

电机械聚合物人工肌肉材料的研究进展

戴 佳,袁文静

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

摘要:模拟肌肉组织进行信息传递、能量转换、传动的人工肌肉驱动器成为新材料研发焦点。智能聚合物可以对外界刺激发生响应,产生形变,是制备人工肌肉的良好材料,已被广泛地用于机器人与智能机械系统,成为众多肌肉驱动器中的研究重点。本文主要总结电机械聚合物人工肌肉材料的研究进展,论述了静电作用、电热驱动、水/湿度驱动三种驱动方式的工作机理和研究进展,分析了聚合物人工肌肉材料驱动器发展过程中受到限制的关键因素,并对未来人工肌肉材料研究提出展望。

关键词:人工肌肉;电机械;静电作用;电热;湿度

引言

仿生材料作为新材料研发的焦点之一,其核心是“师法自然”,学习自然界中优异特性,启发研究人员创新思路^[1]。目前,人工肌肉材料逐渐成为仿生学的一个重要分支。人工肌肉材料可以对外界的刺激产生响应,并将电、光、热、化学等能量转换为机械能,是一系列不同运动模式驱动器的重要组成部分^[2~4],可以应用于机器人、人体假肢、外骨骼、可调节舒适度的智能布料、芯片微流体驱动器等不同领域。它们可以满足生物以及工程领域对新型医药和智能机械系统的强烈需求,也将为人类做出更大的贡献。

传统的人工肌肉驱动器包括内燃机、电气马达、压电陶瓷等,已经不能满足科技发展越来越高的要求^[5]。智能聚合物材料受到外界刺激响应可以产生可逆的形状、大小等机械性能变化,主要有电活性^[6,7]、热响应^[8]、pH/溶剂驱动^[9]三类。其中,电活性聚合物材料的驱动器由于其独特的柔韧性、高应变、质轻、低成本的优势,与自然肌肉非常相似的特点,被认为是最合适的人工肌肉材料。电活性聚合物按照作用机理的不同,分为电子型和离子型两种^[5,10]。电子型驱动器的优点是形变大,但缺点是需要很高的驱动电场强度($>130\text{MV/m}$)^[11];离子型驱动器可以在较低的驱动电压下工作^[12,13],但需要电解质的工作环境。直到现在,超高电压和必要的电解质环境要求都在限制电活性聚合物人工肌肉材料的广泛应用^[14]。

近年来,电热驱动聚合物材料逐渐引起研究人员关注^[15~20]。不同于电活性聚合物,它同时避免了电子型和离子型驱动器的缺点,可以在较低的驱动电压和免电解质工作环境下运行。热驱动的聚合物材料在不同温度下的体积变化或相形态的转变引起宏观材料形状变化,有响应速率快、能量密度大、制备工艺简单、价格低廉等优点。另一种新的水/湿度驱动聚合物材料机理也得到研究人员广泛关注^[21],受自然界中许多湿度影响的生物现象如松果的打开^[22]、种子播撒^[23]等启示,结合对菌褶褶皱^[24,25]、动物表皮^[26]等结构的模仿,利用吸湿性质的聚合物材料制备出一系列新型的无需外界供能驱动的人工肌肉材料。

综上所述,本文主要介绍物理过程驱动主导的电机械聚合物人工肌肉材料,论述了静电作用、电热驱动、水或湿度驱动这三种驱动方式的工作机理,以及不同种类的聚合物人工肌肉材料的研究进展,分析和总结了聚合物人工肌肉材料驱动器发展过程中受到限制的关键因素,并对未来人工肌肉材料研究领域的发展提出展望。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.08.004

收稿:2016-10-30;修回:2017-01-21;

作者简介:戴佳(1993—),女,硕士研究生,从事先进功能材料研究。E-mail:jiadaigz@outlook.com;袁文静(1992—),女,硕士研究生,从事先进功能材料研究。

1 静电力驱动型人工肌肉

1.1 静电力驱动器简介

静电力驱动型人工肌肉是依靠静电相互作用(库仑力)使材料实现体积上不同维度的膨胀和收缩,获得驱动特性,是电能向机械能转换的一种形式。驱动响应的方式有铁电作用、电致伸缩、压电效应和电泳等^[27]。依靠铁电作用实现驱动的铁电聚合物(Ferroelectric polymers, FPs)是具有电偶极矩的半结晶聚合物,在高于材料居里温度 T_c 且外加电场作用下,FPs 中偶极子极化并沿电场方向排列,从铁电性向顺电性转变,伴随大的驱动应变。FPs 能量密度高,驱动应变为 5%~10%,但缺点是高的 T_c 和显著的磁滞效应,驱动电压高,一般为每微米数百伏^[28]。电致伸缩效应驱动的材料中必须含有结晶区,施加电场时,材料因介电性质改变而引起应变。电致伸缩接枝弹性体(Electrostrictive graft elastomers, EGEs)驱动器响应速度较快,可达微秒级,能量密度相对较高,电致应变为 4%~5%,所需电场较 FPs 低,但也需 150V/ μm 。

1.2 电介质弹性体驱动器

依靠静电场或库伦力驱动的电介质弹性体(Dielectric elastomers, DE),由薄的弹性体膜介于两匹配电极间组成,类似三明治结构。驱动机制为 Maxwell 效应,因电介质中电场分布发生变化产生相反电荷间的静电引力而引起应变。DE 可提供多级场致应变(10%~300%)且具有价廉、质量轻、柔韧可塑性强、噪音小、能量密度高($>8\text{MJ}/\text{m}^3$)、电机械转换效率高($>90\%$)^[29]等优点而成为最受关注的聚合物人工肌肉材料。

施加电场后,DE 电极间相反电荷所产生的静电引力在膜厚方向上挤压弹性体膜,DE 本质上讲是不可压缩的,厚度方向上的减少会引起相应平面面积的增加^[30](见图 1)。

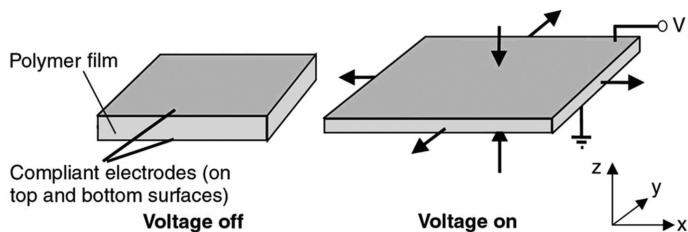


图 1 驱动模式下 DE 工作原理^[30]

Figure 1 Schema of the working principles of DEs in actuator mode^[30]

DE 因施加电场而产生的驱动应力 P 定义为:

$$P = \epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{V}{Z} \right)^2 = \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (1)$$

Z 为膜厚, E 为驱动电压, ϵ_r 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数。应用胡克定理,理想弹性体的驱动应变 S_z 可表示为:

$$S_z = -\frac{P}{Y} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r E^2}{Y} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{Y} \left(\frac{V}{Z} \right)^2 \quad (2)$$

