

# 双亲环氧树脂基荧光形状记忆薄膜的制备

海春杰, 宋雨方, 林娜, 李兰, 张洪吉, 东为富\*

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 以聚乙二醇单甲醚 2000 为亲水段, 双酚 A 型环氧树脂 E51 为疏水段, 异氟尔酮二异氰酸酯为连接剂制备了含环氧基的双亲性大分子, 将其命名为 WEG。该双亲性大分子与荧光剂 [3-(9-咔唑基)苯甲酸]、双酚 A 型环氧树脂在选择性溶剂 (水) 中共组装形成水性乳液。该乳液与改性胺类固化剂以质量比为 2 : 1 混合并于室温固化后, 制备了具有光致发光 (荧光) 功能的形状记忆高分子薄膜。采用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、GPC、纳米粒度仪、荧光光谱仪和 DSC 等对 WEG、乳液和薄膜的结构和性能进行表征与测试。结果表明, 乳液粒径在 7 d 内没有发生变化, 保持在 650~1000 nm。荧光形状记忆薄膜具有光致发光功能, 可在刺激响应条件下 (80 °C) 7 s 基本恢复其原始形状, 形状恢复率可达 94.4%。

**关键词:** 环氧树脂; 双亲性; 自组装; 荧光; 形状记忆; 功能材料

**中图分类号:** TQ317; TB383; TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-0898-08

## Preparation of an amphiphilic epoxy resin-based fluorescent shape memory polymer film

HAI Chunjie, SONG Yufang, LIN Na, LI Lan, ZHANG Hongji, DONG Weifu\*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** An amphiphilic macromolecule contained epoxy group, named WEG was prepared using methoxypoly (ethylene glycol) (mPEG2000) as hydrophilic segment, bisphenol A epoxy resin (E51) as hydrophobic segment, and isoflurone diisocyanate as linker. The amphiphilic macromolecule WEG was able to co-assemble with fluorescer, 3-(9-carbazolyl) benzoic acid and bisphenol A epoxy resin E51 in a selective solvent (water) to form water-based emulsions. The obtained emulsions mixed with a modified amine curing agent at a mass ratio of 2 : 1 and cured at room temperature to prepare shape memory polymer films with photoluminescence (fluorescence) function. The structures and properties of WEG, emulsions and films were characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, GPC, nanometer particle size analyzer, fluorescence spectrometer and DSC. The results showed that the particle size of the emulsion did not change within 7 days and remained at 650~1000 nm. The shape memory polymer film had good photoluminescence function, and it could basically restore its original shape in 7 s under the condition of stimulus response (80 °C), and the shape recovery rate could reach up to 94.4%.

**Key words:** epoxy resin; amphiphilicity; self-assembly; fluorescence; shape memory; functional materials

形状记忆高分子 (Shape Memory Polymer, SMP) 是指在外界刺激 (如热、光、电、磁等) 条件下能对其自身的状态参数 (如形状、位置、应变等) 进行调整, 从而恢复到初始设定状态的一类高分子材料<sup>[1-3]</sup>。因其具有变形量大、赋形简易可行、激发温度可控等优点<sup>[4]</sup>, 已广泛应用于航空航天、纺织、

生物医学等领域<sup>[5-8]</sup>。随着研究不断深入, 目前已成功研发出多种具有形状记忆功能的高分子材料<sup>[9-10]</sup>。近年来, 双亲性大分子自组装领域也吸引了越来越多研究者的关注, 并取得了很多成果<sup>[11-13]</sup>, 但是双亲性大分子自组装聚集体的应用主要集中在药物输送、纳米反应器、诊断成像等领域<sup>[14-16]</sup>, 以双亲性

收稿日期: 2019-09-20; 定用日期: 2020-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20190883

基金项目: 国家自然科学基金项目 (BK20150135)

作者简介: 海春杰 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: chunjiehai@qq.com。联系人: 东为富 (1976—), 男, 教授, E-mail: wfdong@jiangnan.edu.cn。

大分子自组装聚集体(胶束、囊泡等)为基元构筑三维功能/智能高分子材料,如形状记忆高分子等,仍是相对较新的研究领域<sup>[17-18]</sup>。利用双亲性大分子对水不溶性分子的增溶作用,通过溶液共组装,将有机功能小分子(如荧光剂<sup>[19]</sup>)选择性地包覆在胶束的疏水微区中,然后借助必要的交联反应和成膜技术制备发光功能形状记忆高分子材料,以期发展多功能(光致发光)形状记忆高分子材料。

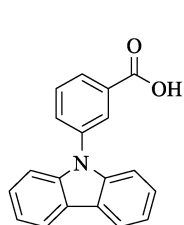
基于此,本实验尝试制备含环氧基的双亲性大分子 WEG,与荧光剂及双酚 A 环氧树脂 E51 共组成为水性乳液,利用成膜技术,将该乳液与改性胺类固化剂以一定比例混合并于室温固化,制备具有光致发光(荧光)功能的形状记忆高分子薄膜。该制备方法具有原材料价廉易得、材料成型手段环境友好等优点。制备的高分子薄膜有望在防伪、显示以及智能高分子

材料等领域得到应用。

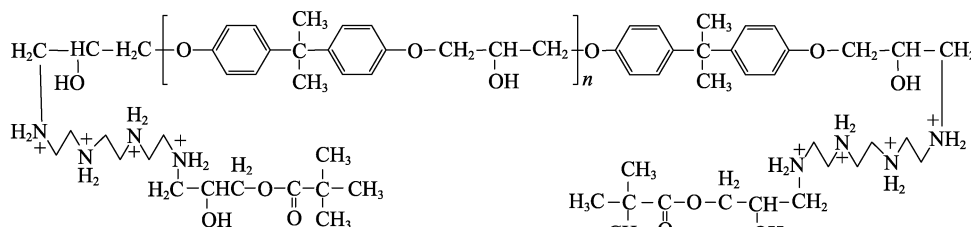
## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚乙二醇单甲醚 2000 (mPEG2000, 实验室自测相对分子质量 4200), 工业级, 南通德瑞克化工有限公司; 异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级, 山东佰仟化工有限公司; 二丁基二月桂酸锡 (DBTDL), 二氯甲烷、无水乙醚, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 双酚 A 型环氧树脂 (E51), 工业级, 广州市葵邦化工有限公司; 荧光剂 [3-(9-咔唑基)苯甲酸], 实验室自制(结构式如下所示); 改性胺类固化剂 (ZK-115, 主体结构式如下所示), 工业级, 广州市葵邦化工有限公司。



