

磁响应形状记忆复合材料的研究现状及应用进展

韩志鹏^{1,2}, 赵 军^{2,3*}, 王天娇^{2,3}, 李 轶^{1*}, 张 忠^{2,3*}

(1. 天津大学理学院, 天津 300072; 2. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米系统与
多级次制造重点实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:磁响应形状记忆聚合物是一种能在外界磁场刺激下发生形状变化的智能材料,为解决热响应形状记忆聚合物在某些场合无法直接加热促使形状恢复提供了新的方案。本文综述了磁响应形状记忆聚合物的研究进展,结合磁热效应对磁热响应形状记忆机理进行了阐述,介绍了一种无热磁响应形状记忆效应。其次对用于磁响应形状记忆聚合物的主要基体材料进行了介绍,随后介绍了磁响应形状记忆聚合物在生物医用、自愈合、软机器人领域的应用进展,最后,总结了磁响应形状记忆聚合物的优点,提出所面临的问题并进行了展望。

关键词:磁响应; 形状记忆聚合物; 复合材料; 磁热效应

引言

作为智能材料的一个重要分支,形状记忆聚合物(SMP)能够在一定条件下(如光^[1,2]、电^[3,4]、磁场^[5,6]、溶剂^[7,8]等)改变其初始形状并将该形状固定下来,受到外界刺激时再由临时形状恢复至其初始形状,从而实现变形功能^[9,10]。SMP密度小、形变量大、易于加工、价格低廉,具有优异的形状记忆性能,其综合性能如热转变温度(T_{trans})和力学性能也可以轻易地通过各种物理或化学方法进行调节^[11]。这种特性使其在航空航天^[12]、生物医用^[13,14]、电子器件^[15]、智能表面^[16]等领域具有广阔的应用前景。

热响应 SMP 制备工艺成熟、控制方法简单,是众多驱动方式中研究和应用最为广泛的。但在某些场合并不适用直接加热,这严重限制了它的应用。磁场能够无阻碍地穿透人体表层,对人体内的磁性颗粒加热,实现磁热疗,这引起了人们的广泛关注^[17,18]。磁响应为实现远程非接触激活 SMP 带来了新的希望,但目前还没有出现可对磁场作出响应的聚合物。所以,为实现 SMP 对磁场的响应,通常将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、NbFeB、羰基铁、镍锌铁氧体等磁性颗粒引入到热响应 SMP 基体中形成形状记忆复合材料(SMPC)^[5]。本文对磁响应 SMPC 近年来国内外的研究进展进行了阐述。从磁响应复合材料中区分出磁响应 SMPC,对其机理进行了阐述,着重介绍了用于磁响应 SMPC 的几种基体,并对磁响应 SMPC 的应用前景进行了展望。

1 磁响应形状记忆聚合物的定义与机理

1.1 磁响应形状记忆聚合物的定义

并非所有的磁响应复合材料都是磁响应 SMPC,对磁响应 SMP 定义前首先要对 SMP 进行定义。一

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.001

收稿:2021-04-27;修回:2021-08-09;

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2018YFA0208403),国家自然科学基金资助项目(11832010),中国科学院战略重点研究计划项目(XDB36000000);

作者简介:韩志鹏(1995-),男,硕士研究生,研究方向为形状记忆聚氨酯的多刺激响应;

* 通讯联系人:李轶(1979-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事环境分析化学与控制的研究。E-mail:liy@tju.edu.cn;赵军(1974-),男,副研究员,主要从事功能与智能高分子纳米复合材料的研究。E-mail:zhaoj@nanoctr.cn;张忠(1968-),男(汉族),研究员,主要从事聚合物基复合材料的研究。E-mail:zhong.zhang@nanoctr.cn.

般来讲,多数 SMP 是热响应材料,一些光^[2]、电、磁响应 SMPC 的实质也是将其他形式的能量转化为热能,进而实现形状记忆效应(SME)。图 1 显示了典型的热驱动形状记忆形变过程,步骤如下:(1)升温赋形:加热所制备的具有初始形状的 SMP,使材料温度高于其(T_{trans})(T_{trans} 可以是结晶熔融温度 T_m ,也可以是玻璃态化温度 T_g ^[19]),随后对 SMP 施加外力使材料发生形变;(2)降温定型:保持施加外力的状态对材料降温,在材料温度低于 T_{trans} 一段时间后卸去外力,材料形变得以固定为临时形状;(3)升温恢复:将处于临时形状的 SMP 再升温至 T_{trans} ,SMP 在内应力作用下由临时形状恢复至初始形状,至此,完成形状恢复^[20]。综上可知,只有经过形状编程且在外界刺激下发生形状恢复的聚合物才能称为 SMP^[21]。故磁响应 SMPC 必须经过形状编程过程,其次,处于临时形状的 SMPC 经过磁场状态改变后才发生形状恢复。

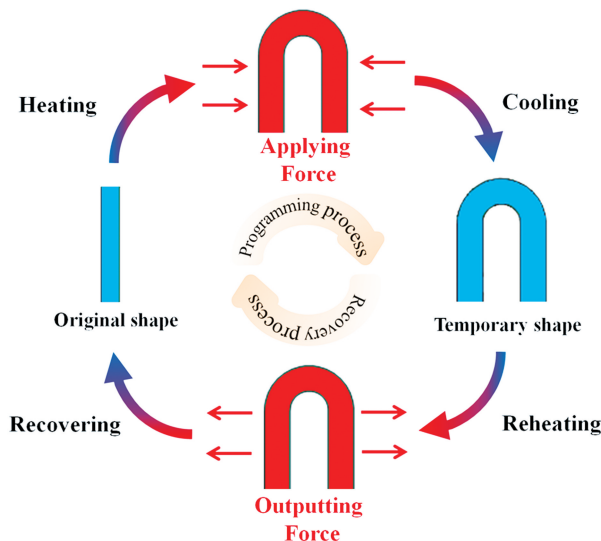


图 1 形状记忆循环过程

Figure 1 Scheme of shape memory cycle

如 Reddy 等^[22]将 Fe_3O_4 引入到水凝胶中,在交变磁场作用下,水凝胶发生体积变化。这个过程虽然涉及磁场作用和体积变化,但体积变化是由于不同温度下分子链收缩程度不同,水分子进入或流出水凝胶网络造成的,属于物理意义上的热胀冷缩而非形状编程。Feng 等^[23]将 Fe_3O_4 引入到 SMP 中,利用永磁体对 SMPC 进行编程固定临时形状,但最后促使 SMPC 恢复初始形状的刺激源是红外光,并非磁场。这两种均属于磁响应复合材料而非磁响应 SMPC。

