

可逆交联单壁碳纳米管/聚酰胺 复合材料的研究

陈晶晶, 罗开举, 王彦*, 诸静, 于俊荣, 胡祖明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:通过在聚合物基体中添加纳米填料制备高性能和具有多种功能性聚合物基纳米复合材料是扩大其应用范围的有效手段。利用呋喃基团与单壁碳纳米管(SWNTs)在温和条件下的Diels-Alder反应制备了侧链含呋喃基团的芳香族聚酰胺(IPA)和SWNTs可逆交联复合材料(SWNTs/IPA)。结果表明,添加质量分数为0.6%的SWNTs就能显著改善IPA的机械性能。SWNTs/IPA复合材料具有良好的循环加工性能,并且SWNTs的加入改善了IPA的形状记忆性能。

关键词:单壁碳纳米管;聚酰胺;聚合物基复合材料;Diels-Alder反应

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0129-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.028

Preparation and properties of reversibly crosslinked single-walled carbon nanotubes/polyamide composites

CHEN Jing-jing, LUO Kai-ju, WANG Yan*, ZHU Jing, YU Jun-rong, HU Zu-ming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract:Preparation of high performance and multi-functional polymer-based composites by adding nanofillers as reinforcing phase into polymer matrix is an effective way to expand its application scope. A reversibly cross-linked composites consisted of aromatic polyamide (IPA) and single walled carbon nanotubes (SWNTs) is prepared through Diels-Alder (D-A) reaction under mild conditions with pendent furan groups and SWNTs as raw materials. It is indicated that the addition of 0.6 wt% SWNTs can greatly improve IPA's mechanical and thermal properties. SWNTs/IPA composites have good reprocessing properties and better shape memory performance.

Key words:single-walled carbon nanotube; polyamide; polymer-based composites; Diels-Alder reaction

通过 Diels-Alder 反应改善碳纳米管和聚合物基体界面结合力简单、便捷。Diels-Alder 反应的反应条件温和、不需要催化剂并且产物结构可控。通过 Diels-Alder 反应,聚合物能够直接与碳纳米管表面结构连接,不需要预处理^[1]。Diels-Alder 反应具有可逆性,高温下逆反应能够使碳管表面结构恢复,不损坏表面结构。碳纳米管与呋喃改性 SBS 树脂通过 Diels-Alder 反应,呋喃基团直接与碳纳米管表面双键发生[4+2]环加成反应,生成可逆交联的三维网络复合材料,这种复合材料不仅具有自修复性能,Diels-Alder 可逆交联结构还促进了这种复合材料的形状记忆性能^[2]。除此之外,为了提高碳纳米管在复合材料中的分散性,利用超声促进碳管和聚合物基团之间的 Diels-Alder 反应,提高界面聚合物基体和碳管的界面结合力和两相的相容性。Cuong 等^[3]研究了超声促进碳管表面接枝咪唑基聚离子液体。尽管利用 Diels-Alder 反应制备碳纳米管复

合材料的报道有很多,但是大多是聚氨酯和环氧树脂等柔性聚合物^[4-5],目前通过 Diels-Alder 反应制备可回收利用的刚性链芳香族聚酰胺复合材料的报道还很少。

笔者通过共混方法制备含呋喃基团的芳香族聚酰胺 IPA 与单壁碳纳米管(SWNTs)可逆交联复合材料,考察了 SWNTs 质量分数对 IPA 力学性能和热性能的影响,研究了 Diels-Alder 可逆交联结构对 SWNTs/IPA 复合材料的重复加工性能和形状记忆性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

5-氨基间苯二甲酸、糠醛,百灵威科技有限公司生产;甲醇、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),凌峰试剂公司生产;无水硫酸钠、冰醋酸、硼氢化钠、盐酸、吡啶、亚磷酸三苯酯,国药集团化学试剂有限公司生

收稿日期:2018-12-10;修回日期:2019-07-14

作者简介:陈晶晶(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为聚合物纳米复合材料,2697270699@qq.com;王彦(1985-),男,博士,副研究员,主要研究方向为高性能聚合物、功能性聚合物、聚合物纳米复合材料,通讯联系人,wy@dhu.edu.cn。

产;氯化锂(LiCl),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产;单壁碳纳米管(SWCNTs),中国科学院成都有机化学有限公司生产;丙酮,上海联与化工有限公司生产;4,4'-二氨基二苯醚(ODA),常州阳光药业有限公司。

