

电致变形聚合物材料及其应用

李允译, 史礼君, 豆 波, 纪晓婧, 张雅静, 许国贺*

(河北农业大学理工学院, 沧州 061100)

摘要:电致变形聚合物材料(EISCP)是一类对电刺激有变形响应的材料,即在某一电场或电流的间歇或持续刺激下,该材料的形状会做出特定的变形响应,当电场或电流消失后,形状又会趋于恢复。EISCP在智能器件、人工肌肉、仿生机器人以及药物载体等领域有广泛的应用前景。本文提出将EISCP的变形机理分为电场响应型与电流响应型两大类,并进一步将两种机理细致划分。另外,从材料出发,综述了基于介电弹性体、铁电聚合物、电致液晶弹性体、电致伸缩接枝弹性体、碳纳米管复合材料、离子聚合物-金属复合材料、电致变形水凝胶、电致形状记忆聚合物及导电聚合物九种EISCP的研究进展及应用。最后,基于目前EISCP存在的一些问题(如响应速度慢、变形量小以及变形响应高度依赖“开-关”刺激等),对其发展做出了展望。

关键词:电致变形材料; 聚合物; 电场响应; 电流响应; 进展; 应用

引言

智能材料是材料由高性能化、高功能化向智能化发展的飞跃,是材料发展的最新方向和更高境界^[1~3]。其中,可变形聚合物材料(Shape-Changing Polymer Materials)作为智能材料的一大类,是指受到特定环境刺激(如温度^[4]、光^[5]、电^[6]、pH^[7]等)时自身形状发生改变,刺激消除后,变形可以恢复的材料。由于可变形聚合物材料具有感受环境刺激做出响应行为的特性,可广泛应用于制备传感器^[8]、致动器^[9]、药物载体^[10]、人工肌肉^[11]等领域,潜在应用价值巨大,近年来受到各国研究者的广泛关注。

在所有的外部刺激源中,电作为一种清洁、稳定且可控的外部刺激,在设计、构建新型的可变形聚合物及相关应用方面具有广泛的应用。电致变形聚合物(Electro-Induced Shape-Changing Polymer, EISCP)是一类对电刺激有变形响应的材料,即在某一电场或电流的间歇或持续刺激下,该材料的形状做出特定的变形响应,当电场或电流消失后,形状又会趋于恢复。该类材料在光学、空间侦查、小型化技术以及外科手术中具有广泛的应用前景^[12],在微型致动器^[13]、人工肌肉^[14]和仿生机器人^[15]等方面也有重要的潜在应用价值。

本文通过总结大量文献,剖析EISCP的变形机理,提出将EISCP的变形机理分为电场响应型电致变形与电流响应型电致变形两个类别,详细总结了基于介电弹性体、铁电聚合物、电致液晶弹性体、电致伸缩接枝弹性体、碳纳米管复合材料、离子聚合物-金属复合材料、电致变形水凝胶、电致形状记忆聚合物以及导电聚合物的EISCP的发展沿革及应用。最后,针对目前EISCP材料存在的一些问题(如响应速度慢、变形量小以及变形响应高度依赖“开-关”刺激等),对其发展做出了展望。

1 EISCP 变形机理

EISCP的变形机理可以分为两大类:电场响应型和电流响应型。电场响应型EISCP可以根据电场

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.06.001

收稿:2019-07-17;修回:2019-10-31;

基金项目:河北省高等学校青年拔尖人才计划项目(BJ201702),河北农业大学引进博士专项(ZD2016027),河北省大学生创新创业训练计划项目(201810086063);

* 通讯联系人:许国贺,博士,副教授,硕士生导师,研究领域为智能材料的合成与应用。E-mail:naokijaffery@aliyun.com.

的大小或方向改变而做出相应的变形响应。一般电场响应型 EISCP 具有电致变形速度快、应变能力强、弹性能密度高、变形响应大、轻薄灵活、韧性好、操作安静、成本低、易于制造、高机电转化率以及较好机电耦合效果等优点,但是其变形响应电压或电场相对于电流响应型 EISCP 较高,适合于较高电压的低频交流电刺激。而电流响应型 EISCP 是根据闭路电流产生的各种效应做出变形响应。一般电流响应型 EISCP 具有低电压变形响应、操作安静、大变形量、触发温度可调、成本低及制作简单的优点,但变形响应速度相对于电场响应型 EISCP 较慢,更适用于低压直流电刺激。

1.1 电场响应型 EISCP

电场响应型 EISCP 的变形机理有三种情况。

第一种情况是基于分子固有偶极定向极化引起的电致变形^[16]。极性分子由于正负电荷中心不重合而具有固有偶极。如图 1 所示,当在某一方向向外电场的作用下,极性分子的正极一端转向负电极,负极一端转向正电极,亦即都顺着电场的方向整齐排列,发生分子的定向极化。在电场的进一步作用下,产生诱导偶极,使分子发生变形,从而在宏观上表现为电致变形材料的形状变化。当该电场撤除后,定向极化及诱导偶极自行消失,分子重新恢复为原来的状态,从而在宏观上表现为电致变形材料的形状变化恢复。如铁电聚合物中碳原子与氟原子间存在的固有偶极在外电场中定向极化,产生变形响应,当撤出电场后,形变又可恢复。从理论上讲,在外电场作用下,极性分子均可以发生定向极化并产生诱导偶极,非极性分子也会产生诱导偶极,使得分子发生变形。但是实际上,只有具有较大固有偶极的分子(如聚偏氟乙烯)才能在外电场作用下推动材料在宏观上发生可观形变。一般符合该情况的 EISCP 有铁电聚合物、液晶弹性体等。

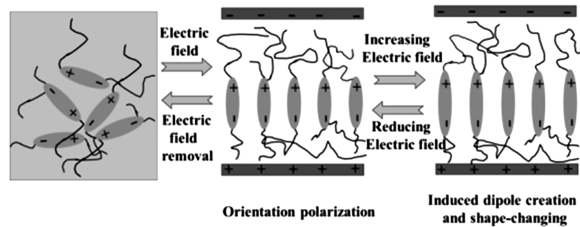


图 1 基于定向极化引起的电致变形机理

Figure 1 The shape-changing mechanism of EISCP materials based on directional polarization

第二种情况是基于电极产生静电吸引导致的电致变形^[17]。如图 2 所示,将电极复合(电镀、黏附等)在弹性体薄膜的两侧(类似于平板电容器的三明治结构),当对电极板通电后,上下两层电极板分别带异种电荷,电极板间产生静电场,使得两电极板相互吸引,挤压中间的弹性体,产生麦克斯韦应力,同时每层电极板上的同性电荷相互排斥,当电场力足够大时,薄膜将产生明显的面积和厚度变化。当切断电刺激,两电极板间的静电场消失,两电极板之间的静电吸引消失,不再挤压弹性体,使得中间弹性体的形状得到恢复,继而使材料恢复到变形前的状态。例如介电弹性体薄膜两侧电镀上柔性电极,当对电极板通电时,中间的介电弹性体会发生变形;取消通电后,变形即可恢复。从理论上讲,电极在通电后产生的静电引力会挤压任何绝缘性能较好的弹性材料体,但是实际上,由于静电作用力作用距离不长、作用力较小,只有介电常数较大、模量较低的弹性体薄膜(如硅橡胶、硅树脂、聚氨酯、丁腈橡胶、丙烯酸、天然橡胶、亚乙烯基氟化三氟乙烯及其复合材料)才可以在较高的驱动电压下产生有效的变形。一般符合这种情况的 EISCP 有硅橡胶弹性体、聚氨酯弹性体、丙烯酸类弹性体。

第三种情况是基于离子迁移引起浓度差异的电致变形^[18, 19]。如图 3 所示,在外电场的作用下,一些含有离子的材料会受到外电场的影响,正离子向负电极定向迁移,负离子向正电极定向迁移,使得材料中的离子浓度分布产生差异,进而使得材料发生变形。当外电场消失后,离子分布再度恢复到原来的状态,材料形状得到恢复。例如全氟离子聚合物-金属复合材料中的金属离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+)