1.2 磁响应形状记忆聚合物的机理

1.2.1 磁热响应形状记忆聚合物的响应机理

高频电流经过感应线圈时会产生振荡磁场,在磁场作用下,磁性填料通过损耗机制将外磁场能量转化为热能^[24]。损耗机制包括磁滞损耗、涡流损耗和剩余损耗。磁滞损耗是磁性颗粒在交变磁场中反复磁化而因磁滞现象所产生的损耗,磁滞损耗正比于磁滞回线的面积。磁性粒子在交变磁场中磁感应强度不断发生周期性变化,激发起环形闭合电流形成涡流,这部分感生电流所导致的能量损耗即为涡流损耗。剩余损耗中主要的是布朗损耗,指在交变磁场作用下,磁性颗粒因为取向在材料中旋转,与载体摩擦而产生的损耗^[25]。

磁响应 SMPC 是在热响应 SMP 中引入磁性颗粒所得。关于热致 SMP 的响应机理理论目前最广为接受的是石田正雄所提出的两相结合理论^[26]。该理论认为 SMP 由固定相和可逆相两部分构成,固定相用来记忆初始形状,通常由物理交联点或化学交联点构成;可逆相用来固定临时形状,通常由聚合物结晶或玻璃化转变来实现。现结合磁热效应机理对磁响应 SMPC 的响应机理进行解释。如图 2 所示,以结晶型聚合物为例,结晶相为可逆相,交联点为固定相。当 SMPC 处于初始形状时,属于可逆相的链段卷曲

结晶,链段运动冻结,聚合物处于热力学稳定态。对 SMPC 施加交变磁场,磁性颗粒通过损耗机制将电磁能转化为热能,磁性颗粒升温并与周围聚合物基体发生热传导,对基体加热。当 SMPC 的温度高于 T_{trans} 时,结晶熔融,链段运动被激活,在外力作用下,链段沿着外力方向被拉伸取向,聚合物内的熵降低。关掉交变磁场后,SMPC 开始降温,当温度降低到 T_{trans} 以下时,链段运动受到限制开始结晶,能量被储存。去除外力后,SMPC 保持在临时形状,内应力不能产生足够的焓驱使形状恢复,此时聚合物处于热力学不稳定态,有回到初始形状的趋势。再次施加交变磁场,当 SMPC 再次升温到 T_{trans} 以上时,结晶熔融,储存的能量和内应力被释放,在固定相的牵引下 SMPC 回到初始形状,聚合物再次回到热力学稳定态。

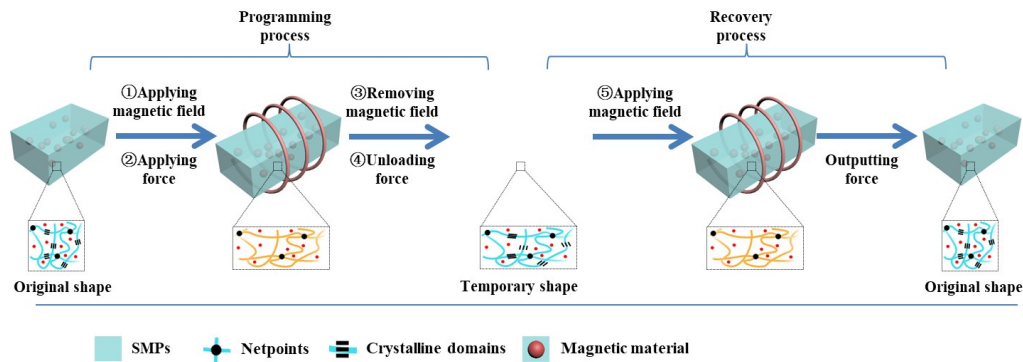


图 2 磁热响应形状记忆机理示意图

Figure 2 Scheme of thermal magnetic response shape memory mechanism

1. 2. 2 无热磁响应形状记忆聚合物的响应机理 无热磁响应形状记忆效应是一种新型的磁响应形状记忆效应,是由 Testa 等于 2019 年率先提出的概念^[27]。受到静磁场作用时,磁流体能在毫秒间做出响应,力学性能如屈服应力、剪切模量、黏度会增加,发生高达 6 个数量级的改变。如图 3(a)所示,将磁流体封入弹性体中,当无外磁场时,磁性颗粒均匀分布在磁流体中,磁流体处于液态。施加磁场后,磁性颗粒重新排列,与磁场方向对齐,导致磁流体刚度增加,流动性下降,形状被固定。图 3(b)展示了无热磁响应形状记忆的过程。首先,在初始情况下(Stage 0),采用定制的模具,对复合材料进行按压(Stage 1)。随后用永磁体施加磁场(Stage 2),在磁场作用下,材料硬化。保持磁场,撤去模具(Stage 3),模具形状被记录下来。当撤去磁场后,磁性颗粒又重新均匀分布,材料软化,所记录的形状消失(Stage 4)。

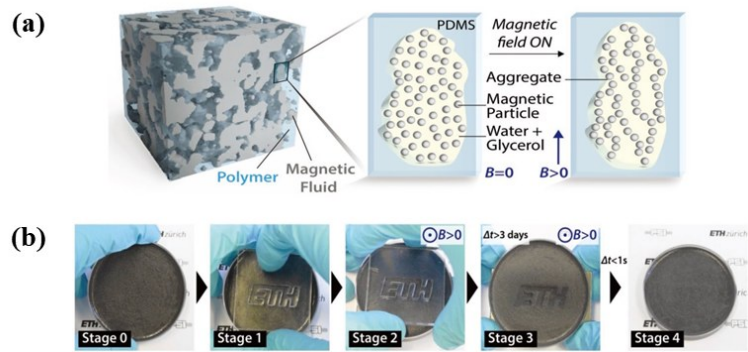


图 3 (a)无热磁响应形状记忆机理;(b)无热磁响应形状记忆过程(2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[27]

Figure 3 (a) Shape memory mechanism and (b) shape memory cycle of athermal megnetic response

(Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.)