Y 为弹性体的模量。

目前,电介质弹性体驱动器(Dielectric elastomers actuators, DEA)基体主要为丙烯酸弹性体和硅树脂,均已商业化。其中 3M 公司生产的丙烯酸膜 VHB 系列,具有较高的介电常数(1kHz 时 $\epsilon_r = 4.5 \sim 4.8$)和能量密度($e = 3.4\text{MJ}/\text{m}^3$),经预拉伸的 DE 膜驱动应变可超 380%。然而,它们的粘弹效应大,对湿度和温度敏感,需置于 20℃ 左右的环境下工作。聚二甲基硅氧烷(PDMS),具有相对较低的介电常数和能量密度(1kHz 时, $\epsilon_r = 2.5 \sim 3.0$, $e = 3.4\text{MJ}/\text{m}^3$)驱动应变大约在 120%。但粘弹性较低,因而具有更快的响应速度和更低的能量损失。此外,它们的工作温度范围宽($-100^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$)且具有低的吸水率,

使之在商业产品中应用最广^[31]。

DEA 因其柔韧、响应速度快、驱动形变大等特性而被称为人工肌肉,在仿生机器人领域一直是人们关注的焦点^[32,33]。此外,通过合理的结构设计,DEA 在焦距可调的光学透镜^[34]、触觉显示^[35]、微流体^[36]等领域也有涉及。

1.3 低电场高性能 DEA

DE 需要在强电场驱动下($\sim 150\text{V}/\mu\text{m}$)才能实现收缩,高电压不仅存在极大的安全隐患,而且高压控制系统的花费及仪器尺寸都限制了 DEA 的潜在应用,所以制备低电场驱动且性能优异的 DEA 一直是研究热点。由式(2)可知,降低驱动电压,优化材料性能主要有三种途径^[37],即降低 DEA 膜厚、降低 DEA 的弹性模量 Y 、增加 DEA 相对介电常数 ϵ_r 。

降低 DEA 膜厚最常见的方法是预拉伸。该方法能有效提高某些商用丙烯酸型弹性体的驱动特性^[38]。目前,被广泛接受的增强机理是弹性体形变过程中拉伸不稳定(pull-in instability)的抑制和 DEA 介电强度的增强。Akbari 等^[39]近期指出,利用预拉伸抑制不稳定性,存在一最佳预拉伸比,超过这一比值仅会使 DE 变硬,增加驱动电压。作者又表明,这些理论和实验研究主要集中于丙烯酸型弹性体,不能外推至其它 DEA。对于硅树脂型 DEA,更有效的方法是制备更薄的 DE 膜。典型的 DE 膜的厚度在 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$,低于此厚度,膜的制备是一大挑战。Poulin 等^[40]利用移印(pad-printing)法制备了 $3\mu\text{m}$ 厚的硅树脂膜和匹配电极,所得的 DEA 仅需 245V 的电压就能达到 7.5% 的驱动应变。同时,也探究了随着膜厚的减少,电极对 DEA 性能的影响。

降低 DEA 膜厚是降低 DEA 驱动电压提高性能的有效方法,但对预拉伸而言,维持 DE 膜的拉力需要特定的刚性骨架,这会增加 DEA 的总重和空间,而难以避免的应力松弛也会使 DEA 提前失效。对于直接制备更薄的 DE 膜,制备方法的可靠性,超薄膜性质的均一性有待进一步探究,同时一味地降低膜厚,会损失 DEA 的机械强度及使用寿命,同时也不太可能获得大的驱动应变。

增塑剂能够降低 DE 的杨氏模量 Y ,通过改变增塑剂的种类和浓度,调节材料的机械强度,从而提高 DEA 的性能是可行的。早在 2005 年,Lowe 等^[41]就探究了不同增塑剂对商用硅树脂弹性体介电、机械、电机性能的影响。对于其它种类的弹性体材料,Yang 等^[42]研究了环氧大豆油对氢化丙烯腈-丁二烯橡胶(HNBR)机械性能的影响。研究表明, 30% (wt)的大豆油虽会轻微地降低 HNBR 的 ϵ_r (从 12.5 变为 11.5),但也会降低 HNBR 的 Y (从 1.6MPa 变为 0.75MPa),两因素的综合结果使驱动应变在 $30\text{V}/\mu\text{m}$ 时增加了 100% 。同样,将等量的大豆油加入含 40% (wt) TiO_2 的 HNBR 复合材料中可以削弱 HNBR 分子间的相互作用力,破坏 TiO_2 填料网络,从而使材料在 $30\text{V}/\mu\text{m}$ 的电压下达到了 170% 的驱动应变。然而,使用增塑剂的主要缺点是增塑剂的挥发和迁移问题。为克服这一缺点,降低 DE 机械强度的另一个方法是通过化学手段改变 DE 的分子量、交联度等。近期,利用丙烯酸共聚单体组成的紫外固化前驱体制备出了一种新的 DE 膜,通过改变交联剂的用量^[43],可以调控 DE 的应力-应变关系,在获得高应变性能的同时,抑制电机性能的不稳定性。

当然,也不能一味地降低 DE 的机械强度,太软的弹性体会表现出很强的粘弹效应,导致滞后和松弛,增加响应时间,降低弹性体的输出应力和介电强度。总之,这是一个综合考虑择优选择的过程。

增加 DE 膜的 ϵ_r 可以导致其电容量的直接增加,从而降低驱动所需的电场强度。一种便捷的方法是制备弹性体复合材料,通过在高介电强度的聚合物基体中加入高 ϵ_r 的填料,实现 DE 膜 ϵ_r 的增加。目前主要有两大类填料^[37]:一种是金属氧化物,例如 TiO_2 、 BaTiO_3 、 Al_2O_3 等;另一种是导电填料,如膨胀石墨烯、碳纳米管、铜-酞菁齐聚物等。但填料的加入也会引起 DE 膜介电损耗增大,击穿电压降低;同时,填料负载量在渗流阈值附近,因而易团聚。很难使弹性体复合材料兼具高介电常数、低介电损耗、低杨氏模量三大优异特性,最好的解决方案就是根据需求做出折衷。另一种方法是通过化学手段制得特定介电性质的弹性体,通常利用极性基团功能化分子骨架实现 DE 膜 ϵ_r 的增加。Frederikke 等^[44]通过铜催化叠氮-炔环加成(CuAAC)反应,在硅氧烷共聚物分子骨架上修饰了高 ϵ_r 的分子。制得的 DE 功能基团间二甲

基硅氧烷链长、功能化程度都可调节,获得的最优性质的弹性体膜 ϵ_r 增加了 70%,且没有引起介电强度的降低和介电损耗的增加,保持了原有材料的优良性质。类似地,Dünki 等^[45]将高分子量的聚甲基乙烯基硅氧烷作为可功能化的弹性体分子链,其中乙烯基作为反应位点在分子链中引入可极化的腈基。这些极性部分既可提高本体的 ϵ_r ,又可作为交联点使用不同的催化剂来调节基体最终的力学性质(见图 2)。性能最优异的材料在高频(10^4 Hz)处 ϵ_r 可达 10.1,低应变下的弹性模量为 154kPa,使得材料在低电场下($10.8\text{V}/\mu\text{m}$)就可达到 20.5%电致形变量。