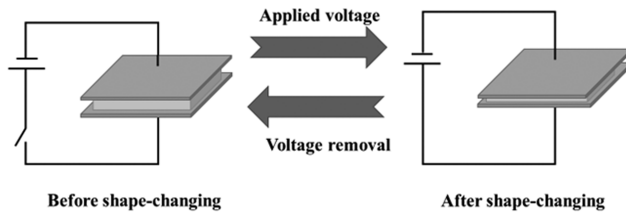


图 2 基于静电作用导致的电致变形机理

Figure 2 The shape-changing mechanism of EISCP materials based on electrostatic interaction

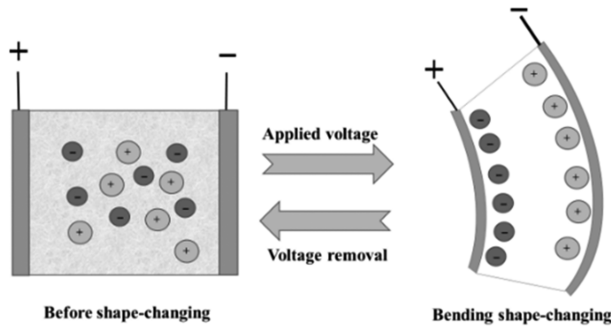


图 3 基于离子迁移引起的电致变形机理

Figure 3 The shape-changing mechanism of EISCP materials based on ionic electro-migration

在外电场的作用下,向负电极定向迁移,使得离子浓度分布出现差异,引起材料的变形响应。一般符合这种情况的 EISCP 有羧酸基离子聚合物-金属复合材料、磺酸基离子聚合物-金属复合材料等。

1.2 电流响应型 EISCP

电流响应型 EISCP 变形机理有两种情况。

第一种情况是基于电流热效应引起的电致变形^[20, 21]。绝缘性能较好的热致变形材料在掺杂金属颗粒、碳纳米管或石墨烯等导电材料后具有较好的导电性能。如图 4 所示,当对该种材料通电时,电流通过材料(电阻体)产生热效应,使得材料温度升高,当达到该材料本身的热转变温度时,就会引起材料产生形变。当切断电流,不再产生焦耳热,材料的温度下降到材料的热转变温度以下,材料将恢复到原来的形状。从表面上看,是电信号导致了材料的变形响应,实际上是温度变化引起的。例如,电致形状记忆聚合物中的导电通路将电流高效地转化为焦耳热,从而达到形状记忆的转变温度,导致变形响应。一般符合这种情况的材料有聚苯乙烯复合材料电致形状记忆聚合物、聚氨酯电致形状记忆聚合物。

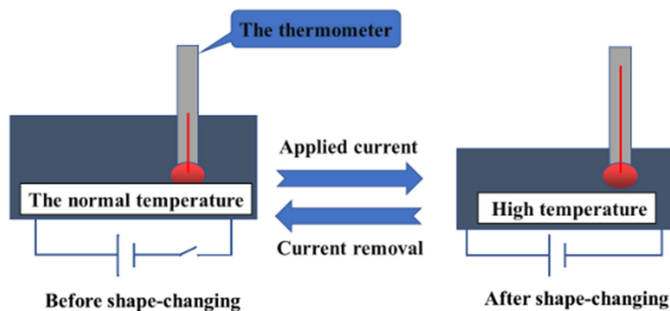


图 4 基于电流热效应引起的电致变形机理

Figure 4 The shape-changing mechanism of EISCP materials based on the thermal effect of current

第二种情况是基于电化学反应引起的电致变形^[22]。当对材料施加某一方向的电流时,材料中的还

原性离子在阳极上失去电子,发生氧化反应,氧化性离子在阴极上得到电子,发生还原反应。因此,在两电极上发生的氧化还原反应改变了材料中离子价态的同时将电能转化为化学能。而离子价态的改变则影响了离子的物理性质(如离子的亲疏水性、极性等),使得该类材料吸收或排出溶剂,或者发生内部离子的分布变化,产生变形。当施加相反方向的电流后,阴阳电极调换,在原阴极聚集的还原性离子会发生氧化反应,在原阳极聚集的氧化性离子则发生还原反应,使得离子恢复到原来的价态,进而恢复原来的物理性质(如离子的亲疏水性、极性等),使得该类材料排除或吸收溶剂,或者发生内部离子的分布变化,形变恢复。这种情况的变形机理如图5所示。例如,聚吡咯导电聚合物在通电后,高价态离子在阳极还原为低价态离子,低价态离子在阴极氧化为高价态离子,引起形变响应。一般符合这种情况的材料有聚吡咯导电聚合物、聚苯胺导电聚合物、聚噻吩导电聚合物、聚丙烯酸水凝胶。

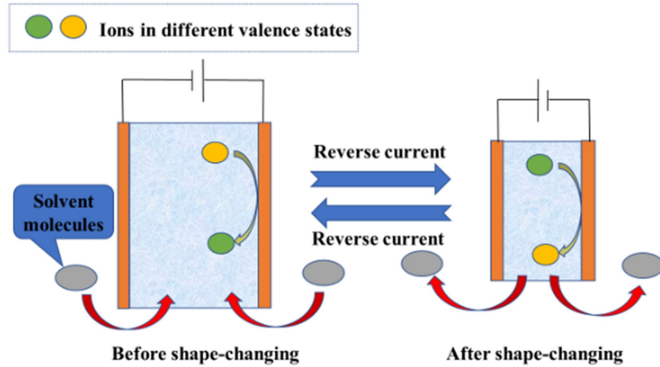


图5 基于电化学反应引起的电致变形机理

Figure 5 The shape-changing mechanism of EISCP materials based on electrochemical reactions

2 基于不同聚合物的电致变形材料

2.1 基于介电弹性体的 EISCP

介电弹性体是一类在外加电场下可以产生大变形,撤除电场后,形变又可恢复的电活性聚合物^[23]。它具有大变形响应、响应速度快、高弹性能密度、高机电转化率、质轻、操作安静以及成本低等特点^[24~26]。典型的基于介电弹性体的电致变形材料是在介电弹性体薄膜的两个相对表面均匀涂覆上柔性电极(如石墨),构成清晰明确的三层结构。当在电极上施加足够大的电压后,上下两层电极上的异性电荷互相吸引,每层电极上的同性电荷相互排斥,薄膜将产生明显的面积和厚度的变化。当撤除电压后,形变又可恢复。基于介电弹性体的 EISCP 机电响应快速,对交流信号具有很好的变形响应。基于这种特性,基于介电弹性体的电致变形材料可作为机电换能器^[27],在许多新兴技术领域得到应用,如仿生机器人领域^[28, 29]、智能器件领域(例如触觉装置^[30]、扬声器^[17]、泵^[31, 32]、钳子以及谐振器^[33]等)。但是,基于介电弹性体的电致变形材料往往需要较高的驱动电压,限制了它的发展和运用,特别是在生物医学领域。因此,当前研究的方向是研制出高介电常数、低模量的弹性体材料。目前,基于介电弹性体的电致变形材料中构成两电极的常用材料有碳基材料(如碳油、石墨粉等)、金属薄膜材料、碳纳米管、透明离子导体材料等,而常用的介电弹性体材料有硅酮、硅树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、丁腈橡胶、丙烯酸、天然橡胶、亚乙烯基氟化三氟乙烯及其复合材料等^[27]。

De Rossi 等^[34]使用基于聚二甲基硅氧烷弹性体与高极化共轭聚合物(无掺杂聚(3-己基噻吩))制备一类 EISCP 材料。由于低比例聚(3-己基噻吩)的加入,弹性体的相对介电常数增加,这意味着在相同电压下,上下两层电极上能够积累更多的异性电荷,进而增加了两电极间的静电吸引力。同时相对于纯基体,掺杂后拉伸弹性模量降低,弹性体的相对介电常数增加与弹性模量降低两种因素协同作用使这种 EISCP

