

IPMC 软体驱动材料研究进展

于 甜^{1,2} 李树锋^{1,2*}

(1.天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387;

2.天津工业大学纺织科学与工程学院,天津 300387)

摘 要 离子聚合物金属复合物(IPMC)具有弹性好、密度低,能够产生较大应变等特点,是目前软体机器人最合适的软体驱动材料之一。但 IPMC 存在驱动力小、寿命短的缺点,因此,许多学者从 IPMC 聚合物电解质材料和电极、IPMC 涂层改性、离子液体介质等方面进行研究,来提高 IPMC 的驱动性能、延长其使用寿命,并发展了以碳纳米管和碳纳米纤维作为电极、离子液体作为介质的 IPMC,可在干态下长期使用,是 IPMC 研究的新方向。

关键词 IPMC,软体机器人,柔性驱动材料,电活性聚合物,Nafion

Research progress on the IPMC soft actuating material

Yu Tian^{1,2} Li Shufeng^{1,2}

(1.Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education,Tianjin University,

Tianjin 300387;2.School of Textile Science and Engineering,Tianjin University,Tianjin 300387)

Abstract The ionic polymer metal composites (IPMCs) with the good elasticity, low density and great strain are one of the optimal soft actuating materials for the soft robots. However, IPMCs show the low actuating force and short lifetime. Many efforts have been made to improve the IPMC actuating properties and extend the lifetime by preparation of polymer electrolytes and electrodes, modification by coating on the IPMCs, utilization of the ionic liquids as the medium and so on. IPMCs with carbon tubes or carbon fibers as the electrodes and ionic liquids as medium could run continuously under the dry conditions and become the developing trend in future.

Key words IPMC, soft robot, soft actuating material, electroactive polymer, Nafion

软体仿生机器人是将仿生学与机器人应用需求相结合,进行人类探索和改造自然的重要方式^[1]。软体仿生机器人的驱动部件由柔性驱动材料构成。离子聚合物金属复合物(IPMC)具有结构柔软、环境适应性好、亲和性强、功能多样等特点,是一种重要的软体机器人柔性驱动材料,由基体聚合物和涂镀在基膜两侧的贵金属电极构成,可作为柔性制动材料来制备人工肌肉、人工皮肤和柔性传感器等软体机器人。

1 IPMC 驱动机理及特性

IPMC 的驱动机理如图 1 所示^[2]。将离子交换膜浸渍在去离子水中,在直流电场作用下,离子交换膜内部的水合阳离子携带溶剂分子通过膜内的微小管道向阴极移动,固定的阴离子保留在骨架

上,引起阳极的收缩和阴极的膨胀,宏观上引发材料向阳极弯曲,发生形变^[3]。

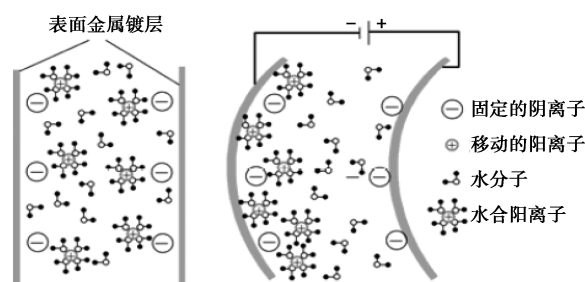


图 1 IPMC 驱动机理示意图

表 1 为 IPMC 与其他功能材料的性质比较^[4]。由表可见,电活性陶瓷(EAC)可产生 30M~40MPa 应力,但应变较小,材质硬而脆,驱动电压在 50~800V。形状记忆合金(SMA)产生的应力可达

基金项目:国家自然科学基金(51603144);国家科技支撑计划(2015BAE01B03);天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140304)

作者简介:于甜(1997-),女,本科生,主要从事功能高分子材料研究。

联系人:李树锋(1977-),女,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事高分子材料及功能材料研究。

700MPa,形变小于 8%,具有一定弹性。硅橡胶 TC5005(DE)材料柔软,形变量高达 150%以上,但驱动电压大于 1kV^[5]。IPMC 的驱动电压只需 4~7V,形变位移大于 10%,质量轻,在电场作用下产生的力密度大,响应迅速无噪声,在医疗器械(比如人造心脏、人造皮肤)、太空探索、机器人、生活娱乐等领域具有潜在的应用前景。

