

新型 FDCA 基芳香族聚酰胺的合成与性能研究

李振环^{1*}, 石月¹, 苏坤梅²

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387;
2. 天津工业大学化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要:利用 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)与 3,4'-二氨基二苯醚、1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4'-氨基苯氧基)苯、2,2-双[4-(4'-氨基苯氧基)苯基]丙烷通过改进溶液法聚合得到呋喃二甲酸基芳香族聚酰胺材料,并通过凝胶色谱分析仪、核磁共振光谱仪、傅里叶红外光谱仪对合成的聚酰胺的结构进行分析和表征;然后使用 X 射线衍射仪、热失重分析和差示扫描量热分析分别对合成的聚酰胺的性能进行分析和表征。合成的 4 种呋喃二甲酸基芳香族聚酰胺材料热分解温度在 440~470°C 之间,玻璃化转变温度在 160~270°C 之间,证明所制备的新型环境友好型呋喃二甲酸基聚酰胺材料具有优异的热稳定性能。

关键词:生物质;2,5-呋喃二甲酸;呋喃基芳香族聚酰胺;溶液聚合

中图分类号: TQ323.6; TQ324.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0109-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.021

Preparation and performance evaluation of novel FDCA based aromatic polyamide

LI Zhen-huan^{1*}, SHI Yue¹, SU Kun-mei²

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: 2,5-Furandicarboxylic acid (FDCA) biomass compound is used to polymerize with 3,4'-diaminodiphenyl ether, 1,3-bis(4'-aminophenoxy) benzene, 1,4-bis(4'-aminophenoxy) benzene and 2,2-bis[4-(4'-aminophenoxy) phenyl] propane, respectively through an improved solution polymerization method to obtain four kinds of FDCA-based aromatic polyamide. The structure of the synthesized polyamides is analyzed and characterized by means of gel chromatography analyzer, nuclear magnetic resonance spectroscopy and Fourier infrared spectroscopy. Their properties are analyzed and characterized through using X-ray diffractometry, heat loss analysis and differential scanning calorimetry analysis, respectively. Study results show that the four types of polyamides have a thermal decomposition temperature in the range of 440-470°C, and a glass transition temperature ranges from 160°C to 270°C. It is verified that the prepared environmentally friendly FDCA-based polyamides possess excellent thermal stability.

Key words: biomass; 2,5-furandicarboxylic acid; furan-based aromatic polyamide; solution polymerization

随着工业化进程的不断推进和人口的增长,化石燃料能源已经不能满足当今社会对能源的需求。同时,化石燃料能源的过度使用也导致了严重的环境问题。随着“双碳”政策的推进,可持续材料的需求正在不断递增。在《生物质能发展“十三五”规划》中,生物质被明确界定为一种可再生且至关重要的新型能源,其独特的“零碳”特性和潜在的“负碳”优势为实现“双碳”目标提供了坚实支撑^[1-2]。作为一种至关重要的合成材料,生物基聚合物材料目前已有广泛应用,其中,聚乳酸、聚乙醇酸等典型的脂肪族聚合物在市场上的普及度较高。然而,相较于石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯和双酚基聚碳酸酯等材料,一些生物基聚合材料在热学和力学性能上仍有所不及,这主要是

由于其分子链中缺乏刚性结构^[3]。因此,开发含有刚性芳香环结构的生物基聚合物材料显得尤为重要,这将对提升生物基聚合物的整体性能具有重大意义。2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为美国能源部列出的 12 种最具研究潜力的生物基平台化学品中唯一的芳香类单体,其结构独特,类似于对苯二甲酸(TPA),显著特征在于其芳香环上相对位置的两个羧基,使得它易于发生缩合聚合反应。然而,与苯环相比,FDCA 的呋喃环具有较小的键角和较高的刚性,加之氧原子的存在显著增强了其极性,这些特性共同导致了呋喃环在翻转过程中的困难性^[4],这有利于使制备的生物基高分子具有更高的玻璃化转变温度、强度、刚性和气体阻隔性,是有望取代 TPA 应用于聚酯、聚酰胺、环氧树脂和其他聚合物合成的生

收稿日期:2024-05-27;修回日期:2024-12-23

基金项目:中国石油化工有限公司科技开发项目(224217);天津市应用基础与前沿技术项目重点项目(22JCZDJC00100)