材料变形响应加快,形变量增大。

Luo 等^[35]设计并制备了一种新型的基于部分还原性氧化石墨烯/聚苯乙烯-聚丙烯腈(正丁基丙烯酸酯)-聚苯乙烯三嵌段共聚物复合弹性体的 EISCP 材料。该材料在没有预拉伸且相对较低的电场强度下,显示出了 21.3% 的驱动应变。相对介电常数较高,介电击穿强度达到 $33\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,能够施加在电极上更大的电压,上下两层电极上能够积累更多的异性电荷,增加了两电极间的静电吸引力,增大了电致变形响应。

2.2 基于铁电聚合物的 EISCP

铁电聚合物是具有铁电性的聚合物,它们一般具有较大的固有偶极,可以在外电场作用下自发产生电极化,并且极化方向随外加电场的方向而改变,并显示出变形的能力。一般基于铁电聚合物的 EISCP 材料具有电致变形速度快、工作密度高、应变能力强、轻薄灵活、韧性好以及较好机电耦合效果的特点。因此,基于铁电聚合物的 EISCP 材料广泛应用于传感器、可变焦距镜、扩音器、致动器、铁电存储器以及耳机等领域的应用^[36]。常用的铁电聚合物材料有奇数尼龙、聚乳酸材料(PLLA)^[37]、聚乳酸羟基乙酸材料(PLGA)以及聚偏氟乙烯(PVDF)及其复合材料。

Kim 等^[38]制备了由三元共聚物聚(偏氟乙烯-三氟乙烯-氯三氟乙烯)P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜的悬臂梁,当施加电场时,单悬臂梁的 P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜的纵向伸长变为弯曲变形。在 100Hz 时,电场强度为 $12\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 的情况下,横向应变约为 0.043%;在 90V 的电场中弯曲振幅约 123.4 μm 。除此之外,为了提高材料的变形能力,该课题组又采用溶液浇铸法制备了含有分散性较好的 $\omega = 2.75\%$ 氧化炭黑的 8 μm 厚 P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜。这个薄膜在相同频率和电场强度下(100Hz, $12\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$),横向应变增大到约为 0.069%;在 90V 的电场中弯曲振幅约 248.1 μm ,是 P(VDF-TrFE-CTFE)的两倍。

研究表明,P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜中三元共聚物链为非极性构象,在施加电场后,非极性构象向极性构象转变,产生固有偶极并使诱导偶极增大,发生电致变形响应;当加入氧化炭黑后,薄膜的介电常数显著增大,由 45 变为 71,因此含氧化炭黑的 P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜极化率远高于 P(VDF-TrFE-CTFE)薄膜,显著提高了的机电响应性能,可产生 10% 以上的应变。

2.3 基于电致液晶弹性体的 EISCP

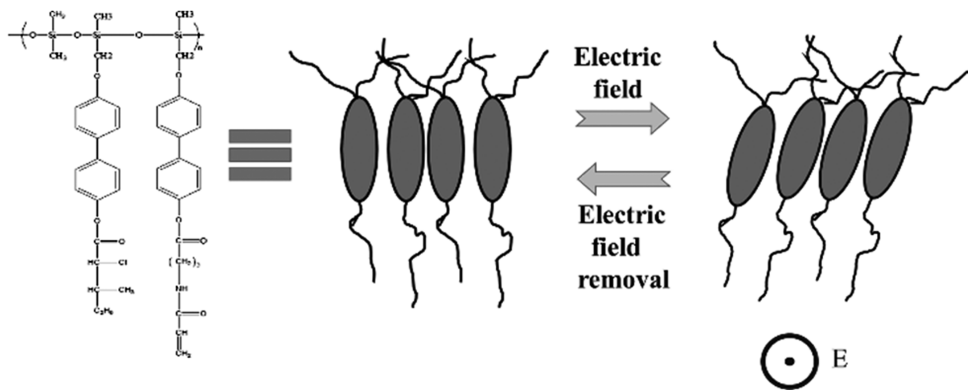
液晶弹性体是在液晶高分子基础上发展起来的,其基本骨架与液晶高分子类似,不同的是将临近的高分子链通过交联形成网络拓扑结构。在外加电场下,一些含手性近晶相(Sc^* 相)的液晶弹性体以及掺杂部分导电材料(如石墨、炭黑和金属粉末等)的液晶弹性体会发生 N-I 转变,导致弹性体发生迅速的形变响应。基于液晶弹性体的 EISCP 具有响应速度快、变形效果好的特点,在人工肌肉和微型泵及阀门领域有广泛的应用前景。常见的用于 EISCP 材料的液晶弹性体为聚硅氧烷类弹性体^[39~41]。

Terentjev 等^[42]将碳纳米管以极低的浓度(近似 0.01%)分散在液晶弹性体凝胶网络中,制备了基于电致液晶弹性体的 EISCP,电致变形普遍超过 50%。由于碳纳米管极化率的各向异性非常大,当作用于样品垂直于碳纳米管平衡方向的电场时,会产生很高的局部扭矩,纳米管的小旋转被传输到向列相弹性体网络,即使是由碳纳米管旋转引起的小的扭转,也会使得整个聚合物网络结构发生明显的力学形状变化,产生电致变形响应。

Kremer 等^[43]将液晶分子以梳状的方式附着在聚硅氧烷骨架上,并将所得到的侧链聚合物交联,制备了一种超薄(小于 100nm)电致变形的液晶弹性体薄膜。由于液晶分子很容易在电场的作用下重新定向,使材料发生形变,如图 6 所示。实验表明,该薄膜在 $1.5\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 时表现出 4% 的应变,改良了基于液晶弹性体的 EISCP 响应速度快,但变形量较小的不足。

2.4 基于电致伸缩接枝弹性体的 EISCP

电致伸缩接枝弹性体是由柔性主链(如三氯乙烯-三氟乙烯共聚物)和支链组成,支链与相近的主链通过物理交联形成极性晶体接枝单元。其中,主链与支链由带有电荷的极性单体合成,具有固有偶极矩,在外加电场作用下,可以发生定向极化并产生诱导偶极,偶极子产生转矩作用刺激支链的极化单元旋转,

图 6 基于电致液晶弹性体的 EISCP^[43]Figure 6 The EISCP materials based on electro-induced liquid crystal elastomers^[43]

主链局部重排,弹性体产生变形。撤除电场后,定向极化和诱导偶极消失,弹性体形变恢复。基于电致伸缩接枝弹性体的 EISCP 具有响应速度快、高功率输出的特点。在高输出功率的执行设备的制造上有巨大的潜在用途^[44]。目前大多都是对电致伸缩接枝弹性体的模型计算研究。

Su 等^[45]建立了新型电致伸缩接枝弹性体的二维自洽计算模型,验证了理想的二维聚合物链具有与相应三维聚合物链相似的刚度。采用一种自洽虚拟边界方案模拟了电致伸缩接枝弹性体的电场诱导应变与电场强度的关系。数值模拟结果表明,电场强度与电致伸缩应变的关系取决于自由体积分数、晶体接枝单位质量百分比和取向的分子尺度因子。

Leary 等^[46]基于 *N,N*-二甲基甲酰胺采用溶液浇铸法制备了接枝弹性体薄膜。在 $120\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ 电场作用下,电场诱导应变高达 3.9%。室温下,0.1Hz~100Hz 下,接枝弹性体的机械模量在 550MPa~700MPa 之间。研究表明,该电致伸缩接枝弹性体由柔性骨干链组成,每个骨干链都有侧链,称为接枝。相邻的骨干链侧链在物理上相互连接,形成晶体单元。柔性主链和晶体接枝单元由极化单体组成,极化单体包含带部分电荷的原子,产生偶极矩。当弹性体置于电场中时,外部旋转力矩作用于偶极矩,刺激接枝弹性体中的电致伸缩应变^[44]。该接枝弹性体薄膜重量轻,拥有较高的驱动应变和机械能量密度以及良好的加工性能和机电韧性,被应用于制作执行器。此外该接枝弹性体薄膜在 -50°C 仍能工作。

