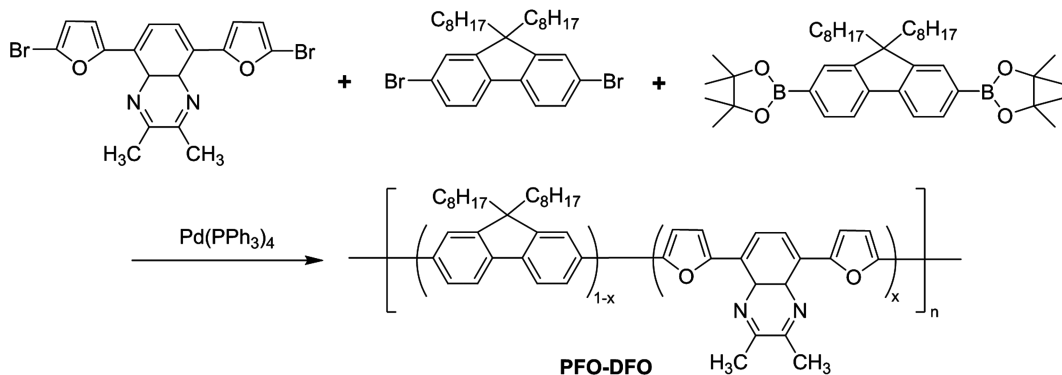


图 13 呋喃聚合物 PFO-DFQ 的合成

Figure 13 Synthesis of furan-containing polymer PFO-DFQ

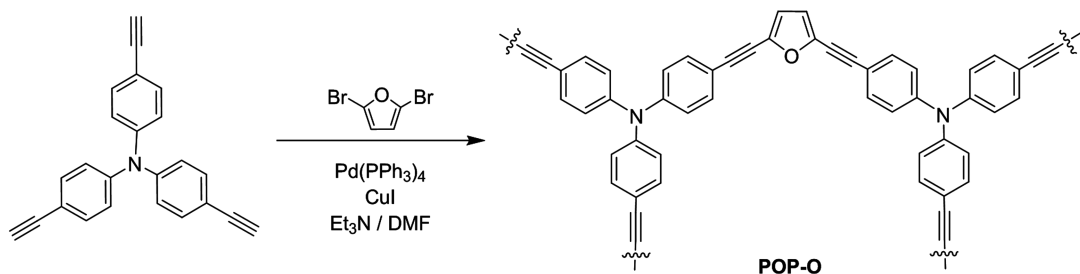


图 14 呋喃聚合物 POP-O 的合成

Figure 14 Synthesis of furan-containing polymer POP-O

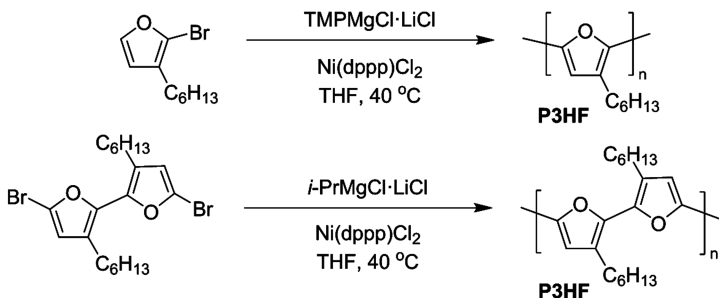


图 15 不同构型呋喃环聚合物 P3HT 的合成

Figure 15 Synthesis of different regioregular furan-containing polymer P3HF

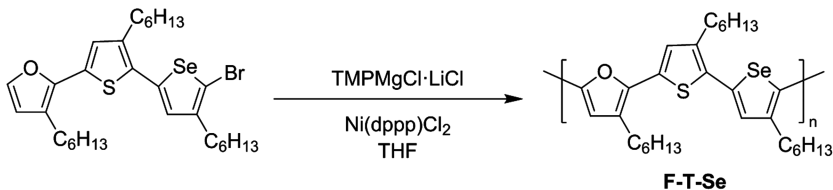


图 16 呋喃-噻吩-硒基呋喃环聚合物 F-T-Se 的合成

Figure 16 Synthesis of furan-containing polymer F-T-Se

这些研究表明,催化转移缩聚具有分子量可控、分散度窄等优势。

近来,Noonan 课题组^[46]还设计合成了带有酯侧链的新型呋喃聚合物(图 17)。与 P3HF 相比,这些经催化缩聚合成的 P3HEF,由于吸电子酯取代基的存在,聚合物可形成致密的 π 堆积螺旋结构,并通过

羰基氧和环上氢之间的分子内氢键进一步稳定,使 P3HEF 显示出更高的光学稳定性。值得注意的是,酯取代基还为其后续改性提供了可能。

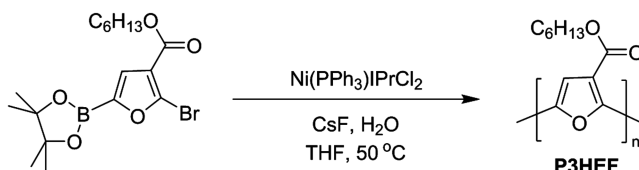


图 17 呋喃聚合物 P3HEF 的合成

Figure 17 Synthesis of furan-containing polymer P3HEF

3 呋喃环的氧化偶联聚合

氧化偶联聚合和电化学聚合同样是合成导电呋喃聚合物的重要方法,尤其是基于呋喃单体为原料的合成。氧化偶联聚合又称化学氧化聚合,与电化学聚合一样,都是通过单体脱氢合成呋喃聚合物。从本质上讲,两种方法的原理基本相同^[47]。

与电化学聚合相比,氧化偶联聚合无须施加外压,是更为直接的合成方法。目前,呋喃单体的氧化偶联聚合基本都以 FeCl_3 作为氧化剂,且合成聚呋喃(PFu)的过程简单:将呋喃单体与 FeCl_3 氧化剂按比例混合,在无水介质、氮气氛围和一定温度下聚合即可制得^[48]。但是,作为极具前景的光电材料,纯 PFu 往往存在着稳定性差、导电性能低和亲水性差等缺点^[49]。因此,科学家们对 PFu 进行了较多的改性研究^[50]。

PFu 的改性常通过与碳纳米材料^[51]或者纳米金属氧化物^[52](特别是纳米 Fe_3O_4 ^[53])进行复合而实现,其中与纳米金属氧化物作用得到的复合物常用作传感器等功能材料^[54]。例如,伊朗 Baghayeri 课题组以硝基甲烷为溶剂,室温下将 Fe_3O_4 纳米粒子与呋喃单体混合,滴入 FeCl_3 ,超声反应 24h,成功制备了超顺磁性 PFu@ Fe_3O_4 纳米电磁材料,其能用作具有高灵敏度和稳定性的 H_2O_2 生物传感器^[55]。不仅如此,PFu 还能用于合成多孔碳纳米材料^[56]或制备多孔碳纳米催化剂^[57]。

