生物基呋喃衍生物在有机涂层中的应用

Application of furan derivatives in organic coatings

彭晚军[1,2]，丁纪恒[1]，陈 浩[1,3]，余海斌[1]
（1 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室，浙江 宁波 315201；
2 湖南大学 材料科学与工程学院，长沙 410006；
3 宁波大学 材料科学与化学工程学院，浙江 宁波 315201）
PENG Wan-jun[1,2]，DING Ji-heng[1]，CHEN Hao[1,3]，YU Hai-bin[1]
（1 Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies，Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering，Chinese Academy of Sciences，Ningbo 315201，Zhejiang，China；2 College of Materials Science and Engineering，Hunan University，Changsha 410006，China；3 School of Materials Science and Chemical Engineering，Ningbo University，Ningbo 315201，Zhejiang，China）

摘要：随着环境保护意识的增强，减少石油基材料的使用成为社会的共识，生物基呋喃类衍生物因其独特的性质引起了研究人员的极大兴趣，其在生物基涂层、自修复涂层和光固化涂层等领域有着极大的使用潜力，但在我国尚未有成熟的研究。基于此，本文对其在生物基涂层、自修复涂层和其他涂层的应用等方面进行了总结，介绍和分析了国内外呋喃类衍生物在有机涂层方面的最近研究成果，并指出目前呋喃类衍生物的大规模应用所存在的困难：生产成本的居高不下。最后对呋喃衍生物的其他应用，如呋喃甲基缩水甘油醚作为环氧涂层的活性稀释剂取代商业化的石油基活性稀释剂以及利用呋喃环的大 π 键非共价改性石墨烯再制备石墨烯/有机涂层复合材料等进行了分析和展望。

关键词：呋喃类衍生物；有机涂层；自修复；生物基
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000820
中图分类号：TQ619.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2019)01-0042-08

Abstract：With the increase in environmental awareness，reducing the use of petroleum-based materials has become a social consensus，so the researchers have been greatly interested in the bio-based furan derivatives which have a great potential for the applications in bio-based coatings，self-healing coatings and photocurable coatings because of their unique properties. However，there is no mature study in our country. Based on this，the application in bio-based coatings，self-repair coatings and other coatings was summarized in this paper，and then the recent research achievements of furan derivatives in organic coatings at home and abroad were introduced and analyzed，and the difficulties in the large-scale application of furan derivatives were pointed out as follows：the high production cost. Finally，other applications of furan derivatives were analysed and prospected，for example，utilizing furan methyl glycidyl ether as reactive diluent of epoxy coatings to replace commercial petroleum-based reactive diluent and non-covalent modifying graphene using the delocalized π bond of furan ring for preparing graphene/organic coatings composites.

Key words：furan derivatives；organic coating；self-healing；bio-based

近年来随着科学技术的发展，自然环境的日益恶化，人们的环境保护意识逐步加强，因此利用可再生生物质，即农作物、树木、其他植物及其残体和内含物等，通过生物、化学以及物理等方法制造的绿色环保的生

物基材料引起了世界各国研究人员的关注。而“绿色化学 12 条原则”的提出更是激发了世界各国对生物基材料的研究兴趣[1-2]。2014 年，全球生物基材料产能已达 3000 万吨以上，我国生物基材料总产量约 580 万吨，生物基材料将是 21 世纪最重要的材料之一[3-4]。在众多生物基材料中，呋喃及其衍生物因呋喃环独特的化学性质受到重点关注，其可从农业废弃物，如稻壳、甘蔗渣、燕麦壳、玉米芯等中提取，是一种环境友好的生物基材料。2004 年美国能源部将呋喃列为十大重点发展技术之一，而在 2010 年美国能源部再次将呋喃列为十二大重点发展技术之一[5-6]。

有机涂层是指将有机涂料通过某种方法涂敷在被涂物表面所形成的保护膜层，其通常作为隔绝腐蚀因子如水、氯离子和氧等的屏障以用来保护底层金属基板免受腐蚀，因此在国民生产中起到极其重要的作用[7-16]。因呋喃环独特的五元杂环特征，呋喃及其衍生物在有机涂层中有广泛的应用，但是国内关于这方面的研究较少，为此，本文综述了呋喃及其衍生物在有机涂料中的应用进展，包括其在生物基普通涂料、自修复涂料、光固化涂料和有机-无机杂化涂料等方面的应用进展，以期为我国呋喃及其衍生物在环氧涂层中的应用研究提供参考。

1　生物基普通涂层

腐蚀是指金属和氧气、水等作用下产生损耗与破坏的化学或电化学过程[17]。腐蚀往往会造成巨大的经济损失，通过对金属采取保护措施以延缓金属的腐蚀速率是最为广泛的方法。有机涂层因其优异的电绝缘性、耐化学性、耐水性和附着力等性质，在防腐蚀领域应用广泛。有机涂层的防腐机理一般有两种方式：(1)有机涂层自身作为物理屏障以隔绝外界的氧气、水等有害物质；(2)作为改性剂的缓蚀剂可添加到有机涂层中，而缓蚀剂可增强防腐效果[18]。但是，现有的有机涂层，如使用广泛的环氧涂层都是不可再生的石油基材料，因此具有和苯环相似结构的生物基呋喃类树脂成为了研究重点。