2.5 基于碳纳米管复合材料的 EISCP

碳纳米管是一种具有特殊结构的一维纳米材料,它的径向尺寸为纳米级,轴向尺寸为微米级,具有优异的力学、电学和化学性能。典型的基于碳纳米管复合材料 EISCP 是将两层碳纳米管片复合在聚合物基底两侧,形成三明治结构。当对碳纳米管施加电场时,会有大量的电荷注入纳米管,而驱动的根本便是静电力。碳纳米管之间注入的同种电荷之间的排斥力超越了电极之间的静电吸引力,静电排斥力导致带同种电荷的碳纳米管伸长及膨胀,引起碳纳米管复合材料弯曲变形。基于碳纳米管复合材料的 EISCP 具有响应速度快、变形较大的特点,被广泛地应用于驱动器以及人工肌肉领域。

Hunter 等^[47]将单壁碳纳米管混入纸纤维薄膜中制备了一种基于碳纳米管复合材料的 EISCP。由于碳纳米管的多孔性,当施加较小的驱动电压后,该 EISCP 的响应速度快,响应时间短(10ms),施加 20 个正负交替的电脉冲,平均应力变化率为 $20\text{MPa} \cdot \text{s}^{-1}$,表观形变速率为 $2.1\% \cdot \text{s}^{-1}$ 。增大电脉冲振幅,可以获得更快的相应,在 6ms 内,30V 电压脉冲下,平均应力速率为 $180\text{MPa} \cdot \text{s}^{-1}$,表观形变速率为 $19\% \cdot \text{s}^{-1}$ 。研究表明,当施加电压后,单壁碳纳米管/电解质界面形成双电层,碳原子中的电荷被电解质中的离子电荷平衡,通入电流后,电子注入其中,受到库仑斥力等因素的影响,纳米管电荷的累积及其能带结构的变化导致碳碳键长度的变化,从而引起电致变形。

2.6 基于离子聚合物-金属复合材料的 EISCP

离子聚合物-金属复合材料是一类由聚合物金属电极产生的电场导致离子聚合物内离子分布不均匀产生变形的 EISCP。典型的离子聚合物-金属复合材料由夹在一对金属电极之间的聚合物电解质膜组成,当施加 1V~5V 电场后,离子聚合物内的离子发生电迁移,正离子向负极移动,负离子向正极移动,导致聚合物内的离子浓度分布发生改变,从而吸引水分子移向聚合物的一侧,非均匀分布的水分子导致层状结构不对称膨胀而发生弯曲。基于离子聚合物-金属复合材料的 EISCP 能产生弯曲变形,具有变形大、响应速度快、易于制造的特点,被广泛应用于仿生领域^[48]与智能器件^[49]领域。离子聚合物-金属复合材料的金属电极通常是铂、金。常见的离子聚合物膜由侧链长度及数目可改变的全氟聚合物组成,离子化的侧链集团通常是磺酸基或羧酸基。离子聚合物膜内含有大量的阳离子(如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、四甲基铵阳离子或四丁基铵阳离子等)用来中和共价键上以及聚合物骨架上的阴离子。

Koo 等^[50]构造了基于磺化石墨烯氧化物、纳米结构的苯乙烯嵌段共聚物、1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺为原料的离子液体的离子聚合物-金属复合材料,并用于制作致动器。该材料在 2V 直流电刺激下,溶解的移动离子静电迁移导致两个电极之间的不对称膨胀而发生弯曲,10min 内产生了 12.1mm 的电致变形,弯曲应变达到 0.88%,应变率达到 $0.312\% \cdot \text{min}^{-1}$,如图 7 所示。该致动器在弯曲应变、初始应变速率和电荷特异性位移方面均体现出更大的致动性能,并克服了传统的基于离子聚合物-金属复合材料的 EISCP 回复弛豫和内部溶剂损失的缺点。

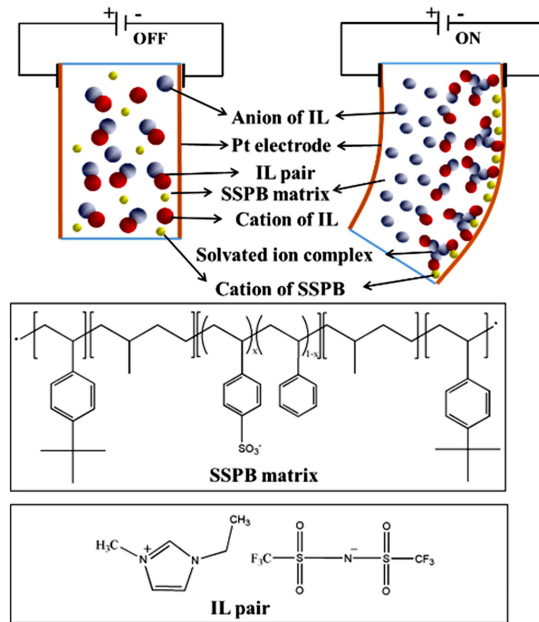


图 7 基于离子聚合物-金属复合材料的 EISCP^[50]

Figure 7 The EISCP materials based on ionic polymer-metal composites^[50]

Asiri 等^[51]以磺化聚乙烯醇/氧化铝/石墨烯/铂为基体,研制了一种新型的离子聚合物金属复合材料(IPMC)致动器,并制作了小型抓取框架模型。该 IPMC 驱动器具有溶剂(水)损失适中、质子导电性好、在较高温度的稳定性和机电性能等优点。IPMC 膜表面 Pt 粒子厚度越大,则电阻越低,弯折执行速度越快,该 IPMC 致动器的质子电导率为 $1.54 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。高质子导电性使大量质子通过水合 IPMC 薄膜致动器进行迁移,从而使 IPMC 聚合物薄膜的性能得到更好的提高。

Gursel 等^[52]将聚苯乙烯磺酸(PSSA)作为亲水质子导电官能团接枝到聚偏氟乙烯(PVDF)上制备了一种基于苯乙烯磺酸的高性能 IPMC。该 IPMC 平均弯曲应变随电压的升高而升高,随频率的升高而减

小,接枝水平最高的 PVDF-g-PSSA 膜在 0.1Hz 和 4V 时达到最高平均弯曲应变。与传统的基于全氟磺酸的 IPMC 相比,该弯曲致动器成本更低,制备速度快,工艺简单。由于金属电极间电场的作用,水分子水化的阳离子向阴极迁移并在电极界面附近聚集,而负分子固定在聚合物网络中,不能补偿由于阳离子团簇的积累和水电渗而引起的体积变化,这种体积变化转化为形状变化,发生电致变形响应。

2.7 基于电致变形水凝胶的 EISCP

电致变形水凝胶是一类可以基于电场发生变形的水凝胶。典型的电致变形水凝胶由三维交联聚合物网络及其结构中容纳的大量电解质溶液组成。当外加电场刺激后,水凝胶中自由离子在电场作用下定向移动,分子链中有正电荷的部分,在电场作用下移向阴极;分子链中带负电荷的部分,在电场作用下移向阳极,造成水凝胶内外离子浓度不均或体系内部 pH 不均,从而引起水凝胶内外渗透压或聚电解质电离状态的变化,最终导致水凝胶发生体积(多为收缩)或形态(弯曲现象)变化。当去除电场后,水凝胶的形变又可恢复。电致变形水凝胶的电驱动机制强烈地依赖于各种因素之间的相互作用,如材料内部化学和物理结构(如单体类型和交联度)、聚合物基体与外界环境的离子浓度差异以及场强度^[53~55]。更具体地说,环境溶液离子形态的选择、电极的几何形状和结构,以及执行器距离的选择,都是能够对这类水凝胶^[56]的电响应性进行精细控制的关键因素。电致变形水凝胶具有变形较大、驱动电压低等特点,在药物传递系统^[57, 58]、组织工程^[59, 60]、光学、生物模拟^[61~63]及传感器^[64]等中有广泛应用。除此之外,电致变形水凝胶由于能够在水环境中对施加的电刺激做出反应,从而改变形状,这对于远程控制的水下驱动器和机器人的开发具有重要的应用前景^[65, 66]。

