



光驱动型聚多巴胺/水性环氧形状记忆复合材料

吴杨龙, 董余兵, 傅雅琴

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘要: 为了改善水性环氧树脂(Water-borne epoxy, WEP)的力学性能及丰富其驱动形式, 首先合成了具有优异的光热性能的聚多巴胺(Polydopamine, PDA)纳米颗粒, 然后将其添加到 WEP 基体中, 制备 PDA/WEP 形状记忆复合材料, 并通过一系列表征方法进行表征。结果表明: PDA 纳米颗粒的添加能改善复合材料的力学强度, 纯 WEP 的断裂强度为 8.8 MPa, 0.1 wt% PDA/WEP 的断裂强度较纯 WEP 有明显的提高; PDA 的加入赋予 WEP 光驱动性能, 即使 PDA 含量仅为 0.1 wt%, 在 808 nm 的近红外光照射下, PDA/WEP 复合材料的温度能在 30 s 内由室温(25 °C)上升到 104 °C, 且形状回复能在 13 s 内迅速完成, 复合材料形状回复时间随 PDA 纳米颗粒含量增加而缩短。由于 PDA 纳米颗粒制备方法简单环保, 且光热转换性能优异, 具有作为功能填料制备光驱形状记忆聚合物复合材料的潜力。

关键词: 聚多巴胺; 环氧树脂; 形状记忆复合材料; 近红外光; 光热转换

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)03-0173-09

Light-driven polydopamine/waterborne epoxy shape memory composite

WU Yanglong, DONG Yubing, FU Yaqin

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the mechanical property of WEP (water-borne epoxy) and enrich its driving mode, polydopamine (PDA) nanoparticles with excellent photothermal properties were synthesized and then added to the WEP matrix to prepare PDA/WEP shape memory composites. The PDA/WEP composites were characterized by a series of methods. The results showed that: PDA nanoparticles could improve the mechanical properties of the composite. The breaking strength of pure WEP was 8.8 MPa, and the breaking strength of 0.1 wt% PDA/WEP was obviously higher than that of pure WEP. The addition of PDA endowed WEP the light-driven property. Even when the PDA content was 0.1 wt%, the temperature of PDA/WEP composite could rise from 25 °C to 104 °C in 30 s under 808 nm NIR light, and the shape recovery could be completed within 13 s. Furthermore, the shape recovery time of the composite was shortened as the PDA content increased. Since the preparation method of the PDA nanoparticle is simple and environmentally friendly, and it has excellent photothermal conversion performance, it can be used as a functional filler to obtain a light-driven shape memory polymer composite.

Key words: polydopamine; epoxy resin; shape memory composite; near-infrared light; photothermal conversion

收稿日期: 2019-06-28 网络出版日期: 2019-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703204); 浙江省自然科学基金项目(LY19E030010)

作者简介: 吴杨龙(1993-), 男, 江西贵溪人, 硕士研究生, 主要从事形状记忆聚合物复合材料方面研究。

通信作者: 傅雅琴, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

0 引言

智能材料是一类能将输入刺激转化为输出机械能并具有很高应用价值的材料^[1-3]。形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)作为智能材料的一种,能感知外界环境不同的刺激变化,由临时形状恢复其初始形状,且因其加工成型性能优异、价格低廉、响应温度低等优势,在航空航天、生物医疗等领域具有很高潜在应用价值^[4-7]。传统热驱动型SMP,只有当温度上升到材料的转变温度以上时,临时形状才能恢复。而对于如生物体内和外太空中等特殊复杂的环境,直接加热的驱动方式则很难实现形状恢复,且直接方式还存在热量难以控制、温度上升速度和精度难以调节等难点。近红外(Near infrared, NIR)光驱动近红外光作为一种绿色的能源,能实现光源的远程传输和空间控制,且可通过对光源的波长、强度和开关的调节来调控形状恢复的速度和方式,是一种更为理想的刺激方式^[8-9]。

目前,实现SMP快速光响应最常用的方法,是在聚合物基体中引入具有强光吸收和高光转换效率的光热转换填料,包括有机染料、碳纳米管、金属纳米颗粒、共轭聚合物等^[10-12]。其中,除了有机染料可以很好分散在聚合物基体中,其它填料在与聚合物相混合前均需对其表面功能化处理,以使填料和SMP基体间具有良好的相容性,从而获得填料在SMP基体中均匀分散的纳米复合材料。Lu等^[13]研究发现,经碳纳米管和氮化硼掺杂的NIR光驱动的SMP纳米复合材料,虽然碳纳米管和氮化硼在基体中的光热转换起到协同作用,但是形状恢复时间较慢,光热转换效率较低,填料与聚合物基体间相容性差且在基体中不易分散。本课题组选用具有优异光热性能的有机聚多巴胺(Polydopamine, PDA)纳米颗粒作为光热转换剂成功解决了上述问题。PDA纳米颗粒光热转换效率约是碳纳米管的100倍,且PDA在NIR光区具有优异的光稳定性和强光吸收能力^[14-16],加之PDA纳米颗粒表面含有胺基、亚胺基和羟基等基团,使PDA纳米颗粒无需任何的特殊处理或者添加剂就能很好地分散在聚合物网络中^[17]。