作者简介:李振环(1975-),男,博士,教授,研究方向为热塑性材料合成、改性与应用,通讯联系人,lizhenhuan@tiangong.edu.cn。

物基单体^[5-8]。

聚酰胺(PA)作为一类重要的高分子材料,其研究受到国内外科研工作者的广泛关注^[9-10]。由于其具有柔韧性、弹性回复性、耐磨性、耐腐蚀性、吸湿性及轻量性等优良性能,自实现工业化生产以来已广泛应用于机械、纺织、汽车、电子电器等领域^[11-12]。聚酰胺的原料主要来自于石油,存在高度依赖石油资源等问题。面对全球变暖和石油资源枯竭等问题,迫切需要发展生物基聚酰胺,以满足双碳目标的国家战略需求^[13-14]。FDCA、2,5-呋喃二甲酸二甲酯以及2,5-呋喃二甲酰氯等单体在聚酰胺的合成中占据重要地位,常见的合成方法涵盖了熔融聚合、界面聚合和溶液聚合等多种技术^[15-19]。

本文聚焦于以FDCA和多种芳香族二胺为起始原料,通过溶液聚合技术成功制备了4种新型环境友好型呋喃基芳香族聚酰胺材料。研究旨在深入探索原料类型对所得聚合物分子量的影响,并进一步对制备的呋喃基芳香族聚酰胺的微观结构、结晶特性及热稳定性进行了系统的分析和表征。

1 材料与试剂

实验仪器:聚合反应装置,自行装配;ZNWH 型油浴锅、DZF-6050 型冷冻干燥机,巩义市英峪高科仪器厂生产;Viscotek 270 型凝胶色谱分析仪,美国马尔文公司生产;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技生产;AVAANCE AV 400 MHz 型核磁共振波谱仪、D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;DSC 200F3 型差示扫描热量分析仪、TG 209 F3 Tarsus 热重分析仪,德国 NETZSCH 公司生产。

实验试剂:FDCA(>99%)、3,4'-二氨基二苯醚(98%)、1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯(98%)、1,4-双(4'-氨基苯氧基)苯(98%)、2,2-双[4-(4'-氨基苯氧基)苯基]丙烷(98%)、氯化锂(98%)、吡啶(99.5%)、亚磷酸三苯酯(98%),上海麦克林生化科技有限公司生产;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇(MeOH)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津市科密欧化学试剂有限公司产品;蒸馏水,自制;高纯 N₂,天津市环宇气体有限公司产品。

2 实验方法

2.1 呋喃基芳香族聚酰胺的制备

制备呋喃基芳香族聚酰胺的反应式如图 1 所示。

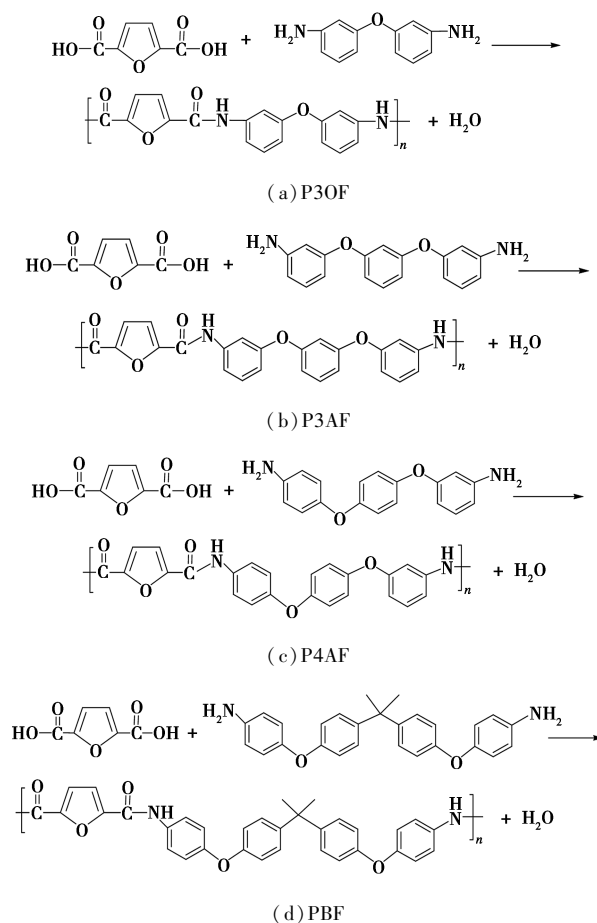


图 1 呋喃基芳香族聚酰胺的制备

呋喃二甲酸基芳香族聚酰胺的溶液聚合主要包含以下两步:

(1)原料处理:将FDCA放到120℃真空烘箱中干燥过夜;氯化锂在马弗炉中400℃煅烧3h,以去除水分,放到干燥器中储存;吡啶和亚磷酸三苯酯放置在干燥过的4A分子筛里,至少一周以后再使用;NMP在氢化钙上干燥24h,减压蒸馏后放入干燥过的4A分子筛密闭储存。