表 1 IPMC 与其他功能材料性能比较

特性	IPMC	DE ^[6]	SMA	EAC
执行位移	>10%	150%	<8%	0.1~0.3%
应力/MPa	10~30	0.3~3.2	~700	30~40
响应时间	ms~s	—	s~min	ms~s
密度/(g·mL ⁻¹)	1~2.5	1	5~6	6~8
驱动电压/V	4~7	>1000	NA	50~800
消耗功率	瓦级	瓦级	瓦级	瓦级
断裂强度	有弹性、易恢复	有弹性、可产生较大变形	有弹性	脆性

2 IPMC 的制备

传统的 IPMC 制备包括 Nafion 膜预处理、膜的粗糙化、电极制备及离子交换 4 个步骤。

2.1 Nafion 膜预处理

制备 IPMC 的离子交换膜要求具有优异的化学稳定性和质子导电性,通常为侧链末端带有磺酸基团(—SO₃H)的全氟离子交换膜,主要包括 Nafion 膜、Dow 膜、Flemion 膜和 Aciplex 膜等,如图 2 所示。不同公司生产的全氟磺酸膜的链长短不同,因而聚合物的交换当量和电导率也有差异^[7]。Nafion[®] 117 是 IPMC 领域使用较多的基膜材料,离子交换能力为 0.98mmol/g。

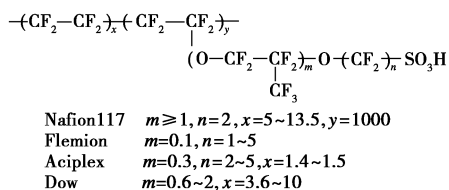


图 2 全氟磺酸型质子交换膜的化学结构

2.2 Nafion 膜的粗糙化

对膜进行粗糙化处理是增强聚合物基底和金属电极间界面粘合力的重要方法。常用的粗糙化方法有砂纸打磨、喷砂设备打磨、等离子体处理等。喷砂机打磨较砂纸打磨均匀,但无法在膜表面形成定向的磨痕。等离子处理可以获得均匀的打磨界面,但

成本较高^[8]。

2.3 制备金属电极

IPMC 电极通常采用化学镀法制备,即将基膜浸渍在含有 Pt、Au、Ni 等贵金属离子的溶液中,选择合适的还原剂还原 Nafion 膜表面吸附的金属离子,使之在膜两侧沉淀形成金属电极^[9]。

2.4 离子交换

IPMC 使用前,还需要通过离子交换把 Nafion 膜中的 H⁺ 替换成其他阳离子。金属阳离子的半径越小,越容易迁移,IPMC 产生的变形力越大。含有 Li⁺ 的 IPMC 形变所产生的力最大,其次为 Na⁺,然后是 K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Ba²⁺。

3 IPMC 面临的技术挑战及研究现状

目前,IPMC 的研究仍局限于实验室阶段,尚未投入到实际应用中,其还面临诸多的主要技术。

3.1 输出力矩小,仅处于 mN 级

许多学者从新型膜材料制备、Nafion 膜改性、增加膜厚、开发新型电极制备等方面进行了研究,以提高 IPMC 的驱动力。

3.1.1 开发新型膜材料

Nafion 膜虽然具有较高的化学稳定性、机械强度和质子导电性,但成本高,不能满足 IPMC 大规模制作的要求。因此,研究人员开发了部分氟化以及非氟化的新型离子聚合物来取代 Nafion。Lu 等^[10]制备了偏二氟乙烯与苯乙烯-马来酰亚胺交替共聚物的共混膜,离子交换能力为 1.6mmol/g,其 IPMC 变形能力比 Nafion 膜大几倍。将聚乙烯醇^[11]、乙烯-乙醇共聚物(EVOH)^[12]用含有磺酸基的琥珀酸适度交联,可提高其机械和化学稳定性,并具有一定的离子交换能力。但由于聚乙烯醇和 EVOH 材质较软,其 IPMC 驱动性能并不理想。Oh 等^[13-14]开发了添加碳纳米管的磺化聚(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)共聚物,使 IPMC 的变形位移增大 1 倍。Jeon 等^[15]制备了聚醚醚酮与偏二氟乙烯的磺化共混膜,离子交换能力达到 2.11mmol/g,膜在电场下的变形力提高 2 倍。