基于前期对水性环氧树脂(Water-borne epoxy, WEP)的研究^[18],为解决WEP较溶剂型环氧树脂力学性能差且驱动方式多以直接加热的方式驱动等问题,本文首先合成了具有优异光热转换性能的PDA纳米颗粒,然后以PDA纳米颗粒为填料制备了分散性良好的PDA/WEP形状记忆复合材料,并研究了

PDA含量对WEP的力学性能、形状记忆性能、光热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

氨水(NH_4OH , 28%~30%, 杭州高晶精细化工有限公司),乙醇(AR, 杭州高晶精细化工有限公司),盐酸多巴胺(分子量189.64, 阿拉丁试剂有限公司),水性环氧树脂(AB-EP20, 50%固含量, 浙江安邦新材料有限公司),固化剂(AB-HGF, 浙江安邦新材料有限公司),去离子水(实验室自制)。

1.1.2 实验仪器

OA2000Plus电动搅拌器(上海欧河机械设备有限公司),XLB25-D平板硫化机(邢台佩特机械制造有限公司),IKA T18均质乳化机(德国IKA公司),ZX-21型冷冻干燥机(美国LABCONCO公司),FU-SPQ激光发生器(波长808 nm, 深圳富镭科技有限公司),Vario CAM hr红外热成像仪(德国英福泰克公司),DMA Q800动态热机械分析仪(美国TA公司),JEM-2100透射式电子显微镜(TEM, 日本电子公司),Instron-3367万能材料试验机(美国英斯特朗公司),Nicolet 5700傅里叶红外光谱仪(FTIR, 美国热电集团),TMA Q400EM热机械分析仪(美国TA公司),Ultra 55扫描电子显微镜(SEM, 德国Carl Zeiss SMT Pte Ltd公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 PDA纳米颗粒的制备

根据文献^[19]报道的方法制备PDA纳米颗粒。在室温下将氨水溶液(5 mL)、去离子水(180 mL)和乙醇(80 mL)混于500 mL的蓝盖丝口试剂瓶中,磁力搅拌30 min。然后将盐酸多巴胺(1.0 g)溶于20 mL去离子水中,加入上述混合物溶液,并持续地磁力搅拌24 h。待反应完成后,通过离心和洗涤去除颗粒中未反应完的盐酸多巴胺单体,经冷冻干燥后获得PDA纳米颗粒,低温存储备用。

1.2.2 PDA/WEP形状记忆复合材料的制备

将不同质量的PDA纳米颗粒分别分散到20 mL去离子水中,并超声15 min使颗粒均匀分散。随后将26.7 g环氧树脂乳液与5.3 g固化剂(环氧树脂与固化剂的质量比为5:1)加入到含有不同PDA质量的烧杯中,随后采用电动搅拌器在10000 r/min下搅拌10 min,使溶液充分混合均匀。接着将混合溶液倒入液氮的中使其冷冻完全,并转移至冷冻干

燥箱中冷冻干燥 10 d 得到复合材料粉末(干燥完全的粉末中, PDA 的质量分数分别为 0.1 wt%、0.5 wt% 和 1 wt%), 最后利用平板硫化机在 10 MPa、130 °C 下热压 2.5 h, 获得 PDA/WEP 形状记忆复合材料, 并分别记为 0.1 wt% PDA/WEP、0.5 wt% PDA/WEP、1.0 wt% PDA/WEP, 未添加 PDA 的对照样记为 WEP。

1.3 测试与表征

1.3.1 PDA 纳米颗粒的结构表征与形貌观察

取少量盐酸多巴胺和 PDA 纳米颗粒分别与溴化钾混合后研磨压片, 采用 FTIR 研究聚合前后官能团的变化情况。将少量 PDA 颗粒置于导电胶上, 表面喷金, 采用 SEM 观察微观形貌。将少量 PDA 纳米颗粒溶于乙醇中, 超声后滴至铜网并用烘箱烘干, 采用 TEM 观察微观形貌。

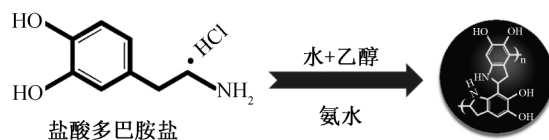
1.3.2 PDA/WEP 形状记忆复合材料的结构表征与形貌观察

利用液氮将 PDA/WEP 形状记忆复合材料样品脆断, 并在其断面喷金, 采用 SEM 在 3 kV 的工作电压下观察断面的形貌结构及纳米颗粒在基体中的分布情况。

为更直观地观察 PDA 在 WEP 基体中的分散情况, 采用切片机将 PDA/WEP 形状记忆复合材料用切片, 利用 TEM 在 200 kV 加速电压下观察 PDA 纳米颗粒在 WEP 基体中的分散情况。

通过哑铃型裁刀将 PDA/WEP 形状记忆复合材料裁剪成哑铃型样条, 试样长 25 mm, 宽 4 mm, 利用万能拉伸仪在恒温恒湿环境下(相对湿度为 $65.0\% \pm 2.0\%$ 、环境温度为 $(25.0 \pm 1.0) ^\circ\text{C}$)来测试复合材料的力学性能。

通过红外热成像仪实时记录近红外照射下



(a) PDA 的制备工艺示意图

PDA/WEP 形状记忆复合材料的温度变化。

将复合材料裁剪成 30 mm×6 mm 的长方形样条, 利用动态热机械分析仪(应力频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, 测试温度范围为 25~100 °C)测试材料的热力学性能。