(2)溶液聚合:在100 mL三口瓶中加入1.4 g LiCl和20 mL NMP,在N₂保护下将温度升至90℃,搅拌溶解;而后依次加入FDCA、芳香族二胺、6 mL吡啶和6 mL TPP;搭配上冷凝回流装置,在N₂保护的条件下,将温度缓慢升至110℃,回流1h;再将温度升至130℃,继续反应3h;观察到溶液颜色由浅黄色慢慢变成深黄色,再缓慢变成褐色。反应结束后,得到有一定黏度的溶液。将反应后的溶液缓慢倒入到甲醇中,观察到有絮状团聚物析出,用热水和甲醇多次清洗,再将聚合物放到80℃鼓风烘箱中烘干,得到一系列纯净的FDCA基芳香族聚酰胺。

2.2 材料性能表征

2.2.1 凝胶色谱分析

采用凝胶色谱(GPC)分析仪对制备的聚合物分子量进行测定,选择 DMF 作为溶解样品的溶剂和凝胶渗透色谱的流动相。

2.2.2 核磁共振谱图分析

采用核磁共振波谱(NMR)仪对聚合物的结构进行分析。在 25℃ 温度下,将待测样品溶解在 0.6 mL 的氘代二甲亚砜(DMSO- d_6)中。 ^1H NMR 扫描采用 6 kHz 光谱宽度作为测试参数,扫描 24 次。

2.2.3 傅里叶红外分析

采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪测定聚酰胺中官能团。测试参数调整为:扫描次数 32 次,光谱范围 500~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} 。

2.2.4 X 射线粉末衍射分析

采用 X 射线衍射(XRD)仪测定聚酰胺的结晶性能。以 0.1($^\circ$)/s 的扫描速率使用 Cu K_α 射线连续扫描,测试角度为 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。

2.2.5 差示扫描量热分析

采用差示扫描量热(DSC)分析仪进行测试,测量过程为升温-降温-升温。以下是具体的测试程序:先称量 5 mg 左右的样品,放入铝坩埚中;在 N_2 保护下,将温度从 30℃ 升至 300℃,保持 5 min,以消除热历史;然后将温度降至 0℃,并保持 5 min。最后,升温至 300℃,并记录样品的加热和冷却曲线。以上升降温速率均为 10℃/min。玻璃化转变温度(T_g)取热转变台阶的中间值。

2.2.6 热重分析

采用热重(TG)分析仪测试聚合物的热稳定性。在流速为 20 mL/min 的 N_2 气氛下,将 1~5 mg 的样品以 10℃/min 的速率加热到 800℃,对 TG 曲线进行微分得到与之匹配的 DTG 曲线。根据最大失重速率下的温度来衡量聚合物的热稳定性。

2.2.7 溶解性测试

将呋喃基芳香族聚酰胺在真空烘箱中干燥一段时间,称取少量的样品溶于水、THF、DMF、甲醇、DMSO、NMP 和乙醚中,考察其在各溶剂中的溶解性能。

3 结果与分析

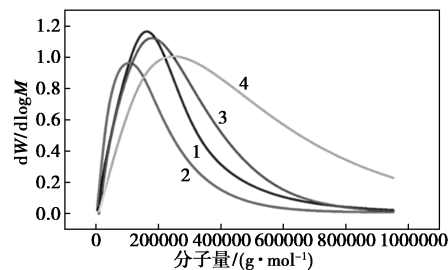
3.1 FDCA 基芳香族聚酰胺分子量表征

本实验以 FDCA 和不同芳香族二胺为原料,通过溶液聚合得到不同 FDCA 基芳香族聚酰胺产品,所得的分子量结果如表 1 所示。

表 1 呋喃基芳香族聚酰胺分子量

种类	$M_n/(\times 10^5, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\times 10^5, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	PDI
P3OF	0.62	1.52	2.43
P3AF	0.41	1.06	2.58
P4AF	0.87	1.75	2.02
PBF	1.17	2.87	2.44

表 1 显示成功制备了分子量较高的 FDCA 基芳香族聚酰胺 P3OF、P3AF、P4AF 和 PBF。图 2 表明 P4AF 的分子量分布范围较小。由表 1 还可以看出,在相同条件下制备的 FDCA 基芳香族聚酰胺随着所用的芳香族二胺中苯环数目的增加,聚合物的平均分子量也呈现出增加趋势。P3AF 和 P4AF 的苯环数量相同,但 P4AF 的分子量明显高于 P3AF,这是由于 P4AF 分子中芳香环上的活性基团相互对位,共价键相邻,分子结构较为紧密,稳定性较高,而 P3AF 分子中芳香环上的活性基团互为间位,共价键间隔一个碳原子,分子结构相对宽松,稳定性较低。因此,在相同条件下,P4AF 的分子量要高于 P3AF。从测试结果中可以看出 PBF 的分子量最高。