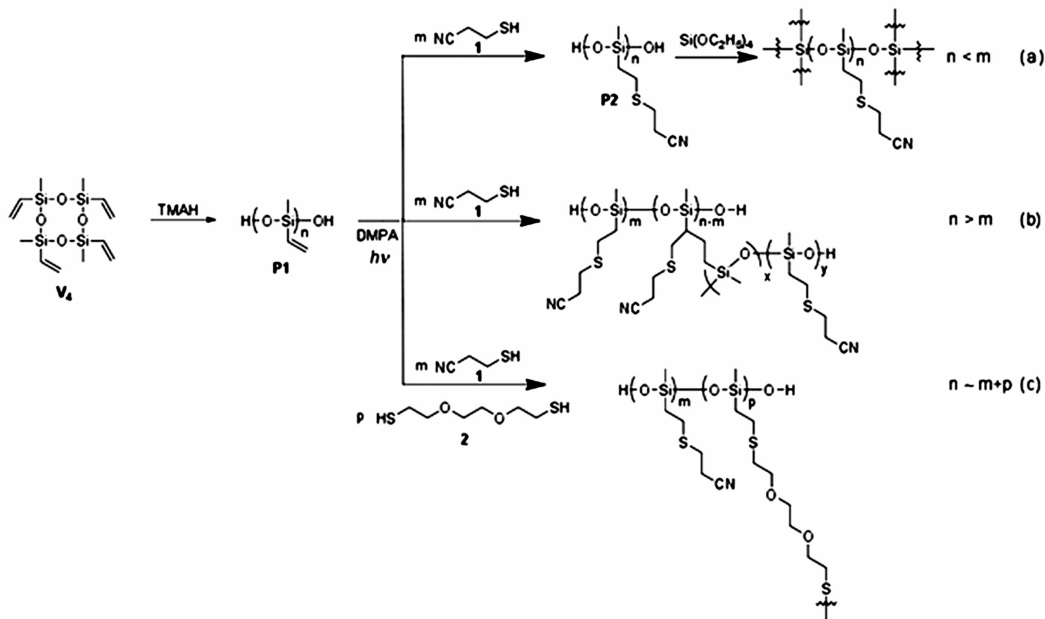


图 2 聚甲基乙烯基硅氧烷的合成及修饰^[45]

Figure 2 Synthesis of polymethylvinylsiloxane and postpolymerization modification^[45]

总之,这些结果都表明利用化学修饰可以提高 DE 的性能,使其具有高 ϵ_r 的同时保证其它性质,例如介电损耗、介电强度等不下降。同时能够根据需要合成特定介电性质的弹性体,为下一代弹性体的批量生产提供了可行的方法。

1.4 自修复型 DEA

研制具有自修复能力的 DEA,使其具有更高的可靠性和稳健性,是近些年研究的一个重要方向。据报道,有些 DE 因电极材料或者电介质本身的性质在发生介电击穿后仍能维持驱动。Pei^[46]研究表明,介电击穿时,薄的单壁碳纳米管电极由于定位分解和破坏位点处导电性的损失而使驱动特性得以维持。Opris 等^[47]也观测到了类似的效应,他们制备的硅树脂/石墨烯复合电极 DE,在发生介电击穿时部分电极和电介质膜可燃,燃烧过程阻隔了破坏位点处的导电通路,使驱动器在击穿电压附近工作时仍能维持稳定。但这种以牺牲电极或电介质材料为代价的 DEA 不能算是真正意义上的自修复。

Hunt 等^[48]制备了一种具有自修复能力的硅树脂基 DEA。该弹性体是具有两相结构的电介质,由开孔硅树脂海绵饱和填充硅油组成。当电介质受到刺穿、剪切等破坏时,硅油可回流至任何空洞处,重建电介质结构(见图 3)。硅树脂海绵承载硅油提供尺寸稳定性,硅油及时修复受损处,确保了电介质层的完整性,使整个材料在上千次刺激响应的过程中经历多次破坏仍能确保性能稳定。

Bao 等^[49]以中心原子为 Fe(III)、配体为 2,6-吡啶二甲酰胺(H_2pdca)的配合物作为交联剂,交联聚二甲基硅氧烷(PDMS),得到的弹性体由于配合物间特殊的相互作用而使之具有超高延展性和超强自修复能力。Fe(III)与 H_2pdca -PDMS 配体摩尔比为 1:2 时,所制备的 Fe- H_2pdca -PDMS 聚合物膜具有高的介电常数(6.4 ± 0.1)和介电强度($18.8 \pm 0.5\text{MV}/\text{m}$),且滞后效应小,响应速率快。厚度为 $640\mu\text{m}$ 的 Fe-

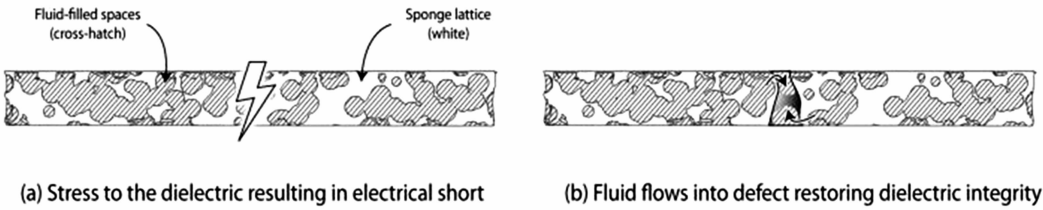


图 3 自修复机理^[48]
Figure 3 Mechanism of self-healing^[48]

Hpdac-PDMS 弹性体膜被刺穿后,经过 72h 的室温放置自修复,施加高压方波信号(1Hz,11kV~0kV)仍能引起 DE 的可观形变,在电压最大值处 11kV(>17.2MV/M)获得 3.6% 的面积膨胀,在原本受损处没有出现介电击穿,性质与未受损弹性体相当。该弹性体具有电活性,虽然目前驱动应变不大,但只要通过进一步的研究来提升其电活性并实现精准控制,加之其超强的自修复能力和超高的柔韧性,必将成为性能优异的人工肌肉材料。

2 人工肌肉的电热驱动机理

2.1 电热驱动器(ETA)简介

电热驱动器的驱动机理与传统的离子型和电子型驱动器明显不同,作为一种创新型的驱动方式,电热驱动是通过热能转换为机械能,材料受温度变化发生体积变化或者相形态的转变,保证驱动器的运行。除了驱动电压低、无需化学电解质环境等优点,电热驱动器还有一些不可取代的优势,如制造工艺简单、适用材料种类众多、驱动行为可控性强、可以通过单元组装制备成复杂的器件等。尽管如此,电热驱动器也存在一些无法忽视的问题,如驱动应力应变小、能量转化效率不高、驱动模式单一等。随着科技的进步,电热驱动器的驱动行程会得到提升,在人工肌肉的应用领域扮演重要角色。