3-(9-咔唑基)苯甲酸

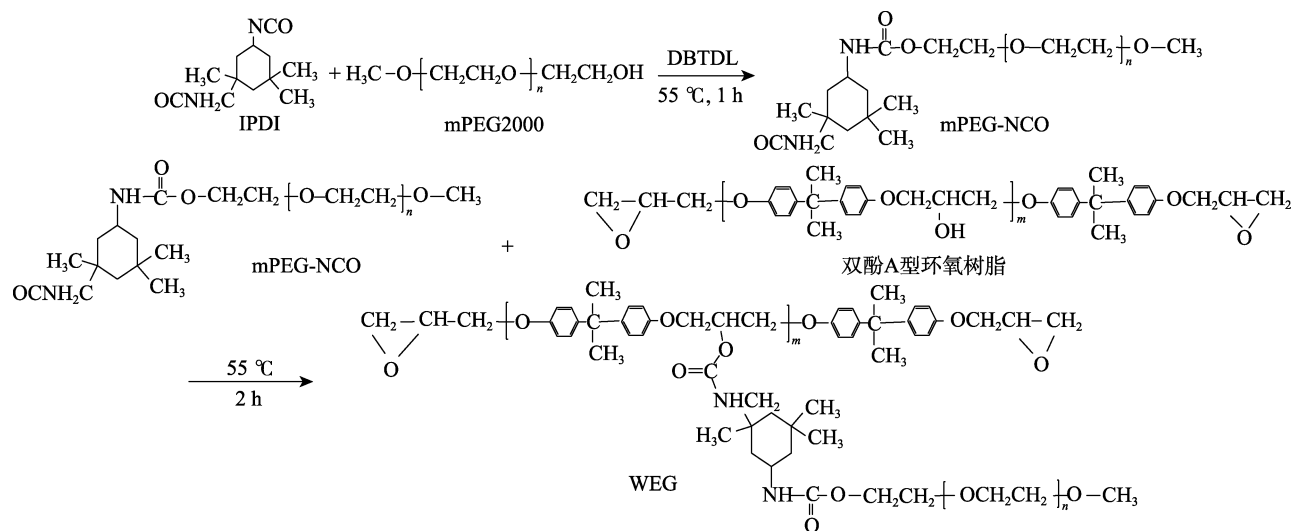


改性胺类固化剂

RW 20 D S025 型机械搅拌器, 德国 IKA 公司; ZK-82A 型真空干燥箱, 上海实验仪器厂; Nicolet 6700 型全反射傅里叶变换红外光谱仪、LYNX 4000 离心机, 美国 Thermo Scientific 公司; UV-2700 型紫外可见-分光光度计, 日本岛津公司; FS5 型荧光光谱仪, 英国 Edinburgh Instruments 公司; 204 F1 型差示扫描量热仪, 德国 Netzsch 公司; AVANCE III HD 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Zeta PALS 纳米粒度分析仪, 美国 Brookhaven 公司; THF 高效液相色谱仪, 美国 Waters 公司。

### 1.2 双亲性大分子 WEG 的制备

首先,将 mPEG2000 于 80 °C 真空干燥 12 h 去除水分,待用。将 mPEG2000 10.0 g (5.0 mmol)、IPDI 1.1 g (5.0 mmol)、DBTDL 0.1 g (0.2 mmol) 加入三口烧瓶中,加热至 55 °C,机械搅拌速度为 300 r/min,氮气气氛下反应 1 h,产物命名为 mPEG-NCO。然后,加入双酚 A 环氧树脂 E51 2.4 g (6.0 mmol, 微过量) 反应 2 h,得到双亲性大分子 WEG。将产物溶解于二氯甲烷中,在无水乙醚中沉淀,用二氯甲烷多次洗涤,去除未完全反应的 E51,得到的产物 WEG 为白色粉末 (8.3 g),产率为 61%。WEG 的合成路线如下所示。



### 1.3 WEG 乳液的制备

(1) WEG 自组装乳液制备: 采用直接溶解法, 取 5.0 g WEG 于三口烧瓶中, 加热至 50 °C, 在机械搅拌 (转速为 300 r/min) 下, 缓慢滴加选择性溶剂去离子水即得到 WEG 自组装乳液。

(2) WEG/E51 共组装乳液制备: 将 WEG 与 E51 以质量比 1 : 9 混合均匀, 在机械搅拌下 (转速 700 r/min), 缓慢滴加选择性溶剂去离子水, 得到 WEG/E51 共组装乳液。

(3) WEG/E51/荧光剂共组装乳液制备: 取 5.0 g WEG/E51 共组装乳液, 借助胶束的增溶作用 (不溶于水的有机物的溶解度大大增加的现象), 向共组装乳液中加入不同添加量的 (0.2%~1.0%, 以 WEG/E51 共组装乳液质量计, 下同) 荧光剂 [3-(9-咪唑基) 苯甲酸], 即得到 WEG/E51/荧光剂共组装乳液。WEG 自组装、WEG/E51/荧光剂共组装过程如图 1 所示。