1.1　单官能团呋喃基涂层

Dumas 等[19]利用可再生的生物基熊果苷(A)和糠胺(Fa)使用一种无溶剂方法合成了一种新型的纯生物基的含碳水化合物基团的苯并噁嗪单体(A-Fa)，并研究了其聚合物 A-Fa 树脂的热性能和亲水性。结果表明：A-Fa 的热交联聚合反应可能是由两部分组成的，一部分是苯并噁嗪环的开环聚合反应(ROP)，另一部分是呋喃环参与了交联反应。双重交联反应促进了固化物三维网络结构的形成。因此，A-Fa 固化物有着较高的玻璃化转变温度(T_g)，约 190℃。而且由于其高羟基含量，A-Fa 树脂在水中溶解性好，因此在生物基水性涂料的应用上有较大的前景。

Manfredi 团队[20-21]利用糠醛和苯酚合成了糠醛苯酚树脂(phenol-furfural resins)，并将其作为铝涂层研究了其防腐性能。结果表明，涂层能有效地起到防腐蚀的作用，这种呋喃树脂可以取代传统的酚醛树脂作为铝的抗划伤和防腐蚀涂层。

Gao 团队[22]首先将柠檬酸转化为 1,3-丙酮二羧酸二甲酯，然后通过 Feist-Benary 合成制备了 3-(甲氧基羰基)呋喃-2-乙酸甲酯(MCFA)，再利用 MCFA 和生物基 α,ω-二醇 HO—$(CH_2)_m$—OH (m=2,3,4,10)的酯交换反应制备了高黏度、高耐热性的非晶热塑性聚酯 PE-ms。这种聚酯最大的特点是可以在无催化剂或其他外界条件下发生自固化，成为一种类似于橡胶的热固性聚合物。这是因为聚酯 PE-ms 链上的呋喃环发生了开环反应，从而产生了 β-酮戊二酸的酮-烯醇互变异构，而自固化则是由互变异构体之间的氢键相互作用引发。此外，固化后的高聚物 C-PE-ms 拥有良好的热性能和力学性能，热分解温度最高为 272℃(C-PE-3)，杨氏模量和断裂伸长率最大分别为 276MPa(C-PE-2)和 207.4%(C-PE-2)。因此，C-PE-ms 可用于涂层领域，具有环保(无挥发性有机化合物(VOC)及生物基可再生)、高性能(优异的热性能和力学性能)、固化工艺简单(自固化，无需其他条件)的优点。

1.2　双官能团呋喃基涂层

糠胺、糠醛等呋喃基化合物虽然属于生物基材料，符合“绿色化学”的要求，但是由于它们的单官能团使得自身无法参与交联固化，而是以侧基的形式存在，这会导致固化物交联密度的下降从而降低固化物的性能[23]。由于具有和石油基苯二甲酸(TPA)相似的结构，2,5-呋喃二甲酸(FDCA)吸引了研究人员的兴趣[24]。而且，FDCA 具有双官能团，可参与交联固化并作为主链存在，因此 FDCA 及具有相似结构的双官能团呋喃衍生物具有广阔的应用前景[25]。

Palmese 团队[26]利用呋喃甲基二缩水甘油醚和两种呋喃基胺固化剂，即 5,5′-亚甲基二糠胺(BOF)、5,5′-亚乙基二糠胺(CH_3-DFDA)，制备了全呋喃基环氧树脂(图 1)，并研究了它们的热性能和力学性能，结果表明：这两种环氧固化物表现出良好的耐热性，玻璃化转变温度(T_g)分别为 62℃和 69℃，BOF/CH_3-DFDA 的 T_g 比 BOF/DFDA 的 T_g 高是因为 CH_3-DFDA 比 DFDA 多一个甲基。此外，在氩气气氛下，这两种固化

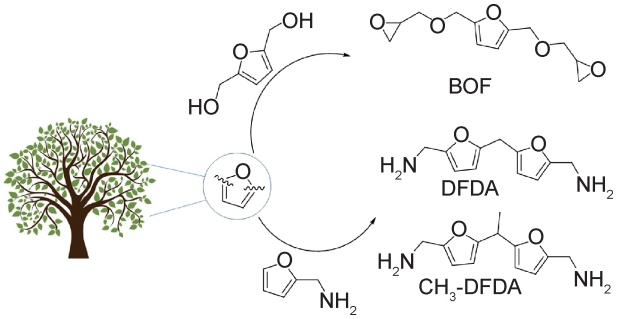


图 1 全呋喃基可再生热固性树脂的合成[26]

Fig. 1 Synthesis of furan-based renewable thermosetting resin[26]

物的起始分解温度为约270℃，750℃的残碳率为约40%（质量分数，下同）。室温下储能模量为约3.5GPa。因其优异的热性能和力学性能，在替换非生物基涂料方面具有巨大的潜力。