2 磁响应形状记忆聚合物的制备方法

磁响应 SMPC 的制备方法呈现出多样化的发展趋势,但本质上并无新的发现,总的来讲可以分为物理法和化学法。物理法制备磁响应 SMPC 的方式主要包括熔融共混和溶液共混。物理法制备工艺简单、操作方便、受环境影响小、易于实现工业化生产。但物理法制备的磁响应 SMPC 中磁性颗粒容易发生团聚,高含量的填料在基体中分散不佳。近来,由于 4D 打印技术的发展,物理法制备磁响应 SMPC 备受欢迎^[13,28]。

化学法制备磁响应 SMPC 主要通过原位聚合^[29,30],与物理共混相比,原位聚合有利于最大化界面相互作用,提高磁性颗粒在 SMPC 基体中的分散性。化学法制备的磁响应 SMPC 结构稳定,在一些反应中会产生化学交联,能有效改善 SMPC 的力学性能、形状记忆性能,提高其在实际应用中的可行性。但是化学法制备磁响应 SMPC 对实验条件要求苛刻,过程较为复杂,只能在实验室条件下合成,难以实现产业化生产。更详细的制备方法会在下一节涉及。

3 磁响应形状记忆聚合物的种类及性能

在众多填料中, Fe_3O_4 容易大规模合成、成本低,具有良好的生物相容性和生物可降解性。有研究表明,尺寸在 20nm 以下的 Fe_3O_4 在人体内的半衰期为 45 天,可通过正常的人体铁循环排出体外^[31],这使得其在生物医学领域备受关注,因此也成为制备磁响应 SMPC 最常用的磁性颗粒。

基体决定了磁响应 SMPC 的基本性能,如形状记忆性能、力学性能、恢复时间等。鉴于磁场能够无阻碍地穿透人体,对植入式设备进行远程激活,早期的磁响应 SMPC 也是为生物医学应用所提出,所以基体大多是具有生物相容性和生物可降解性的聚合物^[32],主要是聚氨酯^[33~35]、聚乳酸^[36~38]及聚己内酯^[11],如今也出现了一些以环氧树脂^[39]、聚酰亚胺^[40]、Nafion^[41] 为基体的磁响应 SMPC,但相关研究并不多见,下面对几种常见基体进行介绍。

3.1 聚氨酯类 SMPC

聚氨酯类 SMP 是由二异氰酸酯与端羟基聚酯或聚醚反应后经扩链生成的共聚物。由二元醇扩链的则为热塑性聚氨酯,由多元醇(如丙三醇)扩链的则是热固性聚氨酯。相比于热塑聚氨酯,热固性聚氨酯具有优良的热稳定性、高弹性和不溶性,对实验条件要求相对较低,在满足 $\text{—OH}:\text{—NCO}$ 约为 1:1 的比例下,即便有些许误差也能保证聚氨酯有良好的力学性能,但成型后的热固性聚氨酯不能像热塑性聚氨酯那样熔融再加工为新的形状^[42]。两种类型的形状记忆聚氨酯(SMPU)均能通过调节软硬段的比例或种类实现对 SMP 基体力学性能和 T_{trans} 的调控以适应不同应用需求。

Correas 等^[43,44] 以 L-赖氨酸二异氰酸酯与蓖麻油大分子二醇为原料,丙二醇为扩链剂,通过两步聚合合成了具有生物相容性和降解性的生物基 SMPU。为解决合成的 SMPU 力学性能差、响应单一的问题,他们将纤维素纳米晶体(CNC)和 Fe_3O_4 引入到 SMPU 中。研究表明,填料的添加提高了 SMPC 的 T_{trans} ,间接地提高了 SMPC 的形状固定率,在整个温度区间内,SMPC 都具有比纯 SMPU 更高的弹性模量和应力。 Fe_3O_4 质量分数为 5% 的 SMPC 在频率(f)为 1018kHz,磁场强度(H)为 $15.9\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的交变磁场下 13s 即恢复初始形状(如图 4 所示)。虽然他们进行了细胞活力测定和血液相容性实验以验证该复合材料在生物医学领域的潜在应用价值,但激活 SMPC 所选用的磁场频率太高,并不适用于人体(医疗安全交变磁场参数 $H \times f < 5 \times 10^9 \text{A}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[45]。Soto 等^[34] 通过溶液共混制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SMPU}$ 复合材料,研究了磁性颗粒浓度对磁响应和感应加热的影响。结果表明磁性颗粒浓度越高,温度加热速率越快(如图 5 所示),所能达到的最高温度也越高,温度速率的提升加快了形状恢复过程,节省了恢复时间。

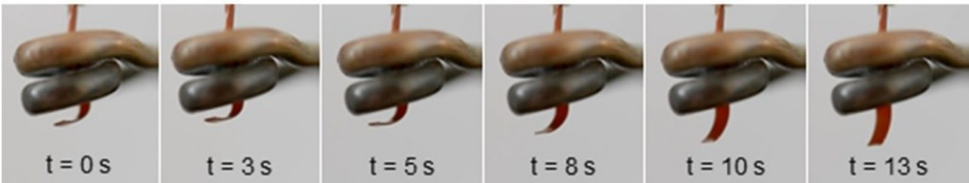


图 4 PU-5MNP-CNC 在交变磁场刺激下恢复初始形状(2022 American Chemical Society 版权许可)^[43]

Figure 4 Shape recovery of PU-5MNP-CNC triggered by an alternating magnetic field
(Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2022 American Chemical Society)

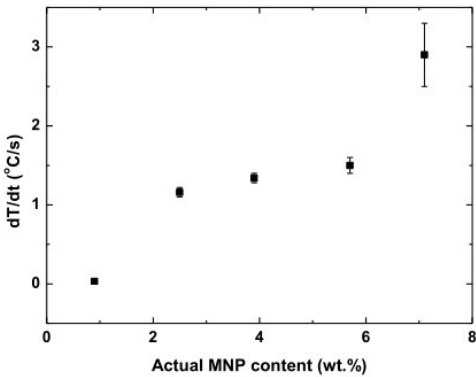


图 5 不同颗粒浓度下样品在磁场中的升温速率(2022 Elsevier 版权许可)^[34]

