

5-羟甲基糠醛催化合成 2,5-呋喃二甲酸的研究

宋开贺^{1,2}, 苏坤梅^{1,2}, 李振环^{2,3*}

(1.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387;
2.分离膜与膜工艺国家重点实验室/国家分离膜国际联合研究中心,天津 300387;
3.天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387)

摘要:为了制备高产率的 2,5-呋喃二甲酸(FDCA),以纳米金属氧化物 CuO 和 Co₃O₄ 为催化剂,次氯酸钠为氧化剂,在常温常压条件下催化氧化生物质基化合物 5-羟甲基糠醛(5-HMF)合成 2,5-呋喃二甲酸,并探讨得到了最佳反应条件。在最佳反应条件下制得目标产物 2,5-呋喃二甲酸的总收率为 98%。催化剂 CuO 和 Co₃O₄ 表现出优异的催化性能,同时 CuO 的循环稳定性良好,循环 5 次后仍能保持较高的活性,表明 CuO 作为催化剂在该体系中具有广阔的前景。

关键词:5-羟甲基糠醛;催化氧化;常温常压;2,5-呋喃二甲酸

中图分类号:TQ251.11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0135-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.09.029

Study on catalytic synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural

SONG Kai-he^{1,2}, SU Kun-mei^{1,2}, LI Zhen-huan^{2,3*}

(1.School of Environment and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes/National Center for
International Joint Research on Separation Membranes, Tianjin 300387, China; 3.School of
Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract:In order to prepare 2,5-furandicarboxylic acid in high yield, nano metal oxides CuO and Co₃O₄ are used as catalysts, and sodium hypochlorite is used as an oxidant to catalyze the oxidation of the biomass-based compound 5-hydroxymethylfurfural under atmospheric pressure and room temperature conditions. The optimal reaction conditions are also explored and gained. The total yield of 2,5-furandicarboxylic acid reaches 98% under the optimum reaction conditions. Both CuO and Co₃O₄ show excellent catalytic performance. The circulation stability of CuO is good and its activity remains relatively high after 5 cycles, indicating that CuO as a catalyst has a broad prospect in the system.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; catalytic oxidation; atmospheric pressure and room temperature; 2,5-furandicarboxylic acid

化石资源的短缺使生物质资源的利用越来越受到重视^[1-4]。2,5-呋喃二甲酸作为 5-羟甲基糠醛的氧化产物,具有在聚酯领域替代对苯二甲酸的潜在价值,被美国能源部认定为生物质中最有价值的 12 种化工产品之一^[5-7]。此外,2,5-呋喃二甲酸还广泛应用于精细化学品、药品和农药的生产^[8-10]。

与氧化剂 KMnO₄、N₂O₄ 和 HNO₃ 相比^[11-12],O₂ 被认为是一种用于将 5-羟甲基糠醛氧化成 2,5-呋喃二甲酸的环保型氧化剂^[13-14]。Zhang 等^[15]用 O₂ 作氧化剂,Fe₃O₄@C/Pt 作催化剂,在 90℃ 下反应 4 h,得到了 84% 的 2,5-呋喃二甲酸。同样,Zhang

等^[16]用 O₂ 作氧化剂,g-Fe₂O₃@HAP-Pd 作催化剂,在 100℃ 下反应 6 h,得到了 92.9% 的 2,5-呋喃二甲酸。Au 催化剂具有很好的催化性能,用 O₂ 作氧化剂,Au@mCeO₂ 作催化剂,在 70℃ 下反应 4 h,能够到了 92% 的 2,5-呋喃二甲酸^[17]。除了 O₂ 以外,H₂O₂ 也是一种环保型绿色氧化剂。李等^[18]用 H₂O₂ 作氧化剂,[EPy]₄Mo₈O₂₆ 作催化剂,在 100℃ 下反应 2 h,得到了 99.5% 的 2,5-呋喃二甲酸。此外,You 等^[19]用 Ni₂P/NF 作双功能电催化剂,在 5-羟甲基糠醛的电催化氧化方面取得了很大的进展,得到了 98% 的 2,5-呋喃二甲酸。

收稿日期:2018-12-07;修回日期:2019-07-15

基金项目:天津市自然科学基金项目(2JCZDJC29800,15JCZDJC7000)

作者简介:宋开贺(1993-),男,硕士,主要研究方向为生物质基化合物催化氧化合成,sskaihe@163.com;李振环(1975-),男,博士,教授,主要研究方向为 pps 膜、生物质催化氧化,通讯联系人,lizhenhuan@tjpu.edu.cn。