1.2 分析测试仪器

利用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振谱仪进行核磁共振测试,溶剂为 DMSO,四甲基硅烷(TMS)为内标。利用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 8700 傅里叶变换红外光谱仪在升温装置中对样品进行红外光谱测试,升温范围 80~160℃,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹。利用美国 TA 公司生产的 TG 209 F1 型热重分析仪进行热重分析,温度范围:40~800℃,氮气氛围,升温速率 20℃/min。利用英国 Renishaw 公司生产的 inVia Reflex 激光拉曼光谱仪进行激光拉曼光谱测试,激光器类型 532 nm,扫描范围:1 000~2 000 nm。利用美国 Instron 公司生产的 MTS C44-104 型电子万能试验机进行力学性能测试,矩形样品尺寸:宽 8 mm,长 50 mm,厚 0.03~0.06 mm,拉伸速率为 30 mm/min,室温。利用日本日立公司生产的 S-3000N 型扫描电子显微镜对样品进行断面形貌分析,扫描倍数 8 K 倍。通过 SWCNTs/fPA 复合材料的力学性能测试衡量样品的可回收利用性。通过复合材料薄膜样条的弯曲和恢复角度来测量复合材料形状记忆行为,首先将样条在烘箱中加热至 180℃,并弯曲成“U”型,静置 5 min 后,将样条冷却至室温,固定临时形状,将样条再次加热至 180℃,并用录像机记录其形状回复过程。形状回复率(R_r)为 $R_r = \omega r / 180^\circ$,其中, ωr 为恢复角度。每个试验重复 4 次,以确保实验的可重复性。

1.3 侧链含咪喃基的聚酰胺(fPA)的合成

含咪喃基团二酸的合成步骤之前的工作中已经详细报道^[6]。称取 5.2 g LiCl 溶解于 50 mL NMP 中,并在溶液中加入 20 mmol 含有咪喃基团的二酸和等量 ODA。量取 5.6 mL 吡啶和 6 mL 亚磷酸三苯酯作为缩合剂加入盛有混合溶液的三口烧瓶中。升温至 130℃,该反应在氮气氛围中搅拌反应 5 h。产物用丙酮析出,去离子水洗涤 3 次后在 70℃ 烘箱中烘干。

1.4 含有 DA 可逆交联结构的 SWCNTs/fPA 复合材料的制备

将单壁碳纳米管 SWCNTs 与 fPA(质量比为 1:0.75)一起加入 NMP 中(单壁碳纳米管的质量浓度

为 0.2 mg/mL)。混合溶液在 500 W 超声棒下超声 1 h,获得均匀分散的单壁碳纳米/fPA 预聚体分散液。将分散液加入溶解好的聚合物溶液中搅拌均匀,混合物倒在水平玻璃板上,80℃ 放置 24 h。复合材料中 SWCNTs 的质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%。

2 结果与讨论

2.1 SWCNTs/fPA 可逆交联复合材料的表征

SWCNTs 具有亲双烯体特征,能与咪喃基团发生 [4+2] 环加成反应^[7],如图 1 所示。通过 SWCNTs 与 fPA 混合溶液在低温(80℃)交联、高温(150℃)解交联的溶胶-凝胶转变现象,从宏观角度观察 SWCNTs 与咪喃基团的可逆交联特性,实验观察显示这种可逆交联现象能够多次循环。

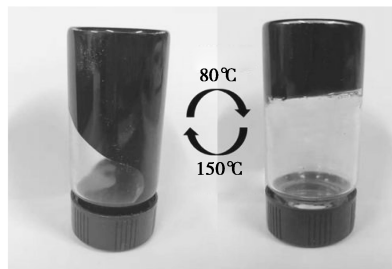
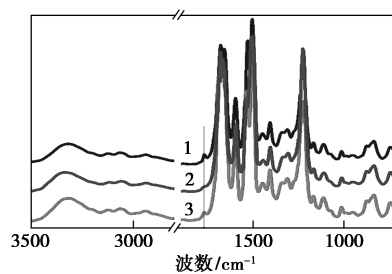


图 1 SWCNTs/fPA 混合物溶液的溶胶-凝胶转化

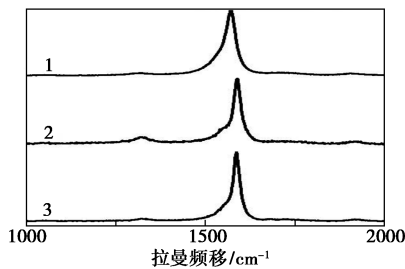
SWCNTs/fPA 复合材料在不同温度下的红外光谱如图 2 所示。由图 2 中谱线 1 可以看出,在 1 771 cm⁻¹处出现新的对应于 DA 反应产物结构的新的特征吸收峰^[8-9],证明 SWCNTs 与咪喃基团发生了 DA 交联反应;由图 2 中曲线 2 可以看出,升温至 160℃ 处理 2 h,1 771 cm⁻¹处 DA 反应特征吸收峰减弱;由图 2 中曲线 3 可以看出,薄膜在 80℃ 重新反应 24 h,DA 反应产物特征吸收峰重新出现,证明在固体状态下,SWCNTs/fPA 复合材料中的 DA 反应具有可逆性。