3.1.2 Nafion 膜的共混改性

很多学者通过在 Nafion 溶液中添加碳纳米管、石墨、纳米银等纳米颗粒来提高 IPMC 的力学、热力学以及尺寸稳定等性能。Chung 等^[16]和 Fang 等^[17]采用十六烷基溴化胺为分散剂将纳米银分散到 Nafion 溶液中成膜。何青松等^[18]在 Nafion 溶液中添加纳米 ZnO,得到了多孔 Nafion 膜,使 IPMC

输出力提高 7~8 倍。Lian 等^[19]以多壁碳纳米管作为电极,制备了氧化石墨/Nafion 复合膜,使 IPMC 驱动力提高 4 倍多,位移增加 2 倍左右。

3.1.3 增加膜厚

Lee 等^[20]利用热压的方法使 Nafion 膜厚度增加,其 IPMC 变形力输出明显增大,但变形速度减慢。于景荣等^[21]、徐霖等^[22]研究了溶剂分别为二甲基亚砜(DMSO)、水与乙醇混合物的 Nafion 成膜工艺。台湾的 Ma 等^[23]将以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂的 Nafion 溶液在 60℃下流延成膜,再于 120℃下热处理 30min,由此制备的 Nafion 膜与购买的 Nafion 膜在结晶度、机械强度等性能方面十分相近。

3.1.4 纳米电极制备

纳米电极制备技术^[24]是将金属微粉均匀分散在 Nafion 溶液中制成膜电极,再将 Nafion 膜夹在两个膜电极间进行热压复合得到 IPMC。该方法操作简单,重复性好,为评价不同电极材料对 IPMC 驱动性能的影响提供了新途径。

3.2 IPMC 只能在水中使用

在空气中多次使用时,IPMC 产生的形变和驱动力随着膜内水分不断从内部迁移到表面蒸发,以及水的电解^[25]而逐步降低。因此,许多研究学者希望能够找到一种稳定的有机溶剂来取代水。

3.2.1 膜的防水涂层处理

Kim 等^[26]通过在 IPMC 膜表面涂覆一层聚对二甲苯作为隔水层来减少膜内水分的蒸发。与未涂层处理的 IPMC 相比,用聚对二甲苯涂层的 IPMC 的水分损失由 14%减少到 4%。

3.2.2 采用其他介质代替水

Nemat-Nasser 等使用乙二醇^[27]、丙三醇^[28]代替水作为介质时,IPMC 含液量增加,但膜变硬,IPMC 驱动变形位移减少,变形速度减慢。Bennett 等^[29]研究了 1-乙基-3-甲基咪唑啉三氟甲基磺酸盐离子液体作为介质在 IPMC 导体中的应用。实验发现,这种含有离子液体的 IPMC 在 -9℃时仍然可以发生变形,但其变形响应速度变慢。咪唑啉的溴化盐和硝酸盐能产生较快的响应速度,而咪唑啉的乙酸盐所产生的响应速度较慢^[30]。2003 年,Zhou 等^[31]制备了以离子液体为介质、两侧为聚吡咯电极的 PVDF 聚合物基 IPMC,这种驱动器可在干态下使用,30s 内就可弯曲 180°,连续使用两个月性能不会降低。

3.2.3 碳纳米管离子胶(dry IPMC)