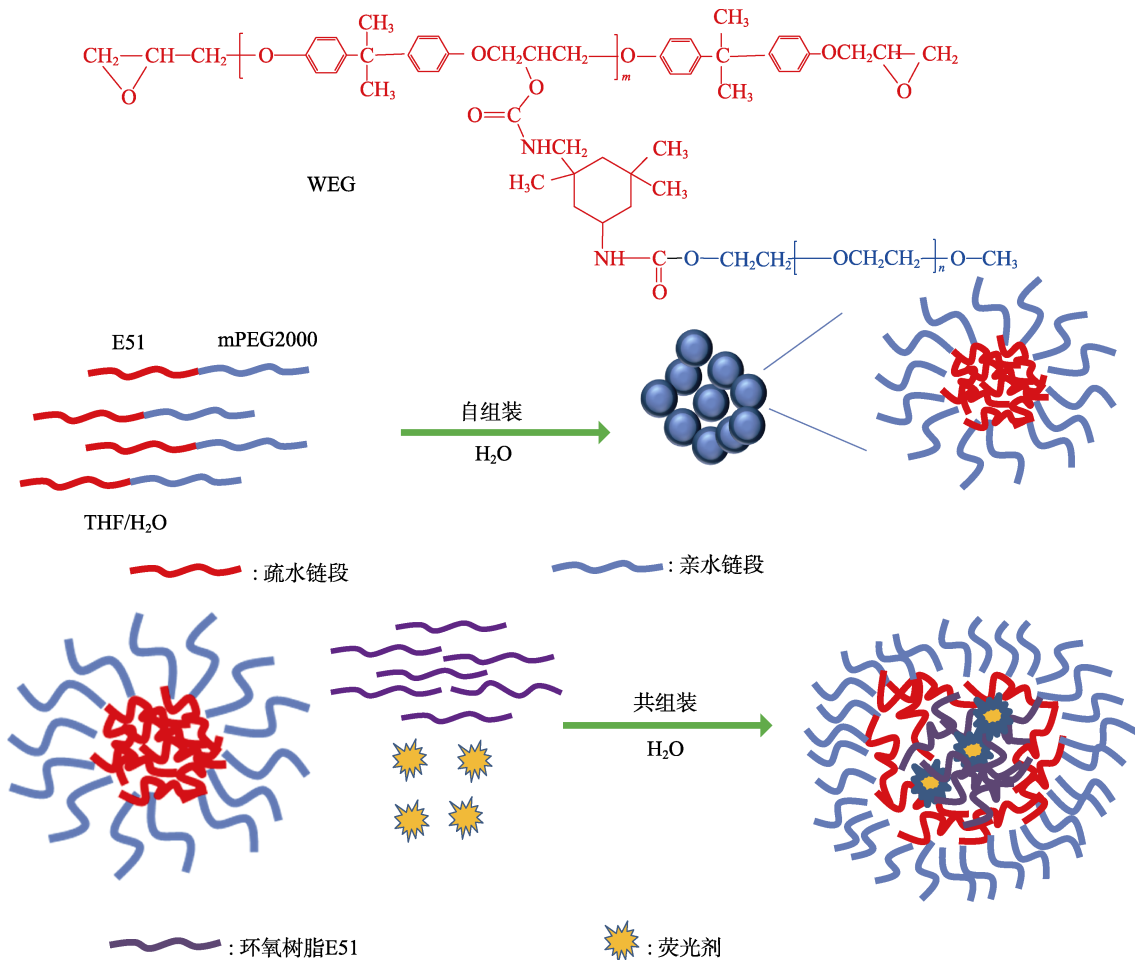


图 1 WEG 自组装及 WEG/E51/荧光剂共组装过程示意图

Fig. 1 Sketch map of WEG self-assembly and WEG/E51/fluorescer co-assembly

### 1.4 荧光形状记忆薄膜的制备

取 5.0 g WEG/E51 共组装乳液、5.0 g WEG/E51/荧光剂共组装乳液置于烧杯中, 分别加入 2.5 g 改性胺类固化剂, 经搅拌、超声、脱泡混合均匀后在 PP 板上固化成膜 (厚度为 1.0 mm)。室温下固化 7 d, 即得到荧光形状记忆薄膜。WEG/E51/荧光剂共组装乳液固化后的薄膜命名为固化膜 A。WEG/E51 共组装乳液固化后的薄膜命名为固化膜 B (空白对照)。

### 1.5 测试与表征

采用全反射傅里叶变换红外光谱仪对双亲性大分子 WEG 进行结构表征, WEG 为白色粉末, 取

20 mg WEG 样品直接测试。扫描范围为 4000~500 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>, 扫描 50 次。

采用核磁共振波谱仪对双亲性大分子 WEG 进行结构表征。取样品 15 mg, 溶于 600 μL 氘代二甲基亚砜 (DMSO-d<sub>6</sub>) 中, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 对双亲性大分子 WEG 进行结构表征。

采用高效液相色谱仪对 mPEG2000、E51 及 WEG 进行相对分子质量测试。测试条件: 溶剂为 THF, 注射体积为 20 μL, 样品运行时间为 25 min。

利用差示扫描量热仪测试固化膜 A、B 的玻璃化转变温度, 测试温度为 0~80 °C, 加热速度为 10 °C/min。

采用纳米粒度分析仪测定体系的粒径分布, 测试温度为室温, 测试相为水相。

分别称取一定质量的乳液, 加入离心管中, 置于离心机中, 在转速为 2500 r/min 的条件下, 离心 5 min, 观察乳液的稳定性。

利用荧光光谱仪对 WEG/E51/荧光剂共组装乳液及固化膜 A、B 进行荧光光谱表征。荧光扫描的激发波长为 330 nm, 激发狭缝为 2 nm。

利用数码相机记录荧光形状记忆薄膜的形状记忆行为及荧光行为。

对固化膜 A、B 进行耐水性测试。测试方法: 将固化膜 A、B 分别置于去离子水中浸泡 3 d, 3 d 后固化膜质量不再明显变化, 擦干表面水, 分别按公式 (1) 和 (2) 测定固化膜的吸水率 ( $W_A$ ) 和耐水失重率 ( $W_X$ )<sup>[20]</sup>, 固化膜 A、B 分别取 3 个样品, 计算结果取平均值。

$$W_A/\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

$$W_X/\% = \frac{m_0 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $m_0$ 、 $m_1$  和  $m_2$  依次为固化膜的初始质量、擦干表面水后的质量, 以及充分干燥脱水后的质量, g。  $W_A$  为固化膜吸水率, %;  $W_X$  为固化膜在水中的耐水失重率, %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双亲性大分子 WEG 的结构表征