Figure 5 Heating rate of nanocomposite samples with different Fe₃O₄ loaded submitted to magnetic heating
(Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2022 Elsevier)

3.2 聚乳酸类 SMPC

聚乳酸(PLA)由多个乳酸单体经脱水缩合反应而成,降解产物为二氧化碳与水,对人体及环境无害。PLA 分子结构中含有活性基团,具有良好的可再加工性,还具有高强度和固有的形状记忆特性,这使其在制备 SMP 时具有足够的潜力。但 PLA 的韧性差,所制备纯 SMP 响应单一、形状回复率较差^[37]。

Lin 等将不同含量的 Fe₃O₄ 磁性颗粒与 PLA 熔融共混,通过挤出机制备 3D 打印所需的细丝并打印了左心耳封堵器模型,研究了降解对 SMPC 的力学性能的影响并验证了左心耳封堵器模型在磁场作用下的形状恢复。结果表明所打印的左心耳模型在磁场作用下 38s 恢复初始形状。材料的抗折强度和断裂应变随降解时间的增加而降低,且磁性颗粒的含量越高,降解对应力和应变的影响越大。他们认为未降解的 SMPC 表面有些许裂纹,能够使聚合物增韧;而经过降解后 SMPC 表面的裂纹减少,降低了材料的韧性,由此导致材料的断裂应变下降。引入弹性体是使 PLA 增韧,改善形状恢复率的最有效方式之一。Huang 等^[37]制备了 Fe₃O₄/天然环氧橡胶(ENR)/PLA 三元磁响应 SMPC。Fe₃O₄ 与 ENR 的含氧基团之间存在强相互作用,与 ENR 链发生缠结,驱使部分 ENR 进入 PLA 相中,改善了 ENR 相与 PLA 相之间的界面相容性,从而使材料具有更好的力学性能(图 6)。在 $f=45\text{kHz}$, $H=29.7\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的交变磁场中,Fe₃O₄ 含量为 9.1vol% 的 SMPC 样品 5s 内达到 96.11% 的形状恢复率。

3.3 聚己内酯类 SMPC

聚己内酯(PCL)是由 ε-己内酯单体经开环聚合反应生成的线性高分子聚合物。重复单元上 5 个亚甲基和 1 个极性酯基赋予其良好的柔韧性和可加工性。但 PCL 高温力学性能及形状记忆性较差,为改善其形状记忆功能并提高力学性能,一般需要采用物理或化学方法使其交联^[46],或者将其与其他聚合物共聚或共混^[47]。

Gao 等^[30]以 γ-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷对 Fe₃O₄ 磁性颗粒进行预处理充当交联剂,采

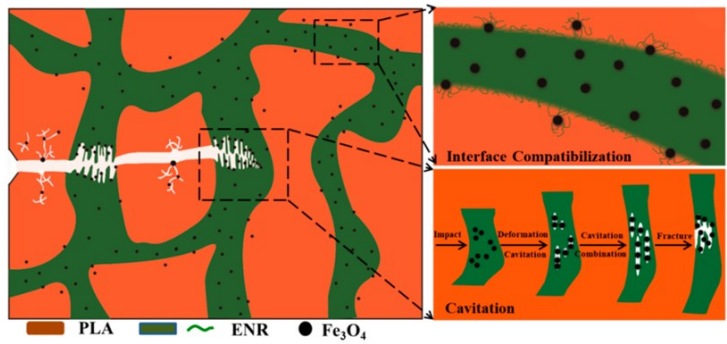


图 6 ENR 增韧 PLA 机理示意图(2018 Elsevier 版权许可) [37]

Figure 6 Mechanism of ENR toughening PLA (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2018 Elsevier)

取原位聚合对聚己内酯预聚物进行交联,获得了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PCL}$ 形状记忆复合材料。得益于对 Fe_3O_4 改性,磁性颗粒在基体中分散良好,力学性能明显提高,SMPC 形状恢复率可达 98%,形状固定率近乎 100%。但是在他们的研究中,颗粒负载量最高也仅为 1.5wt%,在 $f=90\text{kHz}$, $H=59.8\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的交变磁场中,样品需要 212s 才能恢复初始形状,这显然是填料的含量太低所致。高含量的磁热填料带来更强的磁热效应,然而高含量的 Fe_3O_4 纳米粒子由于其固有的大表面能和磁性,使它们容易相互吸引形成团簇,降低其在基体中的分散性,进而影响材料的微观结构、力学性能和形状记忆性能。Du 等[48]基于邻苯二酚基团能与金属原子形成稳定的配位键,将多巴胺封端的 PCL 与 Fe_3O_4 混合,构建了具有形状记忆效应的金属超分子网络(图 7)。研究发现填料含量在高达 15wt% 的情况下依然没有明显的团簇出现,SMPC 在 $f=300\text{kHz}$, $H=4.5\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的交变磁场下,80s 可达 80℃。

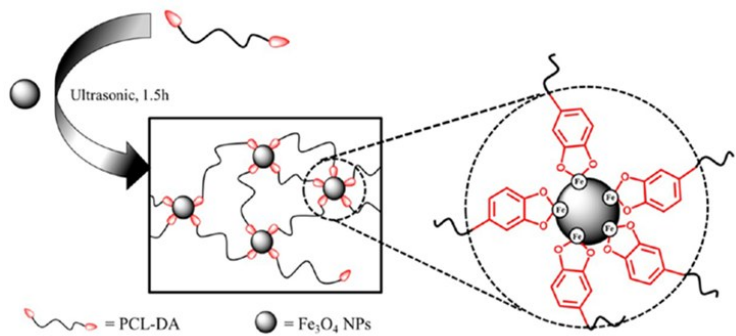


图 7 聚己内酯-多巴胺- Fe_3O_4 网络(2018 American Chemical Society 版权许可) [48]

Figure 7 PCL-DA- Fe_3O_4 networks (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2018 American Chemical Society)

4 磁响应形状记忆复合材料的应用

磁响应 SMPC 能够在磁场刺激下实现远程非接触触发形状改变,利用这种特性可以做成软机器人如抓手、致动器等。居里温度调控机制避免了过度加热带来的伤害,这使其在生物医用领域得到广泛应用。此外,聚合物还能在磁场刺激下升温,由硬变软,实现自愈合功能。