2005 年,Fukushima 等^[32]提出了将单壁碳纳米管分散在离子液体中形成固态凝胶来制备 IPMC 的新方法,其结构类似于三明治:中间为含有离子液体的 PVdF(HFP)聚合物层,两侧为含有碳纳米管的离子液体胶/聚合物电极层。这种结构保证了在较低的工作电压下,IPMC 能在空气下进行快速和长时间的变形。Asaka 等^[33]设计了不含聚合物、只含碳纳米管的离子液体电极层,其变形速度非常快,在 0.05s 就可产生 4mm 的位移。Yoo 等^[34]制备了多壁碳纳米管为电极的 IPMC,其驱动力达到 0.3~0.4gf/g。Terasawa 等^[35]报道了以碳纳米纤维为电极的 IPMC,当电极中炭黑与碳纳米纤维质量比为 1:1 时,IPMC 的应变与添加单壁碳纳米管时相当。Terasawa 等^[36]发现,酸活化后的多壁碳纳米管电极电容从 15~20F/g 增加到 26~33F/g,其 IPMC 应变是添加单壁碳纳米管 IPMC 的 2 倍、非活性多壁碳纳米管 IPMC 的 4 倍。Lian 等^[37]制备了亲水改性多壁碳纳米管电极,其 IPMC 驱动力达到 30gf/g。

4 IPMC 的应用

IPMC 作为一种人工肌肉材料,形变量大、弹性好,具有与生物肌肉相似的特性^[38],可制作成无噪音、动作灵活的人体手臂、鱼类、昆虫等仿生机器人^[39]。东北大学^[40]利用 3D 打印技术首次打印了任意形状和厚度的 Nafion 膜,打印速度快且精度高,大大缩短了生产周期。南京航空航天大学设计出一种 IPMC 驱动的胶囊机器人,可实现胶囊内窥镜在人体内运动的主动式控制^[41],而且操作简单,驱动方式安全可靠。Kim 等^[42]制作了 IPMC 驱动的微型机器鱼,可以自身携带电源,能源消耗较低。美国和墨西哥的人工肌肉研究所将 IPMC 膜制成了太空探索的除尘器,可产生大于 90°的弯曲^[43],用以去除在火星执行任务时探测器表面产生的灰尘。华中科技大学^[44]利用 IPMC 材料制作了触觉显示器,能通过振动刺激人体皮肤产生触觉感知,通过改变振动频率、振动幅度以及空间排列密度来模拟物体表面精细纹理,调节其驱动性能。若将触觉显示器带在指尖,能产生手指划过物体表面的感觉。东北大学^[45]将 5 层 Nafion 膜经多次循环化学镀等工艺制成 IPMC,制作了连接手指关节的人造手指。

5 结语

目前,软体机器人还处于实验室基础研究阶段,

尚未实现产业化。IPMC 具有驱动速度快、驱动电压低、可发生弯曲变形的特性,其驱动特性与人体肌肉最为接近,已成为软体机器人软体驱动材料研究的热点。目前科研人员在 IPMC 的制备及应用等方面已经积累了一些成果,但仍面临一系列问题亟待解决:首先要实现小驱动电压下产生大的机械性能输出,还需要在长期使用过程中具有良好的化学稳定性;此外,保持聚合物材料能在无水状态下长期使用,且驱动性能没有明显下降也是研究的重点。从 IPMC 人工肌肉的制备到其软体机器人的可实用化,还有很长的道路要走。随着众多研究人员不断攻克 IPMC 人工肌肉的各种瓶颈问题,不断获得系列实际应用的技术和数据,IPMC 软体机器人必将迎来产业化的春天。