Walc 团队[27]利用 2,5-呋喃二甲酸（FDCA）、2,5-呋喃二甲酸二甲酯（DM-FDCA）与 2,3-丁二醇（23BD）通过本体聚合法合成了一种新型的生物基聚酯即聚 2,5-呋喃二甲酸-2,3-丁二酯（P23BF），催化剂为正丁醇钛（IV）（TBO）、异辛酸锡（IV）（$Sn(Oct_2)$）或四正丁氧基锆（IV）（ZrBO）。原料及催化剂的不同，得到的缩聚物数均分子量也不同，从而其玻璃化转变温度（T_g）、分解温度（$T_{deg,5\%}$，$T_{deg,max}$）不同，如表 1 所示。结果表明，全生物基的 P23BFs 适用于涂层领域。

表 1 单体和催化剂对 P23BF 的数均分子量及热性能的影响

Table 1 Effects of monomer and catalyst on the number average molecular weight and thermal properties of P23BF

Monomer	Catalyst	Vacuum processing/h	M_n/(g·mol^{-1})	T_g/℃	$T_{deg,5\%}$/℃	$T_{deg,max}$/℃
FDCA	TBO	4	2500	80	299	342
FDCA	$Sn(Oct_2)$	4	3700	96	296	342
FDCA	ZrBO	4	2000	74	276	343
DM-FDCA	TBO	4	2200	71	280	334
DM-FDCA	$Sn(Oct_2)$	4	7000	109	301	335
DM-FDCA	ZrBO	4	2400	81	277	304
DM-FDCA	$Sn(Oct_2)$	8	13000	113	—	—

Noordover 团队[28]通过 2,5-呋喃二甲酸基二（2-噁唑啉）单体[2,5-双（4,5-二氢噁唑-2-基）呋喃，2,5-FDCAox]和癸二酸的聚合反应制备了可再生的 2,5-呋喃二甲酸基交联的聚酯酰胺。并且用聚酯酰胺制备溶剂型涂料，选用甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂，固化温度为 200℃。固化后涂层厚度约为 35μm，铅笔硬度 2H，T_g 为 140～160℃，反向冲击实验无裂纹，以上说明在热固化溶剂型涂料领域，全生物基 2,5-呋喃二甲酸（2,5-FDCA）基聚酯酰胺是优良的替代品。

虽然 FDCA 基涂层有着优异的性能，在取代石油基涂层上有着极大的可行性，但是目前其高额的生产成本限制了其的广泛使用，因此降低 FDCA 的生产成本成为目前亟须解决的问题。

2 自修复涂层

在有机涂层领域，有机涂层因其优异的物理屏蔽性能和力学性能应用极为广泛[29-30]，但是，涂层的使用寿命受许多因素影响，如附着力衰退、光氧化降解、水解等，温度和湿度的改变也会导致涂膜裂纹的产生[31-32]，这极大地影响了有机涂层的使用性，因此自修复涂料成为解决问题的可能方法之一[33]。呋喃环具有共轭双键结构，可以与亲二烯体发生 D-A 反应，因此被广泛地应用于自修复涂料中[34]。

2.1 多组分高温自修复涂层

Scheltjens 团队[32]利用聚丙二醇-双（2-氨基丙基）醚（Jeffamine D 系列，Jx）、糠醇缩水甘油醚（FGE）和 N,N′-(4,4′-亚甲基二苯基）双马来酰亚胺（DPBM）制备了自修复材料。首先，利用 FGE 的环氧基团和 Jx 的胺基反应得到呋喃官能化化合物（FGE-Jx），然后再以一定的配比和 DPBM 混合获得热可逆的网络状聚合物。测试结果表明：在修复温度不超过 120℃时无副反应发生，D-A 反应的激活能（EDA）为（55.7±2.3）kJ·mol^{-1}。

Wudl 团队[35]利用多呋喃化合物（multi-furan，F）和多马来酰亚胺（multi-maleimide，M）通过 D-A 反应制备自修复涂料。单体 F 有 4 个呋喃环，单体 M 有 3 个马来酰亚胺基团，因此在反应后可以得到高交联度的固化物。杨氏模量和泊松比分别可达 4.72GPa 和 0.349。热处理温度为 80～120℃，最大修复效率可达 80%，并且可以多次自修复。

Zohuriaan 团队[36]利用糠醇（FA）和环氧氯丙烷（ECH）合成了糠醇缩水甘油醚（FGE），然后将 FGE 和 CO_2 反应生成糠醇环碳酸酯醚（FCE），再将 FGE，FCE 和双马来酰亚胺反应合成两种预聚体 DAf 和 DAc，加入胺固化剂制备两种自修复涂层：环氧涂层

(EP)和非异氰酸酯聚氨酯涂层(NIPU)并进行对比。结果表明,由于碳酸酯环的存在,NIPU 的交联密度更小,分子链转动自由度更大。此外,DSC 测试结果表明在约 130℃,存在着 D-A 逆反应。利用高温 D-A 逆反应和低温 D-A 反应使得交联固化网络不断重新交联,从而实现自修复。在经过二次 130℃×30min+65℃×24h 处理后,NIPU 的裂纹几乎完全消失,而 EP 的裂纹只是部分消失。这是因为 EP 的高交联度使得在 D-A 逆反应后分解的部分流动性差,从而分解的部分难以流动到裂纹处。