4.1 生物医用

磁场为生物医学中的远程控制提供了一种有效的驱动方法,特别是在封闭和不可接近的环境中,其安全性和有效性已经得到了广泛的研究[38]。根据磁热效应机理,高电阻率的磁性材料在交变磁场中达到居里温度后,磁性材料具有超顺磁性,受限于材料的高电阻率,材料中的感应电流较小,SMPC 既无法

通过磁滞损耗升温,也无法通过涡流损耗升温,因此选择居里温度在安全医疗温度范围内的磁性颗粒可以有效避免过度加热对人体带来的损伤^[17]。依赖于居里温度调节机制和 SMPC 的主动形变能力,磁响应 SMPC 在生物医学领域显示出巨大的潜力。

Zhao 等^[49] 基于对细胞共连续结构的观察和分析,受莲藕微观结构的启发,以 Fe_3O_4 /聚乳酸基 SMPC 为原料,4D 打印了多孔骨组织支架,如图 8 所示。支架以致密状态植入骨缺损内,最后在 30kHz 的交变磁场刺激下恢复初始形状,完美填充骨缺损缝隙。对支架的力学实验和微观力学理论研究表明结构能提供足够的强度来抵抗运动过程中产生的外部载荷,生物学实验证实这些支架具有生物相容性,能够有效支持骨再生长。他们课题组的 Wei 等^[50] 则用同样的材料以墨水直写 3D 打印技术成功打印了 Fe_3O_4 /PLA 形状记忆血管支架,在磁场作用下 10s 内血管支架完成整个展开过程(图 9)。PLA 基 SMPC 具有良好的生物相容性,生物可降解性,但其 T_{trans} 相对较高,这个温度可能会对人体造成损伤。Gu 等^[51] 通过调节丙交酯和己内酯的比例,开发了响应温度在 40℃ 的生物可降解形状记忆聚氨酯,将表面包裹有油酸的 Fe_3O_4 颗粒引入到聚氨酯中。复合材料具有良好的形状固定率和恢复率,经细胞毒性和体外降解测试表明材料具有良好的生物相容性和可降解性,制得的自膨胀血管支架在频率为 20kHz、强度为 $250\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 的交变磁场中 30s 即恢复初始形状。

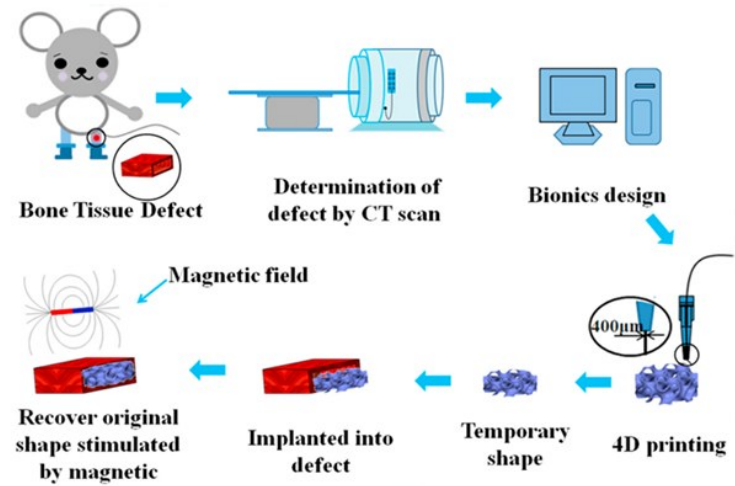


图 8 多孔骨组织结构的设计、制备和植入过程示意图(2020 Elsevier 版权许可)^[49]
Figure 8 Schematic of design, fabrication and implantation process of porous bone tissue structures
(Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2020 Elsevier)

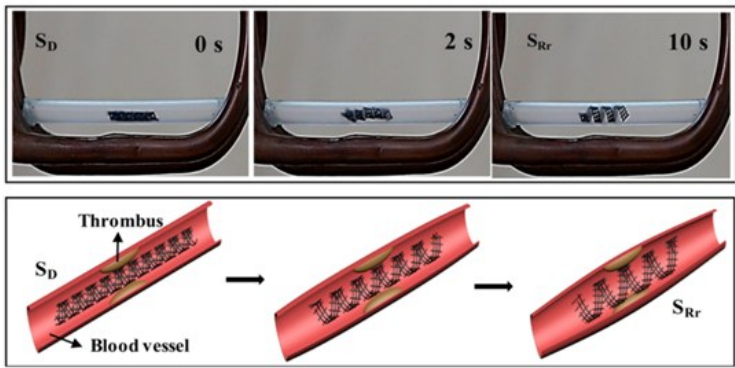


图 9 形状记忆血管支架在交变磁场中形变(2020 American Chemical Society 版权许可)^[50]
Figure 9 Demonstration of shape memory stent triggered by an alternating magnetic field (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2020 American Chemical Society)

与传统的医疗器件相比,由磁响应 SMPC 制成的器件能以压缩或拉伸等便于植入的形状植入人体,随后在磁场刺激下恢复初始形状,使微创手术成为可能,生物可降解性更是大大减少了二次手术带来的伤害。3D 打印技术的兴起使制备具有复杂结构的磁响应医疗器件更为便捷,并能通过建模为患者提供定制化服务。然而医疗器件的要求相对较高,3D 打印技术与磁响应 SMPC 的结合要实现临床应用还需要进一步的努力。

4.2 自愈合

自愈合材料是 20 世纪 80 年代提出的概念,目的在于修复材料裂纹以延长使用寿命^[52]。传统的自愈合材料在修复之前需要借助外力使裂缝闭合,若结合磁响应 SME 可在不影响其他区域的情况下实现远程非接触局部加热,不仅能通过形状记忆效应将断裂处拉合在一起,还能在高温下加速断裂处聚合物网络可逆键交换或链段运动,从而完成自愈合^[53]。

