

特约专栏

## 软体材料研究现状及进展

孙建宇, 王永泉, 朱伯韬, 朱良全

(西安交通大学机械工程学院, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 软体材料(杨氏模量通常在  $10^4 \sim 10^9$  Pa 之间)普遍具有弱影响引发强响应的基本特征。软体材料的范围十分广泛, 有以橡胶、液晶等为代表的业已高度产业化应用的传统软体材料, 也有以智能凝胶、电活性聚合物、形状记忆聚合物等为代表的智能软体材料。后者独特的刺激敏感特性使其在软体机器人、软体电子、生物医疗、航空航天等领域拥有广阔应用前景。面向工程科技前沿, 首先介绍了可降解聚氨酯、水凝胶等的材料特性、制备工艺及其在生物医疗领域(如药物定向释放和组织工程)的应用, 随后重点对以离子聚合物-金属复合材料(IPMC)和介电弹性体(DE)为代表的电活性聚合物(EAP), 以及形状记忆聚合物(SMP)的基本特性与研究进展进行了梳理和介绍。最后分析了软体材料产业化应用所面临的问题, 展望了智能软体材料与增材制造技术相结合的 4D 打印技术的发展趋势。

**关键词:** 软体材料; 聚氨酯; 水凝胶; 电活性聚合物; 形状记忆聚合物; 4D 打印

**中图分类号:** TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)10-0783-08

## Research Status and Progress of Soft Materials: A Review

SUN Jianyu, WANG Yongquan, ZHU Botao, ZHU Liangquan  
(School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Soft materials, whose Young's modulus typically scatters between  $10^4$  and  $10^9$  Pa, have the basic characteristic that they may strongly respond to weak stimuli. The range of soft materials is so wide; not only those traditional soft materials such as rubber and liquid crystal which have been highly industrialized, but smart soft materials represented by smart gel, EAP (electroactive polymers) and SMP (shape memory polymers), etc. The special stimuli-response properties make the latter ones have broad application prospects in many significant fields, e. g., soft robotics, soft electronics, biomedical engineering, and aerospace. Focusing on the frontiers of engineering technology, this paper firstly gives brief introductions about the material properties and preparation processes of the two kinds of traditional soft materials, i. e., biodegradable polyurethanes and hydrogels, with emphasis on their applications in biomedicines such as targeted drug release and tissue engineering. Then, the EAPs, represented by ionic polymer-metal composites (IPMC) and dielectric elastomers (DE), as well as SMPs, are highlighted by the presentation and analysis for their basic characteristics and state-of-the-art applications. Finally, the problems faced in engineering applications of soft materials are analyzed, and the trend of 4D printing technology combining soft materials with additive manufacturing is prospected.

**Key words:** soft materials; polyurethanes; hydrogels; electroactive polymers; shape memory polymers; 4D printing

### 1 前言

材料的软硬程度一般用杨氏模量加以表征<sup>[1, 2]</sup>。如图 1 所示, 金属、硬塑料等常用工程材料的杨氏模量大

多在  $10^9$  Pa 以上, 而橡胶、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酯类弹性体和有机生物体如皮肤、肌肉组织等, 其杨氏模量大多在  $10^4 \sim 10^9$  Pa 之间。在工程语境下, “软”和“硬”有时是个相对概念, 很难明确定义; 但通常以  $10^9$  Pa 为界, 将杨氏模量在该量级以下的视为软体材料。

软体材料一般由大分子或基团组成。柔软性和复杂性是此类材料的两大特征<sup>[3]</sup>。它们通常在外界微小作用下即可产生显著的宏观效果, 即弱影响引发强响应<sup>[4]</sup>。目前实际中应用较多的软体材料包括橡胶、聚合物弹性体、液晶、凝胶等<sup>[5, 6]</sup>。近年来, 随着人们应用需求的