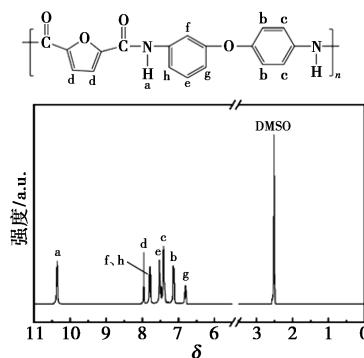


1—P3OF; 2—P3AF; 3—P4AF; 4—PBF

图 2 FDCA 基芳香族聚酰胺的 GPC 谱图

3.2 FDCA 基芳香族聚酰胺的 ^1H NMR 表征

图 3 为制备的 FDCA 基芳香族聚酰胺的 ^1H NMR 谱图。



(a) P3OF

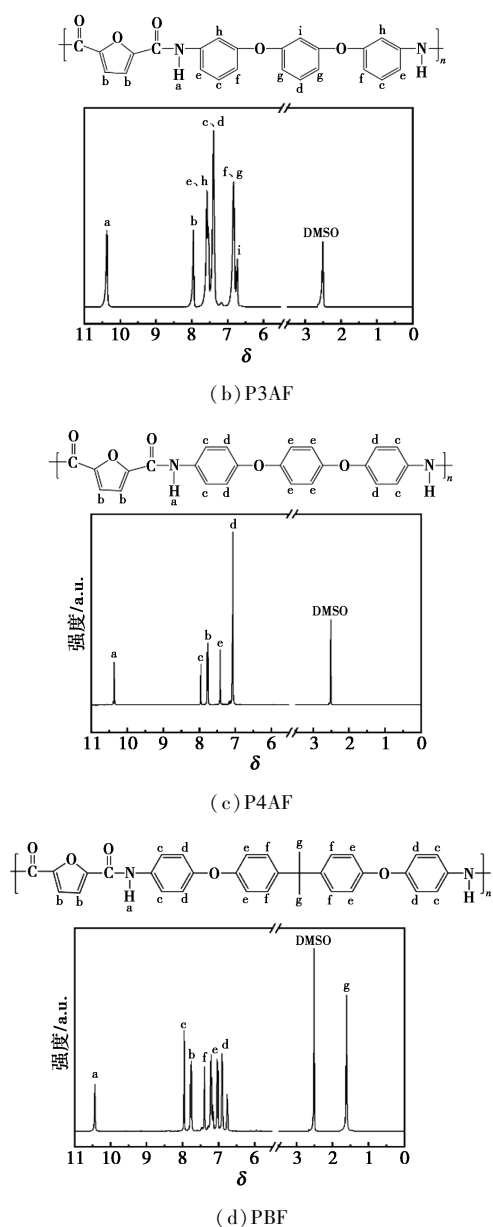


图 3 FDCA 基芳香族聚酰胺的 ¹H NMR 谱图

图 3(a) 中 $\delta=2.5$ 左右的峰对应 DMSO 中的 H, a 处 ($\delta=10.4$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的 H, b 处 ($\delta=7.98$ 左右) 的峰对应呋喃环上的 H, c 处 ($\delta=7.45$ 左右) 和 d 处 ($\delta=7.12$ 左右) 的峰对应与呋喃环左侧酰胺键上 N 直接相连的苯环上两种环境的 H, e 处 ($\delta=7.45$ 左右)、f 处 ($\delta=7.85$ 左右)、h 处 ($\delta=7.85$ 左右) 和 g 处 ($\delta=6.87$ 左右) 的峰对应与两个—O—直接相连的苯环上的 H。

图 3(b) 中 $\delta=2.5$ 左右的峰对应 DMSO 中的 H, a 处 ($\delta=10.4$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的 H, b 处 ($\delta=7.98$ 左右) 的峰对应呋喃环上的 H, e 处 ($\delta=7.68$ 左右) 和 h 处 ($\delta=7.68$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的苯环上两种环境的

H, c 处 ($\delta=7.4$ 左右) 和 f 处 ($\delta=6.87$ 左右) 的峰对应与酰胺键直接相连的苯环上另外两种环境的 H, g 处 ($\delta=1.56$ 左右)、d 处 ($\delta=6.87$ 左右) 和 i 处 ($\delta=6.75$ 左右) 的峰对应与两个—O—相连的苯环上 2 种环境的 H。

图 3(c) 中 $\delta=2.5$ 左右的峰对应 DMSO 中的 H, a 处 ($\delta=10.4$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的 H, b 处 ($\delta=7.75$ 左右) 的峰对应呋喃环上的 H, c 处 ($\delta=7.95$ 左右) 和 d 处 ($\delta=7.05$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的苯环上两种环境的 H, e 处 ($\delta=7.45$ 左右) 的峰对应与两个—O—直接相连的苯环上的 H。