图 2 为 mPEG2000、环氧树脂 E51 及双亲性大分子 WEG 的凝胶渗透色谱 (GPC) 曲线。

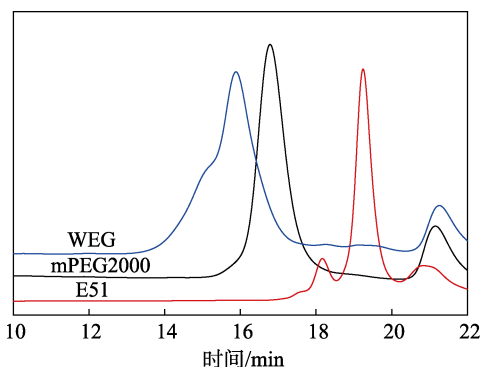


图 2 mPEG2000、E51 及 WEG 的 GPC 曲线  
Fig. 2 GPC curves of mPEG2000, E51 and WEG

由图 2 可知, mPEG2000 的相对分子质量约为 4200, 环氧树脂 E51 的相对分子质量约为 900, WEG 的相对分子质量约为 5500, 其约等于 mPEG2000 与环氧树脂 E51 相对分子质量的加和, 间接证明 mPEG2000 与环氧树脂 E51 连接成功, 且 WEG 的 GPC 谱图中未出现 E51 的峰, 说明通过沉淀法多次

洗涤已将未完全反应的 E51 去除。

经滴定测得原料 E51 的环氧当量为 200 左右, 换算 E51 的羟基当量为 400 左右, 以此计算 E51、mPEG2000、IPDI 的反应比例。GPC 测得结果为 E51 平均相对分子质量, 并非绝对分子质量, 故 GPC 曲线结果与该实验部分 E51 相对分子质量不符。

对 mPEG-NCO 和 WEG 的化学结构进行了 FTIR 分析, 如图 3 所示。mPEG-NCO 和 WEG 的红外谱图 (图 3a) 中,  $3329\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{—NH—}$  的伸缩振动峰,  $1720\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{C=O}$  的伸缩振动峰, 归属于产物 mPEG-NCO 和 WEG 中的酰胺基团。  $2271\text{ cm}^{-1}$  为 mPEG-NCO 中的  $\text{—NCO}$  基的特征吸收峰。产物 WEG 在  $1609\text{ cm}^{-1}$  处为环氧树脂中苯环的  $\text{C—H}$  特征吸收峰。由红外光谱放大图 (图 3b) 可知, WEG 在  $916\text{ cm}^{-1}$  处出现了环氧基团的特征峰, 说明产物中有环氧基团。为了进一步确定 WEG 的化学结构, 利用核磁共振波谱仪对 WEG 进行结构表征。

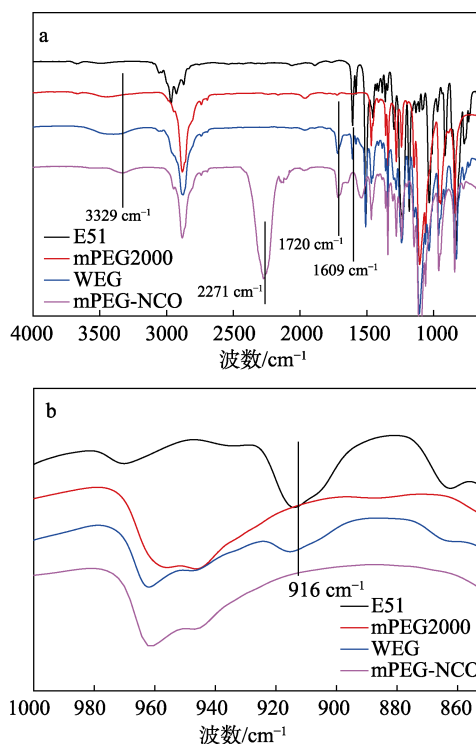


图 3 E51、mPEG-NCO、mPEG2000 及 WEG 的红外光谱图 (a) 及在  $1000\sim 800\text{ cm}^{-1}$  的放大红外光谱图 (b)  
Fig. 3 FTIR spectra of E51, mPEG-NCO, mPEG2000 and WEG (a), and FTIR spectra at  $1000\sim 800\text{ cm}^{-1}$  (b)

WEG 在  $\text{DMSO-}d_6$  中  $^1\text{H}$ NMR 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,  $\delta 7.10$  和  $\delta 6.86$  归属于环氧树脂中苯环的芳烃质子, 说明产物中有苯环。  $\delta 4.25$  和  $\delta 3.82$  归属于与环氧基团直接相连的烷烃质子 ( $\text{—CH}_2\text{—}$ ),  $\delta 3.50$  归属于与 O 相连的烷烃质子 ( $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ ), 来自于 mPEG2000 链段。说明环氧树脂与亲水段

mPEG2000 已成功通过 IPDI 实现化学链接。 $\delta$ 2.81 和  $\delta$ 2.65 归属于环氧基团上的烷烃质子。 $\delta$ 1.55 归属于与环氧树脂上两苯环之间的烷烃质子 [Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]。 $\delta$ 2.32 和  $\delta$ 2.50 为溶剂 DMSO-*d*<sub>6</sub> 的峰。由于产物 WEG 是由工业级原料 E51 和 mPEG2000 制备, 相对分子质量较大, 产物中存在一些杂质峰如  $\delta$ 5.31、 $\delta$ 4.89 等。由 GPC 谱图可知, 原料和产物皆非单一分子质量产物, 且相对分子质量较大, 未能对 <sup>1</sup>HNMR 谱图峰面积进行准确积分。结合相对分子质量及红外图谱分析, 可以证明成功制备了双亲性大分子 WEG。

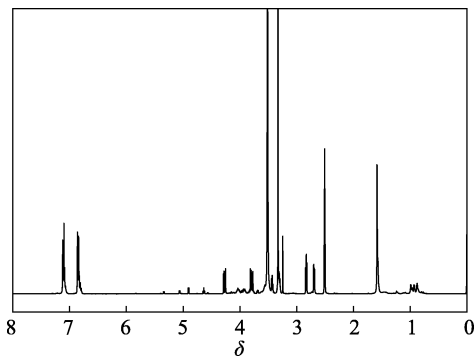


图 4 WEG 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图  
Fig. 4 <sup>1</sup>HNMR spectrum of WEG