1—SWCNTs/fPA(80℃); 2—SWCNTs/fPA(160℃);
3—SWCNTs/fPA(sec-80℃)

图 2 SWCNTs/fPA 复合材料薄膜在不同温度下的红外光谱

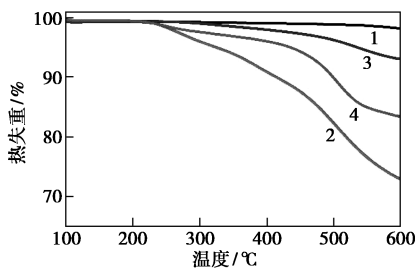
将 SWNTs/fPA 混合物在 80℃ 反应后的样品用 NMP 洗涤后得到样品 SWNTs/fPA-DA, 高温多次洗涤后得到 SWNTs/fPA-re-DA 样品。3 种样品的拉曼光谱如图 3 所示。由图 3 可以看出, SWNTs/fPA-DA 的 D 带峰明显增强, ID/IG 从 0.045 (SWNTs) 增加到 0.184, 而 SWNTs/fPA-re-DA 的 D 带峰显著减弱, ID/IG 降低至 0.071。高温洗涤过程中 SWNTs 与 fPA 分子中咪喃基团发生逆向 D-A 反应, 同时, D-A 交联反应和解交联反应过程中并没有改变 D 峰和 G 峰的峰型, 说明反应对碳纳米管的结构没有产生破坏^[10-11]。



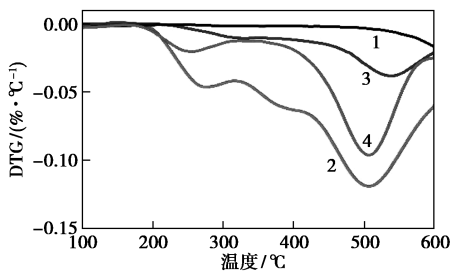
1—SWNTs; 2—SWNTs/fPA-DA; 3—SWNTs/fPA-re-DA

图 3 3 种样品的拉曼光谱

纯 SWNTs、fPA、SWNTs/fPA-DA 和 SWNTs/fPA-re-DA 样品的热失重如图 4 所示, 从宏观角度反应 SWNTs/fPA 交联结构的可逆性^[3]。从图 4 中可以看出, fPA 和 SWNTs/fPA-DA 复合材料热降解特征大致相同, 均分为 2 个阶段: 第 1 阶段对应于 fPA 中咪喃基团的分解; 第 2 阶段对应 fPA 分子主



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—SWNTs; 2—fPA; 3—SWNTs/fPA-re-DA; 4—SWNTs/fPA-DA

图 4 不同样品的典型热分解 TG 曲线和 DTG 曲线

链的分解。SWNTs/fPA-re-DA 样品的分解量比前 2 种少, 这是由于高温解交联反应过程洗去了接枝在 SWNTs 上面大量的 fPA。

2.2 SWNTs/fPA 复合材料的力学性能表征

fPA、不同 SWNTs 质量分数的 fPA/SWCNTs 的断面形貌图如图 5 所示。由图 5 可以看出, fPA 的断面非常平滑, 添加 SWNTs 的样品断面相对来说比较复杂, 呈现不规则的网络结构, 能够看到不同走向的类似山脉一样的裂纹, 说明 fPA 与 SWNTs 相容性非常好, 共价键接能够诱导裂纹在断裂表面发生扩展, 吸收能量, 从而能够有效传递外力, 提高复合材料的耐冲击强度^[12-13]。添加 SWNTs 质量分数 0.6% 时, 裂纹密度达到最大; 继续增加 SWNTs 质量分数, 复合材料样品表面裂纹变疏松。