电热驱动器的理论应变与温度的关系式如下:

$$\epsilon = \alpha \times \Delta T$$

式中, ϵ 是应变, α 是线性热膨胀系数, ΔT 是温度的增量。当温度与理论应变的数据与实际试验中得到的数据相近时,可以表明驱动是受电热效应控制。可能产生的误差是由接触环境或者系统的热损失导致^[15]。热驱动效应最著名的是形状记忆材料^[50],例如镍钛形状记忆合金,可以快速伸缩,在大的载荷下传递出大的驱动行程。但电热驱动的具有形状记忆特性的金属材料价格高昂,而且有磁滞现象,驱动依赖于上一次的一个循环的驱动历史,使它很难控制。另外,热驱动的形状记忆聚合物能量密度较低,除非使用聚合物纤维加强,但相应制备工艺难度增加。

常见的聚合物电热驱动材料有液晶聚合物^[51]、导电聚合物^[52]、热塑性弹性体和碳纳米管(CNT)复合材料^[14]、聚合物纤维^[4]、碳纳米管纤维^[53]等。液晶聚合物,通常以可形变的导电电线技术为基础,有组装特性,非均质的液晶基元与聚合物链共价交联,在低温时,液晶基元呈向列型排列,是一种线性有序相,聚合物链处于拉伸状态;在较高温度时,聚合物链收缩成无规线团的结构。这种交联聚合物链段的构象在拉伸和收缩线团之间的相转变引起整个材料形貌的可逆变化。导电聚合物^[52]因其容易制备成低电压驱动的驱动器和传感器而广受关注,由于其质轻、易加工、导电率可调节、具有合适的机械性能和热稳定性,又成为理想的电加热元件,构成电热驱动器的重要组成部分。热塑性弹性体和碳纳米管复合材料是研究最为广泛的热驱动人工肌肉材料。将质轻、强度大、导电导热性能优越的碳纳米管材料^[12,54~56]与热塑性弹性体有机结合,可以增加基体的导电性,增强电热效应,引起基体的热膨胀,利用两种材料之间的热膨胀系数的差值和性能的差异,实现弯曲行为和扭转行为。两者热膨胀系数差越大,弯曲性能越明显。聚合物纤维通过加捻工艺的设计与调控,受温度驱动的可以发生体积变化,还可以通过加入受温度变化

引起熔融和固化的客体材料调控体积变化,实现驱动。

常见的电热驱动器有单层^[15]、双层^[18]、多层结构^[19]和新型的纤维结构。单层结构是单一的导电复合物薄膜,可以受温度变化膨胀或收缩;双层是双电层复合物薄膜,由柔性电极和聚合物构成,两者有较大的热膨胀系数差,受热时,双层驱动器会弯向热膨胀程度较小的一侧;多层结构一般为双层结构的组装,可以实现不同类型的驱动模式。

2.2 单层结构 ETA

Fan 等^[15]报道了 CNT 和聚二甲基硅氧烷(PDMS)的复合材料热驱动器,具有可与电介质弹性体相当的性质,CNT 分散在 PDMS 中构筑内部连续的导电网络,CNT 随机均匀地分散在 PDMS 基体中。驱动压力小,在电流驱动下直接膨胀,且不需要电介质弹性体堆叠和卷曲电极材料的制备工艺。Hu 等^[17]研究了溶液混合和涂覆的方法制备的 CNT 和壳聚糖的复合膜(见图 4),在较低的电交电压下实现电热驱动性能,输出的驱动位移与电压频率有关,且驱动设备有一定的运行稳定性(振动测试下稳定超过 3000 多次)。

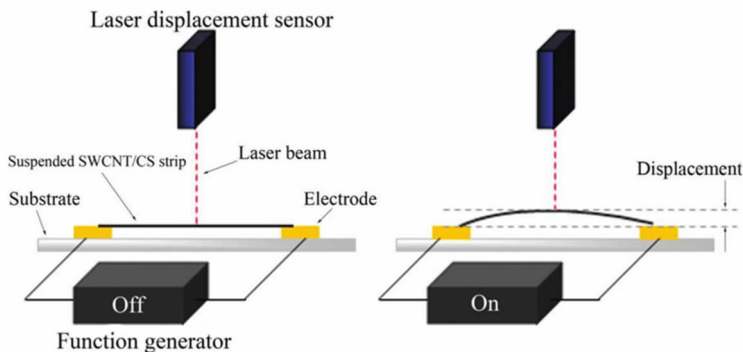


图 4 单壁碳纳米管与壳聚糖复合材料施加电压前后的驱动示意图^[17]

Figure 4 Schematic setup of the electromechanical actuation test before and after voltage is applied^[17]

2.3 双层结构 ETA

Fan 等^[18]用更简单的工艺将线型的多壁碳纳米管片层嵌入 PDMS 中,制备得到双层驱动器结构,可以显著降低聚合物基体的热膨胀系数(从 $3.1 \times 10^{-4}/\text{K}$ 降至 $6.0 \times 10^{-6}/\text{K}$),增大材料的热膨胀系数差值,可以在低驱动电压可控条件下实现更大的弯曲行为。Kim 等^[19]设计了一种新型的 PDMS,片层上下结合 CNT 与 PDMS 复合物的三明治结构的三层热驱动器,由于上下两层的热差实现材料的弯曲行为,将两个三明治结构单元组合起来,通过加热左右两驱动器的不同方向,第一次实现了电热驱动器同时可以进行弯曲和扭转的驱动行为。

在双层驱动器结构的基础上,Fan 等^[57]又制备了一种各向异性、强度大、柔韧的大面积的碳纳米管巴基纸,可以用作柔性电极,与 PDMS 构筑双层热驱动器,实现间断敏捷高效的驱动模式,可以通过 T 型和 U 型驱动单元组装设计复杂的驱动器。Fan 等^[14]设计了一种不同于传统悬臂结构的双层电热驱动器(见图 5),在弹性体封闭的空穴中内置 CNT 电加热器,注入低沸点的液体(例如水),依靠水的相变驱动的驱动器,可以在没有电解质的低电压下工作,驱动速度受电加热功率控制。驱动由蒸发产生的压力引起,有体积变化大,驱动应变大和驱动行为多样化的特点,很大程度上改善了传统电热驱动的问题。

2.4 纤维结构 ETA

新型的电热驱动器材料还有聚合物纤维^[3,4,58,59]。具有纤维结构的人工肌肉材料的弹性熵和较强的链间相互作用,沿纤维轴向线性排列,随温度升高而收缩,纤维直径增加,引起纤维的解扭曲,为旋转驱动提供了巨大的能量,因此热膨胀可以直接转换为扭转,能量密度可与形状记忆聚合物和形状记忆合金相

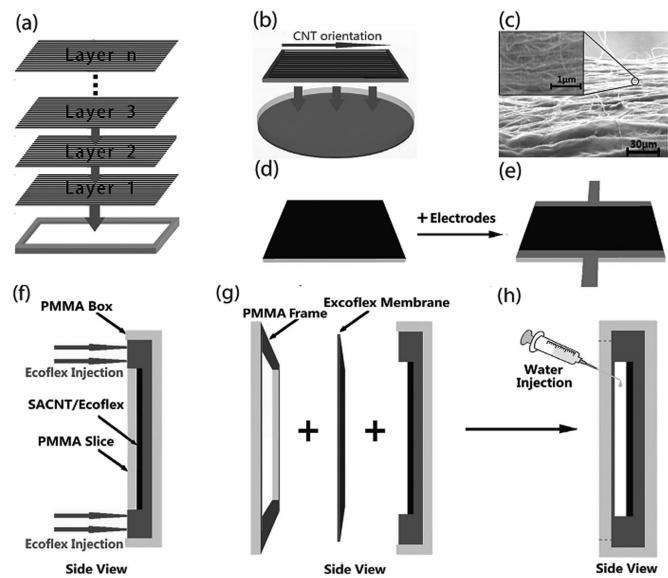


图 5 新型双层电热驱动器制备过程^[14]