虽然直接基于呋喃单体进行氧化偶联聚合而制备各种 PFu 材料比较常见,但仍有采用含侧链修饰的呋喃单体进行氧化偶联聚合而改性 PFu 的方法报道。例如,近来浙江大学王立课题组^[58]首先通过 3-呋喃甲醇与二茂铁甲酰氯发生酯化反应,制得 3-呋喃甲醇二茂铁(FMFC),再将 FMFC 氧化偶联聚合制得二茂铁基改性的新材料 PFMFC(图 18)。二茂铁基的引入能够赋予聚合物良好的磁和光学性能,若使 PFMFC 与碳材料复合,达到优化其导电以及电磁屏蔽性能的目的,更好地提高 PFu 的性能。

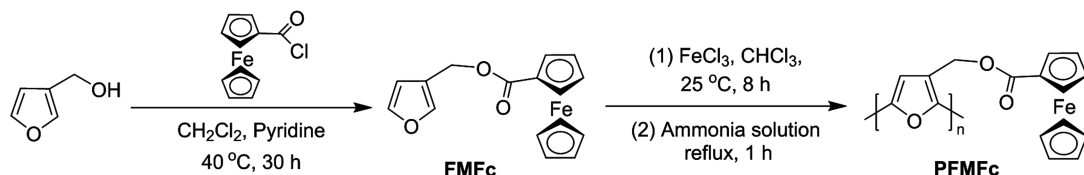


图 18 二茂铁基聚呋喃的合成

Figure 18 Synthesis of ferrocene-based polyfuran

电化学聚合(EP)是另一种广泛用于制备导电聚合物的方法,其通过外加偏压使单体氧化而聚合^[47],但简单的呋喃单体的聚合需要很高的氧化电势^[59]。为了解决这个问题,以色列 Sheberla 课题组^[60]通过 Stille 偶联使三个呋喃环相连,再将齐聚物由电化学氧化聚合制备得到稳定且导电的高分子 **P1**(图 19)。类似地,可制备系列聚合物 **P2~P7**(图 19)。与对应的聚噻吩类似物相比,这些线形 PFu 展示出更好的导电性能。

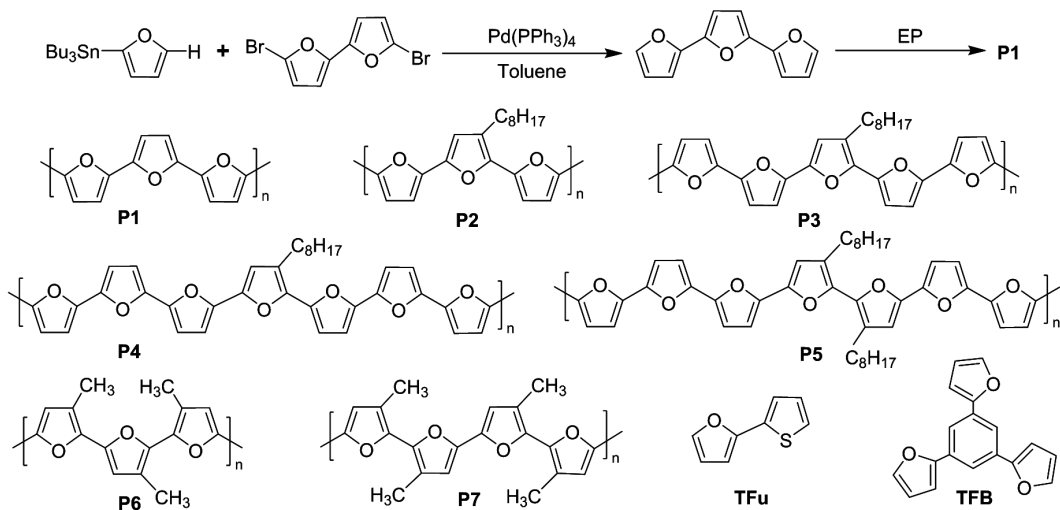


图 19 用于电化学聚合制备的呋喃环类单体与所得导电呋喃聚合物

Figure 19 The furan monomers used in electrochemical polymerization (EP) and the conducting polyfurans obtained by EP

近来,江西科技师范大学蒋丰兴课题组^[61,62]先通过 Stille 偶联使呋喃环与噻吩环相连,利用 TFu 单体(图 19),电化学氧化聚合得到了可用作有机热电材料与柔性电致变色材料的呋喃-噻吩聚合物。

电化学方法不仅仅可以获得上述线形结构的含呋喃环聚合物,也能直接由相关呋喃单体制备支化、交联或网状结构的 PFu 类材料^[63,64]。例如,澳大利亚 Sonar 课题组^[65]基于 TFB(图 19),合成了具有微孔结构的网状 PTFB,其可作为一种高灵敏度的生物传感器。

4 其它无呋喃环破坏的呋喃聚合物合成

随着呋喃聚合物合成研究的不断深入,除前所述外,还有其它无呋喃环破坏(即原料所含呋喃环不参与反应,或直接由非呋喃环原料合成呋喃聚合物的方法)的呋喃聚合物合成方法。例如,2-呋喃甲醇(FA)及类似的含有羟甲基单体,能够在酸催化下自缩聚合成呋喃树脂^[66](图 20)。当然,通过缩聚反应也能制得其它类型的树脂,如呋喃环氧树脂^[67]、脲醛呋喃树脂^[68]等。呋喃醇类的缩聚,特别是基于 FA 的缩聚反应,是开发绿色新树脂材料、功能碳纳米材料^[69,70]的一种关键方法。

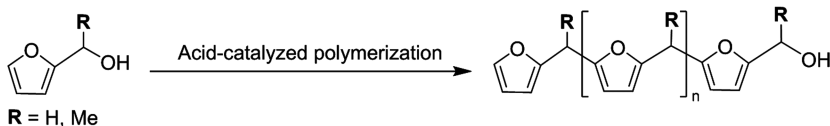


图 20 呋喃醇类的自缩聚

Figure 20 Polymerization of furanyl alcohols

此外,也有直接基于非呋喃环原料合成呋喃聚合物的研究。例如,华南理工大学唐本忠课题组^[71]利用氧气与炔烃化合物在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和全氟萘烷存在下以高收率合成了含四个取代基呋喃环的聚合物(图 21)。该呋喃聚合物具有超放大猝灭效应,可用作爆炸物荧光检测。

近来,北京理工大学董宇平课题组成功将多组分聚合反应应用于呋喃聚合物的合成中。他们以二异氰基化合物、丁炔二羧酸酯、二醛化合物为原料,在温和、无催化剂条件下,二异氰基进攻炔羧酸引发反应,经[3+2]环加成、氢转移过程,合成了一系列分子量高、热稳定性好的呋喃聚合物(图 22)^[72],且改变二醛中环的结构能够赋予呋喃聚合物良好的光解性能^[73]。该系列研究提供了一种四取代呋喃环聚合物的合成方法。