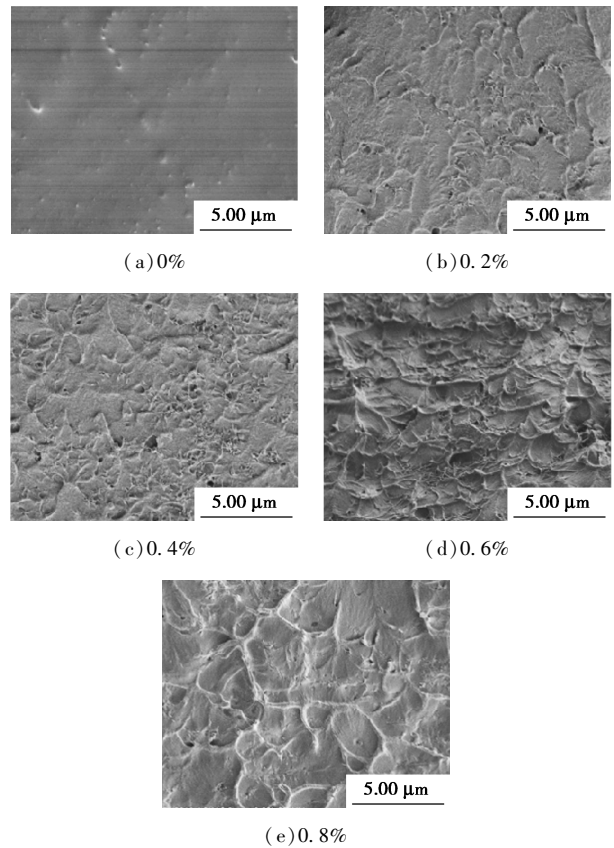
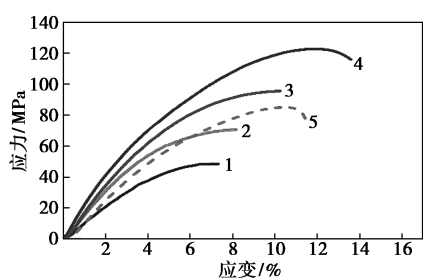


图 5 fPA、不同 SWNTs 质量分数的 fPA/SWCNTs 的断面形貌

fPA 与 fPA/SWCNTs 复合材料的典型应力-应变曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, 添加 SWCNTs 的薄膜力学性能相比于纯 fPA 的力学性能有明显的增加。当 SWCNTs 的质量分数达到 0.6% 时, 与纯 fPA 薄膜的力学性能相比, SWNTs/fPA 复合材料薄膜的拉伸强度达到 122 MPa, 比纯 fPA 聚合物薄膜 ($\delta = 61.05 \text{ MPa}$) 高 98.36%; 拉伸模量为 2 038.25

MPa,比纯 fPA 聚合物 ($E = 1\ 403.30\ \text{MPa}$) 高 45.26%。断裂伸长为 18.99%,比纯纯聚合物 ($\epsilon b = 6.48$) 高 190.76%。当 SWCNTs 质量分数增加到 0.8% 时,SWCNTs/fPA 样品的拉伸强度 δ 和拉伸模量 E 都有所降低,这是因为过量单壁碳纳米管 (SWNTs) 的加入在样品中聚集成束,SWNTs 在聚合物中不能分散均匀,在复合材料中形成局部力学缺点,导致链与链之间的负载不能有效传递,降低复合材料的整体性能^[14-15]。因此,加入适量的 SWNTs 无机填料能够显著改善 fPA 基体的力学性能,拓展其在高性能材料中的加工利用。

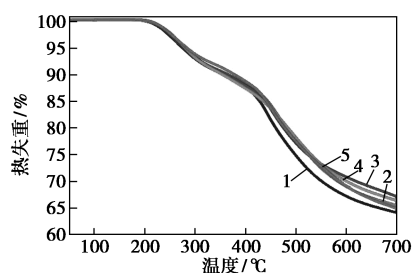


1—0%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%

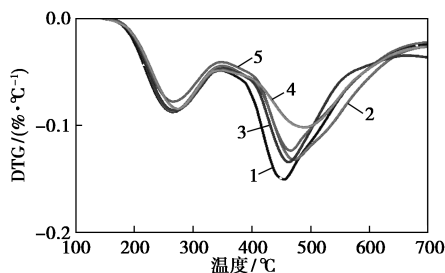
图 6 fPA 与 fPA/SWNTs 复合材料的典型应力-应变曲线

2.3 SWNTs/fPA 复合材料的热性能表征

fPA 与 SWNTs/fPA 的 TG 和 DTG 曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,fPA 的热失重为 5% 时的温度为 275℃。随着 SWNTs 质量分数的增加,SWNTs/fPA 热失重为 5% 时的温度逐渐增加,SWNTs 质量