### 2.2 乳液粒径及其稳定性测试

采用纳米粒度分析仪对双亲性大分子 WEG 自组装乳液、WEG/E51 共组装乳液及 WEG/E51/荧光剂共组装乳液的粒径分布进行测试, 结果见图 5。

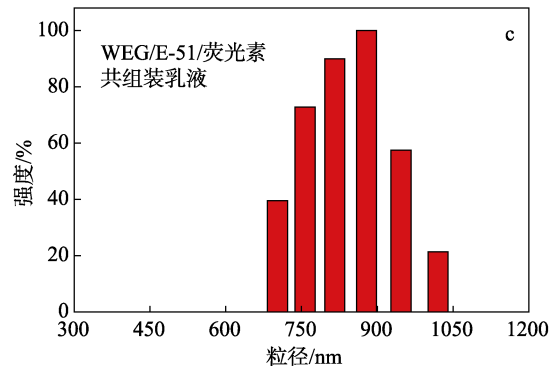
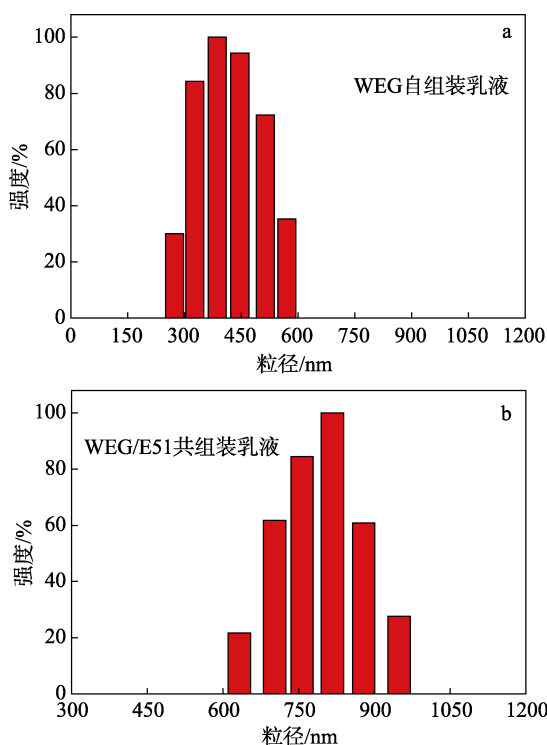
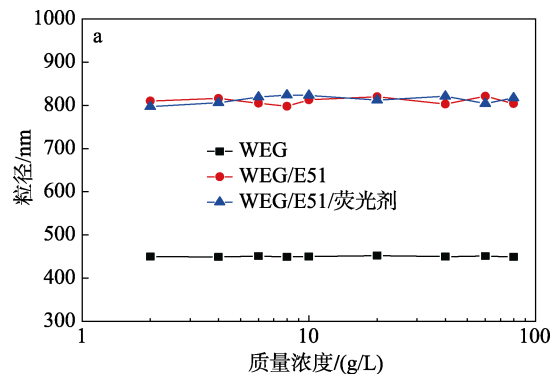


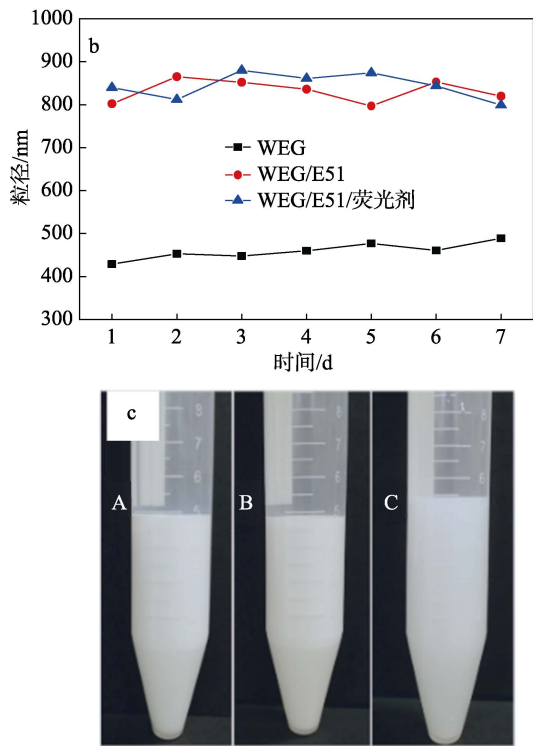
图 5 WEG (a)、WEG/E51 (b)、WEG/E51/荧光剂 (c) 粒径分布

Fig. 5 Particle size distributions of WEG (a), WEG/E51 (b) and WEG/E51/fluorescer (c)

由图 5a 可知, WEG 自组装乳液的粒径分布在 300~600 nm。由图 5b 可知, WEG/E51 共组装乳液粒径分布在 600~950 nm, 比 WEG 粒径大, 这是由于 E51 共组装到 WEG 疏水内核后, 粒径由原来单一的 WEG 自组装乳液转变为共组装乳液。WEG 自组装乳液是 WEG 自组装得到的聚集体, 加入 E51 后 (E51 是疏水性树脂), E51 包裹在 WEG 的疏水内核中, (可能) 会有多条链段包裹 E51。共组装乳液的体积是 WEG 自组装乳液的体积加上 E51 的体积, 从而增加了共组装乳液的粒径。由图 5c 可知, WEG/E51/荧光剂共组装乳液粒径分布在 650~1000 nm, 与 WEG/E51 共组装乳液相比, 该共组装乳液加入少量荧光剂, 粒径略有增大。原因在于加入荧光剂后, 在共组装过程中, 荧光剂作为疏水部分包裹在疏水内核中, 导致粒径有略微增大。