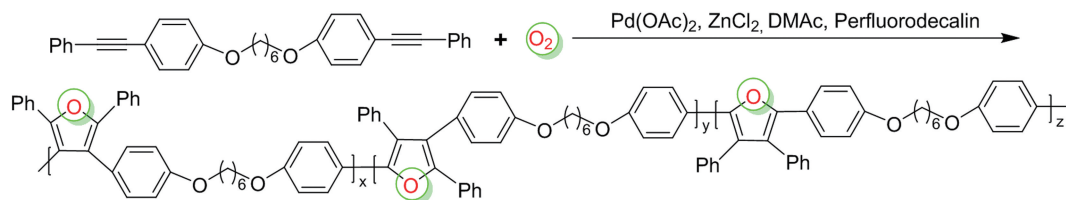


图 21 含四个取代基呋喃环聚合物的合成

Figure 21 Synthesis of poly(tetrasubstituted furan)

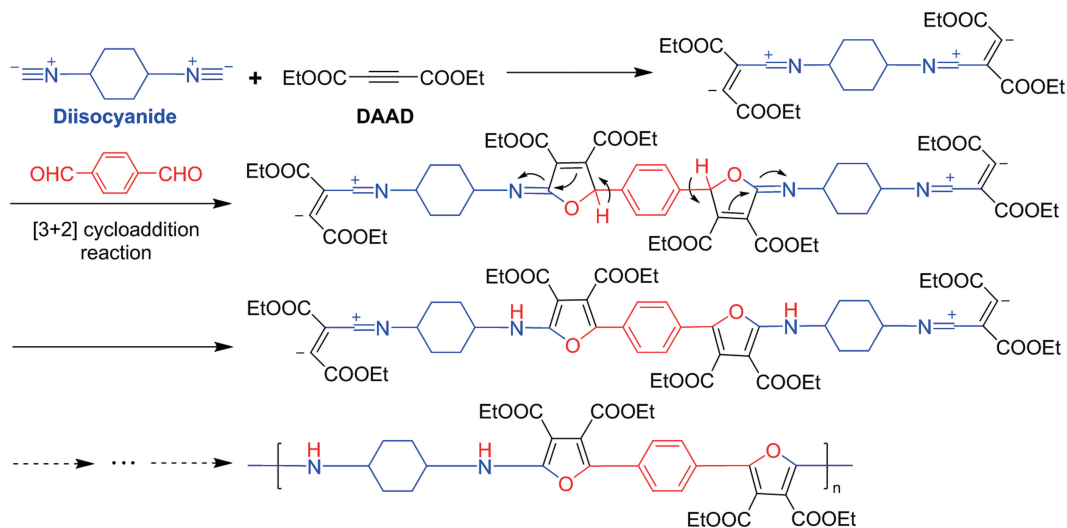


图 22 呋喃-胺聚合物的合成

Figure 22 Synthesis of poly(furan-amine)

如果将二醛化合物替换为含卤素的二酮化合物,能以类似的机理制备新的聚合物^[74](图 23)。但是,溴甲基阻止了氢迁移过程的发生,故所得五元环不再是完整的呋喃环结构。当然,溴甲基的存在使聚合物能够用于继续合成星型支化或刷型聚合物。该类聚合物还能表现出聚集诱导荧光增强行为,有望应用于生物成像或治疗^[75]。

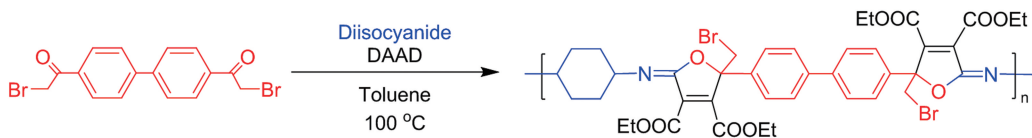


图 23 含呋喃-亚氨基-亚芳基聚合物的合成

Figure 23 Synthesis of iminofuran-arylene-containing polymer

5 基于 Diels-Alder 反应合成

呋喃环芳香性较低,可作为 Diels-Alder 反应的双烯体^[76,77]。因此,含呋喃环的化合物或聚合物可与亲双烯体发生 Diels-Alder 反应制得含不完整呋喃环结构的聚呋喃类高分子^[78,79]。

一些马来酰亚胺基化合物(图 24)常用作与呋喃环反应的亲双烯体。例如,含呋喃环的苯基乙炔基苯并噻二唑能够与 BMI(图 24)发生 Diels-Alder 反应制得线型的呋喃聚合物^[80](图 25)。值得注意的是,Diels-Alder 反应构建的化学键是动态可逆的,其能够因温度变化发生正/逆 Diels-Alder 反应而形成或断裂。由于正/逆 Diels-Alder 反应发生的条件温和、副反应少,故该方法成为制备动态自修复材料的典型途径^[80~82]。

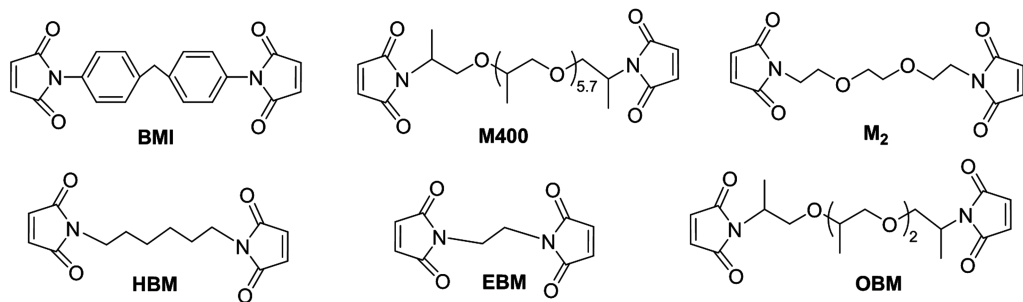


图 24 常见的马来酰亚胺基化合物的结构

Figure 24 The structures of common maleimide-based monomers

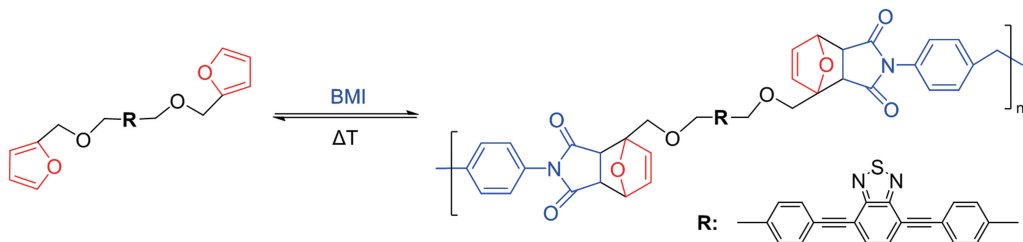


图 25 Diels-Alder 反应合成热可逆的呋喃基聚合物

Figure 25 Synthesis of thermoreversible furan-based polymer by Diels-Alder reaction