利用热机械分析仪在 dynamic TMA 模式下测试 PDA/WEP 复合材料的形状记忆性能, 首先升温至在 80 °C(升温 and 降温速率都为 5 °C/min)并保温 5 min, 然后施加应力拉伸试样, 应力由 0 MPa 增至 0.12 MPa(加载和卸载速度均为 0.15 MPa/min)同时保温 5 min。随后将温度冷却至 20 °C, 保温 5 min 后释放应力, 最后再将温度从 20 °C 升至 80 °C 并保温 5 min, 使试样的应变恢复, 上述步骤重复 6 次。

2 结果与讨论

2.1 PDA 纳米颗粒的结构与形貌

按照图 1(a)所示的合成方法, 盐酸多巴胺在弱碱性水溶液环境下通过分子内及分子间交联自发氧化聚合形成 PDA 颗粒, 聚合开始时溶液由无色立即变为淡黄色并随着聚合时间的增加逐渐变为深棕色, 结果如图 1(b)~(f)所示。盐酸多巴胺和 PDA 的 FTIR 图谱如图 2(a)所示, PDA 的红外谱图显示 1515 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 处的峰与吡啶和二氢吡啶结构相一致, 1285 cm^{-1} 处为 C-O 的伸缩振动峰, 而 -OH 的伸缩振动峰在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, 表现出与水相似的大而宽的峰宽(灰色方框区域), 与文献的报道结果相吻合^[20]。图 2(c)为 PDA 颗粒的 SEM 照片, PDA 颗粒为均匀的球体, 图 2(b)粒径分布图显示其平均粒径为 190 nm 左右。图 2(d)为 PDA 颗粒的 TEM 照片, 可以观察到 PDA 颗粒是实心球体, 且颗粒表面粗糙。

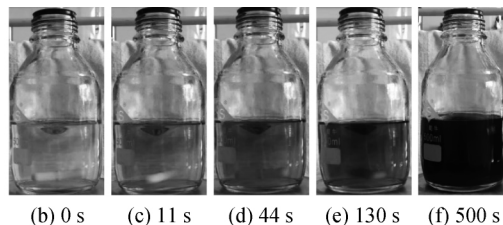


图 1 PDA 纳米颗粒的制备

2.2 PDA/WEP 形状记忆复合材料的形貌结构

图 3(a)为 PDA/WEP 形状记忆复合材料膜样条的数码照片, 从左到右分别对应 PDA 在基体中的含量为 0 wt%、0.1 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%, PDA 的含量越高样品的颜色越深。采用 SEM 来观察 WEP 和 PDA/WEP 形状记忆复合材料的断面形

貌, 图 3(b)为 WEP 的 SEM 断面照片, 断面平整光滑且裂纹方向集中, 为典型的环氧树脂断面形貌图。复合材料的断面形貌如图 3(c)~(e)所示, PDA/WEP 复合材料具有更为粗糙的断裂表面, 粗糙部分意味着材料在抵抗损伤过程中吸收更多能量, 具有更高的机械强度。图 4 为 1.0 wt% PDA/WEP

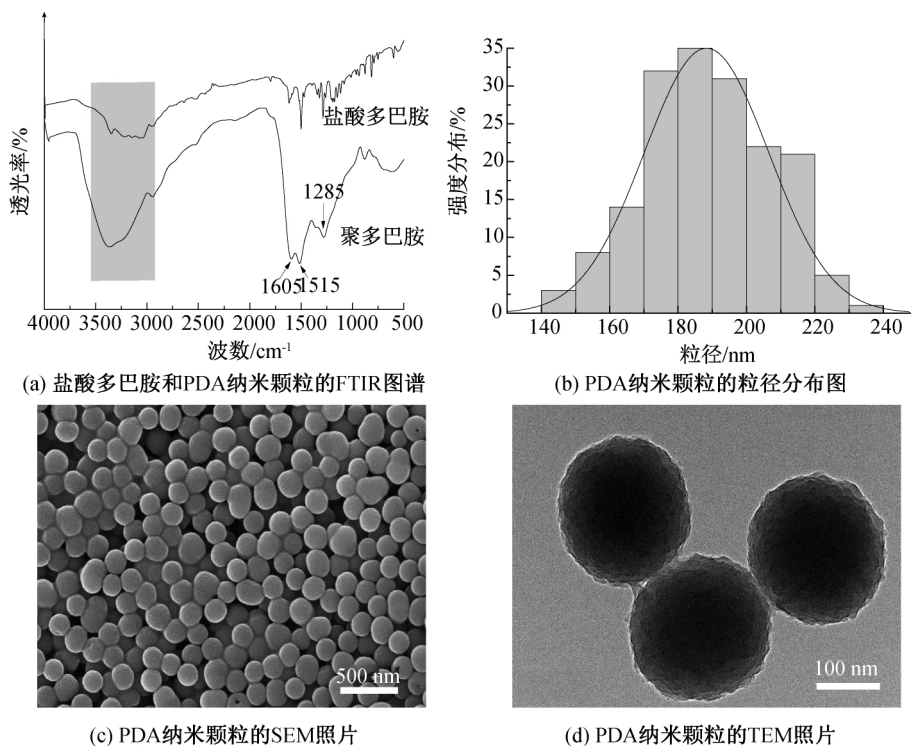


图2 PDA纳米颗粒结构与形貌

形状记忆复合材料的TEM照片,由于材料制备过程中存在热压成型的阶段,热压阶段的外力会使球形PDA颗粒变形。通常无机的颗粒填料(例如碳纳米管和二氧化硅)和聚合物基体之间会存在明显的界面^[21],而图4中观察到的有机PDA颗粒在