同时, 用纳米粒度分析仪测定了 WEG 自组装乳液、WEG/E51 共组装乳液、WEG/E51/荧光剂共组装乳液在不同质量浓度下的粒径分布情况, 如图 6a 所示。在较宽的乳液质量浓度范围内 (1~70 g/L) 三者均保持了较好的粒径稳定性, 基本不受质量浓度影响。为了探究乳液的储存稳定性, 对 WEG 自组装乳液、WEG/E51 共组装乳液、WEG/E51/荧光剂共组装乳液在 25 °C 下进行了一周的粒径跟踪测试, 结果如图 6b 所示。





A—WEG 自组装乳液; B—WEG/E51 共组装乳液; C—WEG/E51/荧光剂共组装乳液

图 6 乳液质量浓度对粒径的影响 (a); 时间对乳液粒径的影响 (b); 离心作用对乳液稳定性的影响 (c)  
Fig. 6 Effects of mass concentration of emulsion (a), time (b) on particle size and centrifugation manipulation on the stability of emulsion (c)

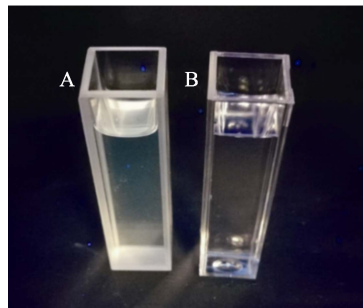
WEG 自组装乳液、WEG/E51 共组装乳液、WEG/E51/荧光剂共组装乳液一周内均保持了较均一的粒径, 表明三者均具有较好的储存稳定性。将三者的乳液置于离心管中在 2500 r/min 的转速下离心 5 min, 离心后未出现分层 (如图 6c 所示), 说明三者具有较好的离心稳定性。

### 2.3 WEG/E51/荧光剂共组装乳液荧光行为

为了探究 WEG/E51/荧光剂共组装乳液的荧光行为, 将 WEG/E51/荧光剂共组装乳液及不含双亲体的荧光剂 [3-(9-咔唑基)苯甲酸] 水分散液置于暗箱式紫外分析仪中, 选取波长为 365 nm 的紫外灯照射, 结果如图 7 所示。

由图 7 观察到两者有明显发光差别, 与 B 中荧光剂水分散液相比, A 比色皿中发出较强的荧光, 表明荧光剂能组装到以水为连续相的共组装乳液粒子的疏水内核中, 从而实现在水中的增溶, 使共组装乳液具有较好的荧光行为。

为了进一步探索荧光剂浓度对 WEG/E51/荧光剂共组装乳液荧光性能的影响, 对荧光剂添加量 0、0.5%、1.0%和 2.0% (以 WEG/E51 共组装乳液质量计) 的共组装乳液进行了紫外吸收光谱及荧光光谱表征, 不同荧光剂添加量的样品分别命名为 YGS-0、YGS-0.5%、YGS-1.0%和 YGS-2.0%。



A—WEG/E51/荧光剂共组装乳液; B—荧光剂 [3-(9-咔唑基)苯甲酸] 水分散液

图 7 共组装乳液及荧光剂水分散液荧光数码照片  
Fig. 7 Digital photos of the co-assembled emulsion and the fluorescer dispersion in water

图 8 为荧光剂添加量为 2.0% (YGS-2.0%) 的荧光剂共组装乳液的紫外吸收光谱图。该乳液在 200~330 nm 有一处吸收峰, 说明其在该处吸收了紫外光, 电子发生了跃迁。根据紫外吸收光谱进行了相应荧光光谱扫描, 激发波长为 330 nm。

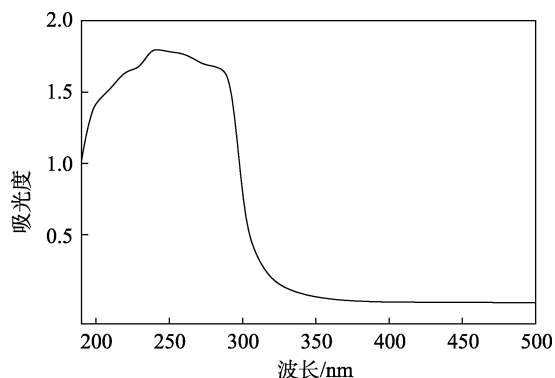


图 8 YGS-2.0%共组装乳液的紫外吸收光谱  
Fig. 8 UV adsorption spectrum of YGS-2.0% co-assembled emulsion

图 9 为共组装乳液的荧光光谱图。与空白对照 YGS-0 相比, 加入荧光剂的共组装乳液在 347 和 365 nm 处出现了两个新的发射峰, 并且随着荧光剂添加量的增加, 荧光强度也随之增强。对比 YGS-1.0%和 YGS-2.0%, 荧光剂含量增加一倍, 但荧光强度增加并不明显。因此, 荧光剂的最佳添加量为 1.0%。

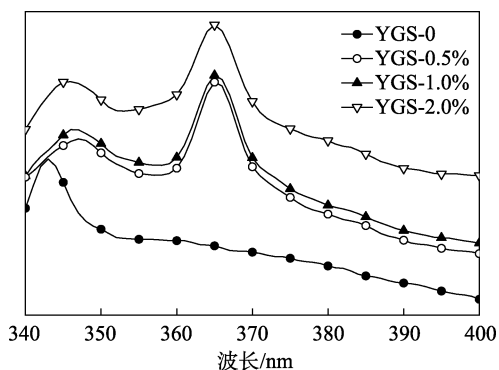
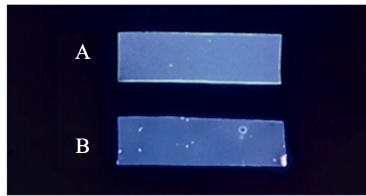


图 9 不同荧光剂添加量共组装乳液的荧光光谱  
Fig. 9 Fluorescence emission spectra of the co-assembled emulsions with different addition amount of fluorescer

### 2.4 薄膜的荧光及形状记忆行为

在暗箱式紫外分析仪中,将固化膜 A 与不加荧光剂的固化膜 B (空白对照) 放置在 365 nm 的紫外灯下照射。图 10 为固化膜 A、B 的荧光数码照片,固化膜 A 在 365 nm 的紫外灯下表现出明显的荧光,而空白对照固化膜 B 没有表现出明显的荧光现象。