(a) TG 曲线



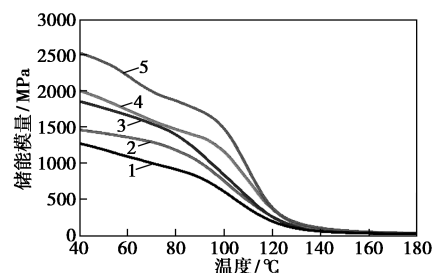
(b) DTG 曲线

1—0%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%

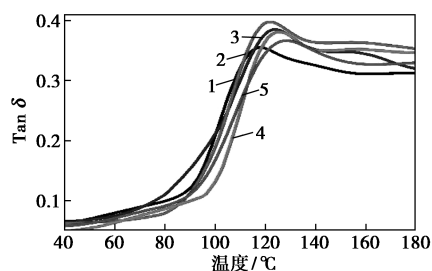
图 7 fPA 与 SWNTs/fPA 的 TG 和 DTG 曲线

分数为 0.8% 时, T_g 为 284℃。fPA 和 SWNTs/fPA 复合材料的热降解分为 2 个阶段:第 1 阶段对应 fPA 分子链上咪喃基团的热分解;第 2 阶段的分解对应于聚合物分子主链的分解,fPA 聚合物的最大热分解温度为 457℃,同样,添加 SWNTs 纳米粒子的复合材料最大热分解温度逐渐增高达到 486℃,说明 SWNTs 的添加能够提高 fPA 的热稳定性,提高在耐高温材料方面的应用。

fPA 和 SWNTs/fPA 的储能模量 (E) 曲线和损耗角正切值 ($\text{Tan } \delta$) 曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,在 40℃ 时,SWNTs/fPA 复合材料的最高储能模量达到 2 528.41 MPa,比纯 fPA 储能模量 (1 286.28 MPa) 高 96.57%。同时,随着 SWNTs 的不断加入,玻璃化转变温度 (T_g) 从 fPA 的 117.56℃ 逐渐增加至 SWNTs 质量分数为 0.8% 的 128.44℃。SWNTs/fPA 复合材料的玻璃化转变温度提高了 10.08℃,SWNTs/fPA 较 fPA 具有更好的热力学稳定性。这是由于咪喃基团与 SWNTs 的共价交联反应,限制了分子链段的自由运动^[16]。



(a) 储能模量



(b) 损耗角正切 ($\text{Tan } \delta$)

1—0%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%; 5—0.8%

图 8 fPA 和 SWNTs/fPA 复合材料的储能模量和损耗角正切 ($\text{Tan } \delta$)

2.4 SWNTs/fPA 复合材料可重复加工性研究

材料使用过程中受外力作用产生裂纹和机械损伤会极大地减少材料的使用寿命,所以利用 Diels-Alde 反应的可逆性机理,SWNTs/fPA 复合材料具有循环加工性能^[17-18]。通过测量重塑前后样品的力学性能表征回收利用效率。WNTs/fPA 复合材料的

回收加工制备流程如图9所示,重塑薄膜与原始薄膜的典型应力-应变曲线如图10所示。

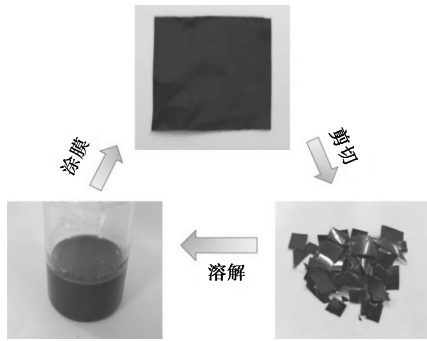
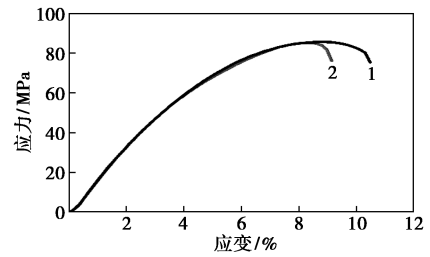


图9 SWNTs/fPA 复合材料的回收加工制备流程

将样品薄膜剪碎后浸入 NMP 中并在 150℃ 搅拌 6 h,溶解的 SWCNTs/fPA 混合溶液重新涂膜制备薄膜样品。原始和重塑后的 SWNTs/fPA 复合材料的拉伸强度(^b δ)、拉伸模量(^b E)和断裂伸长(^b ϵ_b)如表1所示。由图10及表1可以看出,重塑后的



1—原始样品;2—重塑样品

图10 重塑薄膜与原始薄膜的典型应力-应变曲线

SWNTs/fPA 薄膜与原始样品表现出相同的力学拉伸行为,重塑 SWNTs/fPA 薄膜都表现出良好的回收利用效率,机械性能恢复率均能达到 92% 以上,较之于现有的报道更加优秀。这是由于 SWNTs 与咪唑基团的高效可逆交联特性,二次交联快速有效形成均匀交联复合材料,以及 SWNTs 在混合物体系中已经形成的均匀分散状态。