WEP基体中均匀分散,且颗粒与基体间的界面模糊。颗粒与基体间模糊的界面表明PDA颗粒与WEP链段间具有很强的界面相互作用。PDA与基体间强的界面作用对改善复合材料的机械强度和形状记忆性质方面起重要作用。

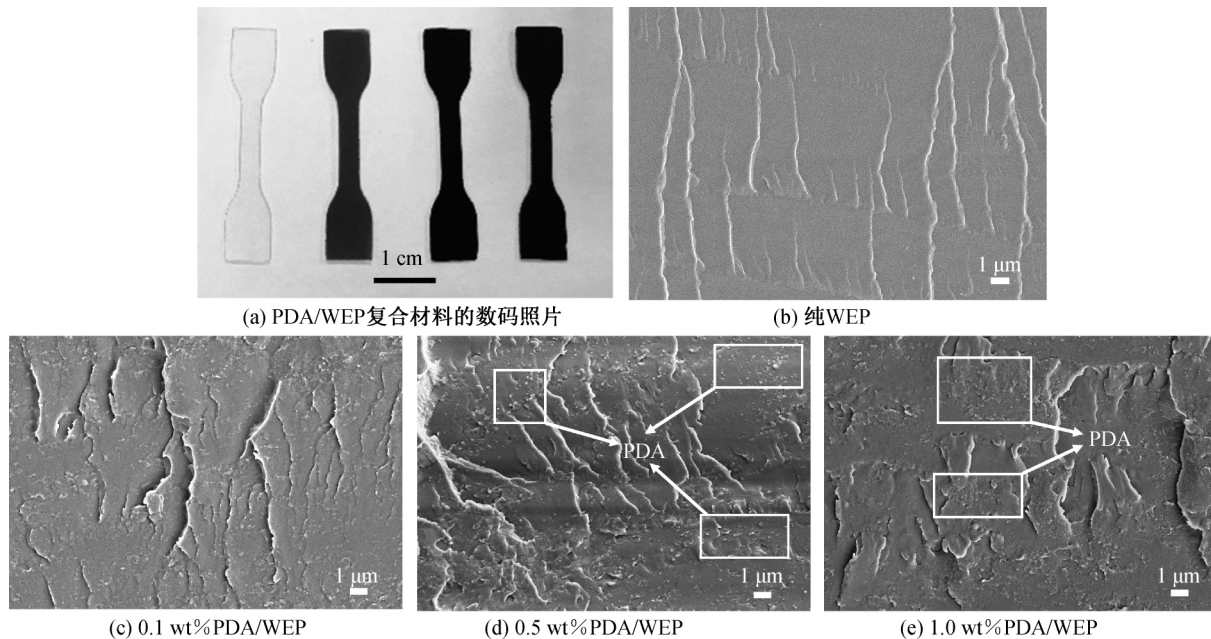


图3 PDA/WEP的复合材料照片及其断面SEM照片

2.3 PDA/WEP形状记忆复合材料的力学性能和动态热机械性能分析

PDA/WEP形状记忆复合材料的应力-应变曲线如图5所示,拉伸强度随着PDA含量的增加而显著

提高,在仅0.1 wt% PDA的含量时,其断裂强度达到了13.1 MPa,相较于纯WEP的断裂强度(8.8 MPa)有明显的提高,且断裂伸长率从158.2%增加到178.2%,提高了近20%。当PDA含量为0.5 wt%

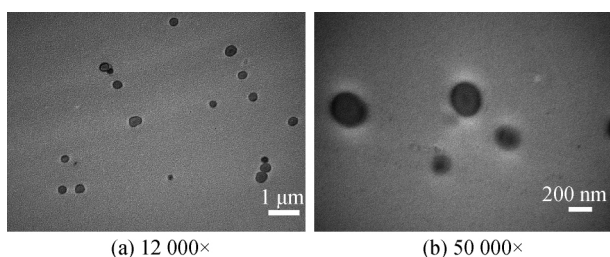


图4 1.0 wt%PDA/WEP的复合材料的不同倍率 TEM 图时,复合材料的拉伸强度达到了 15.2 MPa,此时断裂伸长率为 107.5%,较 WEP 有明显降低。继续增加 PDA 的含量至 1.0 wt%,复合材料的拉伸强度为 21.6 MPa,拉伸强度为 95.4%。复合材料的应力-应变曲线结果表明复合材料的拉伸强度随着 PDA 含量的增加逐渐提高。由于 PDA 为球形颗粒比表面积大,颗粒表面粗糙且具有大量的官能团(邻苯二酚、胺、亚胺),这些官能团能使 PDA 颗粒与 WEP 分子链间形成氢键增强了界面结合力,从而改善复合材料的力学性能^[22]。复合材料的断裂伸长率随着 PDA 含量的增加呈现出先增加后减小的趋势,在 PDA 含量较少时,PDA 纳米颗粒均匀分散在 WEP 分子链间且与分子链间存在氢键的作用,在材料的拉伸过程中 PDA 纳米颗粒对分子链间的应力起到缓冲作用,从而导致断裂伸长率的增加。继续增加 PDA 含量,WEP 分子链间 PDA 纳米颗粒的含量巨增,较多的 PDA 纳米颗粒阻碍了 WEP 分子链的运动且会产生应力集中,进而导致断裂伸长率降低。这与无机填料增强复合体系不同^[23-24],通常无机填料强度和模量的增加会牺牲材料的柔韧性,导致其断裂伸长率会随着填料含量的增加而逐渐的降低。