图 3(d) 中 $\delta=2.5$ 左右的峰对应 DMSO 中的 H, a 处 ($\delta=10.4$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的 H, b 处 ($\delta=7.75$ 左右) 的峰对应呋喃环上的 H, c 处 ($\delta=7.95$ 左右) 和 d 处 ($\delta=6.85$ 左右) 的峰对应与酰胺键上 N 直接相连的苯环上两种环境的 H, e 处 ($\delta=7.3$ 左右) 和 f 处 ($\delta=7.4$ 左右) 的峰对应与—O—和—C—直接相连的苯环上两种环境的 H, g 处 ($\delta=1.56$ 左右) 的峰对应—C—上两个—CH₃ 上的 H。

经过 ¹H NMR 测试得到的谱图中没有过多杂峰出现, 说明获得了杂质较少的 FDCA 基芳香族聚酰胺。

3.3 FDCA 基芳香族聚酰胺的红外表征

图 4 为 FDCA 与不同芳香族二胺反应生成 FDCA 基聚酰胺的红外谱图。

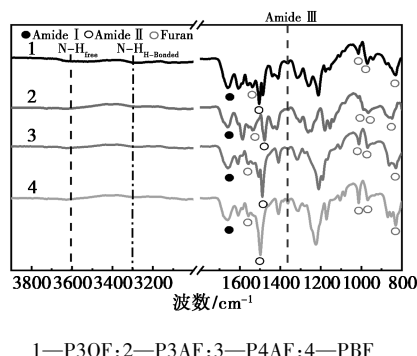


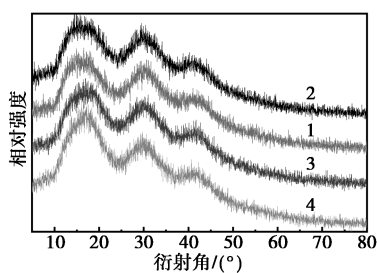
图 4 FDCA 基芳香族聚酰胺的红外图谱

如图 4 所示, 酰胺中自由 N—H 和作为氢键存在的 N—H 的伸缩振动产生了 3600 cm^{-1} 和 3300 cm^{-1} 的峰值, 表明这些聚酰胺中存在氢键^[20]。酰胺键的伸缩振动吸收峰, 即酰胺 I 带, 位于 1638 cm^{-1} ; 酰胺 II 带的特征峰是 N—H 平面内弯曲和 C—N 伸缩振动的组合吸收峰, 位于 $1510\sim 1540\text{ cm}^{-1}$; 酰胺 III 带的特征峰位于 1360 cm^{-1} , 由 C—N 的伸缩振动和

C—H 平面的内弯曲引起^[21]。这些酰胺的独特峰值证明了聚合物中存在酰胺链。在所有聚合物中观察到 4 个特征性咪唑环峰(1 560~1 580 cm^{-1} 的 C=C 伸展振动峰、1 020 cm^{-1} 附近的 C—O—C 振动峰以及 970 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} 附近的 C—H 平面外变形振动^[22-23]),表明聚酰胺中成功引入了咪唑环。

3.4 FDCA 基芳香族聚酰胺的 XRD 表征

图 5 为 4 种 FDCA 基芳香族聚酰胺的 XRD 图。



1—P3OF;2—P3AF;3—P4AF;4—PBF

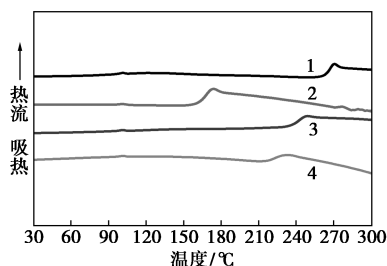
图 5 FDCA 基芳香族聚酰胺的 XRD 图

从图 5 中可以看到,4 种 FDCA 基聚酰胺的 XRD 谱图基本相似,均在 18.3°及 30.5°附近出现了两个微弱的聚酰胺的特征衍射峰,这两个峰值显示了制备的 4 种聚酰胺具有 α 晶体形态。由于这两个衍射峰较为平缓,表明 XRD 峰符合半结晶聚合物的典型衍射峰。由于咪唑结构的影响,聚合物结构发生弯曲,氢键作用力减弱,从而降低了分子间的键合性能,严重影响了芳香族聚酰胺的结晶性能。咪唑基聚酰胺由于咪唑环和苯环的刚性结构导致刚度大、自由空间小、结晶度低,因此具有半结晶状态。