因此,5-羟甲基糠醛转化为 2,5-呋喃二甲酸主要是在复杂或昂贵的催化剂上进行的。因此,急需开发一种选择性最佳、设备简单、操作方便的催化氧化方法。笔者以纳米金属氧化物 CuO 和 Co_3O_4 为催化剂,生活用消毒水次氯酸钠为氧化剂,在常温常压条件下催化氧化生物质基化合物 5-羟甲基糠醛合成 2,5-呋喃二甲酸,并考察其最佳反应条件。在最佳反应条件下得到目标产物 2,5-呋喃二甲酸的总收率为 98%。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

5-羟甲基糠醛(5-HMF,质量分数>98%)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA,质量分数>99%)、5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA,质量分数>99%)、氯化铜、氯化铁、氯化钴、氢氧化钠、高锰酸钾、硫酸锰、次氯酸钠,北京百灵威有限公司生产;乙腈、乙酸,色谱纯,天津科密欧有限公司生产。

高效液相色谱仪(HPLC),北京普析通用仪器有限公司生产;透射电子显微镜(TEM),日本日立公司生产;数控磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;X-射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;傅里叶红外光谱仪,岛津企业管理有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

以 CuO 的制备为例,首先称取 27 g(0.1 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于 1 000 mL 的烧杯中,向其中加入 400 mL 去离子水,超声条件下使其溶解。然后配置 100 mL 0.2 mol/L 的氢氧化钠溶液,将氯化铜溶液于超声下机械搅拌,在 2 h 内均匀滴入配置好的氢氧化钠溶液。滴加完毕后,继续超声搅拌 30 min。将所得沉淀物质水洗 6 次得到固体产物,将其于 60℃ 下鼓风干燥 12 h 后取出研磨均匀,得到纳米级 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。然后将其放置于马弗炉中 200℃ 下煅烧 2 h,再次进行研磨制得氧化铜,以便后期对其进行催化剂的表征与性能测试。

1.3 催化氧化反应

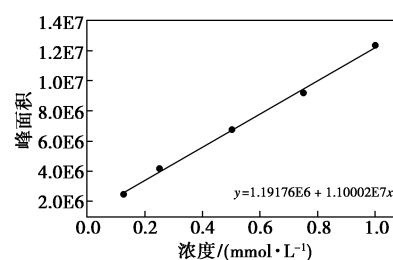
称取 0.063 g(0.5 mmol) 5-HMF 和 0.08 g(2 mmol) 氢氧化钠溶于 16 mL 去离子水,加入 0.126 g 纳米级非贵金属氧化物催化剂于 100 mL 三口烧瓶中,再向三口烧瓶中加入 9 mL 有效氯质量分数为 6% 的次氯酸钠溶液,设置水浴温度为 35℃,将烧瓶置于水浴锅中,加热搅拌反应一定时间。停止加热冷却至室温后用一定量的溶液稀释后进行液相

测试。

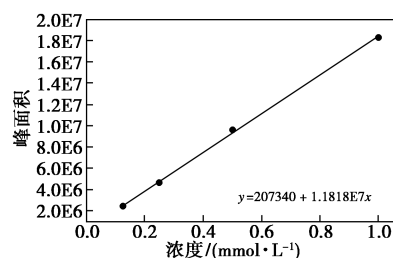
液相在室温条件下进行测试,流动相选用体积比为 10:90 的乙腈和 0.10% 的乙酸溶液,流速为 1 mL/min,液相柱是 Kromassil, C18, 4.60 mm×250 mm。

1.4 反应物及氧化产物的定量分析

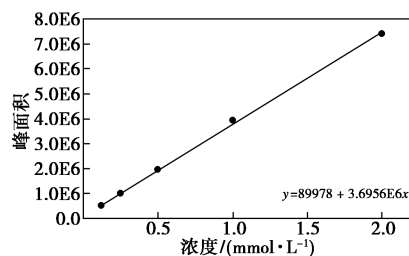
反应物 5-羟甲基糠醛转化率、中间产物 5-乙酰基-2-呋喃甲酸和 5-羟甲基-2-呋喃甲酸、最终产物 2,5-呋喃二甲酸的产率计算均采用标准曲线法,结果如图 1 所示。