Velev 等^[67]制作了由丙烯酰胺/丙烯酸钠共聚物构成的阴离子“腿”和丙烯酰胺/季铵盐基甲基丙烯酸乙酯共聚物构成的阳离子“腿”共同组成的凝胶执行器。该凝胶执行器利用电场作用于浸在离子溶液中的聚电解质掺杂凝胶上,从而使移动离子不对称分布,继而产生渗透压差,使得凝胶发生膨胀变形,进而推动凝胶“腿”变形运动。由于聚电解质网络上固定电荷的符号决定了弯曲的方向,故可通过将带相反电荷的凝胶加到组成凝胶的聚合物主干上来控制凝胶“腿”向相反方向运动。该研究证明了固定电荷在控制凝胶网络的弯曲强度方面起着重要作用。该种电致变形聚合物材料在制备水中移动并操纵软物质设备和机器人方面有着巨大的潜在应用。

Zhang 等^[68]制备了基于聚丙烯腈或聚乙烯醇非离子型聚合物凝胶和高介电常数低导电率的二甲基亚砜液体介质的电致变形水凝胶,如图 8 所示。该材料在电场强度为 $300\text{V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的电刺激条件下产生电致变形,使得材料旋转,平均转速达到 $0.35\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$,其使用寿命与所处溶剂介质的蒸发速率与凝胶的溶胀程度密切相关,从几分钟到几十分钟不等。该电致变形材料可以在空气中使用直流电场使其在水平方向上发生电致变形响应,凝胶的驱动力来自于电场作用下离子拖拽机制引起的介电溶剂在凝胶内外的电动力学流动,从而呈现出旋转-滑动复合运动,在倾斜方向上呈现蜗牛状或可控制路径的滑动运动,增加了基于聚合物凝胶的 EISCP 的新的变形方式。

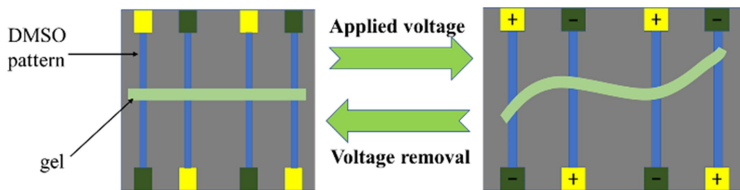


图 8 基于电致变形水凝胶的 EISCP^[68]

Figure 8 The EISCP materials based on electro-induced shape-changing hydrogels^[68]

Tang 等^[69]制备了一种具有高机械抗拉强度(2MPa)和响应电信号的自动双向弯曲行为的纳米复合水凝胶驱动器。在电场作用下,水凝胶中阳离子和阴离子的扩散系数和浓度的差异导致离子梯度的逆转,凝胶对电刺激反应迅速且显著,可循环驱动多达 10 次。此外,弯曲行为的方向和大小可以由成分调节。

2.8 基于电致形状记忆聚合物的 EISCP

电致形状记忆聚合物是一类在电刺激下具有形状记忆效应的聚合物。典型的电致形状记忆聚合物是将热致型形状记忆聚合物与具有导电性能的物质(如导电炭黑、金属粉末及导电高分子等)复合而成的。其中,导电填充物料均匀分散在形状记忆聚合物基体中,并相互接触构成导电的链接网络。当对该复合材料通电后,电流产生的热量使体系温度升高,达到基体聚合物转变温度后发生变形响应。当断电后,材料又会恢复到原来的形状。电致形状记忆聚合物具有低电压变形响应、大变形量、触发温度可调、成本低及制作简单的特点,在人工肌肉与驱动器方面有广泛的应用前景。基于电致形状记忆聚合物的 EISCP 的基体材料有聚苯乙烯复合材料、聚氨酯,填充物料有炭黑、碳纳米管、短切碳纤维、金、银、铜等。

Ge 等^[70]基于炭黑、形状记忆聚氨酯、弹性聚氨酯材料制备基于电致形状记忆聚合物的 EISCP。掺杂的炭黑促进了 EISCP 的导电,在 100V 电压作用 25s 内,电流在 EISCP 中产生的热量积累到高于 EISCP 的恢复温度,恢复了 99.8% 的电致变形应变。

Du 等^[71]将热固性苯乙烯基形状记忆聚合物与 30nm 碳粉相结合,获得了基于形状记忆聚合物材料的电致形状记忆聚合物。该 EISCP 材料在恒定 30V 电压作用 90s 内,电流产生的热量积累超过变形温度,发生了 75%~80% 的电致变形。实验发现,随着碳粉掺杂体积分数接近渗透范围(3.8%~5%),一些碳团聚体直接相互接触,在 EISCP 材料中形成导电网络的趋势高,导电性增强,有利于产生电流热效应,从而使得热量积累超过变形温度发生电致变形。

2.9 基于导电聚合物的 EISCP

导电聚合物是由具有共轭 π 键的高分子经化学或电化学“掺杂”使其由绝缘体转变为导体的一类聚合物材料。典型的导电聚合物的结构特征是由高分子链结构和与非键合的一价阴离子或阳离子共同构成。当对其通电后,离子在电极上发生氧化还原反应,从而引起离子的注入或排出以维持电中性,进而促使聚合物与电解液之间发生离子迁移,这种迁移将会导致聚合物显著的体积变化导致材料发生电致变形。基于导电聚合物的 EISCP 具有低电压变形响应、成本低等特点,被广泛应用于驱动装置与仿生领域。常用的聚合物材料有聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩,常用的离子是 ClO_4^- 。

Kaneto 等^[72]研究了掺杂的聚吡咯薄膜的电化学应变。掺杂了双(三氟甲基磺酰)-亚胺(TFSI)阴离子的聚吡咯薄膜在碳酸二丙烯(PC)中膨胀,最大可达 34% 的电致变形,最大应变速率为 $13.8\% \cdot \text{s}^{-1}$ 。使用较大的 TFSI 阴离子进行电化学拉伸时,聚吡咯(PPy)致动器中聚合前加入的 TFSI 阴离子参与收缩,由于 TFSI 阴离子能够进出膨胀良好的聚吡咯膜,获得较大的电化学应变。

Jo 等^[73]研究了一种由两个 PPy 膜电极和固体聚合物电解质(SPE),聚氨酯/Mg(ClO_4)₂ 完全聚合组装而成的导电聚合物执行器。聚吡咯具有机械稳定的、可切换氧化态的特性,在电化学氧化还原过程中,施加小电压和电流可以改变它们的体积。实验结果表明,在 $w=5\%$ 盐浓度下可以获得最大位移,并证实基于 PPy 和 SPE 薄膜的电化学机械装置在空气中工作是可行的。

3 EISCP 的应用

3.1 EISCP 在人工肌肉领域的应用

EISCP 由于其驱动过程无噪音、快速,并且具有与生物肌肉相仿的柔软性能,被广泛应用于人工肌肉领域。

Kim 等^[74]制备了基于聚甲基丙烯酸和聚乙烯醇的凝胶聚合物,实现了一个在收缩性方面类似于骨骼肌的驱动器,其在 15V 电刺激下显示出敏感快速的电致变形响应。

Clarke 等^[75]报道了一种由应变增强弹性体和碳纳米管电极组成的柔性复合材料的介电弹性体致动器,其峰值能量密度达到 $19.8\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$,接近天然肌肉的上限($0.4\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \sim 40\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$)。在经过 300000

次循环后,该驱动器的位移下降到接近初始值的一半。这些介电弹性体致动器成为迄今为止表现最好的电动软人造肌肉。

3.2 EISCP 在机器人领域的应用

EISCP 由于其对电刺激的敏感性以及材料体积的不局限特性,被应用于机器人领域作为微小伺服驱动。EISCP 可被制作成各种形态的驱动器应用于机器人领域。

Chen 等^[76]使用了基于聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、碳脂电极材料的介电弹性体制作立方体机器人,通过在 5000V~7000V 电压下发生电致变形,导致产生频率为 130Hz 的机械振动。与此同时,机器人的速度为从 $65\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 增长到 $197\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$,展现出高速移动、大负重以及在水面移动的能力。

Zhang 等^[77]制造了基于介电弹性体气球驱动器的飞行机器人系统。在 5500V 电刺激下,可以使驱动器产生最大电致变形,实现了上升、下降与旋转等操作,展现出良好的电致变形潜力,如图 9 所示。