表1 fPA 与 SWNTs/fPA 复合材料的物理性质汇总

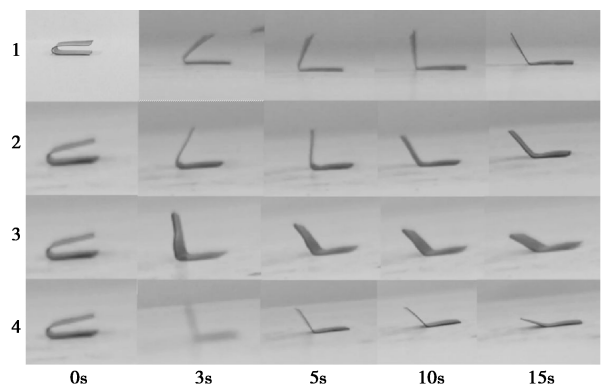
SWNTs/fPA	0%	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%
^a E /GPa	1403.30±59.84	1696.10±80.44	1813.48±43.49	2038.25±28.86	1700.53±75.21
^a δ /MPa	61.04±2.40	76.849±2.10	85.44±2.50	121.05±2.60	88.30±2.74
^a ϵ_b /%	6.48±0.44	10.24±0.41	12.07±0.85	18.99±0.62	15.18±0.51
^b E /GPa	1313.53±68.21	1535.22±114.79	1769.99±71.20	1978.85±53.10	1547.19±97.77
^b δ /MPa	56.32±2.19	70.66±3.80	81.72±3.49	104.49±2.34	76.80±2.93
^b ϵ_b /%	6.03±0.57	7.12±0.66	9.8±0.89	15.79±0.70	12.26±0.77
G' (40℃)/MPa	1286.28	1464.19	1850.49	2008.46	2528.41
T_g /℃	117.56	121.26	124.43	126.20	128.44
T_5 /℃	275.50	278.98	280.08	281.07	284.16

注:a为第1次加工,b为第2次加工。

2.5 SWNTs/fPA 复合材料形状记忆性能研究

高温形状记忆行为近年来备受关注,利用高温形状记忆性能能够制备满足一些极端环境中的应用要求^[19-21]。

笔者利用简单的弯曲-恢复角实验分析 SWNTs 对 fPA 薄膜形状记忆性能的影响。首先将样品放入 180℃ 烘箱静置 5 min,样条弯曲成“U”型结构,室温冷却固定临时形状,样品再次被加热至 180℃,利用录像机记录样条的形状恢复过程。聚合物分子链在 180℃ 自由舒展具有很高的流动性,将其定义成“U”型后,迅速降温,熵能被冻结在聚合物分子链中,再次升温,熵能释放,样品恢复原始形状。fPA 与 SWNTs/fPA 复合复合材料的形状恢复过程如图 11

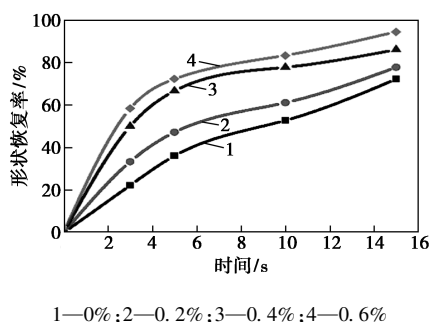


1—0%;2—0.2%;3—0.4%;4—0.6%

图11 fPA 和 SWNTs/fPA 复合材料的形状恢复过程

所示。由图 11 可以看出, fPA 与 SWNTs/fPA 复合材料均表现出形状恢复行为, 但是添加 SWNTs 的复合材料表现出更加快速的形状恢复性和较高的形状恢复效率。

样品的形状恢复率如图 12 所示。由图 12 可以看出, fPA 的形状记忆效率能够达到 72%, 添加 0.6% 的 SWNTs/fPA 复合材料的形状记忆效率达到 94%, 是 fPA 的 130% 倍。形状恢复行为受交联网络的影响, 交联网络可以是物理交联点或者化学交联点^[22-23], 在 SWNTs/fPA 中, fPA 分子间相互作用力、fPA 分子链与 SWNTs 之间的缠结、物理作用力都可以作为交联点促进样条的形状恢复。不仅如此, 呋喃基团与 SWNTs 之间通过 D-A 反应形成的 DA 共价交联键作为化学交联点促进 SWNTs/fPA 复合材料样条的形状恢复程度, 因此, 多种交联点作用之下, SWNTs/fPA 表现出比 fPA 更加优异的形状恢复性能。这将拓展 fPA 聚合物在航空航天等特殊领域的应用。