利用上述合成原理,研究者成功合成了许多呋喃类自修复材料。例如,卢森堡 Habibi^[83]课题组基于多呋喃环化合物(图 26)为原料,合成了交联结构的聚合物,探究了含呋喃环数量、芳族和脂肪族链的影响,发现芳族链可使聚合物展示出较高的 T_g ;而脂肪族链的聚合物具有更佳的循环稳定性,且随单体呋喃环数的增加,聚合物的杨氏模量、拉伸强度以及发生逆 Diels-Alder 反应的温度增大,但断裂伸长率降低。

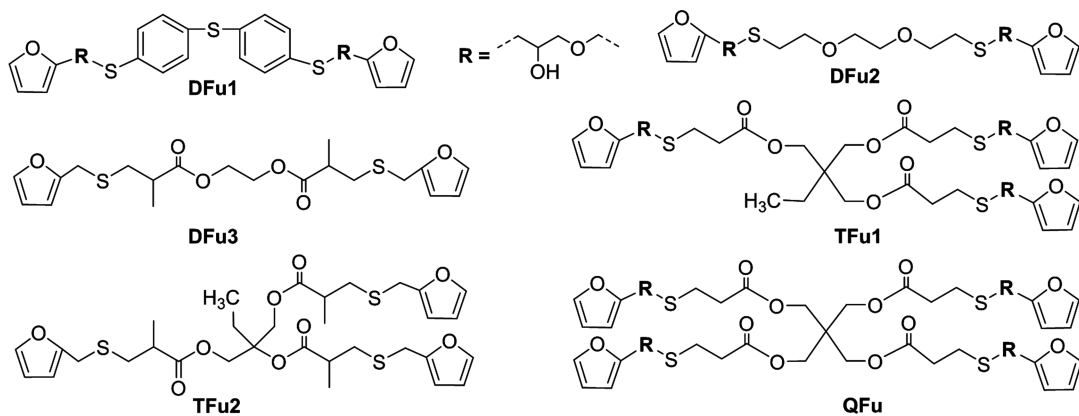


图 26 多呋喃环单体的化学结构

Figure 26 The chemical structures of multifunctional furan monomers

近来,加拿大 Oh 课题组也顺利开发了一系列具有优秀自愈性能的新型多呋喃环-马来酰亚胺聚合物^[84,85]。例如,他们先将相同当量的 DFu3(图 26)与 BMI(图 24)通过 Diels-Alder 反应制备得线型热不稳定聚合物,然后升温使其解聚为小分子或低聚物,暴露出更多的马来酰亚基团,再加入 TFu2(图 26)反应制备了柔韧性良好的呋喃凝胶网络,其具有能够在 60℃ 时完全愈合的性质,有望用作热可逆的功能化热固性塑料^[86]。

当然,也有基于含单个呋喃环化合物制备交联结构呋喃类自修复材料的研究。例如,比利时 van den

Brande 课题组^[87]将 α -甲基丙烯酸糠醇酯与 M400(图 24)反应,再经紫外光照射,成功制得了在室温下可自愈的呋喃-马来酰亚胺聚酯交联网络材料(图 27),是具有潜力的光伏组件密封胶。

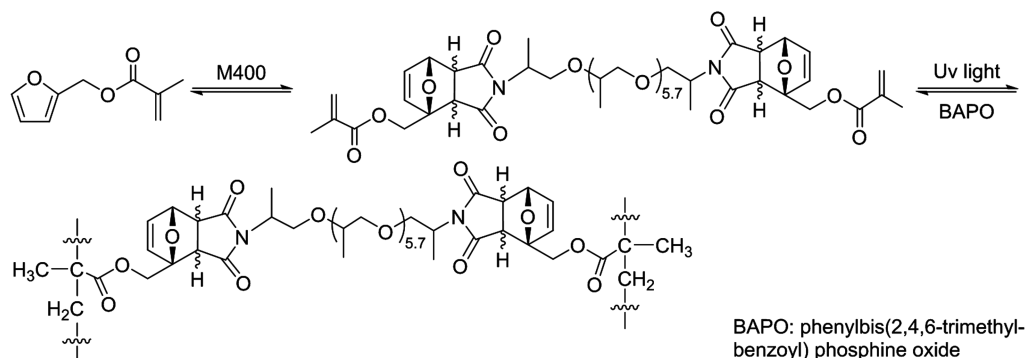


图 27 呋喃-马来酰亚胺聚酯交联网络的合成

Figure 27 Synthesis of furan-maleimide polyester network

鉴于小分子呋喃化合物的反应位点有限,为设计出具有更多功能的呋喃类自修复材料,人们开发了以呋喃聚合物为原料通过 Diels-Alder 反应来制备呋喃类自修复高分子^[88]。其中,基于呋喃聚酯类^[89]、呋喃聚酰胺类^[90]的合成,特别受到关注。

例如,日本 Yoshie 课题组^[91]利用聚 2,5-呋喃二亚甲基丁二酸酯(PFS)的嵌段共聚物与 M₂(图 24) Diels-Alder 反应成功合成了具有良好自愈效果(50℃, 18MPa)的呋喃-马来酰亚胺聚酯(图 28)。值得一提的是,该类材料不仅能够通过控制嵌段共聚物的比例来调节其机械性能,且能够具有形状记忆功能,有望用于生物医学、航天航空领域^[91,92]。

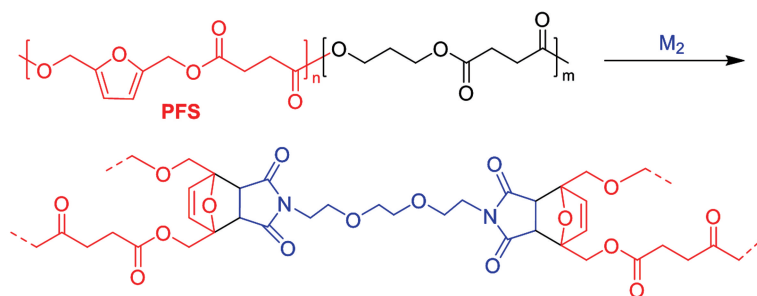


图 28 呋喃-马来酰亚胺聚酯的合成

Figure 28 Synthesis of furan-maleimide polyester

为获得能够在更高温度下发生逆 Diels-Alder 反应的呋喃自修复材料,也有人基于主、侧链均含呋喃环的聚酯与 M₂(图 24)反应,设计合成了热稳定性良好的呋喃聚酯网络(图 29)。由于与马来酰亚胺基团反应位点的增加,聚合物的交联密度提高,发生逆 Diels-Alder 反应的温度范围在 100~150℃^[93]。

呋喃聚酰胺是另一种常见的用于 Diels-Alder 反应的呋喃基双烯聚合物。例如,南京工业大学郭凯课题组^[94]通过 BMI(图 24)与呋喃聚酰胺 PA5F 反应,制备了具有良好循环稳定性的热可逆呋喃-马来酰亚胺聚酰胺交联网络(图 30)。有趣的是,该生物基呋喃交联网络还能够进一步芳构化,得到石油基芳香族聚酰胺。