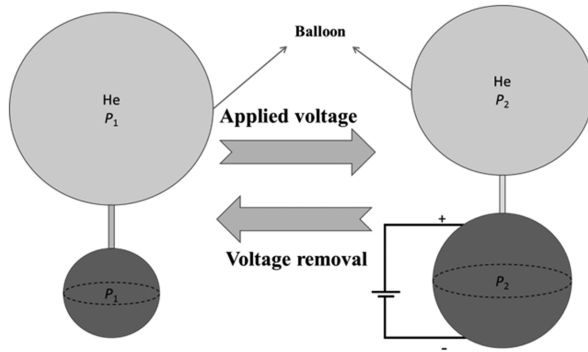


图 9 基于介电弹性体气球驱动器的飞行机器人系统^[77]

Figure 9 A novel flying robot system driven by dielectric elastomer balloon actuators^[77]

Li 等^[78]制备了基于碳纳米管、形状记忆聚合物复合的电致变形形状记忆复合材料,其中内置的三维碳纳米管网络使聚合物基体能够高效、均匀、内部加热,在 2V~17V 电刺激下即可触发电致变形,在大于 8V 的电刺激下,电致变形的恢复过程小于 40s,并实现了可逆双向驱动的电致变形,如图 10 所示,并根据这个原理进一步设计了一种能进行蜗杆运动的蜗杆机器人。

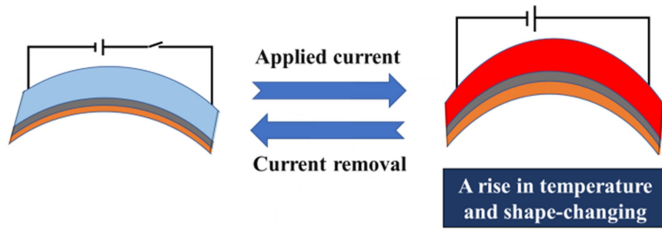


图 10 基于碳纳米管、形状记忆聚合物的 EISCP 的变形过程^[78]

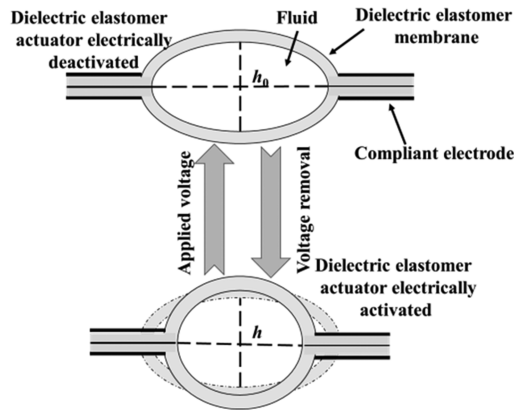
Figure 10 The shape-changing process of EISCP based on carbon nanotubes and shape memory polymers^[78]

3.3 EISCP 在智能器件领域的应用

EISCP 由于其对电刺激的具有变形响应特性,且体积小、重量轻、静音、低功耗的特点使得其在智能器件领域得到广泛应用。

De Rossi 等^[79]制备了基于介电弹性体的电致变形电调谐透镜。该装置在 $40\mu\text{A}$ 峰值电流、4000V 的电刺激下发生电致变形,从而改变焦距,如图 11 所示。该装置具有体积小、重量轻、运行速度快、静音、耐震、无过热和低功耗等优点。

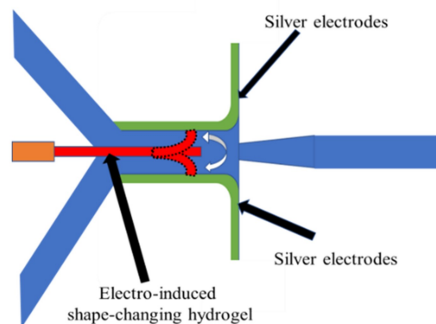
Plante 等^[80]制备了基于丙烯酸的电致变形介电弹性体薄膜的全功能阀门原型。在 6500V 电刺激

图 11 电致变形电调谐透镜的结构^[79]Figure 11 The structure of the electro-induced shape-changing electrotuned lens^[79]

下,该阀门的电致变形扭矩为 $0.95^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,并展现出切换时间短、结构简单和低成本特性,有切换大量气动回路的潜力。

Kovacs 等^[81]制备了基于改性丙烯酸酯、丁二烯橡胶、石墨复合的电致变形介电弹性体阀门。该聚合物阀门在 4000V 直流电刺激下,发生电致变形使阀门收缩。

Lee 等^[82]制备了基于 4-羟基丙烯酸丁酯、丙烯酸的电致变形水凝胶致动器。当电压从 3V 增加到 15V 时,电致变形弯曲力从 1mN 线性增加到 7mN,响应时间快,超过 5Hz 振荡频率,该动器的结构如图 12 所示。

图 12 基于 4-羟基丙烯酸丁酯、丙烯酸的电致变形水凝胶致动器的结构^[82]Figure 12 The structure of electro-induced shape-changing hydrogel actuator based on 4-hydroxyl butyl acrylate and acrylic acid^[82]

3.4 EISCP 在药物载体领域的应用

有些 EISCP 材料在电场中内部交联网络形态发生变化,进而利于内部载体药物的释放,在药物载体领域有广泛应用。

Niamlang 等^[83]将阴离子药物苏林达克(Sul)加载到脱蛋白天然橡胶(DPNR)贴片上,研制了一种由 DPNR 组成的软性透皮给药贴片,在 $\text{pH}=7.4$ 和 37°C 的环境中研究了 DPNR 贴片中 Sul 的体外释放渗透行为。光学显微图证实,在外加电场作用下,DPNR 贴片发生电致变形,形成孔隙,Sul 的释放和渗透量都随着电位的增加而增加。

Sirivat 等^[84]将吲哚美辛(Indomethacin, IN)作为导电高分子药物载体加载到聚吡唑(Polycarbazole, PCz)中,PCz 与双离心天然橡胶(DCNR)基质混合形成透皮贴片。施加电场对 PCz 中的 IN 有较强的还原反应。当 PCz 还原时,在掺杂过程中与 PCz 结合的离子或药物通过还原反应释放出一

个负电位。此外,还原的 PCz 还提供了一个链的膨胀,并在水凝胶中产生更大的自由体积,发生了电致变形,有利药物释放。

Sirivat 等^[85]研究了芦荟素负载的聚丙烯酰胺水凝胶和芦荟素掺杂的聚对苯乙烯/聚丙烯酰胺水凝胶制备经皮给药贴片。聚丙烯酰胺水凝胶可根据外加电场的变化而改变其网格大小,随着电场强度的增加,聚丙烯酰胺水凝胶孔隙尺寸膨胀的直接结果是聚丙烯酰胺水凝胶发生电致变形膨胀,进而促进药物释放。

4 总结与展望

经过数十年的发展,EISCP 的研究已经取得了巨大的研究成果,包括 EISCP 概念的提出、机理的探索以及种类繁多、功能各异的 EISCP 的成功研制。更重要的是,它们在人工肌肉、机器人和智能器件等领域都得到了一定程度地巧妙应用并有广泛的应用前景。

以介电弹性体、铁电聚合物、电致伸缩接枝弹性体、液晶弹性体、高分子驻极体等为代表的电场响应型 EISCP,具有相对较快的电致变形响应速度,在撤去外界电刺激后不维持当前变形量,相对较快恢复到其变形前的形状。但在另一方面,依托其两端所施加电压与产生的变形量之比很大这一特点,此类电致变形响应材料可以被应用于精密器件领域。当加较小电压时会产生极其微小的变形,使之非常适用于精密器件领域。值得一提的是,该类 EISCP 具有的较快响应速度,使得其对交流电刺激较为敏感。另一类以导电聚合物、电致形状记忆聚合物、离子聚合物-金属复合材料等为代表的电流响应型 EISCP 依靠闭路电流引起的各种效应产生变形,使得该类电致变形响应材料能够工作在很低的电压下,并且施加在两端的电压与变形之比很小,能够产生较大的变形。