Panigrahi 等^[54]以锰锌铁氧体磁性颗粒为填料,丙烯腈丁二烯共聚物作为基体,共混制备了磁响应 SMPC。填料含量为 20wt% 的复合材料在交变磁场中迅速升温至 148℃,表现出良好的形状恢复率和自愈合功能(如图 10(a)所示),其断裂应变可达 2100%,但应力却小于 200kPa,形状固定率也仅有 34.3%,力学性能的欠缺限制了它的实际应用。Huang 等^[55]基于 PLA/环氧天然橡胶/ Fe_3O_4 的动态硫化,设计了一种具有自愈合功能的热塑性硫化橡胶(TPV)。研究了不同组分下的形状记忆性能和自愈合效率以及 SME 对自愈合效率的影响。结果表明有 SME 辅助的材料表现出更高的自愈合效率,同时发现材料的形状恢复率越好,自愈合效率越高(如图 10(b)所示)。磁响应 SMPC 协同自愈合功能可有效清除意外割伤或断裂带来的力学性能下降,修复材料表面裂纹,延长材料耐久性,具有经济效益,扩展了磁性纳米复合材料的实际应用。

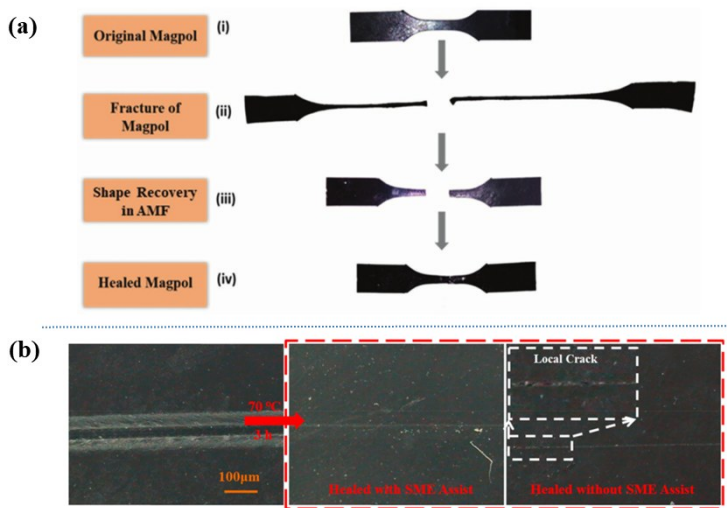


图 10 (a)NBR20 样品恢复并自愈合(2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[54]; (b)PLA/ENR/ Fe_3O_4 光学显微照片: 自愈合前、SME 辅助自愈合、无 SME 辅助自愈合(2019 American Chemical Society 版权许可)^[55]

Figure 10 (a) The NBR20 sample recovered its shape and healed (Reprinted with permission from Ref. [54];

Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.); (b) Optical micrographs of PLA/ENR/ Fe_3O_4 TPV: before healing,

healed with shape memory effect (SME) assist and without SME assist (Reprinted with permission from Ref. [55];

Copyright 2019 American Chemical Society)

4.3 软机器人

机器人扩展了人类能力极限,能做到人类所不能。近些年,各种新材料的发展促进了软机器人的发展,这些软机器人小而轻且灵活,已有大量基于 SMPC 制成的抓手、致动器、爬行机器人等,为机器人领域的发展带来新的活力。磁响应的远程激活特性除了能使软机器人致动,还能利用磁场作用力对软机器

人进行非接触重新编程,这是其他刺激响应所无法做到的。

Ze 等^[56]将微米级 Fe_3O_4 和 NbFeB 颗粒导入到聚丙烯酸酯中,制备了一种无需外力作用即可实现重构变形的磁响应 SMPC。 Fe_3O_4 颗粒在高频磁场下对材料升温使材料刚度下降,随后利用 NbFeB 颗粒高剩磁的特性,在低频磁场下对材料施加磁场作用力使材料形变完成重新编程。利用这种 SMPC 制备的软抓手在磁场作用下张开或闭合,由于基体在低温下具有较大的刚性,软抓手可抓起 1113 倍于自身重量的钢球(图 11(a))。Wang 等^[57]利用结晶型聚合物熔融致收缩和结晶致伸长的特点,以星型低聚己内酯为致动相、星型低聚十五内酯为几何稳定单元、磁性氧化铁为填料,制备了可反复编程的双向可逆致动器,通过开启或关闭磁场,实现两种形状之间的可逆转变。Zhu 等^[28]将 Fe 纳米粒子与 PDMS 共混,制备了用于 3D 打印的油墨,打印的结构在交变磁场中快速恢复形状。得益于 Fe 磁性颗粒在打开或关闭外磁场时会立即获得或失去磁化能力,他们打印了蝴蝶结构,在外加磁场作用下蝴蝶可以快速拍打翅膀,翅膀从最低点扇动到最高点仅需 0.7s(图 11(b))。

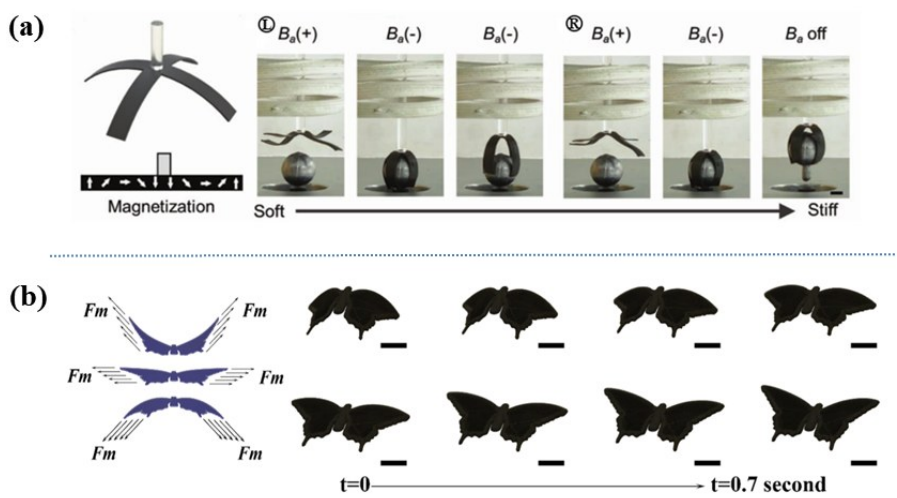


图 11 (a)无形状锁定(左)和有形状锁定(右)的抓手提起小球(2020 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[56];
(b)打印的蝴蝶在磁场中煽动翅膀(2018 American Chemical Society 版权许可)^[28]
Figure 11 (a) Gripper lifting a lead ball without (L) and with (R) shape locking(Reprinted with permission from Ref. [56]; Copyright 2020 John Wiley & Sons, Inc.); (b) A printed butterfly flaps its wings in the magnetic field(Reprinted with permission from Ref. [28]; Copyright 2018 American Chemical Society)