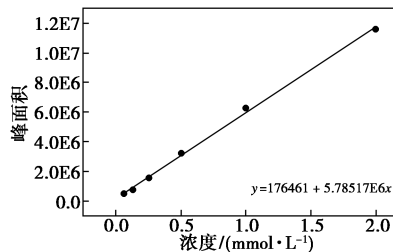
(a) 2,5-呋喃二甲酸的标准曲线



(b) 5-羟甲基-2-呋喃甲酸的标准曲线



(c) 5-羟甲基糠醛的标准曲线



(d) 5-乙酰基-2-呋喃甲酸的标准曲线

图 1 反应物转化率及产物的产率的标准曲线

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

纳米金属氧化物的 XRD 谱图如图 2 所示。由

图2可以看出, 对比相应的PDF卡片证明, 成功制备了CuO (PDF #48-1548)^[20]、Co₃O₄ (PDF #42-1467)^[21]、MnO₂ (PDF #44-1386)、Fe₃O₄ (PDF #42-1467)^[22]和Fe₂O₃ (PDF #35-1658)^[23]。

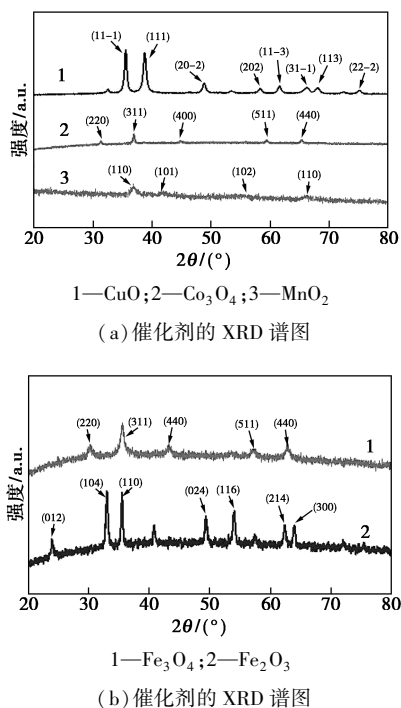


图2 纳米金属氧化物的XRD谱图

2.1.2 催化剂的(FT-IR)表征

纳米金属氧化物的FT-IR谱图如图3所示。由图3(a)可以看出, 在氧化铜的红外谱图中, 500 cm⁻¹附近出现了1个吸收峰, 为Cu—O键的振动特征吸收峰, 证明了氧化铜的成功制备。在四氧化三钴的红外谱图中, 分别在569、665 cm⁻¹左右出现吸收峰, 查阅红外标准谱库得知在这2个位置分别为Co(II)—O的伸缩振动峰以及Co(III)—O的伸缩振动吸收峰, 可知成功制备了四氧化三钴。从二氧化锰的红外谱图可以看到, 在1452、1635 cm⁻¹处出现了较为明显的伸缩振动峰, 这2个位置为Mn—O的标准振动峰, 证明二氧化锰的成功制备。

由图3(b)中谱线1可以看出, 在585 cm⁻¹附近出现比较明显的伸缩振动峰, 查阅红外标准谱库得知此为Fe₃O₄的特征吸收峰, 证明了四氧化三铁的存在。由图3(b)中谱线2可以看出, 波长为894、799 cm⁻¹和3430、3140 cm⁻¹处出现了微弱的伸缩振动峰, 为α-FeOOH的特征吸收峰, 因此判定此为前驱体α-FeOOH, 而在451 cm⁻¹和575 cm⁻¹处的峰为α-Fe₂O₃的特征吸收峰, 证明该样品为Fe₂O₃。