EISCP 材料虽然具有以上优点,但其各类材料的差异较大,在不断优化发展过程中,还存在一些不足,比如:(1)电流响应型 EISCP 材料的响应时间较长,对交流电信号敏感度不佳使得其在应用发展上受到限制;(2)EISCP 变形量相对来说较小;(3)目前的研究中,EISCP 的变形及恢复是通过“开-关”刺激响应的,不能实现自主、循环、可逆,其智能程度较低。

针对以上存在的问题,在之后的研究中应该从以下几个方向进行探索:(1)针对电致形状记忆聚合物变形速度较慢的问题,一种潜在的改进方法是通过掺杂金属纤维或金属颗粒增加该种变形材料的导热性能,降低该种变形材料的比热容,设计恰当的三维材料结构,寻找三者间合适的平衡;当施加电流刺激时,由于该种变形材料较低的比热容,产生的热能可以迅速增加该材料的温度达到变形温度,减少热能积累时间以达到减少变形响应时间的效果;停止电刺激时,恰当的结构和良好的导热性能可以快速地降低该材料的温度至变形温度,达到快速响应的目的;(2)由于形状记忆合金的变形较大,所以,针对 EISCP 变形量较小这一不足,可以将记忆合金骨架与形状记忆聚合物进行结合;此外,还可对 EISCP 设计成梯度结构,以期增加材料的变形量;(3)对于通过发生电化学反应来实现变形和恢复的 EISCP,为了实现其变形与恢复的自主、可逆、循环,可以向体系中引入化学自振荡反应,如 BZ 自振荡反应;BZ 自振荡反应由于催化剂在不同氧化态下发生自主、可逆、循环的振荡,可刺激此类 EISCP 体系发生持续、可逆的氧化还原反应,进而使其在不需外界“开-关”刺激下,实现变形的自主、可逆、循环;本课题组在这方面也有了初步的研究:通过将 BZ 自振荡反应引入到含有 BZ 自振荡催化剂 Ru(II)(bpy)_3 的水凝胶中,初步实现了水凝胶的自主变形能力;特别是,通过设计梯度结构,实现了其变形量的增大^[86]。

最终,期望能制备出低电压响应、大变形量、高响应速度以及高级智能的电致变形材料,并拓展其应用领域。

参考文献:

- [1] Dutta K, De S. *J Mater Chem A*, 2017, 5 (42): 22095~22112.
- [2] Jochum F D, Theato P. *Chem Soc Rev*, 2013, 42 (17): 7468~7483.

- [3] Guo F, Guo Z G. *RSC Adv*, 2016, 6 (43): 36623~36641.
- [4] Liu Y P, Gall K, Dunn M L, McCluskey P. *Mech Mater*, 2004, 36 (10): 929~940.
- [5] Lendlein A, Jiang H Y, Junger O, Langer R. *Nature*, 2005, 434 (7035): 879~882.
- [6] Koerner H, Price G, Pearce N A, Alexander M, Vaia R A. *Nat Mater*, 2004, 3 (2): 115~120.
- [7] Burke S E, Barrett C J. *Macromolecules*, 2004, 37 (14): 5375~5384.
- [8] Shibata K, Wang R P, Tou T, Koruza J. *MRS Bull*, 2018, 43 (8): 612~616.
- [9] Zhao Q, Liang Y H, Ren L, Yu Z L, Zhang Z H, Ren L Q. *Nano Energy*, 2018, 51: 621~631.
- [10] Niamlang S, Sirivat A. *Int J Pharm*, 2009, 371 (1/2): 126~133.
- [11] Moschou E A, Peteu S F, Bachas L G, Madou M J, Daunert S. *Chem Mat*, 2004, 16 (12): 2499~2502.
- [12] Shian S, Diebold R M, Clarke D R. *Opt Express*, 2013, 21 (7): 8669~8676.
- [13] Zhang Q M, Li H F, Poh M, Xia F, Cheng Z Y, Xu H S, Huang C. *Nature*, 2002, 419 (6904): 284~287.
- [14] Zhang M Q, Li G R, Yang X X, Xiao Y H, Yang T, Wong T W, Li T F. *Smart Mater Struct*, 2018, 27 (9): 9.
- [15] Xu L, Chen H Q, Zou J, Dong W T, Gu G Y, Zhu L M, Zhu X Y. *Bioinspir Biomim*, 2017, 12 (2): 15.
- [16] Ni K K, Ospelkaus S, de Miranda M H G, Pe'er A, Neyenhuis B, Zirbel J J, Kotochigova S, Julienne P S, Jin D S, Ye J. *Science*, 2008, 322 (5899): 231~235.
- [17] Brochu P, Pei Q B. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31 (1): 10~36.
- [18] Shahinpoor M, Kim K J. *Smart Mater Struct*, 2001, 10 (4): 819~833.
- [19] Nemat-Nasser S. *J Appl Phys*, 2002, 92 (5): 2899~2915.
- [20] Du J, Zhang Z L, Liu D B, Ren T B, Wan D C, Pu H T. *Compos Sci Technol*, 2019, 169: 45~51.
- [21] Lu H B, Liu Y J, Leng J S. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297 (12): 1138~1147.
- [22] Baughman R H. *Synth Met*, 1996, 78 (3): 339~353.
- [23] Hill M, Rizzello G, Seelecke S. *Smart Mater Struct*, 2018, 27 (2): 10.
- [24] Lu T Q, Foo C C, Huang J S, Zhu J, Suo Z G. *J Appl Phys*, 2014, 115 (18): 6.
- [25] Anderson I A, Gisby T A, McKay T G, O'Brien B M, Calius E P. *J Appl Phys*, 2012, 112 (4): 20.
- [26] Lu T Q, Suo Z G. *Acta Mech Sin*, 2012, 28 (4): 1106~1114.
- [27] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q B, Joseph J. *Science*, 2000, 287 (5454): 836~839.
- [28] Kovacs G, Lochmatter P, Wissler M. *Smart Mater Struct*, 2007, 16 (2): S306~S317.
- [29] Jung H S, Cho K H, Park J H, Yang S Y, Kim Y, Kim K, Nguyen C T, Phung H, Hoang P T, Moon H, Koo J C, Choi H R. *Smart Mater Struct*, 2018, 27 (7): 12.
- [30] Carpi F, Bauer S, De Rossi D. *Science*, 2010, 330 (6012): 1759~1761.
- [31] Loverich J J, Kanno I, Kotera H. *Lab Chip*, 2006, 6 (9): 1147~1154.
- [32] Xia F, Tadigadapa S, Zhang Q M. *Sens Actuator A-Phys*, 2006, 125 (2): 346~352.
- [33] Li Y L, Oh I, Chen J H, Hu Y H. *Smart Mater Struct*, 2018, 27 (6): 12.
- [34] Carpi F, Gallone G, Galantini F, De Rossi D. *Adv Funct Mater*, 2008, 18 (2): 235~241.
- [35] Zhang F X, Li T F, Luo Y W. *Compos Sci Technol*, 2018, 156: 151~157.
- [36] Xue Y, Zhang X Q. *IEEE Trns Dielectr Electr Insul*, 2018, 25 (3): 808~815.
- [37] Huang L H, Zhuang X L, Hu J, Lang L, Zhang P B, Wang Y S, Chen X S, Wei Y, Jing X B. *Biomacromolecules*, 2008, 9 (3): 850~858.
- [38] Tu N D K, Noh M S, Ko Y, Kim J H, Kang C Y, Kim H. *Compos Pt B-Eng*, 2018, 152: 133~138.
- [39] Tajbakhsh A R, Terentjev E M. *Eur Phys J E*, 2001, 6 (2): 181~188.
- [40] Hotta A, Terentjev E M. *Eur Phys J E*, 2003, 10 (4): 291~301.
- [41] Courty S, Tajbakhsh A R, Terentjev E M. *Phys Rev Lett*, 2003, 91 (8): 4.
- [42] Courty S, Mine J, Tajbakhsh A R, Terentjev E M. *Europhys Lett*, 2003, 64 (5): 654~660.
- [43] Lehmann W, Skupin H, Tolksdorf C, Gebhard E, Zentel R, Kruger P, Losche M, Kremer F. *Nature*, 2001, 410 (6827): 447~450.
- [44] Wang Y Q, Sun C J, Zhou E, Su J. *Smart Mater Struct*, 2004, 13 (6): 1407~1413.
- [45] Sun C J, Wang Y Q, Zhang C J, Zhou E, Su J. *Smart Mater Struct*, 2008, 17 (2): 8.
- [46] J. Su J S H, T. L. St. Clair, Y. Bar-Cohen, S. Leary *MRS Online Proceeding Library Archive*, 1999, 600: 131.
- [47] Madden J D W, Barisci J N, Anquetil P A, Spinks G M, Wallace G G, Baughman R H, Hunter I W. *Adv Mater*, 2006, 18 (7): 870~+.