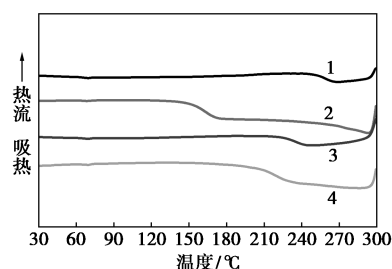
3.5 FDCA 基芳香族聚酰胺的 DSC 分析

采用 DSC 表征了所得咪唑聚酰胺的热性能,结果如图 6 所示。

图 6 中 P3OF 表现出最高的玻璃化转变温度 ($T_g = 266.4^\circ\text{C}$)。由图 6(a)、6(b)可看出,在消除热历程后的加热曲线中既没有冷结晶峰,也没有熔化放热峰,只出现了一个阶梯状的玻璃化转变温度。玻璃化转变温度介于 160~270°C 之间,明显高于大



(a) 升温曲线



(b) 降温曲线

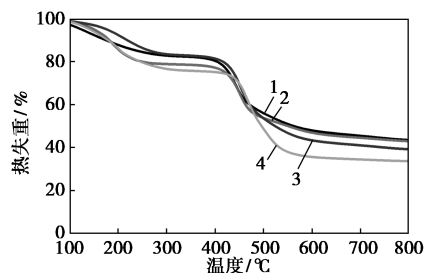
1—P3OF;2—P3AF;3—P4AF;4—PBF

图 6 FDCA 基芳香族聚酰胺的 DSC 曲线

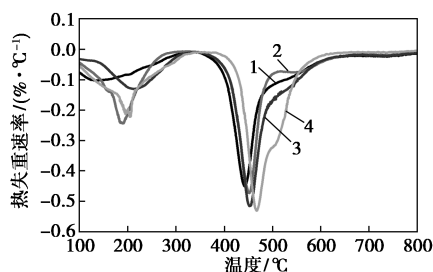
多数脂肪族咪唑聚酰胺的玻璃化转变温度。这支持了 XRD 表征得出的结果,即基于咪唑的聚酰胺是半结晶聚合物。文献中 PPTA 的玻璃化转变温度为 344.8°C^[24],添加柔性基团后,4 种不同类型聚酰胺的玻璃化转变温度降至 160~270°C,随着分子内柔性基团的增加,玻璃化转变温度降低。这表明柔性基团可以改善咪唑聚酰胺分子链的流动性,结构设计可以调节其热性能。咪唑不灵活的环状结构限制了大分子链段的灵活性,减小了自由空间,导致材料没有明确的熔点。

3.6 FDCA 基芳香族聚酰胺 TG 表征

FDCA 基芳香族聚酰胺 TG 分析结果如图 7 所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—P3OF;2—P3AF;3—P4AF;4—PBF

图 7 FDCA 基聚酰胺的 TG 曲线和 DTG 曲线

在 N_2 氛围中,4 种聚酰胺的 TG 曲线表现较为一致,均出现两段失重过程,在 200°C 附近有一个较小的分解峰(14%~17%),由于该聚合物是经过

DMF 的纯化后测试其热重性能,因此聚合物中水、残留单体和溶剂以及微量低聚物的分解会导致出现失重现象。由图 7(a)中可以看出,P3OF 和 P4AF 在 200℃左右的失重相对较小,这与图 2 所反映的结果相对应,这两种聚合物中的低聚物相对较少,而 P3AF 和 PBF 中的低聚物相对较高,在 200℃左右的分解相对较多。FDCA 基聚酰胺在约 420℃时开始快速降解,并一直持续到它以最快速度分解的温度。这几种聚合物在热降解后都会留下一部分的残留物(33%~44%)。制备的 4 种聚合物中,呋喃环的热稳定性对整个聚合物的热稳定性起到至关重要的作用^[25]。分子内和分子间很强的氢键作用阻止了聚合物的运动,并增强了热稳定性。以上结果表明 4 种聚酰胺在 410℃以下具有良好的热稳定性,因此其在高温条件下有良好的机械加工性能。

由图 7(a)中结果发现,随着苯环含量增加,聚酰胺 TG 曲线的快速下降阶段延后出现,表明聚合物热稳定性增强。苯环的刚性稳定结构能有效帮助分子链抵抗高温的影响,脂肪族结构的热稳定性弱于苯环结构。

3.7 FDCA 基芳香族聚酰胺溶解性能

以不同的有机试剂为溶剂,测试了 4 种 FDCA 基芳香族聚酰胺在加热条件下的溶解性,如表 2 所示。

表 2 呋喃基聚酰胺溶解性

种类	DMF	DMSO	NMP	甲醇	丙酮	水	THF	乙醚
P3OF	+	+	+	-	-	-	-	-
P3AF	+	+	+	-	-	-	-	-
P4AF	+	±	+	-	-	-	-	-
PBF	+	±	+	-	-	-	-	-

从表 2 可知,4 种聚酰胺均能溶解在 DMF 和 NMP 中,分子量越低溶解得越快。分子量较低的 P3OF 和 P3AF 能溶于 DMSO 中,而分子量较高的 P4AF 和 PBF 只能部分溶于 DMSO 中。4 种聚酰胺在高极性的溶剂中可溶,在极性较低以及非极性溶剂中不可溶。