Postiglione 团队[37]利用三缩水甘油基对氨基苯酚(DGGO)和糠胺合成了三呋喃官能化化合物(3F),利用双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)和糠胺合成了二呋喃官能化化合物(2F)。然后加入固化剂双马来酰亚胺(2M)得到固化物 2M-2F3F。与此类似,在固化时加入增塑剂卞醇(BA),得到固化物 2M-3F2F/BA。分别做修复效率测试,结果如下:不含增塑剂 BA 的 2M-2F3F 修复效果较差,这是因为 2M-2F3F 具有高 T_g,因此流动性很差。而含增塑剂 BA 的 2M-3F2F/BA 明显修复效果更好,这是因为增塑剂 BA 的添加增加了固化物在 D-A 逆反应后的流动性,这也使得 2M-3F2F/BA 的多次自修复成为可能。

Gu 团队[38]利用线型呋喃化聚氨酯(FPU)和液态多马来酰亚胺封端的超支化聚硅氧烷(HSiNCM),酸化多壁碳纳米管(ACNTs)为导体制备了一种新型热可逆自修复聚氨酯涂层 PU-DA-CNTs,这种涂层具有加工性能好,热稳定性高,静电耗散能力强等特点。当碳管含量为 1.96%～4.76%时,膜的起始分解温度为 283～298℃。在经过 130℃×5min+50℃×48h 处理后,最高一次自修复效率高达 92.54%。

Schubert 团队[39]利用环氧乙烷-糠醇缩水甘油醚嵌段共聚物(PEO-b-PFGE)和双马来酰亚胺制备了两种自修复涂层 PEO_{330}-b-$PFGE_{10}$ 和 PEO_{330}-b-$PFGE_{20}$。结果表明,这两种嵌段共聚物有着优异的自修复效果,可修复的裂纹可达 6m 深和 1.7m 宽。Oh 团队[40]报道了用两种聚甲基丙烯酸酯 PMIMA 和 PFuMA(图 2)制备自修复涂层,结果表明这种涂层自修复效果优异,修复效率高于 75%。

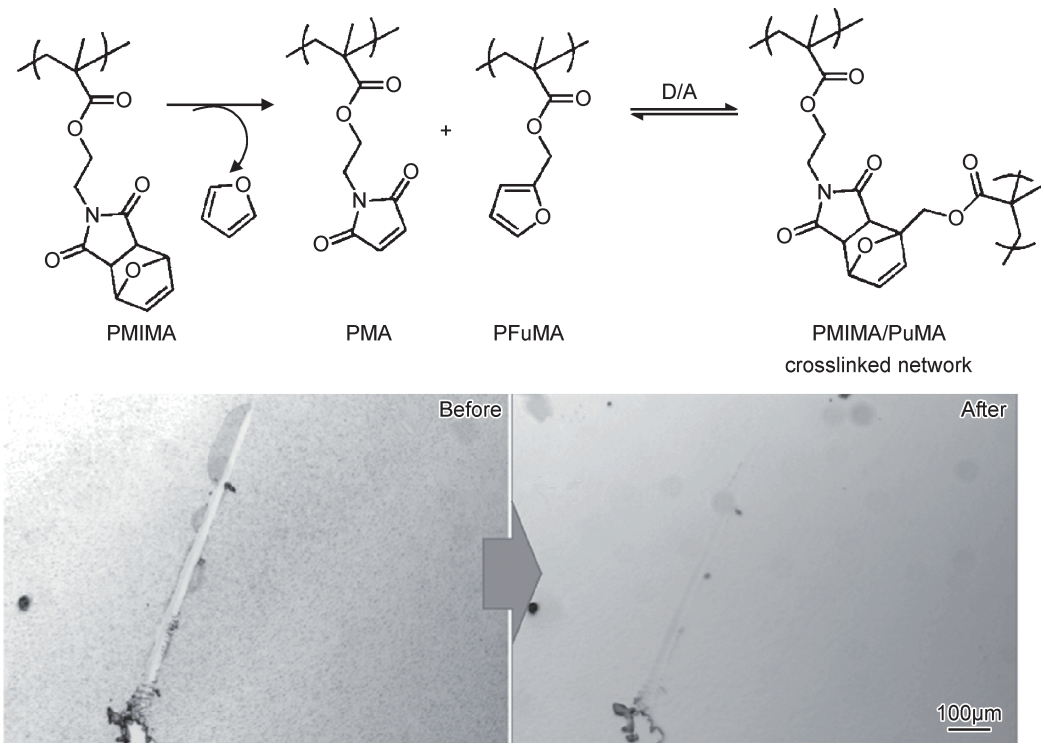


图 2　PMIMA 和 PFuMA 的结构及自修复效果[40]

Fig. 2　Structure and self-healing effect of PMIMA and PFuMA[40]