Figure 5 Fabrication of the SACNT film and the phase transition actuator^[14]

比。另外，聚合物纤维的小直径有利于快的响应速度。

Lima 等^[3]使用垂直线性排列的碳纳米管束，制备螺旋结构的纱线，且将石蜡作为客体材料取代液态电解质。通过石蜡的熔融与固化引起纱线主体的扭曲与解扭曲，从而产生线性和旋转驱动行为，响应速度快，驱动行程大。体积变化对纱线拉伸收缩与膨胀的影响取决于初始纱线的扭转角度。不同的纱线结构影响驱动器的收缩和旋转速度以及产生的应力大小，加捻的程度与拉伸负载可以调控线圈的程度，线圈的程度影响驱动行程的大小，从而使驱动可控。Chun 等^[58]利用蜘蛛丝限制牵引丝末端不可控的纺丝方法，使用一种高粘弹性损失的由石蜡与聚乙烯苯乙烯和聚苯乙烯的共聚物作为客体，有强衰减响应，与之前的碳纳米管纱线驱动器相比，机械稳定时间减少十倍，动态位置也可以更快更准确地检测。还有研究报道^[60]，将钨金属纳米线通过加捻工艺制成纤维，可以获得强韧且导电性好的纱线，性能优于碳纳米管。纤维中加入石蜡客体材料后，受热时表现出快速的旋转驱动，拉伸模量和 CNT 相当。Haine 等^[4]使用价格低廉的制备钓鱼线和缝纫线的高强度聚合物纤维，可以很简单地通过扭转操作变形制得一种快速、可扩展、无磁滞现象、循环生命较长的拉伸和扭转驱动肌肉。扭转可以使纤维卷绕产生 49% 以上的伸缩。它的载荷能力是相同长度和重量的自然肌肉的 100 多倍，它可以产生的机械功率密度与传统的气动机器相当。

3 人工肌肉材料的水/相对湿度驱动

3.1 湿度驱动器简介

水在自然界中无处不在，是一种最容易获取的资源。水的蒸发液化等物理变化过程是大气环境中重要的能量转换方式之一。水或者相对湿度驱动器利用吸水材料受水或相对湿度变化驱动，转换水的相变提供的化学能，产生机械运动。这种湿度驱动具备环境友好的特性，不同于传统的能量转化形式，不需要外界施加能量，没有严格的引发要求。自然界有许多湿度驱动的例子，脱落的松果通过内部的厚壁组织纤维与外部的硬化细胞间的差异性膨胀，从而可以在干燥的天气下打开，在湿度高的天气下闭合^[22]。野生小麦的种子自然播种也是通过同样的差异性膨胀机理，小麦芒种可以提供方向依赖性力，在循环改变的湿度下进行可逆的弯曲与解弯曲^[23]。有趣的是，这些自然驱动器都有一个共同的结构特征。湿度驱动响应是由两种相互叠加的薄板状双层结构材料在延伸长度上的差异引起的。受自然界的启示，制造的

一种受湿度驱动的双层驱动器,可以进行远程、精确的驱动行为控制。但目前少有成功的湿度控制驱动器的案例,因为研究中的湿度响应材料驱动行为单一,缺乏高的应力,没有快的响应速度和好的形变,驱动输出的功率密度不足,同时也难以实现线性放大的器件制备^[21,61]。

湿度驱动的材料如水凝胶^[9,62,63]、导电聚合物^[64]、碳基宏观材料等被广泛研究^[65,66],水凝胶通过与水的相互作用形成氢键或者静电相互作用,因氢键和静电作用的构筑与破坏实现驱动。不同类型的水凝胶有化学多样性、水合作用强等优点,但存在的问题是响应慢,产生的应力低,末端稳定性不如动物肌肉纤维^[67],且在干燥状态下会失活^[63]。导电聚合物可以通过吸收水改变形状,产生旋转驱动,但功率密度和应力输出不及电化学驱动的同种材料^[68]。常用的碳基宏观材料是指氧化石墨烯和碳纳米管等。

3.2 双层结构湿度驱动器

水/相对湿度驱动器要求吸水性好的材料,且与疏水材料表面有好的结合作用,例如短程的范德华作用力。Lee 等^[61]设计了一种仿生的湿度驱动的双层驱动器,使用层层堆积的工艺将聚丙烯酰胺盐/聚丙烯酸(PAH/PAA)沉积在疏水的长方形聚四氟乙烯(PTEF)线条的一侧。驱动行程受相对湿度的大小和湿度的维持时间影响,通过调节双层亲水薄膜的厚度可以改变薄膜的几何结构和驱动行程。由于双层薄膜技术的图案设计特性,可以设计出不同的几何结构在水的驱动下产生多样化的驱动行为。Ma 等^[64]将导电聚合物聚吡咯与多元醇的硼酸盐网络制成双层结构薄膜,硼酸盐的水解作用和硼酸盐与聚吡咯之间的氢键作用共同调节驱动机械性能,将潜在的水的化学能转化为机械能,驱动输出应力大,刚性的基体使得末端稳定性提高,提升了功率密度,但水的扩散速率慢。

由于仅仅依靠湿度驱动,驱动材料的软物质特性和双片层结构限制了驱动性能,多孔结构的设计可以进一步提高驱动响应速率^[63]。Mu 等^[26]设计了一种氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)双片层,rGO 端疏水且堆砌紧密,GO 端亲水且多孔,受水驱动,但因其具有光、热等多重响应,使驱动行为更加可控。吸水材料中纳米级的空隙受湿度驱动虽然有利于产生大的压力,使水的吸附与解吸附速度增加^[69,70],但是这种结构依然限制了水的流动,线性放大驱动设备时,吸水材料的功率不会增加,因为润湿和干燥的时间尺度与水在材料中的运行距离的平方成正比。而且,外界环境对湿度变化的影响太缓慢,要以季度为时间单位。Sahin 等^[71]利用蒸发表面相对湿度的垂直梯度分布差的新思路,研究了一种可以实现线性升级放大的层状驱动器。但是,只能在二维尺度上放大,且不影响和减弱水合和解水合动力学。在气液蒸发表面上,只要空气中的水分没有饱和,生物孢子表现出很强水合作用驱动。将孢子放在毫米级厚度的塑料聚合物薄膜(聚酰亚胺)上,制备得到一种多层结构驱动器,该驱动器通过百叶窗结构系统来控制蒸发速率,但这种驱动器单位质量的工作容量只有 0.017kJ/kg,明显低于相应的热驱动材料驱动器^[3]。湿度驱动器的双层结构对水的流动有限制作用,且几乎不受外界环境的湿度变化影响,需要提供足够的相对湿度变化。表面相对湿度的分布变化的设计将会有效提高双层湿度驱动器的响应速率与工作容量等。