除呋喃聚酯、呋喃聚酰胺外,也有不少其它呋喃聚合物与马来酰亚胺化合物(或其聚合物)进行 Diels-Alder 反应的研究^[67,95]。例如,吉林大学刘凤岐课题组^[96]首先合成了含呋喃侧基的呋喃环氧树脂 PGFA,再与 BMI(图 24)反应,合成了一系列链柔韧性良好的热可逆的交联网络(图 31)。经多次循环,材料的机械性能几乎保持不变,故可得出色的可重复利用材料。

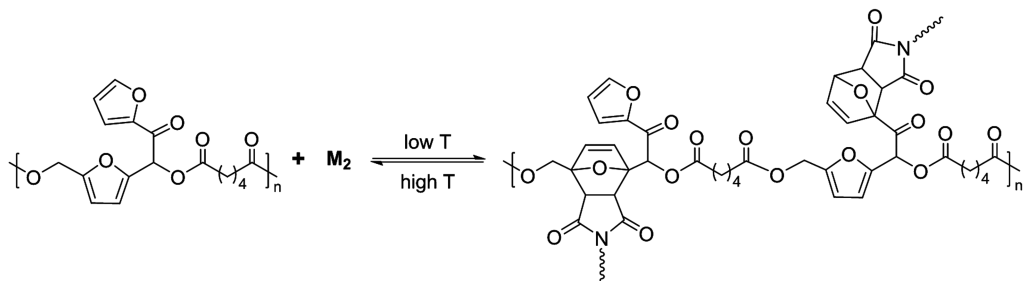


图 29 基于主、侧链呋喃环反应合成呋喃-马来酰亚胺聚酯

Figure 29 Synthesis of furan-maleimide polyester based on the reaction of main and side chains furan rings

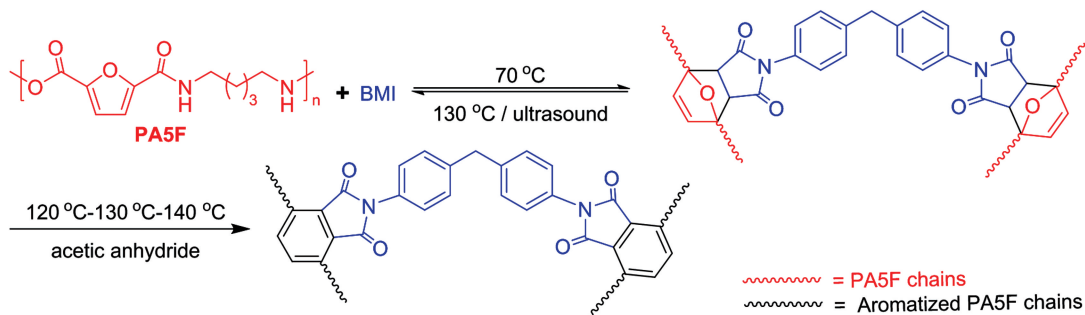


图 30 呋喃-马来酰亚胺聚酰胺交联网络的合成及其芳构化

Figure 30 Synthesis and aromatization of furan-maleimide polyamide cross-linked network

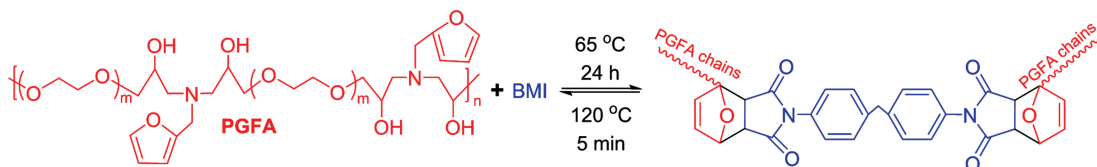


图 31 呋喃-马来酰亚胺环氧树脂的合成

Figure 31 Synthesis of furan-maleimide epoxy resin

为推动呋喃-马来酰亚胺聚合物材料的发展,东华大学胡祖明课题组^[97]深入研究了马来酰亚胺基团的引入对呋喃聚酰胺的修复效率和机械性能的影响。对于 HBM、EBM、OBM(图 24) 三种不同的马来酰亚胺化合物与呋喃聚酰胺 POF(图 32) 的反应,所得产物中 POF-OBM 材料的自愈能力最强。但 HBM、EBM、OBM 均能够改善 POF 的杨氏模量、拉伸强度以及断裂伸长等性能,且在一定比例下能使某一性能达到最大值。

实际上,设计或开发出更多功能性的亲双烯体,也是推动 Diels-Alder 反应制备呋喃聚合物发展的主要研究方向。例如,胡祖明课题组^[98]设计合成了一种马来酰亚胺官能团化的多面体低聚倍半硅氧烷(mPOSS,图 32)。它是将八氨基取代的多面体低聚倍半硅氧烷与马来酸酐反应制得的。mPOSS 与 POF 反应后,可制备有望用作可回收的低介电常数材料。值得一提的是,该课题组^[99]还用富勒烯 C60 与 POF(图 32) 进行 Diels-Alder 反应,制备了可回收的交联聚合物基复合材料,其在高温下具有良好的形状记忆功能,且热稳定性好、机械性能高。

基于聚集诱导发光(AIE)的荧光性能与应用研究,也是科学家们的关注热点^[100]。因此,最近中南民族大学姜宇课题组^[101]构建了一种新型马来酰亚胺基亲双烯体 TPE-2MI,其中嵌入了四苯乙烯基荧光团,并被用于同呋喃聚酯 PMFM 反应,制备 PMFM/TPE-2MI 薄膜(图 33)。由于高分子侧链上引入了动态化学键,所得薄膜能够通过热响应控制其荧光开关特性。