4 结论

本文利用 FDCA 为原料分别与 4 种芳香族二元胺通过溶液聚合,制备得到了 4 种新型 FDCA 基芳香族聚酰胺 P3OF、P3AF、P4AF 以及 PBF,并对其结构和热性能进行了表征分析,研究结果显示:

(1)核磁共振氢谱图和红外光谱图表明合成物

质为目标产物。XRD 结果表明制备的这 4 种聚合物是半结晶型聚合物。

(2)GPC 结果表明成功制备了分子量较高的生物基聚酰胺,溶解性测试表明 4 种聚酰胺在高极性的溶剂中可溶,在极性较低以及非极性溶剂中不可溶。

(3)对所得 FDCA 基聚酰胺进行了热性能表征,DSC 结果表明,4 种聚酰胺的玻璃化转变温度在 160~270℃之间,由于含有呋喃环结构,没有明显的熔点;TGA 结果表明,4 种聚酰胺的热稳定性都较好,热分解温度在 440~470℃之间,且随着二胺中苯环含量增加,聚合物热稳定性增强。

综上所述,成功制备了 4 种新型 FDCA 基芳香族聚酰胺,具有优异的热稳定性和溶解性,因此其在高温条件下有良好的机械加工性能。

参考文献

- [1] 贾和峰,隋先鹏,杨迪,等.“双碳”背景下生物质能源的发展现状与建议[J].能源与节能,2023,(12):33-35,79.
- [2] 姜洋,曾玉敏.中国生物质能源产业链可持续发展提升路径研究——基于数字赋能视角[J].商业经济,2024,(3):51-55,85.
- [3] Gevrek T N, Sanyal A. Furan-containing polymeric material: Harnessing the Diels-Alder chemistry for biomedical applications[J]. European Polymer Journal, 2021, 153: 110514.
- [4] Gignate V, Panariello L, Coltelli M B, et al. Liquid and solid functional bio-based coatings[J]. Polymers, 2021, 13(21): 3624.
- [5] 邵南启,郭能.聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成研究进展[J].同济大学学报(自然科学版),2023,51(11):1667-1672.
- [6] 李振环,杨雪晴,苏坤梅,等.环境友好型呋喃基聚酰胺材料的制备与性能[J].天津工业大学学报,2022,41(4):1-7.
- [7] 毛磊,何廷伟,潘利剑,等.含呋喃环的生物基聚酰胺合成与性能表征[J].塑料,2022,51(3):88-92.
- [8] 牛浩鑫,王鑫,宋磊,等.本征阻燃生物基环氧树脂研究进展[J].高分子学报,2022,53(8):894-905.
- [9] 张龙贵,计文希,李娟.生物基聚酰胺制备及应用研究进展[J].合成树脂及塑料,2017,34(2):86-91,97.
- [10] 王红专,高先明.国内外聚酰胺现状与展望[J].化工生产与技术,2008,15(1):38-40,58,68.
- [11] Hirai T, Kawada J, Narita M, et al. Fully bio-based polymer blend of polyamide 11 and poly-(vinylcatechol) showing thermodynamic miscibility and excellent engineering properties[J]. Polymer, 2019, 181: 121667.
- [12] Battagazzore D, Frache A. Bio-based PA 5. 10 for industrial applications: Improvement of barrier and thermo-mechanical properties with rice husk ash and nanoclay[J]. J Polym Environ, 2019, 27(10): 2213-2223.

(下转第 122 页)