3.3 纤维结构湿度驱动器

纤维结构的水/相对湿度驱动器也被广泛研究,并在一定程度上改进了双层结构驱动模式单一的缺点和局限性,还具有大的能量密度和快的响应速率。Cheng 等^[66]设计了一种氧化石墨烯水凝胶纤维,该材料具有快速响应和大的形变,但表面的石墨烯片层紧密堆积,内部还是象石墨烯纤维一样松散堆积,功率密度不足。Cheng 等^[72]还制备了一种不对称结构的石墨烯和氧化石墨烯纤维(见图 6),可以在湿度驱动下表现出复杂的驱动行为,形变可控。利用扫描激光束照射预成型的石墨烯纤维,选择性地还原成石墨烯,含氧基团丰富的氧化石墨烯与水有更好的亲合作用,通过水蒸发引起的吸附与解吸附,使纤维产生快速可逆的膨胀与收缩。当相对湿度较高时,纤维快速弯向石墨烯一侧,回到正常环境湿度时,材料恢复初始状态,表现出形状记忆特性。当相对湿度较低时,氧化石墨烯会收缩,纤维弯向氧化石墨烯一侧。材料的弯曲角度与相对湿度大小线性相关。增加氧化石墨烯的激光还原程度,可以提高驱动器响应速率,通过对氧化石墨烯纤维还原区域的设计和定位,可以得到不同的驱动行为。

Peng 等^[73]设计了一种多层螺旋的碳纳米管纱线(见图 7),通过加捻工艺得到线团结构,受有机溶剂

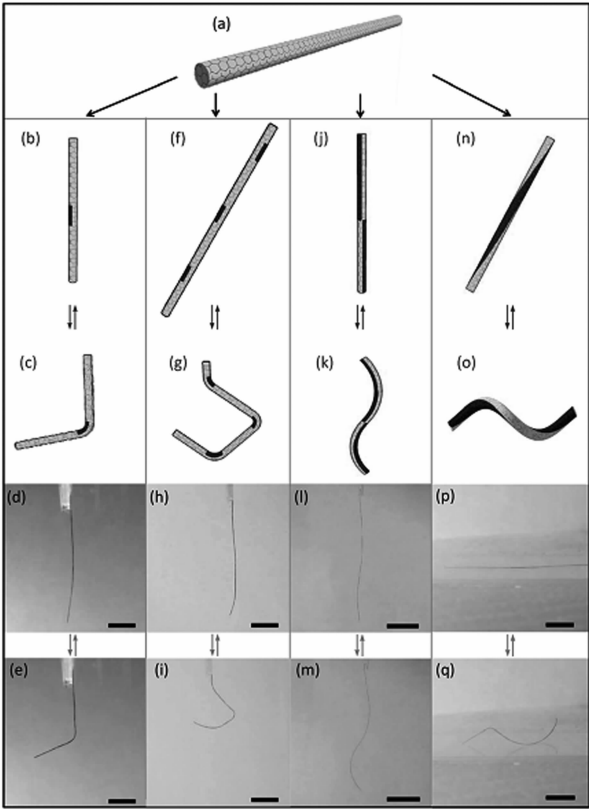


图 6 不同形态的 G/GO 纤维及其在湿度改变下的可逆形变的示意图及照片^[72]
Figure 6 Schematic diagrams and photographs of different designed G/GO fibers and their reversible deformations with changes in humidity^[72]

蒸发驱动,具有非常快的响应速度,与挥发性的溶剂接触后,45ms 内快速拉伸。碳纳米管内部大量的微米级和纳米级的孔隙为溶剂分子的进出提供了快速的通道。他们^[74]又通过氧等离子处理,设计了一种亲水表面的多层螺旋结构的碳纳米管纤维,不损伤碳纳米管表面的线性结构。合适的氧含量还有利于碳纳米管纤维强度的提升,碳纳米管间相互作用加强,且水吸附量增加。螺旋线与水作用产生的体积膨胀引起纤维的收缩与扭转驱动,水由于毛细管力作用渗透进入纤维内部微米级和纳米级的孔道,两者表面接触角小于 90°。根据杨氏方程,水可以润湿碳纳米管表面,碳纳米管纤维遇水后机械性能稳定。调节纤维的旋转角,纤维直径大小和氧含量可以影响驱动收缩应力的的大小。该纤维收缩应力的大小是自然肌肉的 200 多倍,超过目前电驱动碳纳米管驱动器。

具有纤维结构的水/相对湿度驱动器存在的问题是难以象双层薄膜状结构一样线性放大,实现大尺寸器件制备,线性组装的纤维结构驱动器的性能往往不如单个驱动器。Kim 等^[21]受大肠杆菌菌泡的褶皱结构启发,对一种具有线团和褶皱结构的杂化碳纳米管纱线进行研究,发现加入有良好吸水性的聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)作为客体材料,可以实现双层薄膜状驱动器的线性放大组装特性,实现大器件制备。另外,该驱动器的工作容量达到 2.17kJ/kg,超过目前研究的碳纳米管纱线驱动器^[3],仅次于高强度聚合物纱线^[4](2.48kJ/kg),是目前水驱动人工肌肉材料的最高纪录。碳纳米管纱线的表面改性与结构设计将为更高的能量密度和更快的驱动速率的纤维结构驱动器的研究提供可能性,使其在众多人工肌肉材料中脱颖而出。

4 总结与展望

综上所述,电机械过程主导的三种人工肌肉各有优缺点。经过近些年的研究,在驱动电压的降低、综

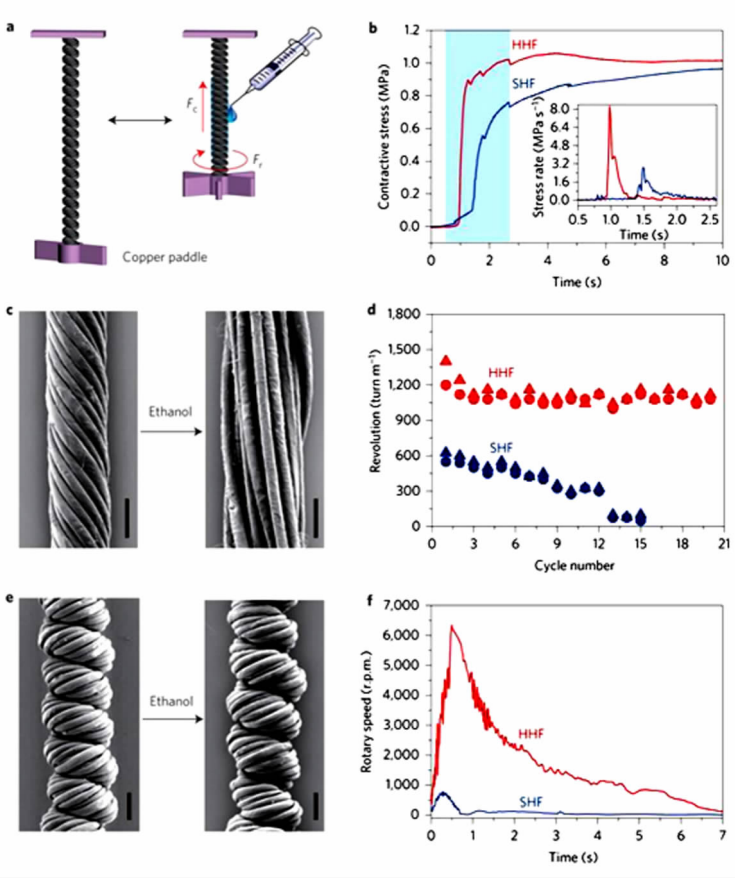


图 7 多层螺旋结构纤维的驱动性能^[73]