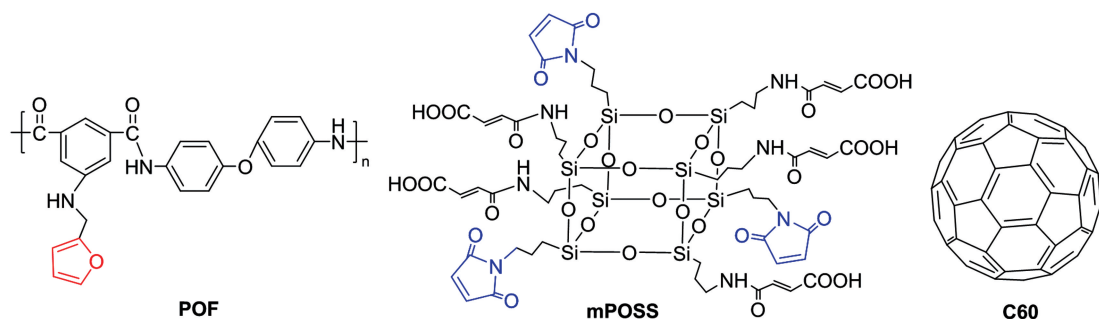


图 32 呋喃聚酰胺及其 Diels-Alder 反应的亲双烯体

Figure 32 Furan polyamide and its Diels-Alder reaction dienophile

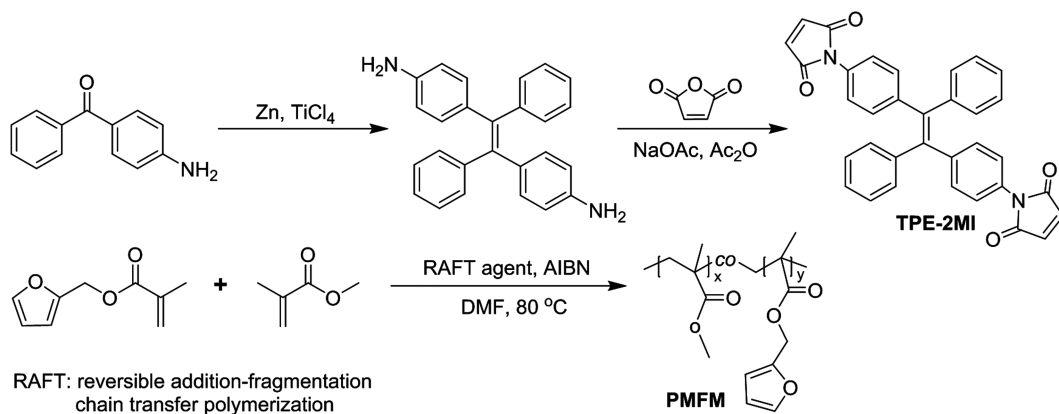


图 33 四苯乙烯型亲双烯体与呋喃聚酯 PMFM 的合成

Figure 33 Synthesis of tetraphenylethene dienophile and PMFM furan polyester

6 总结与展望

随着利用生物基资源进行有机合成^[102,103]与高分子材料制备^[104~106]的研究以及相关报道^[107]的增多,生物基聚呋喃类高分子作为一种重要的绿色功能高分子也引人注目,越来越多的研究者致力于开发出其简单、高效、廉价的制备方法。尽管目前呋喃聚酯及聚酰胺的缩聚合成已经得到不少的研究,但是合成热稳定性好、分子量大、机械性能高的呋喃聚酯与聚酰胺材料仍然值得关注。另一方面,呋喃类高分子是极具潜力的导电共轭聚合物^[108]及自修复材料^[109],然而金属催化偶联、氧化偶联聚合所得的呋喃导电聚合物,其导电性能与光学稳定性还有待提高^[110];呋喃自修复材料在实际工程中的应用也还有待进一步落实,且需要更多的研究以期从材料机械性能的自愈合拓展到材料功能的自愈合^[111]。此外,从最近研究来看,以常见呋喃单体或基于非呋喃环原料聚合得到更多功能化的其它类型呋喃聚合物,也是聚呋喃类高分子发展新方向之一。

参考文献:

- [1] Ates B, Koytepe S, Ulu A, Gurses C, Thakur V K. Chem Rev, 2020, 120(17): 9304~9362.
- [2] Yeh J Y, Chen S S, Li S-C, Chen Celine H, Shishido T, Tsang D C W, Yamauchi Y, Li Y P, Wu K C W. Angew Chem Int Ed, 2020, 60(2): 624~629.
- [3] Zhang C F, Wang F. Acc Chem Res, 2020, 53(2): 470~484.
- [4] Luo W K, Yang Y J, Liu B, Yin B L. J Org Chem, 2020, 85(14): 9396~9404.
- [5] Zhang Z, Huber G W. Chem Soc Rev, 2018, 47(4): 1351~1390.

- [6] Sugiyama F, Kleinschmidt A T, Kayser L V, Alkhadra M A, Wan J M H, Chiang A S C, Rodriquez D, Root S E, Savagatrup S, Lipomi D J. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5944~5949.
- [7] Yoshie N, Yoshida S, Matsuoka K. *Polym Degrad Stabil*, 2019, 161: 13~18.
- [8] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, Matos M, Freire C S R, Gruter G J M, Coelho J F J, Silvestre A J D. *Polym Chem*, 2015, 6(33): 6096~6096.
- [9] 王国强, 姜敏, 张强, 王瑞, 曲小玲, 周光远. *化学进展*, 2018, 30(6): 719~736.
- [10] 王贤松, 王公应. *精细化工*, 2019, 36(12): 2341~2352.
- [11] 黄卫军, 朱宁, 方正, 郭凯. *化学进展*, 2018, 30(12): 1836~1843.
- [12] Huang W J, Hu X, Zhai J L, Zhu N. *Mater Today Sustain*, 2020, 10: 100049.
- [13] He Z, Lu Y Y, Lin C Q, Jia H H, Wu H L, Cao F, Ouyang P K. *Polym Test*, 2020, 91: 106793.
- [14] Cruz-Izquierdo A, van den Broek L A M, Serra J L, Llama M J, Boeriu C G. *Pure Appl Chem*, 2015, 87(1): 59~69.
- [15] Gandini A, Lacerda T M, Carvalho A J F, Trovatti E. *Chem Rev*, 2016, 116(3): 1637~1669.
- [16] Sun L Y, Wang J G, Mahmud S, Jiang Y H, Zhu J, Liu X Q. *Eur Polym J*, 2019, 118: 642~650.
- [17] Hong S, Min K D, Nam B U, Park O O. *Green Chem*, 2016, 18(19): 5142~5150.
- [18] Xie H, Wu L, Li B G, Li B G, Dubois P. *Eur Polym J*, 2020, 134: 109856.
- [19] Chi D Q, Liu F, Na H N, Chen J, Hao C C, Zhu J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(8): 9893~9902.
- [20] Skoczinski P, Cangahuala M K E, Maniar D, Albach R W, Bittner N, Loos K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 8(2): 1068~1086.
- [21] Zhao D Y, Delbecq F, Len C. *Molecules*, 2019, 24(6): 1030.
- [22] Kim M, Su Y Q, Aoshima T, Fukuoka A, Hensen E J M, Nakajima K. *ACS Catal*, 2019, 9(5): 4277~4285.
- [23] Kainulainen T P, Sirvio J A, Sethi J, Hukka T I, Heiskanen J P. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1822~1829.
- [24] Kainulainen T P, Hukka T I, Ozeren H D, Sirvio J A, Hedenqvist M S, Heiskanen J P. *Biomacromolecules*, 2020, 21(2): 743~752.
- [25] Flores I, Martinez de I A, Sardon Haritz M, Alejandro J, Munoz-Guerra S. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(3): 321~325.
- [26] Wilsens C H R M, Deshmukh Y S, Noordover B A J, Rastogi S. *Macromolecules*, 2014, 47(18): 6196~6206.
- [27] Klushin V A, Chus U A, Smirnova N. *Key Eng Mater*, 2019, 816: 84~89.
- [28] Gaddour M, Bougarech A, Abid M, Abid S. *J Polym Res*, 2019, 26(3): 74.
- [29] Maniar D, Hohmann K F, Jiang Y, Woortman A J J, van Dijken J, Loos K. *ACS Omega*, 2018, 3(6): 7077~7085.
- [30] Yu Z L, Deng R, Rao G W, Lu Y Y, Wei Y X, Fu C C, Yan X P, Cao F, Zhang D Y. *J Polym Sci*, 2020, 58(15): 2140~2150.
- [31] Cousin T, Galy J, Rousseau A, Dupuy J. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(8): 45901.
- [32] Kluge M, Papadopoulos L, Magaziotis A, Tzetzis D, Zam-boulis A, Bikiaris D N, Robert T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(29): 10812~10821.
- [33] Miyagawa N, Suzuki T, Okano K, Matsumoto T, Nishino T, Mori A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2018, 56(14): 1516~1519.
- [34] Ledwon P, Lapkowski M, Licha T, Frydel J, Idzik K R. *Synth Met*, 2014, 191: 74~82.
- [35] 曹西颖, 罗时荷, 杨崇岭, 肖颖, 李晓燕, 张钧如, 汪朝阳. *有机化学*, 2020, 40(12): 4046~4059.
- [36] 李保林. *有机化学*, 2015, 35(12): 2487~2506.
- [37] Baker M A, Tsai C H, Noonan K J T. *Chem-Eur J*, 2018, 24(50): 13078~13088.
- [38] 杨晓燕, 郭惠蓉, 张广维, 李盛彪, 赖文勇, 黄维. *高分子学报*, 2014, 5: 565~583.
- [39] Du J, Fortney A, Washington K E, Biewer M C, Kow-alewski T, Stefan M C. *J Mater Chem A*, 2017, 5(30): 15591~15600.
- [40] Chen H J, Guo Y L, Mao Z P, Gao D, Yu G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(14): 1970~1977.
- [41] Zhu R X, Wang Z, Gao Y Y, Zheng Z, Guo F Y, Gao S Y, Lu K, Zhao L C, Zhang Y. *Macromol Rapid Commun*, 2019, 40(19): 1900227.
- [42] Sun M L, Wang L, Yang R Q, Zhang B, Yang W. *Polym Polym Compos*, 2013, 21(4): 215~221.
- [43] Hua C, Woo S, Rawal A, Tuna F, Hook J M, Collison D, D'Alessandro D M. *Aust J Chem*, 2017, 70(11): 1227~1234.
- [44] Qu Y Y, Fortney A, Tsai C H, Baker M A, Gil R R, Kowalewski T, Noonan K J T. *ACS Macro Lett*, 2016, 5(3): 332~336.
- [45] Tsai C H, Fortney A, Qiu Y Y, Gil R R, Yaron D, Kow-alewski T, Noonan K J T. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(21): 6798~6804.
- [46] Varni A J, Fortney A, Baker M A, Worch J C, Qin Y Y, Yaron D, Bernhard S, Noonan K J T, Kowalewski T. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(22): 8858~8867.
- [47] 舒昕, 李兆祥, 夏江滨, *化学进展*, 2015, 27(4): 385~394.