5 总结与展望

本文详细介绍了磁响应形状记忆聚合物目前的发展情况,从磁响应复合材料中区分出了磁响应形状记忆复合材料,其次结合磁热效应对磁热响应形状记忆机理做出了解释,并介绍了一种新型的无热磁响应形状记忆机理,随后介绍了几种常用于制备磁响应形状记忆复合材料的基底,最后阐述了磁响应形状记忆复合材料在生物医用、自修复材料及和软机器人等领域的应用前景。

- 作为一种新兴的智能材料,磁响应形状记忆复合材料扩展了非接触远程触发的概念,具有以下优点:
- (1)均匀加热:磁性颗粒通过交变磁场产生热量,无穿透深度的限制且磁场强度无衰减,即使是结构复杂的大体积构件也能均匀加热;
 - (2)取消了光纤或电线:磁场触发简化了器件设计,取消了向器件提供能量的导线,使器件能够应用于更多场景;
 - (3)选择性区域加热:在特定区域加入磁性颗粒能实现定点加热,加入磁性颗粒的含量不同,材料的升温速率和所能达到的最大温度也不相同,这使得制备具有复杂形状变化的 SMPC 成为可能;

(4)温度调控:通过调控磁性颗粒的居里温度可以准确把控 SMPC 所能达到的最高温度而无需担心过度加热,取消了温度反馈系统。

虽然现阶段磁响应形状记忆复合材料已经取得了众多研究成果并对其在各个领域的应用前景进行了探索,但磁响应形状记忆复合材料的研究还面临着以下待解决的问题:

(1)磁性颗粒的种类较少,大多数以磁热效应为主的复合材料都选择 Fe_3O_4 作为填料,磁性颗粒种类的缺乏限制了磁响应形状记忆复合材料的多元化发展,需要进一步研究;

(2)高含量的磁性颗粒在基体中分散性差,容易引发团聚降低材料的综合性能,尽管目前已经有各种手段来改善,但还需要一些简单的普适化方案;

(3)交变磁场参数不统一,磁场频率和强度对磁热效应影响非常大,但各个研究的磁场参数没有一个标准的区间,对于各研究的磁响应结果难以进行横向对比;

(4)所制备器件的大小受磁场发生设备的限制,需要开发更大的仪器设备;

(5)已探索的应用领域较少,目前关于磁响应 SMPC 应用的研究主要集中在生物医用上,缺乏在智能表面、航空航天等领域的研究,对其他领域的探索以及对最终产品的研究将是十分重要的研究方向。

目前对磁响应形状记忆材料的研究主要集中在合金上,对磁响应形状记忆复合材料的研究远不及对热、光、电响应形状记忆复合材料的研究,还留存着大量的空白待填补。我们有理由相信,随着更多人投入到该领域的研究中,这个局面一定会被改变,磁响应形状记忆复合材料将会凭借它独有的特性在各个领域大放异彩。

参考文献:

- [1] Wang T, Zhao J, Weng C, Wang T, Liu Y, Han Z, Zhang Z. *Compos Part A: Appl S*, 2021, 144:106322.
- [2] Liu Y, Guo Y, Zhao J, Chen X, Zhang H, Hu G, Yu X, Zhang Z. *Compos Sci Technol*, 2019, 177:49~56.
- [3] Liu W, Chen H, Ge M, Ni Q, Gao Q. *Mater Design*, 2018, 143:196~203.
- [4] 李允译,史礼君,豆波,纪晓婧,张雅静,许国贺. *高分子通报*, 2020, 6:1~15.
- [5] Chaudhary V, Mantri S A, Ramanujan R V, Banerjee R. *Prog Mater Sci*, 2020, 114:100688.
- [6] Wang L, Yang Y, Chen Y, Majidi C, Iida F, Askounis E, Pei Q. *Mater Today*, 2018, 21(5):563~576.
- [7] Li Y, Chen H, Liu D, Wang W, Liu Y, Zhou S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(23):12988~12999.
- [8] Zhang F, Xiong L, Ai Y, Liang Z, Liang Q. *Adv Sci*, 2018, 5(8):1800450.
- [9] 王有朋. *高分子通报*, 2020, 6:43~49.
- [10] Xia Y, He Y, Zhang F, Liu Y, Leng J. *Adv Mater*, 2021, 33(6):2000713.
- [11] Zhao W, Liu L, Zhang F, Leng J, Liu Y. *Mater Sci Eng: C*, 2019, 97:864~883.
- [12] Liu Z, Li Q, Bian W, Lan X, Liu Y, Leng J. *Compos Struct*, 2019, 223:110936.
- [13] Zhao W, Zhang F, Leng J, Liu Y. *Compos Sci Technol*, 2019, 184:107866.
- [14] Toncheva A, Khelifa F, Paint Y, Voué M, Lambert P, Dubois P, Raquez J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(35):29933~29942.
- [15] Adiyani U, Larsen T, Zárate J J, Villanueva L G, Shea H. *Nat Commun*, 2019, 10(1):4518~4526.
- [16] Lv T, Cheng Z, Zhang D, Zhang E, Zhao Q, Liu Y, Jiang L. *ACS Nano*, 2016, 10(10):9379~9386.
- [17] Buckley P R, Mckinley G H, Wilson T S, Small W, Bennett W J, Bearinger J P, Mcelfresh M W, Maitland D J. *IEEE T Biomed Eng*, 2006, 53(10):2075~2083.
- [18] Mohr R, Kratz K, Weigel T, Lucka-Gabor M, Moneke M, Lendlein A. *Proceedings of the National Academy of Sciences-PNAS*, 2006, 103(10):3540~3545.
- [19] Wang W, Liu Y, Leng J. *Coord Chem Rev*, 2016, 320/321:38~52.
- [20] Lendlein A, Gould O E C. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(2):116~133.
- [21] Xia Y, He Y, Zhang F, Liu Y, Leng J. *Adv Mater*, 2021, 33(6):2000713.
- [22] Reddy N N, Ravindra S, Reddy N M, Rajinikanth V, Raju K M, Vallabhapurapu V S. *J Magn Magn Mater*, 2015, 394:237~244.
- [23] Feng X Q, Zhang G Z, Bai Q M, Jiang H Y, Xu B, Li H J. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301(2):125~132.
- [24] Gong T, Li W, Chen H, Wang L, Shao S, Zhou S. *Acta Biomater*, 2012, 8(3):1248~1259.