Figure 7 Actuation performances of helical fibres^[73]

合性能的提升方面取得了实质性的进展。未来,具有自修复能力的低电压高性能 DEA 材料的研发以及相应器件结构配置的设计将是研究者关注的焦点。随着研究的深入,相信 DEA 的应用将会更广泛、更可靠。电热驱动的人工肌肉优点在于低的驱动电压和免电解质工作环境,可以在室内环境下长时间驱动,避免了电子型和离子型人工肌肉的缺点。但传统的双层悬臂结构限制其驱动行为,新型的电热驱动器结构的设计有效地改善了驱动行为和驱动功率密度。水/相对湿度驱动的人工肌肉具有自驱动、无需外界提供能量的特点,是一种环境友好型驱动器,受驱动材料内部微米级和纳米级尺寸的影响,具有快速的驱动响应和驱动收缩应变率,但驱动器功率密度和线性放大复杂制件受到制约。聚合物人工肌肉已取得重大的研究进展,种类繁多,进一步优化材料性能和驱动器结构可以实现电机械人工肌肉在智能机械和生物工程等领域的应用。

参考文献:

[1] Kim T H, Kwon C H, Lee C, An J, Phuong T T T, Park S H, Lima M D, Baughman R H, Kang T M, Kim S J. Sci Rep, 2016, 6, 8.

[2] Foroughi J, Spinks G M, Wallace G G, Oh J, Kozlov M E, Fang S L, Mirfakhrai T, Madden J D W, Shin M K, Kim S J, Baughman R H. Science, 2011, 334, 494.

[3] Lima M D, Li N, de Andrade M J, Fang S L, Oh J, Spinks G M, Kozlov M E, Haines C S, Suh D, Foroughi J, Kim S J, Chen Y S, Ware T, Shin M K, Machado L D, Fonseca A F, Madden J D W, Voit W E, Galvao D S, Baughman R H. Science, 2012, 338, 928.

[4] Haines C S, Lima M D, Li N, Spinks G M, Foroughi J, Madden J D W, Kim S H, Fang S L, de Andrade M J, Goktepe F,

- Goktepe O, Mirvakili S M, Naficy S, Lepro X, Oh J Y, Kozlov M E, Kim S J, Xu X R, Swedlove B J, Wallace G G, Baughman R H. *Science*, 2014, 343, 868.
- [5] Mirfakhrai T, Madden J D W, Baughman R H. *Mater Today*, 2007, 10, 30.
- [6] van Oosten C L, Bastiaansen C W M, Broer D J. *Nat Mater*, 2009, 8, 677.
- [7] Yu Y L, Nakano M, Ikeda T. *Nature*, 2003, 425, 145.
- [8] Kim J, Hanna J A, Byun M, Santangelo C D, Hayward R C. *Science*, 2012, 335, 1201.
- [9] Sidorenko A, Krupenkin T, Taylor A, Fratzl P, Aizenberg J. *Science*, 2007, 315, 487.
- [10] Brochu P, Pei Q B. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31, 10.
- [11] Pelrine R, Kornbluh R, Kofod G. *Adv Mater*, 2000, 12, 1223.
- [12] Baughman R H, Cui C X, Zakhidov A A, Iqbal Z, Barisci J N, Spinks G M, Wallace G G, Mazzoldi A, De Rossi D, Rinzler A G, Jaschinski O, Roth S, Kertesz M. *Science*, 1999, 284, 1340.
- [13] Liu S, Liu Y, Cebeci H, de Villoria R G, Lin J H, Wardle B L, Zhang Q M. *Adv Funct Mater*, 2010, 20, 3266.
- [14] Zhou Z W, Li Q W, Chen L Z, Liu C H, Fan S S. *J Mat Chem B*, 2016, 4, 1228.
- [15] Chen L Z, Liu C H, Hu C H, Fan S S. *Appl Phys Lett*, 2008, 92, 3.
- [16] Sellinger A T, Wang D H, Tan L S, Vaia R A. *Adv Mater*, 2010, 22, 3430.
- [17] Hu Y, Chen W, Lu L H, Liu J H, Chang C R. *ACS Nano*, 2010, 4, 3498.
- [18] Chen L Z, Liu C H, Liu K, Meng C Z, Hu C H, Wang J P, Fan S S. *ACS Nano*, 2011, 5, 1588.
- [19] Seo D K, Kang T J, Kim D W, Kim Y H. *Nanotech*, 2012, 23, 7.
- [20] Liang J J, Huang L, Li N, Huang Y, Wu Y P, Fang S L, Oh J, Kozlov M, Ma Y F, Li F F, Baughman R, Chen Y S. *ACS Nano*, 2012, 6, 11097.
- [21] Kim S H, Kwon C H, Park K, Mun T J, Lepro X, Baughman R H, Spinks G M, Kim S J. *Sci Rep*, 2016, 6, 7.
- [22] Dawson J, Vincent J F V, Rocca A M. *Nature*, 1997, 390, 668.
- [23] Elbaum R, Zaltzman L, Burgert I, Fratzl P. *Science*, 2007, 316, 884.
- [24] Chen X, Mahadevan L, Driks A, Sahin O. *Nat Nanotech*, 2014, 9, 137.
- [25] Westphal A J, Price P B, Leighton T J, Wheeler K E P. *Natl Acad Sci USA*, 2003, 100, 3461.
- [26] Mu J K, Hou C Y, Zhu B J, Wang H Z, Li Y G, Zhang Q H. *Sci Rep*, 2015, 5, 7.
- [27] Otero T F, Martinez J G. *Prog Polym Sci*, 2015, 44, 62.
- [28] Cheng Z Y, Zhang Q M. *MRS Bull*, 2008, 3, 183.
- [29] Shankar R, Ghosh T K, Spontak R J. *Soft Matter*, 2007, 3, 1116.
- [30] Pelrine R, Kornbluh R, Pei Q B, Joseph J. *Science*, 2000, 287, 836.
- [31] Biggs J, Danielmeier K, Hitzbleck J, Krause J, Kridl T, Nowak S, Orselli E, Quan X N, Schapeler D, Sutherland W, Wagner J. *Angew Chem-Int Edit*, 2013, 52, 9409.
- [32] Shian S, Bertoldi K, Clarke D R. *Adv Mater*, 2015, 27, 6814.
- [33] Araromi O A, Gavrilovich I, Shintake J, Rosset S, Richard M, Gass V, Shea H R. *IEEE-ASME Trans Mechatron*, 2015, 20, 438.
- [34] Maffli L, Rosset S, Ghilardi M, Carpi F, Shea H. *Adv Funct Mater*, 2015, 25, 1656.
- [35] Kim U, Kang J, Lee C, Kwon H Y, Hwang S, Moon H, Koo J C, Nam J D, Hong B H, Choi J B, Choi H R. *Nanotech*, 2013, 24, 315.
- [36] Murray C, McCoul D, Sollier E, Ruggiero T, Niu X, Pei Q, Di C D. *Microfluid Nanofluid*, 2013, 14, 345.
- [37] Romasanta L J, Lopez-Manchado M A, Verdejo R. *Prog Polym Sc*, 2015, 51, 188.
- [38] Jordi C, Schmidt A, Kovacs G, Michel S, Ermanni P. *Smart Mater Struct*, 2011, 20.
- [39] Akbari S, Rosset S, Shea H R. *Appl Phys Lett*, 2013, 102.
- [40] Poulin A, Rosset S, Shea H R. *Appl Phys Lett*, 2015, 107.
- [41] Zhang X Q, Lowe C, Wissler M, Jahne B, Kovacs G. *Adv Eng Mater*, 2005, 7, 361.
- [42] Yang D, Zhang L, Ning N, Li D, Wang Z, Nishi T, Ito K, Tian M. *RSC Adv*, 2013, 3, 21896.
- [43] Niu X F, Stoyanov H, Hu W, Leo R, Brochu P, Pei Q B. *J Polym Sci Pol Phys*, 2013, 51, 197.
- [44] Madsen F B, Yu L, Daugaard A E, Hvilsted S, Skov A L. *Polymer*, 2014, 55, 6212.
- [45] Duenki S J, Ko Y S, Nueesch F A, Opris D M. *Adv Funct Mater*, 2015, 25, 2467.
- [46] Stoyanov H, Brochu P, Niu X, Lai C, Yun S, Pei Q. *RSC Adv*, 2013, 3, 2272.
- [47] Michel S, Chu B T T, Grimm S, Nueesch F A, Borgschulte A, Opris D M. *J Mater Chem*, 2012, 22, 20736.