A—固化膜 A; B—固化膜 B

图 10 固化膜 A、B 的荧光数码照片

Fig. 10 Fluorescence digital photos of the cured films A and B

图 11 为固化膜 A、B 的荧光光谱图,与空白对照固化膜 B 相比,固化膜 A 在 365 nm 处有一处发射峰,结合固化膜 A、B 的数码照片结果,可知固化膜 A 具有荧光性。

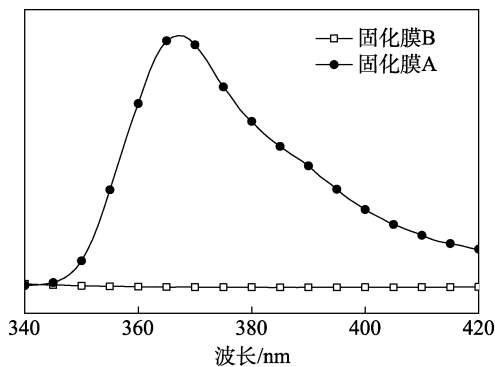


图 11 固化膜 A、B 的荧光光谱图

Fig. 11 Fluorescence emission spectra of cured films A and B

此外,对固化膜 A、B 进行差示扫描量热 (DSC) 测试。图 12 为固化膜的 DSC 曲线。固化膜 A、B 皆有台阶峰出现,固化膜 A 的玻璃化转变温度为 48 °C,固化膜 B 的玻璃化转变温度为 47 °C。两者玻璃化转变温度差别不大,可知荧光剂的引入对固化膜的玻璃化转变温度影响不大。

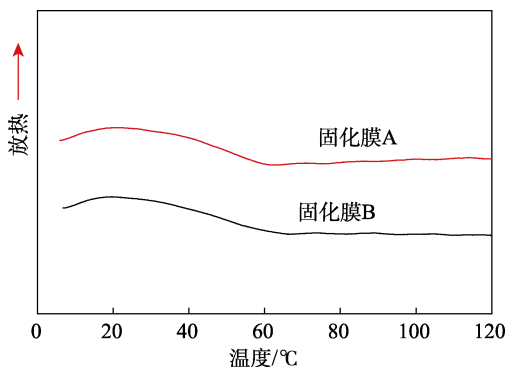


图 12 固化膜的 DSC 曲线

Fig. 12 DSC curves of the cured films

除了光致发光 (荧光) 功能外,该固化膜还具有刺激响应的形状记忆功能。刺激触发开关的热源温度高于玻璃化转变温度能够刺激固化膜从临时形状恢复至原始形状。因此,设定 80 °C 热源为固化膜形状记忆的刺激触发开关。首先,将固化膜 A、B 分别裁成 3.5 mm×22.0 mm×1.0 mm 的薄膜,在热源下恒温 (80 °C) 加热 30 s,将其对折角度为 0°,保持外力作用下在 10 °C 冷水中浸泡 3 min 固定并获得临时形状。图 13 为固化膜在热源 (80 °C) 下角度的变化数码照片,图 14 为固化膜展开角度与加热时间关系曲线。如图 14 所示,固化膜 A 的展开角度在 3 s 内很快恢复至 92.8°,继续加热至 5 s,固化膜 A 的展开角度恢复至 126.8°,加热至 7 s,固化膜 A 的展开角度可恢复至 170.0°,即在热源下加热到 7 s 时已基本恢复至原始形状,恢复率为 94.4%。作为空白对照,探究了不加荧光剂的固化膜 B 的刺激响应的形状记忆功能,固化膜 B 的展开角度在 3 s 内恢复至 93.0°,继续加热至 5 s 恢复至 127.5°,加热至 7 s,固化膜 B 的展开角度恢复至 169.7°。恢复率为 94.3%。加入荧光剂的固化膜 A 与空白对照固化膜 B 相比,两者的回复率基本一致。进一步探究了固化膜 A/B 的重复性形状记忆功能,多次 (大于 100 次) 循环后,两者皆具有较好的形状记忆功能,形状恢复率基本不变。因此,加入荧光剂基本不影响固化膜的形状记忆性能。

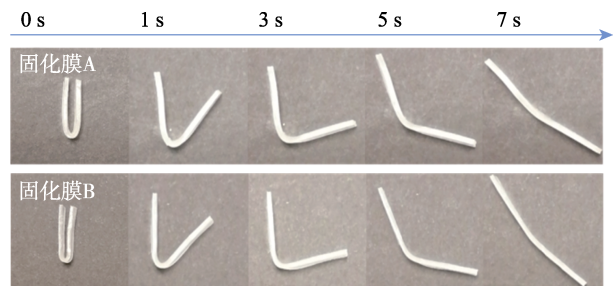


图 13 固化膜角度变化数码照片

Fig. 13 Digital photos of angles evolution of the cured films

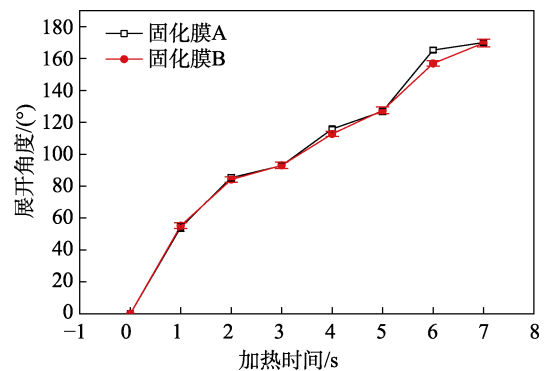


图 14 固化膜展开角度与加热时间关系曲线

Fig. 14 Relationship curves of cured film evolution angle and heating time

## 2.5 薄膜的耐水性测试

由于固化膜 A、B 均含有双亲性大分子 WEG, WEG 具有亲水性, 引入亲水性成分会对固化膜的耐水性有影响。因此, 需要探究固化膜的耐水性行为。

固化膜的吸水率 ( $W_A$ ) 及耐水失重率 ( $W_X$ ) 如表 1 所示。

表 1 固化膜的吸水率及耐水失重率

	样品质量/g			$W_A/\%$	$W_X/\%$
	$m_0$	$m_1$	$m_2$		
膜 A1	1.388	1.391	1.385	0.640	0.216
膜 A2	1.365	1.371	1.361	0.734	0.293
膜 A3	1.392	1.399	1.387	0.865	0.360
平均值	—	—	—	0.746	0.290
膜 B1	1.427	1.433	1.423	0.703	0.281
膜 B2	1.398	1.405	1.393	0.861	0.359
膜 B3	1.364	1.372	1.359	0.957	0.368
平均值	—	—	—	0.840	0.336