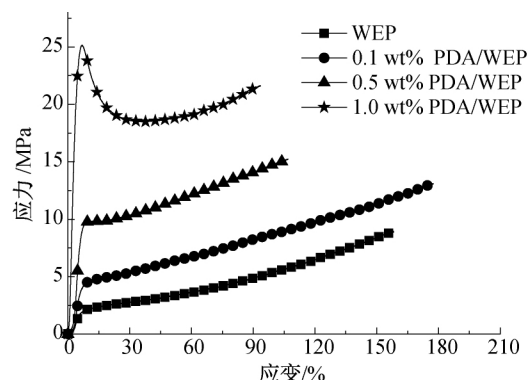


图5 PDA/WEP 复合材料的应力-应变曲线

为了进一步研究 PDA 纳米颗粒对 WEP 热机械性能的影响,对 PDA/WEP 形状记忆复合材料的动态热分析性能进行了测试,图 6(a)为 PDA/WEP 形状记忆复合材料的损耗角正切曲线,其中纯 WEP 的玻璃化转变温度(T_g)为 57.3 °C,PDA/WEP 复合材料的 T_g 分别为 50.9 °C (0.1 wt% PDA)、61.1 °C (0.5 wt% PDA)、64.3 °C (1 wt% PDA),其中 PDA 的添加量为 0.1 wt% 的复合材料的 T_g 较纯 WEP 有一定程度的降低,这是因为此时 PDA 含量较少,PDA 纳米颗粒与 WEP 分子链间形成的氢键减弱了 WEP 分子链间的相互作用力,导致 T_g 的下降^[22-24]。而随着添加量增加时,较多 PDA 纳米颗粒阻碍了 WEP 分子链的运动和构象,导致 T_g 上升。从图 6(b)储能模量数值的明显增大进一步证实了 PDA 纳米颗粒能够与 WEP 在界面处形成强的结合力,从而提高了 WEP 的力学性能。表 1 为 PDA/WEP 形状记忆复合材料的性能参数。

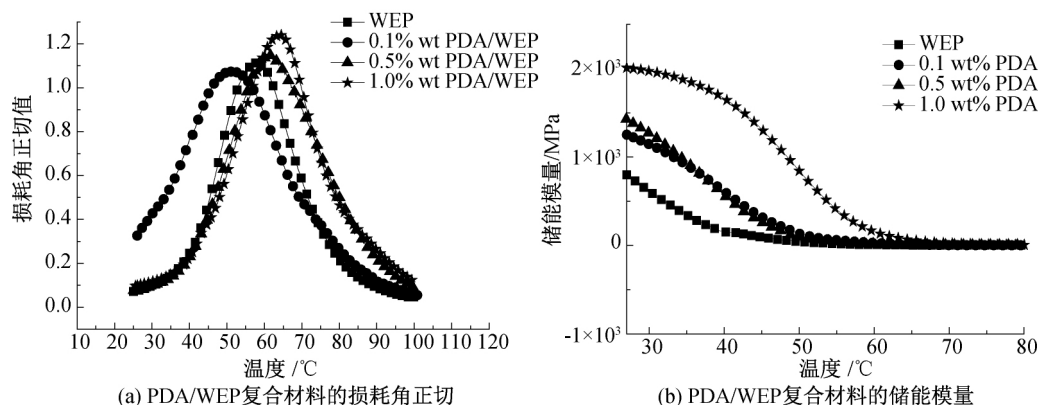


图6 PDA/WEP 复合材料 DMA 测试曲线

2.4 PDA/WEP 复合材料的形状记忆性能分析

PDA/WEP 复合材料形状记忆的本质其实是基于熵的变化^[25],从分子结构层面分析,当聚合物处于低温环境时,交联点间的分子链无规排布,且聚

合物的链段被冻结,此时体系的熵值最高,表现为刚性塑料;当温度升高到聚合物的转变温度以上时,此时分子链的活性增加具备运动能力,分子链在外力的作用下沿力的方向择优排列,体系的熵值低,把温

表1 PDA/WEP 形状记忆复合材料性能参数

PDA 含量/wt%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	25 °C 储能模量/MPa	玻璃转变温度/°C
0	8.8±0.8	158.2±3.3	998±16	57.3
0.1	13.1±1.1	178.2±3.5	1271±21	50.9
0.5	15.2±1.9	107.5±2.7	1568±18	61.1
1.0	21.6±1.5	95.4±1.8	2008±24	64.3

度降低到聚合物的转变温度以下,聚合物的分子链被冻住形成临时形状。再次将温度升高的聚合物的转变温度以上时,分子链自发的恢复到体系熵值最

大的初始形状。如图7所示,由于初始阶段存在热历史,PDA/WEP 复合材料第一次热机械循环阶段的形状固定率为95%,回复率为98%,而从第二个循环开始复合材料的形状固定率和回复率明显高于第一循环都稳定在99%以上,且随着循环次数的增加形状固定率和回复率逐渐趋于100%,通常将这种形状固定率和回复率随热机械循环的增加而逐渐趋于100%的现象称之为“训练效应”^[26]。总体而言,PDA 纳米颗粒的添加对 WEP 的形状记忆性能并无显著影响。