- [48] Hunt S, McKay T G, Anderson I A. Appl Phys Lett, 2014, 104.
- [49] Li C H, Wang C, Keplinger C, Zuo J L, Jin L, Sun Y, Zheng P, Cao Y, Lissel F, Linder C, You X Z, Bao Z N. Nat Chem, 2016, 8, 619.
- [50] Pinto P A, Sarles S A, Leo D J, Philen M, Champion H A, Black S B, Dorn H C. Asme bio-inspired flow sensors fabricated from carbon nanomaterials; Amer Soc Mechanical Engineers; New York, 2012.
- [51] Petsch S, Rix R, Khatri B, Schuhladen S, Muller P, Zentel R, Zappe H. Sens Actuator A-Phys, 2015, 231, 44.
- [52] Zhou J, Mulle M, Zhang Y B, Xu X Z, Li E Q, Han F, Thoroddsen S T, Lubineau G. J Mater Chem C, 2016, 4, 1238.
- [53] Schulz M. Science, 2012, 338, 893.
- [54] Landi B J, Raffaele R P, Heben M J, Alleman J L, VanDerveer W, Gennett T. Nano Lett, 2002, 2, 1329.
- [55] Bartholome C, Derre A, Roubeau O, Zakri C, Poulin P. Nanotech, 2008, 19, 6.
- [56] Shin S R, Lee C K, So I, Jeon J H, Kang T M, Kee C, Kim S I, Spinks G M, Wallace G G, Kim S J. Adv Mater, 2008, 20, 466.
- [57] Li Q W, Liu C H, Lin Y H, Liu L, Jiang K L, Fan S S. ACS Nano, 2015, 9, 409.
- [58] Chun K Y, Kim S H, Shin M K, Kwon C H, Park J, Kim Y T, Spinks G M, Lima M D, Haines C S, Baughman R H, Kim S J. Nat Commun, 2014, 5, 9.
- [59] Cherubini A, Moretti G, Vertechy R, Fontana M. AIP Adv, 2015, 5, 11.
- [60] Mirvakili S M, Pazukha A, Sikkema W, Sinclair C W, Spinks G M, Baughman R H, Madden J D W. Adv Funct Mater, 2013, 23, 4311.
- [61] Lee S W, Prosser J H, Purohit P K, Lee D. ACS Macro Lett, 2013, 2, 960.
- [62] Islam M R, Li X, Smyth K, Serpe M J. Angew Chem-Int Edit, 2013, 52, 10330.
- [63] Zhao Q, Dunlop J W C, Qiu X L, Huang F H, Zhang Z B, Heyda J, Dzubiella J, Antonietti M, Yuan J Y. Nat Commun, 2014, 5, 8.
- [64] Ma M M, Guo L, Anderson D G, Langer R. Science, 2013, 339, 186.
- [65] Park S, An J, Suk J W, Ruoff R S. Small, 2010, 6, 210.
- [66] Cheng H H, Hu Y, Zhao F, Dong Z L, Wang Y H, Chen N, Zhang Z P, Qu L T. Adv Mater, 2014, 26, 2909.
- [67] Ushiki T. Arch Histol Cytol, 2002, 65, 109.
- [68] Smela E. Adv Mater, 2003, 15, 481.
- [69] Tas N R, Mela P, Kramer T, Berenschot J W, van den Berg A. Nano Lett, 2003, 3, 1537.
- [70] Wheeler T D, Stroock A D. Nature, 2008, 455, 208.
- [71] Chen X, Goodnight D, Gao Z H, Cavusoglu A H, Sabharwal N, DeLay M, Driks A, Sahin O. Nat Commun, 2015, 6, 7.
- [72] Cheng H H, Liu J, Zhao Y, Hu C G, Zhang Z P, Chen N, Jiang L, Qu L T. Angew Chem Int Edit, 2013, 52, 10482.
- [73] Chen P, Xu Y, He S, Sun X, Pan S, Deng J, Chen D, Peng H S. Nat Nanotech, 2015, 10, 1077.
- [74] He S S, Chen P N, Qiu L B, Wang B J, Sun X M, Xu Y F, Peng H S. Angew Chem-Int Edit, 2015, 54, 14880.

Research Progress in Electromechanical Artificial Muscles

DAI Jia, YUAN Wen-jing

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Artificial muscle actuators that can exchange information, convert energy and actuate by mimicking natural muscles have been the focus of developing new materials. Smart polymer exhibiting shape changes in response to environmental stimuli is an excellent candidate for fabricating artificial muscles which have wide-ranging adaptations in robots and the intelligent mechanical system, thus being an important branch of muscle-like actuator investigations. In this review, we mainly summary the recent progress in electromechanical polymer artificial muscles materials including electrostatic actuation, electrothermal actuation, and moisture/relative humidity actuation. Key factors that may affect the actuation process are discussed in order to shed light on possible future research of artificial muscles materials.

Key words: Artificial muscles; Electromechanical; Electrostatic; Electrothermal; Moisture