由表 1 可知, 固化膜 A 的  $W_A$  和  $W_X$  分别为 0.746% 和 0.290%。固化膜 B 的  $W_A$  和  $W_X$  分别为 0.840% 和 0.336%。无论是否加入荧光剂, 固化膜都具有较低的  $W_A$  及  $W_X$ , 说明该法制备的固化膜具有较好的耐水性。这是因为双亲水大分子 WEG 保留有环氧基团, 在固化过程中能参与固化, 固化后, 大分子链之间发生内交联形成体型结构, 阻碍了大分子链段的运动, 分子间结合得更加紧密, 小分子难以渗透进去。

## 3 结论

(1) 通过将 mPEG2000、IPDI 及双酚 A 型环氧树脂 E51 在物质的量比为  $n(\text{mPEG2000}) : n(\text{IPDI}) : n(\text{E51}) = 1.0 : 1.0 : 1.2$  下反应得到双亲性大分子 WEG。该双亲性大分子与荧光剂、双酚 A 型环氧树脂 E51 在选择性溶剂 (水) 中共组装形成水性乳液。WEG 自组装乳液的粒径分布在 300~600 nm。WEG/E51 共组装乳液粒径分布在 600~950 nm, WEG/E51/荧光剂共组装乳液粒径分布在 650~1000 nm, 三者均具有较小的粒径分布。且三者的储存稳定性及离心稳定性较好。

(2) 不同质量浓度的荧光剂的共组装乳液均具有显著的光致发光 (荧光) 行为, 并且随着荧光剂添加量的增加, 荧光强度也随之增强, 且荧光剂的添加量为 1.0% 最佳。共组装乳液固化后的形状记忆薄膜也具有光致发光 (荧光) 行为。

(3) 本实验制备的荧光形状记忆薄膜在热源下可在 7 s 内恢复至原始形状, 恢复率为 94.4%, 具有

较好的形状记忆性能, 薄膜亦具有较好的耐水性。价廉易得的原材料、环境友好的材料成型手段以及良好的光致发光性能与形状记忆性能使其有望在防伪、显示以及智能高分子材料等领域得到应用。

## 参考文献:

- [1] HASAN S M, EASLEY A D, MONROE M B B, *et al.* Development of siloxane-based amphiphiles as cell stabilizers for porous shape memory polymer systems[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 478: 334-343.
- [2] ZHANG F H, ZHANG Z C, ZHOU T Y, *et al.* Shape memory polymer nanofibers and their composites: electrospinning, structure, performance and applications[J]. *Frontiers in Materials*, 2015, 2(62): 1-10.
- [3] XIAO X, KONG D, QIU X, *et al.* Shape memory polymers with adjustable high glass transition temperatures[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3582-3589.
- [4] LIU Y J, WANG X H, LAN X Z, *et al.* Shape memory polymer composite and its application in deployable hinge for space structure[J]. *ProcSpie*, 2008, 6932: 693210-693215.
- [5] ZHAO Q, QI H J, XIE T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 49/50: 79-120.
- [6] HUANG J, LIAO J, WANG T, *et al.* Super strong dopamine hydrogels with shape memory and bioinspired actuating behaviours modulated by solvent exchange[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(13): 2500-2507.
- [7] HOFFMAN, ALLAN S. Stimuli-responsive polymers: Biomedical applications and challenges for clinical translation[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013, 65(1): 10-16.
- [8] TANG Z H, SUN D Q, YANG D, *et al.* Vapor grown carbon nanofiber reinforced bio-based polyester for electroactive shape memory performance[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 75(2): 15-21.
- [9] KAVITHA, REVATHI A, RAO S, *et al.* Characterization of shape memory behaviour of CTBN-epoxy resin system[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(6): 1-7.
- [10] YANG D, GAO D Y, ZENG C, *et al.* POSS-enhanced shape-memory copolymer of polynorbornene derivative and polycyclooctene through ring-opening metathesis polymerization[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71(11): 1096-1101.
- [11] SHIBATA M, MATSUMOTO M, HIRAI Y, *et al.* Intramolecular folding or intermolecular self-assembly of amphiphilic random copolymers: On-demand control by pendant design[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(10): 3738-3745.
- [12] MILLERCHOU B A, KOENIG J L. A review of polymer dissolution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(8): 1223-1270.
- [13] GERARD R. Micellization of block copolymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(7): 1107-1170.
- [14] MAI Y, EISENBERG A. Self-assembly of block copolymers[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(18): 5969-5985.
- [15] WANG C, WANG Z Q, ZHANG X. Amphiphilic building blocks for self-assembly: From amphiphiles to supra-amphiphiles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012, 45(4): 608-618.
- [16] LEININGER S, OLENYUK B, STANG P J. Self-assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(3): 853-908.
- [17] XIE M, SUN Y K, ZHANG Y, *et al.* One-pot synthesis of blue-green emitting fluorophores[J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(4): 1370-1374.
- [18] PALIVAN G, GOERS R, NAJER A, *et al.* Bioinspired polymer vesicles and membranes for biological and medical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(2): 377-411.
- [19] WANG X R, ZHAO S X, CHEN Y, *et al.* Synthesis and photophysical properties of multilayer emitting  $\pi$ -p- $\pi$  fluorophores[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, DOI: 10.1016/j.saa.2019.117680.
- [20] JIAN Z L, HAO J L, JEN T Y, *et al.* New self curable, aqueous based polyurethane system by an isophorone diisocyanate/uretedione aziridinyl derivative process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(3): 845-859.