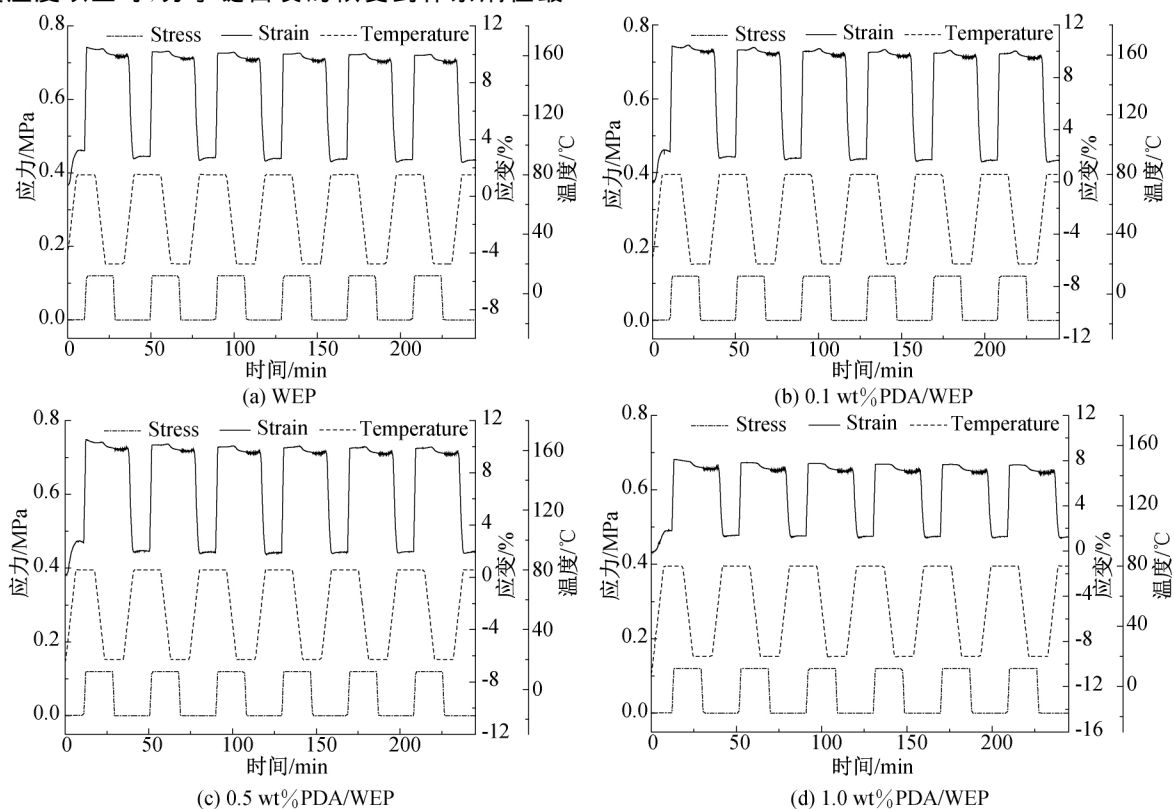


图7 PDA/WEP 形状记忆复合材料的形状记忆循环曲线

2.5 PDA/WEP 形状记忆复合材料的光热性能

本文选用波长为 808 nm 的 NIR 光作为光源,并采用红外热成像仪定量地研究 PDA/WEP 形状记忆复合材料的光热性能,图8为复合材料在 808 nm 近红外光照射下温度随时间变化的曲线图。在很低的近红外光功率(120 mW/cm^2)下,0.1 wt% PDA 的复合材料可以在 30 s 内快速的由室温(25°C)上升到 104°C 。同样光照强度下,0.5 wt% PDA/WEP 的温度能在 20 s 内由室温(25°C)上升到 195°C ,1.0 wt% PDA/WEP 能在 18 s 内从室温(25°C)升温到 215°C ,且样品温度在持续的 NIR 光的照射下能保持恒定。图8中插入的图片为 NIR 光照射下 1.0 wt% PDA/WEP 在 2、6、11、15、18 s 时的红外

热成像仪所拍摄的数码照片。在 NIR 光的照射下复合材料的温度能迅速达到并超过其 T_g ,而纯 WEP 样品在 NIR 光照射下温度变化不明显。PDA 纳米颗粒在具有高光热转换效率的同时,还能表现出优异的光稳定性,使得 PDA 纳米颗粒在 NIR 光照射期间能够吸收更多的光并将其转换为热量^[27]。温和的 NIR 光照射能有效的控制局部温度,为实现 PDA/WEP 复合材料的功能化和应用创造了条件。