- (8):1907399.
- [22] Zhang X, Han X, Jiang Z, *et al.* Atomically dispersed hierarchically ordered porous Fe-N-C electrocatalyst for high performance electrocatalytic oxygen reduction in Zn-Air battery [J]. *Nano Energy*, 2020, 71:104547.
- [23] Yang Y, Yang F, Li Z L, *et al.* Z-scheme g-C₃N₄/C/S-g-C₃N₄ heterostructural nanotube with enhanced porous structure and visible light driven photocatalysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 314:110891.
- [24] Zhang J, Zhao Y, Chen C, *et al.* Tuning the coordination environment in single-atom catalysts to achieve highly efficient oxygen reduction reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(51):20118–20126.
- [25] Xiao X D, Gao Y T, Zhang L P, *et al.* A promoted charge separation/transfer system from Cu single atoms and C₃N₄ layers for efficient photocatalysis [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(33):2003082.
- [26] Zúñiga C, Candia-Onfray C, Venegas R, *et al.* Elucidating the mechanism of the oxygen reduction reaction for pyrolyzed Fe-N-C catalysts in basic media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 102:78–82.
- [27] Wei X, Luo X, Wang H, *et al.* Highly-defective Fe-N-C catalysts towards pH-universal oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 263:118347.
- [28] Liu J Q, Chen W B, Yuan S, *et al.* High-coordination Fe-N₄SP single-atom catalysts via the multi-shell synergistic effect for the enhanced oxygen reduction reaction of rechargeable Zn-air battery cathodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(1):249–259.
- [29] Xie P F, Zhong H, Fang L Z, *et al.* Molecular Fe-N₄ moieties coupled with atomic Co-N₄ sites toward improved oxygen reduction performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(32):1.
- [30] Li J J, Guan Q Q, Wu H, *et al.* Highly active and stable metal single-atom catalysts achieved by strong electronic metal-support interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(37):14515–14519.
- [31] Cao J S, Elliott D, Zhang W X. Perchlorate reduction by nanoscale iron particles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2005, 7(4/5):499–506.
- [32] Chen H, Xu Z, Wan H, *et al.* Aqueous bromate reduction by catalytic hydrogenation over Pd/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4):307–313.
- [33] Gao W, Guan N, Chen J, *et al.* Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(2):341–351.
- [34] Gao J N, Jiang B, Ni C C, *et al.* Enhanced reduction of nitrate by noble metal-free electrocatalysis on P doped three-dimensional Co₃O₄ cathode; Mechanism exploration from both experimental and DFT studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382:123034.
- [35] Zhang X L, Yang Z X, Lu Z S, *et al.* Bifunctional CoN_x embedded graphene electrocatalysts for OER and ORR; A theoretical evaluation [J]. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, 2018, 130:112–119.
- [36] Bergmann M E H. Drinking water disinfection by in-line electrolysis; Product and inorganic by-product formation [M]. In: *Electrochemistry for the Environment*, New York, 2010:163–204.
- [37] Zhang Q, Guan J. Single-atom catalysts for electrocatalytic applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31):2000768.
- [38] Wu Z Y, Karamad M, Yong X, *et al.* Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):2870.
- [39] Li J C, Li M, An N, *et al.* Boosted ammonium production by single cobalt atom catalysts with high Faradic efficiencies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(29):e2123450119.
- [40] Liu J, Jin Z, Wang X, *et al.* Recent advances in active sites identification and regulation of M-N/C electro-catalysts towards ORR [J]. *Science China-Chemistry*, 2019, 62(6):669–683. ■

(上接第 114 页)

- [13] Cywar R M, Chen E Y, Rorrer N A, *et al.* Bio-based polymers with performance-advantaged properties [J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7:83–103.
- [14] Zhang C Q, Xue J Q, Yang X Y, *et al.* From plant phenols to novel bio-based polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 125:101473.
- [15] Mitiakoudis A, Gandini A. Synthesis and characterization of furanic polyamides [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(4):830–835.
- [16] Jiang Y, Loos K. Enzymatic synthesis of biobased polyesters and polyamides [J]. *Polymers (Basel)*, 2016, 8(7):33679–33688.
- [17] Lalanne L, Nyanhongo G S, Guebitz G M, *et al.* Biotechnological production and high potential of furan-based renewable monomers and polymers [J]. *Biotechnology Advances*, 2021, 48:107707.
- [18] Cao M, Zhang C H, He B, *et al.* Synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid-based heat-resistant polyamides under existing industrialization process [J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(7):722–729.
- [19] 刘玉峰, 曹凯凯, 袁锋, 等. 含咪唑环生物基芳香聚酰胺树脂的制备与表征 [J]. *塑料工业*, 2023, 51(8):40–44.
- [20] Wilsens C H R M, Deshmukh Y S, Rastogi S, *et al.* Influence of the 2, 5-furandicarboxamide moiety on hydrogen bonding in aliphatic-aromatic poly-(ester-amide)s [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(18):6196–6206.
- [21] Skrovanek D J, Howe S E, Painter P C, *et al.* Hydrogen bonding in polymers; Infrared temperature studies of an amorphous polyamide [J]. *Macromolecules*, 1985, 18(9):1676–1683.
- [22] Jiang Y, Woortman A J, Alberda G O, *et al.* Enzymatic synthesis of biobased polyesters using 2, 5-bis(hydroxymethyl) furan as the building block [J]. *Biomacromolecules*, 2014, 15(7):2482–2493.
- [23] Jiang M, Liu Q, Zhang Q, *et al.* A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, 50(5):1026–1036.
- [24] 罗开举. 咪唑基芳香族聚酰胺及其基于 Diels-Alder 反应的可逆交联网络的制备与性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [25] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, *et al.* New copolyesters derived from terephthalic and 2, 5-furandicarboxylic acids; A step forward in the development of biobased polyesters [J]. *Polymer*, 2013, 54(2):513–519. ■