- [48] Saritas S, Essiz S, Sari B. *J Magn Magn Mater*, 2017, 433: 120~130.
- [49] Erdogan M K, Karakisla M, Sacak M. *J Text Inst*, 2018, 110(2): 282~288.
- [50] Ozkazanc E, Ozkazanc H, Gundogdu O. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2018, 28(5): 2108~2120.
- [51] Zare E N, Lakouraj M M, Moghadam P N, Azimi R. *Polym Compos*, 2013, 34(5): 732~739.
- [52] Ozkazanc E, Ozkazanc H. *Synth Met*, 2020, 261: 116325.
- [53] Zare E N, Lakouraj M M, Baghayeri M. *Int J Polym Mater Polym Biomater*, 2015, 64(4):175~183.
- [54] Amiri A, Baghayeri M, Kashmari M. *Microchimica Acta*, 2016, 183(1): 149~156.
- [55] Baghayeri M, Zare E N, Lakouraj M M. *Sens Actuators B-Chem*, 2014, 202: 1200~1208.
- [56] Wang J, Krishna R, Wu X F, Sun Y Q, Deng S G. *Langmuir*, 2015, 31(36): 9845~9852.
- [57] Pang S F, Zhang Y J, Huang Y J, Yuan H K, Shi F. *Catal Sci Technol*, 2017, 7(11): 2170~2182.
- [58] Nazir A, Yu H J, Wang L, He Y, Chen Q, Ul Amin B, Naveed K U R, Khan R U, Khan A, Usman M, Elshaarani T, Uddin M A. *J Electron Mater*, 2020, 49(9): 5647~5656.
- [59] Gonzalez-Tejera M J, de la Blanca E S, Carrillo I. *Synth Met*, 2008, 158(5): 165~189.
- [60] Sheberla D, Patra S, Wijsboom Y H, Sharma S, Sheynin Y, Haj-Yahia A, Barak A H, Gidron O, Bendikov M. *Chem Sci*, 2014, 6(1):360~371.
- [61] Yao W Q, Shen L L, Liu P P, Liu C C, Xu J K, Jiang Q L, Liu G Q, Nie G M, Jiang F X. *Mater Chem Front*, 2020, 4(2): 597~604.
- [62] Yao W Q, Liu P P, Zhou W Q, Duan X M, Xu J K, Yang J J, Ming S L, Li M, Jiang F X. *Chinese J Polym Sci*, 2020, 39(3): 344~354.
- [63] Olayo M G, Zuniga R, Gonzalez-Salgado F, Gomez L M, Gonzalez-Torres M, Basurto R, Cruz G J. *Polym Bull*, 2017, 74(2): 571~581.
- [64] Eren E, Yildiz A, Cogal G C, Sen Gursay S, Uygun E, Oksuz L, Oksuz A U. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2019, 29(6): 2237~2251.
- [65] Ponnappa S P, Macleod J, Umer M, Soda N, Pannu A S, Shiddiky M J A, Ayoko G A, O'Mullane A P, Sonar P. *ACS Appl Polym Mater*, 2020, 2(2): 351~359.
- [66] Sadler J M, Yeh I C, Toulon F R, McAninch I M, Rinderspacher B C, La Scala J J. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(34): 46608.
- [67] Karami Z, Zohuriaan-Mehr M J, Rostami A. *ChemistrySelect*, 2018, 3(1): 40~46.
- [68] 尹志华, 张媛. *中国胶黏剂*, 2018, 27(1): 11~13.
- [69] Pophali A, Lee K M, Zhang L X, Chuang Y C, Ehm L, Cuiffo M A, Halada G P, Rafailovich M, Verma N, Kim T. *Chem Eng J*, 2019, 373: 365~374.
- [70] Liu X T, Pang F, Ge J P. *Chem-Asian J*, 2018, 13(7): 822~829.
- [71] Song B, Hu K, Qin A J, Tang B Z. *Macromolecules*, 2018, 51(18): 7013~7018.
- [72] Fu W Q, Kong L W, Shi J B, Tong B, Cai Z X, Zhi J G, Dong Y P. *Macromolecules*, 2019, 52(2): 729~737.
- [73] Fu W Q, Zhu G N, Shi J B, Tong B, Cai Z X, Dong Y P. *Chinese J Polym Sci*, 2019, 37(10): 981~989.
- [74] Fu W Q, Shi J B, Tong B, Cai Z X, Zhi J G, Dong Y P. *Macromolecules*, 2019, 52(9): 3319~3326.
- [75] Zhu G N, Fu W Q, Han B R, Shi J B, Tong B, Cai Z X, Zhi J G, Dong Y P. *Macromol Rapid Commun*, 2020, 42(6): 2000463.
- [76] Gadakh S, Shimon L J W, Gidron O. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(44): 13601~13605.
- [77] Yeh J Y, Chen S S, Li S C, Chen C H, Shishido T, Tsang D C W, Yamauchi Y, Li Y P, Wu K C W. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(2): 624~629.
- [78] Gandini A. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(1): 1~29.
- [79] Sun J H, Qian L J, Li J. *Polymer*, 2020, 210: 122994.
- [80] Micheel M, Ahner J, Frey M, Neumann C, Hager M D, Dietzek B. *ChemPhotoChem*, 2018, 3(1): 54~60.
- [81] Kuhl N, Bode S, Hager M D, Schubert U S. *Adv Polym Sci*, 2015, 273: 1~58.
- [82] 杨洁, 范建凤, 索习东, 杨敏, 关梦玉. *聚氨酯工业*, 2017, 32(4): 4~7.
- [83] Buono P, Duval A, Averous L, Habibi Y. *Polymer*, 2017, 133: 78~88.
- [84] Jung S, Kim S Y, Kim J C, Noh S M, Oh J K. *RSC Adv*, 2017, 7(42): 26496~26506.
- [85] Jung S, Oh J K. *Mater Today Commun*, 2017, 13: 241~247.
- [86] Jung S, Patel T, Oh J K. *Macromol Rapid Commun*, 2017, 39(5): 1700575.
- [87] Ehrhardt D, Van Durme K, Jansen J F G A, Van Mele B, Van den Brande N. *Polymer*, 2020, 203: 122762.
- [88] Zhang Y, Dai Z H, Han J R, Li T, Xu J, Guo B H. *Polym Chem*, 2017, 8(29): 4280~4289.