1—0%; 2—0.2%; 3—0.4%; 4—0.6%

图 12 fPA 和 SWNTs/fPA 的形状恢复效率

3 结论

通过 Diels-Alder 反应在含有呋喃基团的芳香族聚酰胺 (fPA) 中引入单壁碳纳米管 (SWNTs) 制备 SWNTs/fPA 可逆交联复合材料, 显著提高了 fPA 的机械性能, 当 SWNTs 的质量分数达到 0.6% 时, 复合材料拉伸强度 (δ) 比纯 fPA 提高 98.36%; 拉伸模量 (E) 比纯 fPA 聚合物提高了 45.26%。断裂伸长 (ϵ_b) 为 18.99, 约比纯 fPA 聚合物提高了 190.76%。SWNTs 的加入不仅提高了 fPA 的耐冲击强度还增加了其韧性。SWNTs/fPA 复合材料的玻璃化转变温度 (T_g) 比 fPA 高 10.08 $^{\circ}\text{C}$, 最大热分解温度提高了 29 $^{\circ}\text{C}$ 。SWNTs/fPA 复合材料表现出良好的回收利用性, 回收利用率均能达到 92%, SWNTs/fPA 复合材料表现出更优的形状回复性能, 具有快速恢复和高恢复率的优点。

参考文献

- [1] Wang Y H, Chang C M, Liu Y L. Benzoxazine-functionalized multi-walled carbon nanotubes for preparation of electrically-conductive polybenzoxazines [J]. *Polymer*, 2012, 53(1): 106-112.
- [2] Bai J, Shi Z. Dynamically crosslinked elastomer hybrids with light-induced rapid and efficient self-healing ability and reprogrammable shape memory behavior [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(32): 27213-27222.
- [3] Le C M Q, Cao X T, Lim K T. Ultrasound-promoted direct functionalization of multi-walled carbon nanotubes in water via Diels-Alder "click chemistry" [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 39: 321-329.
- [4] Wu S, Li J, Zhang G, *et al.* Ultrafast self-healing nanocomposites via infrared laser and their application in flexible electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 3040-3049.
- [5] Yuan W, Feng J, Judeh Z, *et al.* Use of polyimide-graft-bisphenol A diglycerol acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(24): 6542-6554.
- [6] Luo K, Li J, Duan G, *et al.* Comb-shaped aromatic polyamide cross-linked by Diels-Alder chemistry: Towards recyclable and high-performance thermosets [J]. *Polymer*, 2018, 142: 33-42.
- [7] Chang C M, Liu Y L. Electrical conductivity enhancement of polymer/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composites by thermally-induced defunctionalization of MWCNTs [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2204.
- [8] Feng L, Yu Z, Bian Y, *et al.* Self-healing behavior of polyurethanes based on dual actions of thermo-reversible Diels-Alder reaction and thermal movement of molecular chains [J]. *Polymer*, 2017, 124: 48-59.
- [9] Lin C, Sheng D, Liu X, *et al.* A self-healable nanocomposite based on dual-crosslinked Graphene oxide/polyurethane [J]. *Polymer*, 2017, 127: 241-250.
- [10] Priftis D, Sakellariou G, Hadjichristidis N, *et al.* Surface modification of multiwalled carbon nanotubes with biocompatible polymers via ring opening and living anionic surface initiated polymerization. Kinetics and crystallization behavior [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2010, 47(17): 4379-4390.
- [11] Amandeep K, Inderpreet S, Jitender Kumara. Enhancement in the performance of multi-walled carbon nanotube; Poly (methylmethacrylate) composite thin film ethanol sensors through appropriate nanotube functionalization [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 31: 166-174.
- [12] Reboredo S, Parra A, Aleman J. ChemInform abstract; Trienamines: their key role in extended organocatalysis for diels-alder reactions [J]. *ChemInform*, 2015, 1(1): 24-31.
- [13] Guo Y K, Li H, Zhao P X, *et al.* Thermo-reversible MWCNTs/epoxy polymer for use in self-healing and recyclable epoxy adhesive [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(6): 728-738.