参考文献

- [1] 王国彪,陈殿生,陈科位,等.仿生机器人研究现状与发展趋势[J].机械工程学报,2015,51(13):27-44.
- [2] 郭闯强,吴春亚,刘宏.离子聚合物金属复合材料驱动器在机器人中的应用进展[J].机械工程学报,2017,53(9):1-13.
- [3] 宋丹.IPVC 力电耦合关系中的分布式等效电路模型研究[D].南京:南京航空航天大学,2017.
- [4] 边历峰,焦正,刘锦淮.离子聚合物人工肌肉材料应用研究进展[J].传感器世界,2001(11):1-10.
- [5] 祁新梅,宗志坚,郑寿森.基于应变能模型的电话性弹胶物平面机电驱动特性[J].高分子材料科学与工程,2012,28(4):164-168.
- [6] 刘立武,李金嵘,吕雄飞,等.电话性介电弹性体的本构理论和稳定性研究进展[J].中国科学,2015,45(5):450-463.
- [7] 潘玥皓.全氟磺酸型质子交换膜的改性及应用性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [8] Kim S J, Lee I T, Yong H K. Performance enhancement of IPVC actuator by plasma surface treatment[J]. Smart Materials & Structure, 2007, 16(1): N6.
- [9] 贺剑,陈建升.离子聚合物-金属复合物材料的研究进展[J].材料保护,2016,49(S1):137-142.
- [10] Lu J, Kim S G, Lee S, et al. A biomimetic actuator based on an ionic networking membrane of poly(styrene-alt-maleimide)-incorporated poly(vinylidene fluoride) [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(8): 1290-1298.
- [11] Lee J W, Kim J H, Goo N S, et al. Ion-conductive poly(vinyl alcohol)-based IPVCs [J]. Journal of Bionic Engineering, 2010, 7(1): 19-28.
- [12] Phillips A K, Moore R B. Ionic actuators based on novel sulfonated ethylene vinyl alcohol copolymer membranes[J]. Polymer, 2005, 46(18): 7788-7802.
- [13] Wang X L, Oh I K, Lu J, et al. Biomimetic electro-active polymer based on sulfonated poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) [J]. Materials Letters, 2007, 61(29): 5117-5120.
- [14] Wang X L, Oh I K, Xu L. Electroactive artificial muscle based on irradiation-crosslinked sulfonated poly(styrene-ran-ethylene) [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2010, 145(2): 635-642.
- [15] Jeon J H, Kang S P, Lee S, et al. Novel biomimetic actuator based on SPEEK and PVDF [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2009, 143(1): 357-364.
- [16] Chung C K, Fung P K, Hong Y Z, et al. A novel fabrication of ionic polymer-metal composites (IPVC) actuator with silver nano-powders[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2006, 117(2): 367-375.
- [17] Fang B K, Ju M S, Lin C C K. A new approach to develop ionic polymer-metal composites (IPVC) actuators: fabrication and control for active catheter systems[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2007, 137(2): 321-329.
- [18] 何青松,杨旭,于敏.适合离子液体迁移的多孔 IPVC 制备及表征[J].化学工程师,2017,31(3):5-9.
- [19] Lian Y, Liu Y, Jiang T, et al. Enhanced electromechanical performance of graphite oxide-nafion nanocomposite actuator[J]. Journal of Physics Chemistry, 2010, 114(21): 9659-9663.
- [20] Lee S J, Han M J, Kim S J, et al. A new fabrication method for IPVC actuators and application to artificial fingers[J]. Smart Materials & Structures, 2006, 15(15): 1217-1224.
- [21] 于景荣,衣宝康,刘富强,等.再铸 Nafion 膜的制备及应用[J].膜科学与技术,2002,22(4):26-30.
- [22] 徐霖,徐洪峰,李海燕.再铸 Nafion 膜的制备和性能分析[J].膜科学与技术,2005,25(1):4-8.
- [23] Ma C H, Yu T L, Lin H L, et al. Morphology and properties of Nafion membranes prepared by solution casting[J]. Polymer, 2009, 50(7): 1764-1777.
- [24] Chung C K, Fung P K, Hong Y Z, et al. A novel fabrication of ionic polymer-metal composites (IPVC) actuator with silver nano-powders[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2006, 117(2): 367-375.
- [25] Bar-Cohen Y. Electroactive polymers(EAP) actuators as artificial muscles-reality, potential and challenges[J]. Journal of Spacecraft & Rockets, 2005, 39(6): 822-827.
- [26] Kim S J, Lee I T, Lee H Y, et al. Performance improvement of an ionic polymer-metal composite actuator by parylene thin film coating[J]. Smart Materials & Structures, 2006, 15(6): 1540-1546.
- [27] Nemat-Nasser S, Zamani S. Experimental study of Nafion- and Flemion-based ionic polymer-metal composites(IPVCs) with ethylene glycol as solvent[C]//Proceeding of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2003, 5051: 233-234.
- [28] Nemat-Nasser S. Micromechanics of actuation of ionic polymer-metal composites[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(5): 2899-2915.