- [25] Hergt R, Andra W, D'Ambly C G, Hilger I, Kaiser W A, Richter U, Schmidt H G. *IEEE T Magn*, 1998, 34(5):3745~3754.
- [26] 崔航,王锋,胡剑青,涂伟萍. *材料导报*, 2017, 31(3):1~6, 31.
- [27] Testa P, Style R W, Cui J, Donnelly C, Borisova E, Derlet P M, Dufresne E R, Heyderman L J. *Adv Mater*, 2019, 31(29):1900561.
- [28] Zhu P, Yang W, Wang R, Gao S, Li B, Li Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(42):36435~36442.
- [29] Cai Y, Feng X, Jiang J. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(9):40220~40228.
- [30] Gao Y, Zhu G, Xu S, Ma T, Nie J. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(1):45652.
- [31] Schmidt A M. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(14):1168~1172.
- [32] Meng H, Li G. *Polymer*, 2013, 54(9):2199~2221.
- [33] Soto G D, Meiorin C, Actis D, Mendoza Zélis P, Mosiewicki M A, Marcovich N E. *Polym Test*, 2018, 65:360~368.
- [34] Soto G D, Meiorin C, Actis D G, Mendoza Zális P, Moscoso Londoño Oscar, Muraca Diego, Mosiewicki M A, Marcovich N E. *Eur Polym J*, 2018, 109: 8~15.
- [35] Calvo-Correas T, Shirole A, Crippa F, Fink A, Weder C, Corcuera M A, Eceiza A. *Mater Sci Eng: C*, 2019, 97:658~668.
- [36] Lin C, Lv J, Li Y, Zhang F, Li J, Liu Y, Liu L, Leng J. *Adv Funct Mater*, 2019, 29(51):1906569.
- [37] Huang J, Cao L, Yuan D, Chen Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 7(2):2304~2315.
- [38] Lin C, Liu L, Liu Y, Leng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(11):12668~12678.
- [39] Vialle G, Di Prima M, Hocking E, Gall K, Garmestani H, Sanderson T, Arzberger S C. *Smart Mater Struct*, 2009, 18(11):115014.
- [40] Yoonessi M, Scheiman D A, Dittler M, Peck J A, Ilavsky J, Gaier J R, Meador M A. *Polymer*, 2013, 54(11):2776~2784.
- [41] Zhang F H, Zhang Z C, Luo C J, Lin I, Liu Y, Leng J, Smoukov S K. *J Mater Chem C*, 2015, 3(43):11290~11293.
- [42] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, Islam M R, Jeyaratnam N, Yuvaraj A R. *RSC Adv*, 2016, 6(115):114453~114482.
- [43] Calvo-Correas T, Shirole A, Alonso-Varona A, Palomares T, Weder C, Corcuera M A, Eceiza A. *Biomacromolecules*, 2020, 21(6):2032~2042.
- [44] Calvo-Correas T, Santamaria-Echart A, Saralegi A, Martin L, Valea Á, Corcuera M A, Eceiza A. *Eur Polym J*, 2015, 70:173~185.
- [45] Hergt R, Dutz S. *J Magn Magn Mater*, 2007, 311(1):187~192.
- [46] Zhu G M, Xu Q Y, Liang G Z, Zhou H F. *J Appl Polym Sci*, 2005, 95(3):634~639.
- [47] Zheng Y, Dong R, Shen J, Guo S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(2):1371~1380.
- [48] Du L, Xu Z, Fan C, Xiang G, Yang K, Wang Y. *Macromolecules*, 2018, 51(3):705~715.
- [49] Zhao W, Huang Z, Liu L, Wang W, Leng J, Liu Y. *Compos Sci Technol*, 2021, 203:108563.
- [50] Wei H, Zhang Q, Yao Y, Liu L, Liu Y, Leng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 9(1):876~883.
- [51] Gu S, Chang K, Jin S. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(3):45686.
- [52] Wu D Y, Meure S, Solomon D. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(5):479~522.
- [53] Li G, Nettles D. *Polymer*, 2010, 51(3):755~762.
- [54] Panigrahi R, Zarek M, Sharma V, Cohn D, Ramanujan R V. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220(17):1900168.
- [55] Huang J, Cao L, Yuan D, Chen Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(48):40996~41002.
- [56] Ze Q, Kuang X, Wu S, Wong J, Montgomery S M, Zhang R, Kovitz J M, Yang F, Qi H J, Zhao R. *Adv Mater*, 2019, 32(4): 1906657.
- [57] Wang L, Razzaq M Y, Rudolph T, Heuchel M, Nöchel U, Mansfeld U, Jiang Y, Gould O E C, Behl M, Kratz K, Lendlein A. *Mater Horiz*, 2018, 5(5):861~867.

Research Status and Application Progress of Magnetically Responsive Shape Memory Polymer Composites

HAN Zhi-peng^{1,2}, ZHAO Jun^{2,3*}, WANG Tian-jiao^{2,3}, LI Yi^{1*}, ZHANG Zhong^{2,3*}

(1. *School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

2. *CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: Magnetically responsive shape memory polymer is a class of intelligent materials that can change its shape in response to stimulation of external magnetic field. It provides a new way to solve the problem that the thermally responsive shape memory polymer cannot be directly heated to recover the permanent shape in some situations. In this paper, the research progress of magnetically responsive shape memory polymer is reviewed. The mechanism of magnetically responsive shape memory polymer is discussed in combination with magnetocaloric effect, and an athermal magnetically responsive shape memory polymer is introduced. Secondly, the main matrix materials used for magnetically responsive shape memory polymer are introduced. Then, the application progress of magnetically responsive shape memory polymer in the fields of biomedical, self-healing and soft robotics is introduced. Finally, the advantages of magnetically responsive shape memory polymer are summarized, the problems faced are put forward and the prospect is given.

Key words: Magnetic response; Shape memory polymers; Composites; Magnetocaloric effect