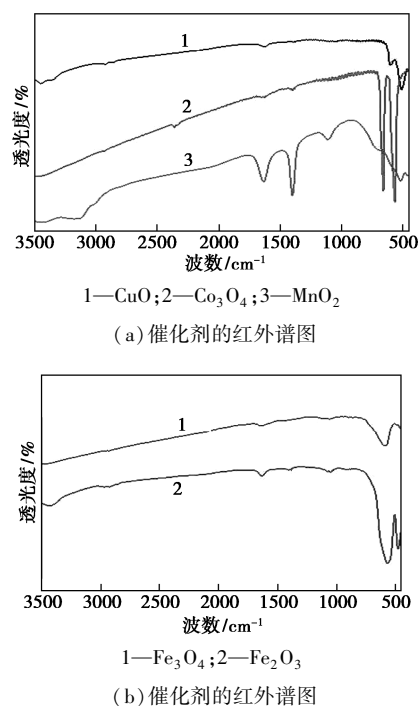


图3 纳米金属氧化物的FT-IR谱图

2.1.3 催化剂的TEM表征

制备的金属氧化物的TEM图如图4所示。由图4可以看出, 氧化铜为不规则立方体, 粒径在30 nm左右, 因其粒径较小, 所以有一定的团聚现象

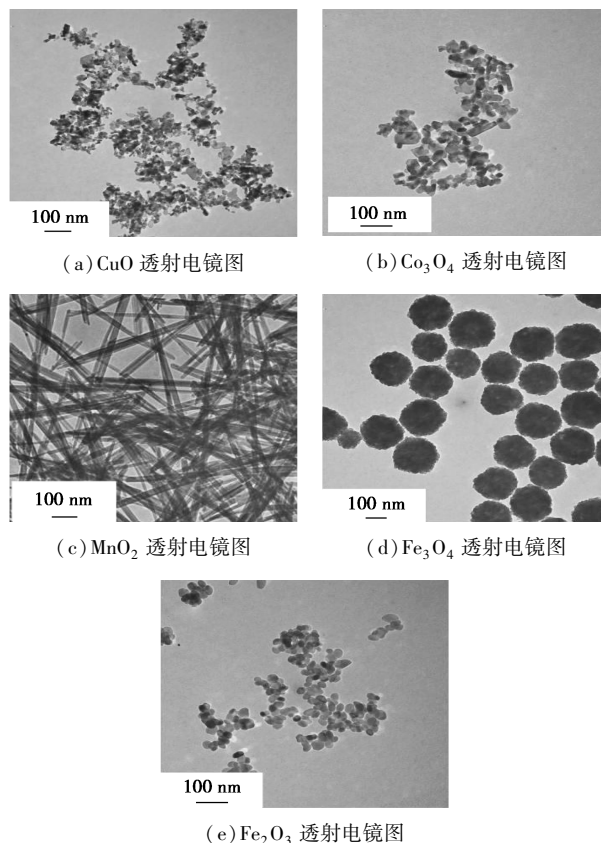


图4 金属氧化物的TEM图

象。四氧化三钴的形貌呈立方结构, 粒径约为 30 nm, 并且分散性较好。二氧化锰呈棒状分布并且分散性较好, 棒的直径大约为 60 nm 左右, 且表面较光滑。四氧化三铁粒子呈较为规则的球形分布, 并且分布均匀, 不存在聚集现象, 粒径大约在 160~200 nm 之间。三氧化二铁内部呈现棱角圆滑的立方体结构, 粒径约为 30~40 nm, 并且具有较好的分散性没有团聚现象。综合几种氧化物的 TEM 图可以得知, 除四氧化三铁直径在 180 nm 左右外, 其他金属氧化物的粒径均在 100 nm 以内, 属于纳米级金属氧化物, 即成功制备了所需的纳米级金属氧化物。

2.2 5-羟甲基糠醛的催化氧化

2.2.1 不同催化剂对反应的影响

在氢氧化钠碱性反应体系中分别考察纳米级 CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂、Co₃O₄、CoO、Co₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄ 对 5-羟甲基糠醛的催化作用, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, CuO、Cu₂O、Cu(OH)₂、CoO 和 Co₃O₄ 表现出非常高的催化活性。以 CuO 为催化剂, 在 35℃ 的条件下, 当加入次氯酸钠氧化剂后, 仅仅 1 h 2,5-呋喃二甲酸的得率就高达 99.8%, 5-羟甲基糠醛的转化率为 100%。当用 Co₃O₄ 作催化剂时, 仅仅 40 min 5-羟甲基糠醛几乎被完全转化为 2,5-呋喃二甲酸, 此时的得率为 95.7%。但是, Co₂O₃、MnO₂、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 就没有那么好的效果了, 在次氯酸钠氧化体系下用 Co₂O₃ 作催化剂, 仅仅能够得到 26.96% 的 2,5-呋喃二甲酸, 虽然 5-羟甲基糠醛的转化率能够达到 83.1%。MnO₂、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 则就更逊色了, 仅仅为 10%。