2.2　单组分高温自修复涂层

在有机涂层领域,双组分涂料是较为常见和应用较为广泛的,但是其使用较为不便,因此施工简便的单组分有机涂料进入了人们的视线[41-42]。

Schubert 团队[43]报道了一种三元共聚物,主链是丙烯酸甲酯,侧链是呋喃和马来酰亚胺单元。由于自身带有呋喃环和马来酰亚胺单元,因此在加热冷却处理后自身能发生 D-A 逆反应和 D-A 反应。基于此机

理，作者制备了可多次自修复的单组分高温自修复涂层，研究表明甲基丙烯酸烷基酯-甲基丙烯酸糠醇酯-马来酰亚胺甲基丙烯酸酯三元共聚物（AMA-co-FMA-co-MIMA）由于交联度大，柔韧性、流动性小，不利于自修复涂层的修复性能，因此作者添加了新的共聚单体甲基丙烯酸甲酯（MMA）、甲基丙烯酸丁酯（BMA）或甲基丙烯酸月桂酯（LMA）以增加共聚物的柔韧性和流动性。结果表明，含 LMA 的共聚物自修复效率最好。

2.3 室温自修复涂层

虽然高温自修复涂层极大地解决了涂层寿命的问题，但是其使用条件都是需要加热到高温，这极大地限制了自修复涂层的应用范围，因此低温或室温下使用的自修复涂层成为发展的方向之一。

Palmese 团队[44]将双酚 A 环氧树脂（DGEBA）作为基体，糠醇缩水甘油醚（FGE）作为活性稀释剂，4，4′-二氨基二环已基甲烷（PACM）作为固化剂，双马来酰亚胺（DPBM）为修复剂（healing agent），二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂制得了溶剂型自修复涂层。首先 DGEBA，FGE 和 PACM 固化制得环氧涂层，然后在裂纹处涂抹溶于 DMF 的 DPBM。结果表明，涂层表面的裂纹被修复，防止了碳钢基体被腐蚀，这种自修复涂层在防腐蚀领域有很大的潜力（图 3）。

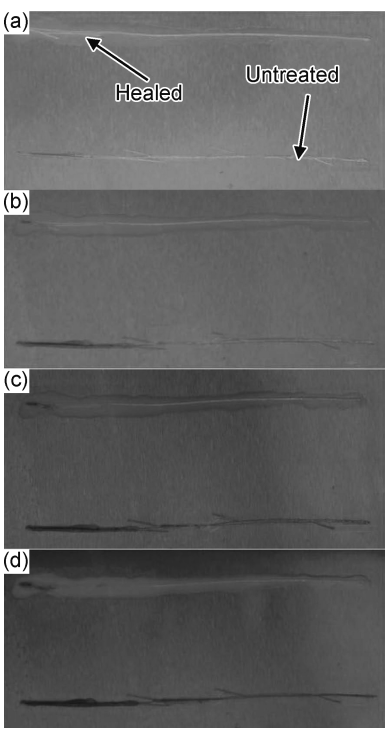


图 3 DGEBA-FGE 质量比为 60∶40 涂层的耐腐蚀性[44]
(a)1 天后；(b)3 天后；(c)4 天后；(d)5 天后

Fig. 3 Corrosion resistance of coating with 60∶40 DGEBA-FGE[44]
(a)1 day later; (b)3 days later; (c)4 days later; (d)5 days later

Palmese 团队[45-46]还报道了一种环氧-胺热固性树脂，利用树脂基体中的呋喃环和愈合剂中的多马来酰亚胺基团的 D-A 反应制备了一种室温自修复涂层。作者首先选择双酚 A 环氧树脂为树脂基体，4，4′-二氨基二环已基甲烷为固化剂，糠醇缩水甘油醚为稀释剂制备环氧-胺树脂，然后将溶于乙酸苯酯并用脲醛树脂微胶囊封装的愈合剂 MMI-1，MMI-2 和 MMI-3 添加到树脂中，三种愈合剂结构如图 4 所示。当涂层出现裂纹时，破损的脲醛微胶囊随之破损，愈合剂流出并开始自修复。含 MMI-2 的自修复涂层的修复效率可达 71%。此外，作者还研究了修复时间、溶剂的选择、MMI 的结构和浓度等对修复效率的影响，结果发现，MMI 结构和浓度会影响裂纹之间 D-A 反应键的形成，而溶剂的选择不仅会影响裂纹之间 D-A 反应键的形成，同时对溶剂诱导溶胀引起的机械联锁（mechanical interlocking）也有影响。

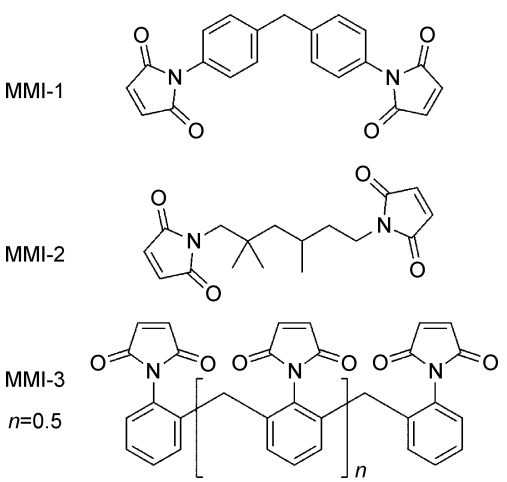


图 4 三种愈合剂的结构[45-46]