(下转第 140 页)

- from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Review*, 2016, 106:4044.
- [4] James O O, Maity S, Usman L A, *et al.* Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3:1833-1850.
- [5] Bozell J J, Petersen G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US department of energy's "top 10" revisited [J]. *Cheminformatics*, 2010, 41:539-554.
- [6] Hansen T S, Mielby J, Riisager A. Synergy of boric acid and added salts in the catalytic dehydration of hexoses to 5-hydroxymethylfurfural in water [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13:109-114.
- [7] Wang D Z, Zhang D Z, Tang C Y, *et al.* Hydrogen evolution catalyzed by cobalt promoted molybdenum phosphide nanoparticles [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6:1952-1956.
- [8] Gandini A, Belgacem M N. Furan in polymer chemistry [J]. *Prog Polymer Science*, 1997, 22:1203-1379.
- [9] Kanetaka Y, Yamazaki S, Kimura K. Preparation of poly(ether ketone)s derived from 2,5-furandicarboxylic acid by polymerization in ionic liquid [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 49:109-114.
- [10] 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]. *Journal of Acta Polymerica*, 2013, 54:513-519.
- [11] Jacquelin N, Saint-Loup R, Pascault J P, *et al.* Bio-based alternatives in the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications [J]. *Journal of Acta Polymerica*, 2015, 59:234-242.
- [12] Miura T, Kakinuma H, Kawano T, *et al.* Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid; US, 7411078B2 [P]. 2007-07-03.
- [13] Ait R H, Essayem N, Besson M. Selective aerobic oxidation of 5-HMF into 2,5-furandicarboxylic acid with Pt catalysts supported on TiO₂- and ZrO₂-based supports [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8:1206-1217.
- [14] Zhang Z, Huber G. Catalytic oxidation of carbohydrates into organic acids and furan chemicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47:1351-1390.
- [15] Zhang Y, Xue Z, Wang J, *et al.* Controlled deposition of Pt nanoparticles on Fe₃O₄@ carbon microspheres for efficient oxidation of 5-hydroxymethylfurfural [J]. *RSC Advances*, 2016, 6:51229-51237.
- [16] Zhang Z, Zhen J, Liu B, *et al.* Selective aerobic oxidation of the biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions over a magnetic palladium nanocatalyst [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17:1308-1317.
- [17] Lolli A, Amadori R, Lucarelli C, *et al.* Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid [J]. *Mesoporous Mater*, 2016, 226:466-475.
- [18] Li S, Su K, Li Z, *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with H₂O₂ catalyzed by a molybdenum complex [J]. *Green Chemistry*, 2015, 18:2122-2128.
- [19] You B, Jiang N, Liu X, *et al.* Simultaneous H₂ generation and biomass upgrading in water by an efficient noble-metal-free bifunctional electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55:9913-9917.
- [20] 付育才. 纳米氧化铜的制备及其性质的研究 [D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2013:51-53.
- [21] 张丽. 不同形貌纳米四氧化三钴的液相合成表征及性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012:35-37.
- [22] Deng Y, Cai Y, Sun Z, *et al.* Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: A highly integrated catalyst system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(24):8466-8473.
- [23] 刘翠, 李保山, 王西玉, 等. 纳米棒状氧化铁红的制备及表征 [J]. *无机盐工业*, 2007, 39:26-29. ■

(上接第 134 页)

- [14] Liu Y, Chen Y. Thermally reversible cross-linked polyamides with high toughness and self-repairing ability from maleimide- and furan-functionalized aromatic polyamides [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 208(2):224-232.
- [15] Wu S, Li J, Zhang G, *et al.* Ultrafast self-healing nanocomposites via infrared laser and their application in flexible electronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):3040-3049.
- [16] Bai J, He Q, Shi Z, *et al.* Self-assembled elastomer nanocomposites utilizing C 60, and poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) via thermally reversible Diels-Alder reaction with self-healing and remolding abilities [J]. *Polymer*, 2017, 116:268-277.
- [17] Polgar L M, Duin M V, Broekhuis A A, *et al.* Use of diels-alder chemistry for thermoreversible cross-linking of rubbers; The next step toward recycling of rubber products [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19):7096-7105.
- [18] Guo Y K, Li H, Zhao P X, *et al.* Thermo-reversible MWCNTs/epoxy polymer for use in self-healing and recyclable epoxy adhesive [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(6):728-738.
- [19] Yan P, Zhao W, Jiang L, *et al.* Reconfiguration and shape memory triggered by heat and light of carbon nanotube-polyurethane vitrimer composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017:45784.
- [20] Wang Q, Bai Y, Chen Y, *et al.* High-performance shape memory polyimides based on π - π interactions [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1):352-359.
- [21] Koerner H, Strong R J, Smith M L, *et al.* Polymer design for high temperature shape memory: Low crosslink density polyimides [J]. *Polymer*, 2013, 54(1):391-402.
- [22] Wang Q, Bai Y, Chen Y, *et al.* High-performance shape memory polyimides based on π - π interactions [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1):352-359.
- [23] Koerner H, Strong R J, Smith M L, *et al.* Polymer design for high temperature shape memory: Low crosslink density polyimides [J]. *Polymer*, 2013, 54(1):391-402. ■