收稿日期: 2018-04-02

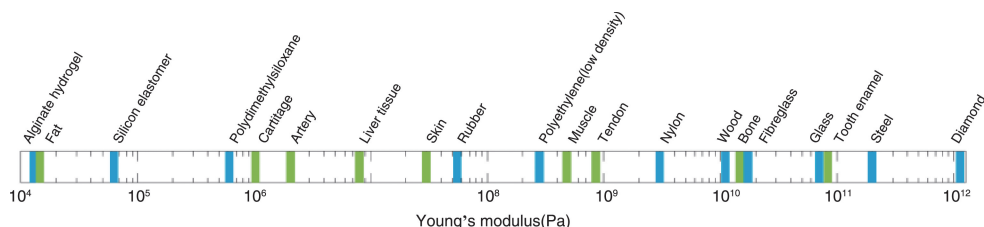
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51375367)

第一作者: 孙建宇, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王永泉, 男, 1975 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: yqwang@xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.10.05

图 1 材料杨氏模量分布示意图<sup>[1]</sup>Fig. 1 Distribution of material Young's modulus<sup>[1]</sup>

持续拓展和材料设计、制备技术的不断进步,一些智能型软体材料也迅速走进工程科技前沿领域,在软体机器人、软体电子学、生物医学、航天航空等领域表现出独特的性能优势和巨大的应用潜力<sup>[7]</sup>。如在软体机器人领域,可利用此类材料开发类肌肉或皮肤组织的软体智能执行器或致动器,以更好地提升人机交互的安全性和环境兼容性。图 2 给出了常见软体材料的分类及种类。

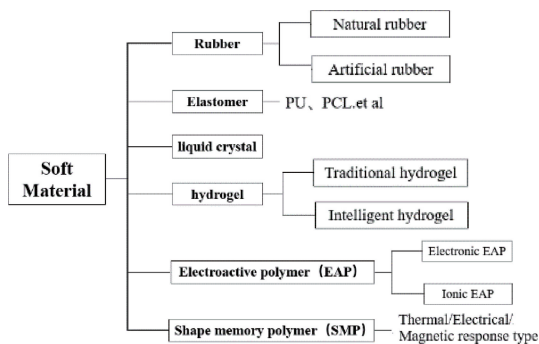


图 2 软体材料的分类

Fig. 2 Classification of soft materials

鉴于橡胶和部分类橡胶弹性体、液晶等材料在工程中的常规型应用已相当普遍,本文将主要聚焦于软体材料在工程科技前沿领域的应用,重点对聚氨酯、水凝胶,以及电活性聚合物、形状记忆聚合物等智能软体材料的基本特性和应用情况加以介绍及展望。

## 2 传统软体材料

### 2.1 聚氨酯材料

聚氨基甲酸酯(polyurethane, PU)简称聚氨酯,分为聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯两大类。此类材料具有软、硬段交替排列的多嵌段结构,硬段一般为刚性大、极性很强且形成氢键的芳香族或脂肪族二异氰酸酯,软段则为结晶度不高、熔点较低、具有不规整线型结构的端羟基聚醚或聚酯。

聚氨酯因具有较高的机械强度和氧化稳定性,良好的柔曲性和回弹性,以及优良的耐油性、耐溶剂性和耐火性等优点,在众多行业中得到了广泛应用。传统的聚氨酯主要以泡沫塑料、涂料、粘合剂、类橡胶弹性体等

形式存在,主要用在土建、采矿和石油工程中起堵水、稳固建筑物或路基的作用,或作为铺面材料用于铺设运动场跑道、建筑物室内地板等。

近年来,随着技术的进步和人们对环境与健康问题的日益关注,可降解聚氨酯成为一个热门研究方向。其合成原料可通过植物油、淀粉、天然橡胶等物质制备。Miao 等<sup>[8,9]</sup>以环氧化的单甘油酯和乳酸为原料,采用环氧-开环方法合成聚氨酯用多元醇,所制备的聚氨酯具有良好的机械性能、生物相容性和耐酸碱性能。Hojabari 等<sup>[10]</sup>以大豆油为原料,得到两种结构的大豆油基异氰酸酯并在实验室成功实现了聚氨酯材料的制备。Yang 等<sup>[11]</sup>采用氧化的玉米淀粉制备水性聚氨酯,并对其机械性能及疏水性能进行了研究,结果表明,玉米淀粉可使聚氨酯的结构和形态发生显著变化,进而对其机械性能产生明显影响。此外,Biswas 等<sup>[12]</sup>、Duarah 等<sup>[13]</sup>探讨了能有效提升材料性能的工艺方法,改进后的材料在室温下具有优异的力学性能(拉伸强度 17 MPa,断裂伸长率 1450%,韧性 163 MJ/m<sup>3</sup>)。