Fig. 4 Structure of the healing agent[45-46]

2.4 可控自修复涂层

自修复涂层因其延长了涂层使用寿命从而在可持续发展领域发挥重大的作用，但是，大多数自修复涂层的自修复功能都是不可控的，并且加热后会损失涂层的热性能、力学性能。因此，Hecht 团队[47-48]报道了一种动态共价聚合物，这种聚合物涂层的自修复功能的“开启”和“关闭”可以由光控制。马来酰亚胺取代的聚甲基丙烯酸月桂酯和多价光响应呋喃交联剂（含呋喃的开关二芳基乙烯）混合，得到光调节动态共价聚合物。在紫外光照后，多价光响应呋喃交联剂 X_{OFF} 和聚合物 $X@P_{OFF}$ 的 6π 电子体系发生电环化反应得到它们的闭环态异构体，此时呋喃环和马来酰亚胺单元无法反应交联，因此涂层的自修复功能“被关闭”了；反之，在可见光照后，多价光响应呋喃交联剂 X_{ON} 和聚合

物 X@P_{ON}“被激活”，涂层的自修复功能“被开启”。

呋喃衍生物在生物基涂层、自修复涂层应用广泛，除此之外，在其他领域如光固化涂层、碳纤维涂层等也有应用。Cho 团队[49]利用呋喃甲醇和 2，5-呋喃二甲醇制备了两种可自由基光聚合的生物基化合物甲基丙烯酸羟丙酯呋喃甲醚(FmPHM)和二甲基丙烯酸羟丙酯呋喃甲醚(FdPHM)。这两种光固化聚合物粘接的玻璃与聚碳酸酯的拉伸剪切强度为 0.2～0.6MPa。两种光固化涂层的收缩率分别为 3.0%和 6.1%，涂膜的铅笔硬度为 2H～3H。可用来取代石油基的双酚 A 丙三醇双甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯。

碳纤维增强复合材料因其独特的性能在民用、军工领域有着广泛的运用，但是实际应用中碳纤维表面会与外界的金属液反应或氧化等，因此在碳纤维表面引入一层涂层成为解决方法之一[50]。Goedel 团队[51]将糠醇引入了碳纤维涂层，制备了有机无机杂化材料，其机械强度弱，是作为碳纤维涂层的潜在理想涂层。

3　结束语

科技的进步给人们的生产生活带来了极大的便利，但是随之而来的环境问题日益引起人们的注意。因可从可再生的生物质物质中提取，且呋喃环特殊的五元杂环结构带来的特殊性质，呋喃及其衍生物成为潜在的重要的取代石油基材料的生物基材料之一。

目前，呋喃衍生物在有机涂层领域的研究已有一定进展，在取代石油基涂层方面有着巨大潜力。此外，呋喃的共轭双键可作为二烯体发生 D-A 反应，因此呋喃衍生物在自修复涂层的应用也有着巨大前景。但是，限制生物基呋喃衍生物的大规模应用的主要原因是生产成本的居高不下，因此，降低原材料成本是亟须解决的问题。此外，呋喃衍生物的其他应用，如呋喃甲基缩水甘油醚作为环氧涂层的活性稀释剂取代商业化的石油基苄基缩水甘油醚[52-53]，抑或利用呋喃环的大 π 键非共价改性石墨烯再制备石墨烯/有机涂层复合材料等也是新的发展方向。相信不久的将来，低成本的呋喃及其衍生物会得到广泛的运用。

参考文献

[1] MA S Q, LI T T, LIU X Q, et al. Research progress on bio-based thermosetting resins [J]. Polymer International, 2016, 65(2): 164-173.

[2] CAI W Q, CHENG B, ZHANG G X, et al. Developing the green chemistry principles [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(10): 2001-2008.

[3] 郑宁来. 2018 年全球生物基材料和化学品产能将超 740 万 t [J]. 石化技术与应用, 2015(3): 268-268.
ZHENG N L. Global bio-based materials and chemicals capacity will exceed 7.4 million t in 2018 [J]. Petrochemical Technology & Application, 2015(3): 268-268.

[4] 刁晓倩，翁云宣，黄志刚，等. 国内生物基材料产业发展现状[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 715-725.
DIAO X Q, WENG Y X, HUANG Z G, et al. Current status of bio-based materials industry in China [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2016, 32(6): 715-725.

[5] DIAO L C, SU K M, LI Z H, et al. Furan-based co-polyesters with enhanced thermal properties: poly(1,4-butylene-co-1,4-cyclohexanedimethylene-2,5-furandicarboxylic acid) [J]. RSC Advances, 2016, 6(33): 27632-27639.

[6] SOLODILOV V I, GORBATKINA Y A, KUPERMAN A M. The effect of an active diluent on the properties of epoxy resin and unidirectional carbon-fiber-reinforced plastics [J]. Mechanics of Composite Materials, 2003, 39(6): 493-502.

[7] MANDAVI F, FORSYTH M, TAN M Y J. Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: an overview of major obstacles and innovations [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 163-175.