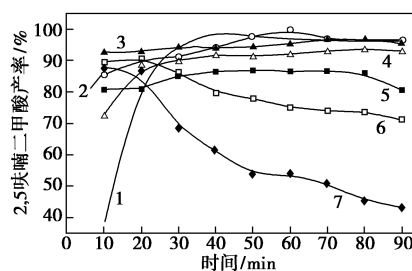
表 1 不同催化剂条件下 5-HMF 的催化氧化

| 催化剂 | 转化率/ % | FDCA 选择性/ % | HMFCa 产率/ % | FFCA 产率/ % | FDCA 产率/ % |
|---|-----------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| CuO(1 h) | 100 | 99.80 | — | 0.20 | 99.80 |
| Cu ₂ O | 100 | 99.08 | — | 0.92 | 99.08 |
| Cu(OH) ₂ | 100 | 94.76 | 4.74 | 0.50 | 94.76 |
| Co ₃ O ₄ (40 min) | 100 | 95.72 | 3.46 | 0.82 | 95.72 |
| CoO | 100 | 88.18 | 3.45 | 8.38 | 88.18 |
| Co ₂ O ₃ | 83.12 | 22.38 | 33.97 | 22.23 | 26.93 |
| MnO ₂ | 100 | 34.28 | 9.60 | 56.12 | 34.28 |
| Fe ₃ O ₄ | 83.67 | 6.87 | 8.70 | 69.22 | 5.75 |
| Fe ₂ O ₃ | 87.54 | 6.69 | 9.00 | 72.68 | 5.86 |

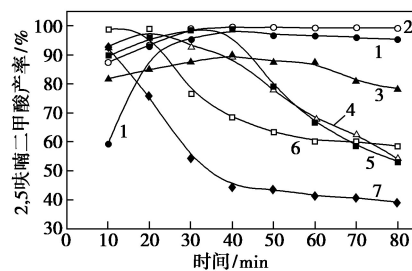
注: 反应条件: 5-HMF 质量为 0.063 g, NaOH 质量为 0.08 g, 催化剂质量为 0.126 g, NaClO 用量为 9 mL, 反应时间为 2 h。

2.2.2 反应温度及反应时间对反应的影响

以活性较高的 CuO 和 Co₃O₄ 为催化剂, 考察了不同反应温度下反应时间对催化反应的影响, 结果如图 5 所示。在反应温度为 25℃ 时, 用 CuO 作催化剂, 次氯酸钠作氧化剂, 反应前 10 min, FDCA 的产率仅为 37.79%; 但在 20 min 时, FDCA 的产率就增加到 85.34%; 反应时间增加到 40 min 时, FDCA 的得率达到了 99.21%。当反应温度提高到 35℃, 反应时间为 10 min 时, FDCA 的产率高达 85.46%; 反应时间为 60 min 时, FDCA 的产率达到了最高值 99.8%。但是, 当反应温度高达 75、85℃ 时, 更多的 5-HMF 会因开环降解被转化为各种副产物。相比于 CuO、Co₃O₄ 具有更高的催化活性, 在 25℃ 条件下仅 10 min FDCA 的产率就能达到 59.06%; 40 min 时 FDCA 的产率达到最高为 98.99%。但不同的是, 当反应温度超过 55℃, FDCA 的产率会从 20 min 的 99.32% 下降到 80 min 的 54.10%。综上所述, 在 CuO、Co₃O₄ 催化剂体系下, 5-HMF 在接近室温条件下会慢慢被催化转化为 FDCA, 当温度较高时, 5-HMF 则会被开环分解为其他副产物。反应过程中的高效液相测试谱图如图 6 所示。从图 6 中可以看出该反应过程的动态变化。即开始时反应体系中只存在 5-HMF 一种物质, 随着反应时间的增加, 5-HMF 逐渐转化为 FDCA 和少量的中间产物 HMFCa



(a) CuO 催化产率图



(b) Co₃O₄ 催化产率图

1—RT; 2—35℃; 3—45℃; 4—55℃; 5—65℃; 6—75℃; 7—85℃

图 5 不同反应时间条件下 5-HMF 的催化氧化

反应条件: 5-HMF 质量为 0.063 g, NaOH 质量为 0.08 g, 催化剂质量为 0.126 g, NaClO 用量为 9 mL, 反应时间为 2 h。