2.6 NIR 光驱动 PDA/WEP 复合材料的形状记忆性能

基于 PDA/WEP 复合材料优异的光热性能,可以利用 NIR 光驱动复合材料形状恢复。如图9(a)所示,分别 0.5 wt% PDA/WEP 复合材料(左)和

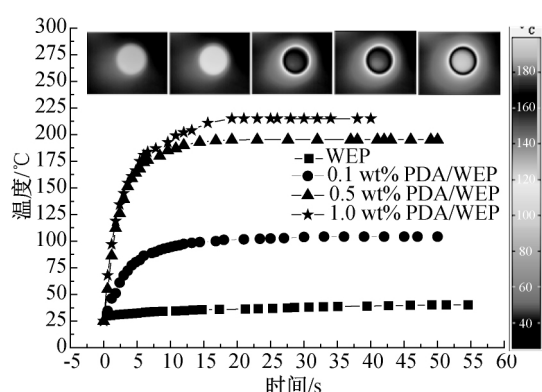
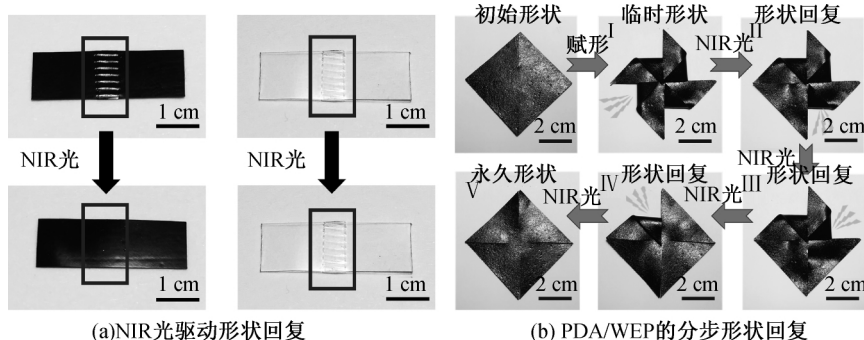


图8 NIR光照射下PDA/WEP形状记忆复合材料的温度随时间变化曲线

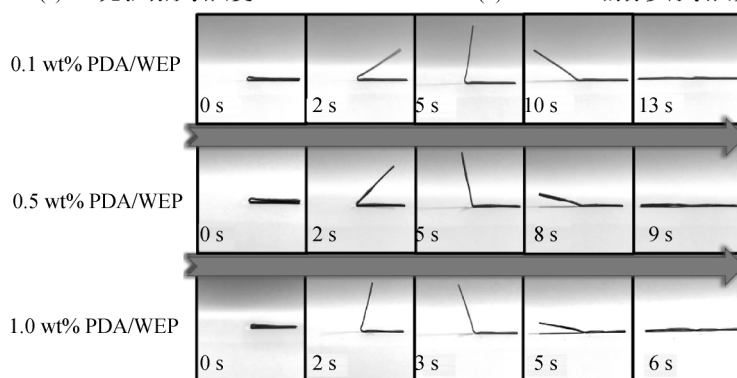
WEP(右)在90℃下用镊子在样品上按压出齿痕,随后将样品转移至低温环境以获得固定的临时形状。利用NIR光分别照射样品的齿痕,其中0.5 wt%PDA/WEP复合材料的齿痕在NIR光照射下消失并恢复至其初始的形状,而WEP在NIR

光照射下齿痕形状无明显变化。更为重要的是可以利用NIR光分步、阶段性地控制PDA/WEP复合材料的形状恢复。如图9(b)所示,将正方形0.5 wt%PDA/WEP复合材料薄膜通过剪纸和赋形技术形成风车状的临时形状,通过NIR光依次照射材料的选定区域,风车状的临时形状逐步恢复为扁平的永久形状。为了进一步研究PDA含量对NIR光驱动复合材料的形状记忆性能的影响,如图9(c)所示,将不同PDA含量的复合材料(30 mm×3 mm×0.4 mm)样条高温折叠并赋形,并用NIR光至上而下照射样品弯折点来研究不同PDA含量对样品的形状恢复时间的影响。从图9(c)中的数码照片可以清楚的观察到,当PDA含量为0.1 wt%时,形状恢复在13 s内完成,随着PDA含量的增加形状恢复的时间逐渐缩短,在PDA为1.0 wt%时样品仅需6 s即可恢复到其原始的直线形。图9(d)为NIR光驱动PDA/WEP复合材料形状恢复的示意图。

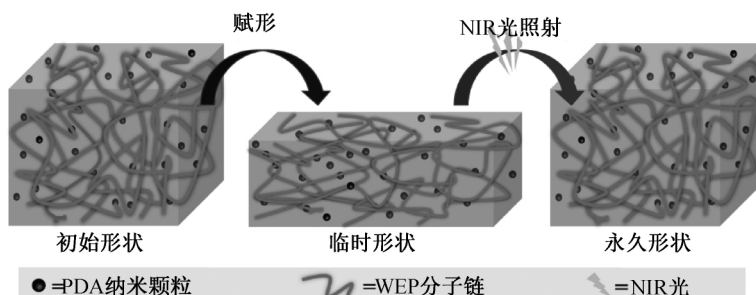


(a) NIR光驱动形状恢复

(b) PDA/WEP的分步形状恢复



(c) 不同PDA含量的WEP复合材料的形状恢复时间



(d) NIR光驱动PDA/WEP形状记忆复合材料形状恢复的示意图

图9 PDA/WEP形状记忆复合材料的光驱动形状记忆性能

3 结 论

通过简单环保的方法合成了 PDA 纳米颗粒,并将其添加到 WEP 基体中,经冷冻干燥和热压成型成功制备了 PDA/WEP 形状记忆复合材料。主要的结论如下:

a)合成的 PDA 为平均粒径为 190 nm 球型纳米颗粒,能均匀分散在 WEP 基体中且与 WEP 分子链间形成强的界面结合。PDA 的引入显著改善 WEP 的力学性能,WEP 的拉伸强度随着 PDA 含量的增加而提高。