[8] MOLLER V B, DAM-JOHANSEN K, FRANKAER S M, et al. Acid-resistant organic coatings for the chemical industry: a review [J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2017, 14(2): 279-306.

[9] CHEN Q, LIU J, THUNDAT T, et al. Spatially resolved organic coating on clay minerals in bitumen froth revealed by atomic force microscopy adhesion mapping [J]. Fuel, 2017, 191: 283-289.

[10] CHANG C W, LU K T. Organic-inorganic hybrid linseed oil-based urethane oil wood coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(10): 44562.

[11] BANDEIRA R M, VAN DRUNEN J, TREMILIOSI-FILHO G, et al. Polyaniline/polyvinyl chloride blended coatings for the corrosion protection of carbon steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 50-59.

[12] ATTIA N F, MOUSSA M, SHETA A M F, et al. Synthesis of effective multifunctional textile based on silica nanoparticles [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 41-49.

[13] JEONG J H, HAN Y C, YANG J H, et al. Waterborne polyurethane modified with poly(ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 103: 69-75.

[14] CESUR S, KAHRAMAN T. Printing properties of polycaprolactone composite films [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 98: 10-13.

[15] PURI R G, KHANNA A S. Effect of cenospheres on the char formation and fire protective performance of water-based intumescent coatings on structural steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 92: 8-15.

[16] THOMAS K A, NAIR S, RAJESWARI R, et al. Electrochemical behaviour of PANi/polyurethane antifouling coating in salt water studied by electrochemical impedance spectroscopy [J].

Progress in Organic Coatings, 2015, 89: 267-270.

[17] 顾林,丁纪恒,余海斌. 石墨烯用于金属腐蚀防护的研究[J]. 化学进展, 2016, 28(5): 737-743.
GU L, DING J H, YU H B. Research in Graphene-Based Anticorrosion Coatings [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(5): 737-743.

[18] SHI X M, NGUYEN T A, SUO Z Y, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(3): 237-245.

[19] DUMAS L, BONNAUD L, OLIVIER M, et al. Arbutin-based benzoxazine: en route to an intrinsic water soluble biobased resin [J]. Green Chemistry, 2016, 18(18): 4954-4960.

[20] RIVERO G, FASCE L A, CERE S M, et al. Furan resins as replacement of phenolic protective coatings: structural, mechanical and functional characterization [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 247-256.

[21] RIVERO G, VAZQUEZ A, MANFREDI L B. Synthesis and characterization of nanocomposites based on a furan resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(3): 1667-1673.

[22] FAN C C, PANG C C, LIU X H, et al. Self-curing furan-based elastic thermosets derived from citric acid [J]. Green Chemistry, 2016, 18(23): 6320-6328.

[23] HU F S, LA SCALA J J, SADLER J M, et al. Synthesis and characterization of thermosetting furan-based epoxy systems [J]. Macromolecules, 2014, 47(10): 3332-3342.

[24] SOUSA A F, VILELA C, FONSECA A C, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency [J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(33): 5961-5983.

[25] 周佳栋,曹飞,余作龙,等. 生物基聚酯单体2,5-呋喃二甲酸的制备及应用研究进展[J]. 高分子学报, 2016(1): 1-13.
ZHOU J D, CAO F, YU Z L, et al. Research progress in preparation and application of bio-based 2,5-furandicarboxylic acid as polyester monomer [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(1): 1-13.

[26] HU F S, YADAV S K, LA SCALA J J, et al. Preparation and characterization of fully furan-based renewable thermosetting epoxy-amine systems [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(13): 1441-1446.

[27] GUBBELS E, JASINSKA-WALC L, KONING C E. Synthesis and characterization of novel renewable polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 2,3-butanediol [J]. Journal of Polymer Science Part A, 2013, 51(4): 890-898.

[28] WILSENS C H R M, WULLEMS N J M, GUBBELS E, et al. Synthesis, kinetics, and characterization of bio-based thermosets obtained through polymerization of a 2,5-furandicarboxylic acid-based bis(2-oxazoline) with sebacic acid [J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(14): 2707-2716.

[29] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(5): 425-431.

[30] QIU S H, CHEN C, CUI M J, et al. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber [J]. Applied Surface Science, 2017, 407: 213-222.

[31] CHO S H, WHITE S R, BRAUN P V. Self-healing polymer coatings [J]. Advanced Materials, 2009, 21(6): 645-649.

[32] SCHELTJENS G, DIAZ M M, BRANCART J, et al. A self-healing polymer network based on reversible covalent bonding [J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(2): 413-420.

[33] YIN X Y, LIU Z L, WANG D A, et al. Bioinspired self-healing organic materials: chemical mechanisms and fabrications [J]. Journal of Bionic Engineering, 2015, 12(1): 1-16.

[34] ELSCHNER T, OBST F, STANA-KLEINSCHEK K, et al. Synthesis and film formation of furfuryl- and maleimido carbonic acid derivatives of dextran [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 161: 1-9.

[35] CHEN X X, DAM M A, ONO K, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material [J]. Science, 2002, 295(5560): 1698-1702.