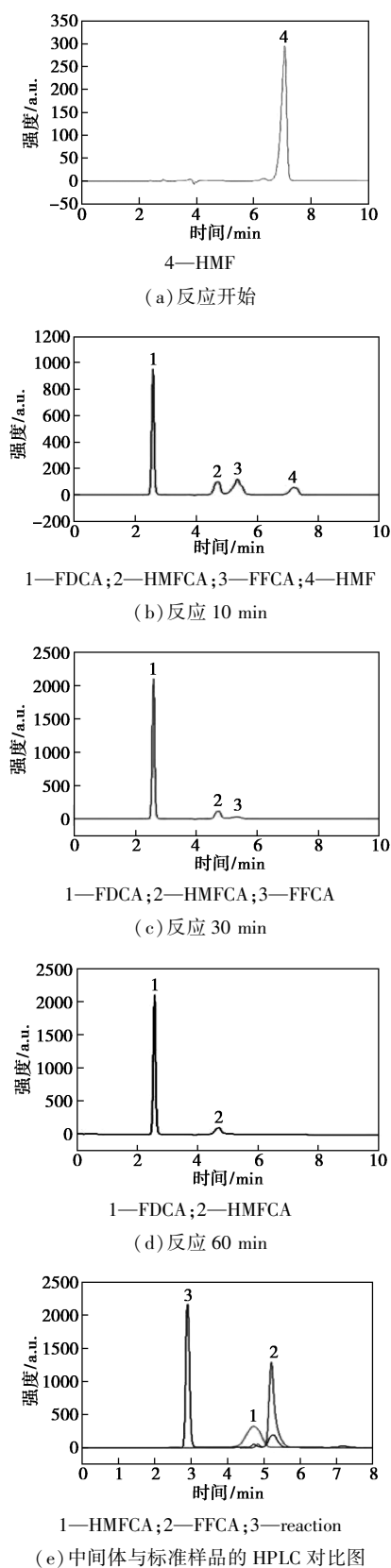


图6 不同反应阶段的 HPLC 测试图

反应条件:5-HMF 的质量为 0.063 g,NaOH 的质量为 0.08 g,催化剂的质量为 0.126 g,NaClO 的用量为 9 mL,反应时间为 2 h。

和 FFCA,随着反应的进行,中间产物 HMFCa 和

FFCA 会被进一步氧化成为 FDCA,最终 5-HMF 的转化率达到 100%,产物 FDCA 的产率为 99.8%。

2.3 催化剂的稳定性

为了测试催化剂的稳定性,选择 CuO 和 Co_3O_4 2 种性能比较好的催化剂进行循环稳定性测试。5 次循环试验结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,催化剂 CuO 在 5 次应用中依然能够得到高达 99% 以上的 FDCA 产率。但是,催化剂 Co_3O_4 却表现出不一样的结果,随着使用次数的增加,目标产物 FDCA 的产率有比较明显的下降趋势,能够从第 1 次使用时高达 99% 的产率下降到第 5 次使用时的 42%。表明 CuO 在此催化反应体系中具有较好的稳定性及活性。与其相比, Co_3O_4 稳定性较差。

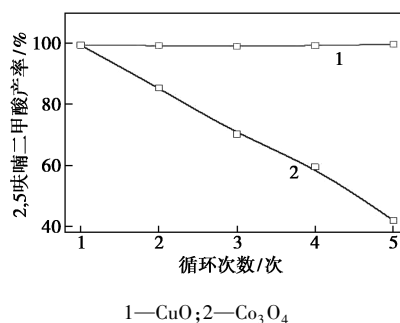


图7 催化剂的循环稳定性测试结果

反应条件:5-HMF 质量为 0.063 g,NaOH 质量为 0.08 g,催化剂质量为 0.126 g,NaClO 用量为 9 mL,反应时间为 2 h。

3 结论

制备了多种纳米级非贵金属氧化物,并将其用于 5-羟甲基糠醛的催化氧化制备 2,5-呋喃二甲酸,并探究得到其最佳反应条件。其中 CuO 和 Co_3O_4 表现出优异的催化性能,在最佳反应条件下对于目标产物 2,5-呋喃二甲酸的得率分别为 99.8% 和 98.99%。同时 CuO 的循环稳定性良好,循环 5 次后仍能保持较高的活性, Co_3O_4 的活性则随着使用次数的增加而降低,表明 CuO 作为催化剂在该体系中具有广阔的前景。

参考文献

- [1] Davis S E, Benavidez A D, Gosselink R W, *et al.* Kinetics and mechanism of 5-hydroxymethylfurfural oxidation and their implications for catalyst development[J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2014, 388: 123-132.
- [2] Chatzidimitriou A, Bond J Q. Oxidation of levulinic acid for the production of maleic anhydride: Breathing new life into biochemical [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 4367-4376.
- [3] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels

- 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 C₆₀ 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. ■