b)PDA 具有优异的光热转换性能,0.1 wt% PDA/WEP 复合材料在 NIR 光的照射下,其温度在 30 s 从室温(25 °C)上升到 104 °C,且 PDA/WEP 复合材料的光热转换性能随着 PDA 的增多明显提高,当 PDA 含量为 1 wt%时,相同光照条件下温度能在 18 s 内由室温(25 °C)上升到 215 °C。

c)PDA 的纳米颗粒未破坏 WEP 热驱动形状记忆性能,PDA/WEP 复合材料的形状固定率和形状回复率随循环次数的增加稳定在 99%以上。在 NIR 光照射下,PDA/WEP 复合材料的形状能快速、分步地回复,且随着 PDA 含量的增加形状回复时间逐渐缩短。其中,1.0 wt% PDA/WEP 复合材料的光驱动形状回复在 6 s 内完成。

参考文献:

- [1] Sun B, Deng C, Meng F, et al. Robust, active tumor-targeting and fast bioresponsive anticancer nanotherapeutics based on natural endogenous materials [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 45: 223-233.
- [2] Mukhopadhyay S C. Wearable sensors for human activity monitoring: A review [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2015, 15(3): 1321-1330.
- [3] Kim H, Kwon S. Water-responsive polymer composites on the move[J]. *Science*, 2013, 339(6116): 150-151.
- [4] Wang E L, Dong Y B, Islam M Z, et al. Effect of graphene oxide-carbon nanotube hybrid filler on the mechanical property and thermal response speed of shape memory epoxy composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169: 209-216.
- [5] 王恩亮,董余兵,傅雅琴. 氧化石墨烯增强水性环氧形状记忆复合材料的制备及其性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2019, 41(2): 141-147.
- [6] 王恩亮,董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(1): 31-36.
- [7] 齐晓明,王恩亮,董余兵,等. 无应力条件下双向形状记忆聚合物及其复合材料的研究进展[J]. *浙江理工大学学报*, 2019, 41(3): 300-307.
- [8] Zhang X B, Pint C L, Lee M H, et al. Optically- and thermally-responsive programmable materials based on carbon nanotube-hydrogel polymer composites[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3239-3244.
- [9] Hribar K C, Lee M H, Lee D, et al. Enhanced release of small molecules from near-infrared light responsive polymer-nanorod composites [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4): 2948-2956.
- [10] Markovic Z M, Harhaji-Trajkovic L M, Todorovic-Markovic B M, et al. In vitro comparison of the photothermal anticancer activity of graphene nanoparticles and carbon nanotubes[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(4): 1121-1129.
- [11] Jain P K, Huang X H, El-Sayed I H, et al. Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1578-1586.
- [12] He Y L, Cao Y Y, Wang Y P. Progress on photothermal conversion in the second NIR window based on conjugated polymers[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2018, 7(11): 2201-2212.
- [13] Lu H B, Yao Y T, Huang W M, et al. Significantly improving infrared light-induced shape recovery behavior of shape memory polymeric nanocomposite via a synergistic effect of carbon nanotube and boron nitride[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 62: 256-261.
- [14] 贺武,帅韬,高明阳,等. 聚多巴胺形成的机理及影响因素[J]. *江西化工*, 2017(4): 4-10.
- [15] Liu Y L, Ai K L, Lu L H. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115.
- [16] Kim S H, Sharker S M, Lee H, et al. Photothermal conversion upon near-infrared irradiation of fluorescent carbon nanoparticles formed from carbonized polydopamine [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(66): 61482-61491.
- [17] Hong S, Na Y S, Choi S, et al. Non-covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to polydopamine formation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(22): 4711-4717.
- [18] Dong Y, Ni Q Q. Effect of vapor-grown carbon nanofibers and in situ hydrolyzed silica on the mechanical and shape memory properties of water-

- borne epoxy composites [J]. Polymer Composites, 2015, 36(9): 1712-1720.
- [19] Liu Y L, Ai K L, Liu J H, et al. Dopamine-melanin colloidal nanospheres: An efficient near-infrared photothermal therapeutic agent for in vivo cancer therapy [J]. Advanced Materials, 2013, 25 (9): 1353-1359.
- [20] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, et al. Elucidating the structure of poly (dopamine) [J]. Langmuir, 2012, 28(15): 6428-6435.
- [21] Dong Y, Ni Q Q, Fu Y. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 72: 1-10.
- [22] Li Z, Yang Y, Wang Z H, et al. Polydopamine nanoparticles doped in liquid crystal elastomers for producing dynamic 3D structures [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(14): 6740-6746.
- [23] Yang L, Wang Z H, Fei G X, et al. Polydopamine particles reinforced poly(vinyl alcohol) hydrogel with NIR light triggered shape memory and self-healing capability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(23): 1700421.
- [24] Yang L, Tong R, Wang Z H, et al. Polydopamine particle-filled shape-memory polyurethane composites with fast near-infrared light responsibility [J]. ChemPhysChem, 2018, 19(16): 2052-2057.
- [25] Xie T. Recent advances in polymer shape memory[J]. Polymer, 2011, 52(22): 4985-5000.
- [26] Ni Q Q, Zhang C S, Fu Y Q, et al. Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites[J]. Composite Structures, 2007, 81(2): 176-184.
- [27] Habault D, Zhang H, Zhao Y. Light-triggered self-healing and shape-memory polymers [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17): 7244-7256.

(责任编辑:刘国金)