[36] KARAMI Z, ZOHURIAAN-MEHR M J, ROSTAMI A. Bio-based thermo-healable non-isocyanate polyurethane DA network in comparison with its epoxy counterpart [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2017, 18: 294-302.

[37] POSTIGLIONE G, TURRI S, LEVI M. Effect of the plasticizer on the self-healing properties of a polymer coating based on the thermoreversible Diels-Alder reaction [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 526-531.

[38] FU G H, YUAN L, LIANG G Z, et al. Heat-resistant polyurethane films with great electrostatic dissipation capacity and very high thermally reversible self-healing efficiency based on multi-furan and liquid multi-maleimide polymers [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(11): 4232-4241.

[39] BARTHEL M J, RUDOLPH T, TEICHLER A, et al. Self-healing materials via reversible crosslinking of poly(ethylene oxide)-block-poly(furfuryl glycidyl ether) (PEO-b-PFGE) block copolymer films [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(39): 4921-4932.

[40] ARUNBABU D, NOH S M, NAM J H, et al. Thermoreversible self-healing networks based on a tunable polymethacrylate crossslinker having pendant maleimide groups [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(19): 2191-2198.

[41] 马宇,任亮,冯启,等. 单组分聚脲材料在寒冷地区某大坝溢流面防护中的应用[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2017, 15(1): 49-53.
MA Y, REN L, FENG Q, et al. Application of one component polyurea material in the overflow surface for the dam protection in cold regions [J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2017, 15(1): 49-53.

[42] 余建平. 暴露型单组分聚氨酯(脲)防水涂膜及其应用[J]. 中国建筑防水, 2010(22): 25-28.
YU J P. Exposed one component polyurethane waterproofing coating and its application [J]. China Building Waterproofing, 2010(22): 25-28.

[43] KOTTERITZSCH J, STUMPF S, HOEPPENER S, et al. One-component intrinsic self-healing coatings based on reversible

crosslinking by Diels-Alder cycloadditions [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013, 214(14): 1636-1649.

[44] PRATAMA P A, PETERSON A M, PALMESE G R. Diffusion and reaction phenomena in solution-based healing of polymer coatings using the Diels-Alder reaction [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012, 213(2): 173-181.

[45] PRATAMA P A, PETERSON A M, PALMESE G R. The role of maleimide structure in the healing of furan-functionalized epoxy amine thermosets [J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(18): 5000-5006.

[46] PRATAMA P A, SHARIFI M, PETERSON A M, et al. Room temperature self-healing thermoset based on the Diels-Alder reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(23): 12425-12431.

[47] FUHRMANN A, GOSTL R, WENDT R, et al. Conditional repair by locally switching the thermal healing capability of dynamic covalent polymers with light [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13623.

[48] FREDRICH S, GOSTL R, HERDER M, et al. Switching diarylethenes reliably in both directions with visible light [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55(3): 1208-1212.

[49] JEONG J, KIM B, SHIN S, et al. Synthesis and photo-polymerization of bio-based furanic compounds functionalized by 2-hydroxypropyl methacrylate group(s) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4): 2483-2489.

[50] 龙国宁,黄小忠,陈金. 碳纤维表面 h-BN 耐高温涂层的制备及表征[J]. 表面技术, 2015,44(9): 84-88.
LONG G N, HUANG X Z, CHEN J. Preparation and characterization of h-BN high-temperature resistant coating on the surface of carbon fibers [J]. Surface Technology, 2015,44(9): 84-88.

[51] MILITZER C, KNOHL S, DZHAGAN V, et al. Deposition of an organic-inorganic hybrid material onto carbon fibers *via* the introduction of furfuryl alcohol into the atomic layer deposition process of titania and subsequent pyrolysis [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2017, 35(1): 01B107.

[52] 黄坤,王石发,万厉. 糠醇缩水甘油醚稀释的环氧体系的性能研究[J]. 热固性树脂, 2009, 24(5): 1-5.
HUANG K, WANG S F, WAN L. Study on properties of epoxy curing system with furfuryl glycidyl ether as diluent [J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(5): 1-5.

[53] 彭晚军,丁纪恒,夏伟军,等. 生物基呋喃甲基缩水甘油醚对环氧树脂固化物性能的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(8): 23-26.
PENG W J, DING J H, XIA W J, et al. Effect of bio-based furfuryl glycidyl ether on properties of epoxy resin curing [J]. China Plastics Industry, 2017, 45(8): 23-26.

基金项目:中科院旗舰人才引进(Y30226RA11)

收稿日期:2017-06-28;**修订日期**:2018-08-22

通讯作者:余海斌(1965—),男,研究员,博士,研究方向为环境友好有机涂料、生物基材料,联系地址:浙江省宁波市镇海区中官西路 1219 号宁波材料所表面事业部(315201),E-mail: haibinyu@nimte.ac.cn;丁纪恒(1989—),男,高级助理,硕士,研究方向为生物基材料、防腐涂料,联系地址:浙江省宁波市镇海区中官西路 1219 号宁波材料所表面事业部(315201),E-mail:dingjh@nimte.ac.cn。

(本文责编:解　宏)