- [48] Zhao Y, Xu D, Sheng J Z, Meng Q L, Wu D Z, Wang L Y, Xiao J J, Lv W L, Chen Q N, Sun D H. *Appl Bionics Biomech*, 2018, 10. 1155/2018/3091579; 7.
- [49] Esmaeli E, Ganjian M, Rastegar H, Kolahdouz M, Kolahdouz Z, Zhang G Q. *Sens Actuator B-Chem*, 2017, 247; 498~504.
- [50] Lee J W, Kwon T, Kang Y, Han T H, Cho C G, Hong S M, Hwang S W, Koo C M. *Compos Sci Technol*, 2018, 163; 63~70.
- [51] Khan A, Inamuddin, Jain R K, Luqman M, Asiri A M. *Sens Actuator A-Phys*, 2018, 280; 114~124.
- [52] Mehraeen S, Sadeghi S, Cebeci F C, Papila M, Gursel S A. *Sens Actuator A-Phys*, 2018, 279; 157~167.
- [53] Kim S J, Kim H I, Park S J, Kim I Y, Lee S H, Lee T S, Kim S I. *Smart Mater Struct*, 2005, 14 (4); 511~514.
- [54] Wallmersperger T, Kroplin B, Gulch R W. *Mech Mater*, 2004, 36 (5/6); 411~420.
- [55] Homma M, Seida Y, Nakano Y. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82 (1); 76~80.
- [56] Homma M, Seida Y, Nakano Y. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75 (1); 111~118.
- [57] Kim G, Kim H J, Noh H. *Macromol Res*, 2018, 26 (3); 278~283.
- [58] Wei C, Dong X, Zhang Y, Liang J, Yang A, Zhu D W, Liu T J, Kong D L, Lv F. *Sens Actuator B-Chem*, 2018, 273; 264~275.
- [59] Rivest C, Morrison D W G, Ni B, Rubin J, Yadav V, Mahdavi A, Karp J M, Khademhosseini A. *J Mech Mater Struct*, 2007, 2 (6); 1103~1119.
- [60] Lim H L, Chuang J C, Tuan T, Aung A, Arya G, Varghese S. *Adv Funct Mater*, 2011, 21 (1); 55~63.
- [61] Horkay F, Tasaki I, Bassar P J. *Biomacromolecules*, 2000, 1 (1); 84~90.
- [62] Glazer P J, Leuven J, An H, Lemay S G, Mendes E. *Adv Funct Mater*, 2013, 23 (23); 2964~2970.
- [63] Tasaki I. *J Theor Biol*, 2005, 236 (1); 2~11.
- [64] Zhao Y, Lei M, Liu S X, Zhao Q. *Sens Actuator B-Chem*, 2018, 261; 226~232.
- [65] Ionov L. *Adv Funct Mater*, 2013, 23 (36); 4555~4570.
- [66] Calvert P. *Adv Mater*, 2009, 21 (7); 743~756.
- [67] Morales D, Palleau E, Dickey M D, Velev O D. *Soft Matter*, 2014, 10 (9); 1337~1348.
- [68] Liang S M, Weng L H, Tan S X, Xu J, Zhang X L. *Appl Phys Lett*, 2007, 90 (15); 3.
- [69] Jiang H Y, Fan L X, Yan S, Li F B, Li H J, Tang J G. *Nanoscale*, 2019, 11 (5); 2231~2237.
- [70] Chen S J, Yang S X, Li Z Y, Xu S W, Yuan H M, Chen S G, Ge Z C. *Polym Compos*, 2015, 36 (3); 439~444.
- [71] Leng J S, Lan X, Liu Y J, Du S Y. *Smart Mater Struct*, 2009, 18 (7); 7.
- [72] Hara S, Zama T, Takashima W, Kaneto K. *Smart Mater Struct*, 2005, 14 (6); 1501~1510.
- [73] Choi H J, Song Y M, Chung I, Ryu K S, Jo N J. *Smart Mater Struct*, 2009, 18 (2); 6.
- [74] Kim S J, Yoon S G, Lee S M, Lee S H, Kim S I. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91 (6); 3613~3617.
- [75] Duduta M, Hajjesmaili E, Zhao H, Wood R J, Clarke D R. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2019, 116 (7); 2476~2481.
- [76] Tang C, Li B, Fang H B, Li Z Q, Chen H L. *Sens Actuator A-Phys*, 2018, 270; 1~7.
- [77] Zhang H, Zhou Y F, Dai M, Zhang Z S. *J Intell Mater Syst Struct*, 2018, 29 (11); 2522~2527.
- [78] Peng Q Y, Wei H Q, Qin Y Y, Lin Z S, Zhao X, Xu F, Leng J S, He X D, Cao A Y, Li Y B. *Nanoscale*, 2016, 8 (42); 18042~18049.
- [79] Carpi F, Frediani G, Turco S, De Rossi D. *Adv Funct Mater*, 2011, 21 (21); 4152~4158.
- [80] Proulx S, Bigue J P L, Chouinard P, Miron G, Plante J S. *J Med Devices*, 2013, 7 (2); 7.
- [81] Giousouf M, Kovacs G. *Smart Mater Struct*, 2013, 22 (10); 6.
- [82] Kwon G H, Choi Y Y, Park J Y, Woo D H, Lee K B, Kim J H, Lee S H. *Lab Chip*, 2010, 10 (12); 1604~1610.
- [83] Banpean A, Paradee N, Sirivat A, Niamlang S. *J Polym Environ*, 2018, 26 (9); 3745~3753.
- [84] Thorngkham P, Paradee N, Niamlang S, Sirivat A. *J Pharm Sci*, 2015, 104 (5); 1795~1803.
- [85] Niamlang S, Buranut T, Niansiri A, Sirivat A. *Materials*, 2013, 6 (10); 4787~4800.
- [86] Li J, Li X C, Xu G H, Zheng Z H, Deng J N, Ding X B. *Chem Commun*, 2018, 54 (82); 11594~11597.

Electro-Induced Shape-Changing Polymer Materials and Its Applications

LI Yun-yi, SHI Li-jun, DOU Bo, JI Xiao-jing, ZHANG Ya-jing, XU Guo-he*
(College of Science and Engineering, Hebei Agricultural University, Cangzhou 061100, China)

Abstract: The electro-induced shape-changing polymer materials (EISCP) are a kind of materials that have shape-changing response to electric stimulation. In other words, under the intermittent or continuous stimulation of an electric field or current, the shape of EISCP would make a specific shape-changing response. And when the electric field or current disappears, the shape tends towards recovery. EISCP have great potential applications in the field of artificial muscles, biomimetic robots, intelligent devices, drug carriers, etc. In this paper, according to the difference of the shape-changing response, the shape-changing mechanisms of electro-induced shape-changing polymer are divided into two types: electric field response type and current response type. And, the research progress and applications in electro-induced shape-changing polymer materials based on dielectric elastomers, ferroelectric polymers, electro-induced liquid crystal elastomers, electro-strictive graft elastomers, carbon nanotube composites, ionic polymer-metal composites, electro-induced shape-changing hydrogels, electro-shape memory polymers and conductive polymers were described in detail. Finally, the problems of electro-induced shape-changing polymer materials researches, such as low response speed, less deformation and shape-changing response highly dependent on “on/off” stimulation, are analyzed, and the future development of electro-induced shape-changing polymer materials are prospected.

Key words: Electro-induced shape-changing materials; Polymer; Electric field response type; Current response type; Progress; Applications