- [89] Nam H, Lee W J, Cha S H, Lee K J. *Adv Powder Technol*, 2019, 30(11): 2580~2587.
- [90] Luo K J, Li J, Duan G Y, Wang Y, Yu J R, Zhu J, Hu Z M. *Polymer*, 2018, 142: 33~42.
- [91] Yoshie N, Yoshida S, Matsuoka K. *Polym Degrad Stabil*, 2019, 161: 13~18.
- [92] Cai S Y, Qiang Z, Zeng C, Ren J. *Mater Res Express*, 2019, 6(4): 045701.
- [93] Wilson J, Chen E Y X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(7): 7035~7046.
- [94] Huang W J, Zhai J L, Zhang C Q, Hu X, Zhu N, Chen K Q, Guo K. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(30): 13588~13594.
- [95] Gall F. *J Phys Chem C*, 2019, 123(7): 4125~4132.
- [96] Xu J A, Li Z Y, Wang B, Liu F Y, Liu Y D, Liu F Q. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136(18): 47352.
- [97] Luo K J, Huang L B, Wang Y, Yu J R, Zhu J, Hu Z M. *Chinese J Polym Sci*, 2019, 38(3): 268~277.
- [98] Luo K J, Song G C, Wang Y, Yu J R, Zhu J, Hu Z M. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1(5): 944~952.
- [99] Chen J J, Luo K J, Zhu J, Yu J R, Wang Y, Hu Z M. *Compos Sci Technol*, 2019, 176: 9~16.
- [100] Wang B W, Jiang K, Li J X, Luo S H, Wang Z Y, Jiang H F. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(6): 2338~2343.
- [101] Jiang Y, Hadjichristidis N. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(1): 331~337.
- [102] Wu H Q, Yang K, Chen X Y, Arulkumar M, Wang N, Chen S H, Wang Z Y. *Green Chem*, 2019, 21(14): 3782~3788.
- [103] Cao L, Li J X, Wu H Q, Jiang K, Hao Z F, Luo S H, Wang Z Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(3): 4147~4153.
- [104] Lin J Y, Luo S H, Chen S H, Yang L T, Xiao Y, Huang Z H, Wang Z Y. *Polym J*, 2020, 52(6): 615~627.
- [105] Luo S H, Wu Y C, Cao L, Wang Q F, Chen S X, Hao Z F, Jing L, Wang Z Y. *Polym Chem*, 2017, 8(45): 7009~7016.
- [106] 汪朝阳, 林建云, 罗时荷, 杨丽庭. CHN patent, 202011426135.6, 2020-11-04.
- [107] 林建云, 罗时荷, 杨崇岭, 肖颖, 杨丽庭, 汪朝阳. *化学进展*, 2021, 33(4): 581~595.
- [108] Sugiyama F, Kleinschmidt A T, Kayser L V, Alkhadra M A, Wan J M H, Chiang A S C, Rodriguez D, Root S E, Savagatrup S, Lipomi D J. *Macromolecules*, 2018, 51(15): 5944~5949.
- [109] Lyon G B, Baranek A, Bowman C N. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(9): 1477~1485.
- [110] Mulay S V, Bogoslavky B, Galanti I, Galunc E, Gidron O. *J Mater Chem C*, 2018, 6(44): 11951~11955.
- [111] Zhong N, Post W. *Compos Part A*, 2015, 69(1): 226~239.

Research Progress in the Synthesis and Application of Bio-based Furan Polymers

FANG Yong-gan¹, YANG Chong-ling^{2*}, LIN Jian-yun^{1*}, LUO Shi-he^{1*},
YANG Shi-min¹, WANG Zhao-yang^{1*}

(1. *Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, Guangzhou Key Laboratory of Ana-lytical Chemistry for Biomedicine, School of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China*; 2. *Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China*)

Abstract: With the rapid economic development and the continuous depletion of petroleum resources, more and more attention has been paid to converse the renewable resources into useful polymers or compounds. Bio-based furan polymers, not only having rich reserves of monomers, but also creating excellent ecological benefits, can be applied in many fields such as green packaging materials, conductive materials, self-healing materials and so on. The great application potential makes their synthesis researches being concentrated. Thus, based on different monomers and synthetic methods, *e.g.*, polycondensation, metal-catalyzed coupling reaction, oxidative coupling polymerization, polymerization based on non-furan materials, and Diels-Alder reaction, the synthesis and application of polyfurans and their derivatives in the past decade (especially in the last 5 years) are summarized. In addition, a brief evaluation of each method is discussed in combination of the mechanical property and function of the products. In the future, performance optimization and function expansion are still the vital development directions for the design and synthesis of furan polymers.

Key words: Bio-based furan polymers; Synthetic methods; Polycondensation; Metal-catalyzed coupling reaction; Oxidative coupling polymerization; Diels-Alder reaction; Application