组织工程是可降解聚氨酯的重要应用领域。组织工程的概念最早由 Langer 和 Vacanti 提出<sup>[14]</sup>,其基本原理是从机体获取少量细胞在体外进行培养,再将扩增的细胞种在可降解的支架材料上,支架植入受损部位后可促进新组织的生成,随后被逐步降解吸收<sup>[15]</sup>。而可降解聚氨酯的以下特点,使其成为优异的组织工程支架材料:①良好的生物相容性;②可调控的机械性能;③良好的降解性能及可控的降解速率,且降解产物无毒;④良好的成型加工性。Sandeep 等<sup>[16]</sup>在可降解聚氨酯制备的多孔支架中培养间充质干细胞,21 天后检测到聚集蛋白多糖等软骨细胞外基质的表达,表明干细胞能有效分化为软骨细胞。Hsu 等<sup>[17-19]</sup>以聚己内酯(PCL)、聚乳酸(PLA)等为原料制备的可降解聚氨酯支架在软骨、中枢神经系统修复中得到有效应用。Hao 等<sup>[20]</sup>采用 L-赖氨酸乙酯二异氰酸酯(LDI)、1,3-丙二醇(PDO)、L-赖氨酸、PCL、聚乙二醇(PEG)合成了轻度交联的聚氨酯,该材料具有良好的延展性和力学强度,能降低蛋白吸附和血小板粘附,促进细胞增殖,诱导抗炎因子分泌,在软组

织修复中有很好的应用前景。

Wagner 课题组<sup>[21, 22]</sup>应用可降解聚氨酯支架开展了血管、腹膜和心脏补片的修复研究。实验表明支架可促进受损组织的愈合与再生, 且与生物组织相容性好, 降解吸收过程中未出现明显的毒性与免疫反应。

临床手术中面临的一大难题是外伤性脑损伤的复原和大脑组织的重建。Wang 等<sup>[23]</sup>用孔隙率 83%~87%、平均孔径 20~23  $\mu\text{m}$  的聚氨酯支架成功实现了大鼠受损脑组织的辅助再生。实验表明脑神经血管及轴突等脑组织在支架中生长良好, 8 周后支架被逐渐降解吸收且大鼠受损的运动机能基本恢复。

## 2.2 水凝胶

水凝胶是通过化学交联或物理交联形成的具有三维网络结构的高分子材料, 其分子结构中有高度亲水的基团, 在水中能显著溶胀但不溶解, 水溶剂可能以键合水、自由水、束缚水等不同形式存在于高分子网络中而失去流动, 且材料的保水性能良好, 即使加压也不易脱水。

水凝胶具有良好的生物相容性和生物降解性, 因此在生物医药领域备受重视, 是第一种成功用于人体的生物高分子材料, 在组织工程、细胞及蛋白质定向传输、药物定向释放等方面得到了有效应用<sup>[24-26]</sup>。

### 2.2.1 在药物定向释放中的应用

使药物在指定位置实现可控释放, 对某些疾病的治疗具有重要意义。用于药物运输的水凝胶应具备高的药物负载效率和能在指定位置持续实现药物释放的能力。此外, 水凝胶结构中含有可修饰的基团, 可与其他功能性基团或者药物相结合来提高其负载药物的能力。独特的三维网络结构使水凝胶具有较大的表面积体积比, 因此有较高的药物负载效率, 并可改善微溶性药物的溶解和吸收。药物的释放可受化学或物理机制的控制<sup>[27]</sup>。如图 3 所示, 当水凝胶感受到外界刺激, 如 pH、离子强度和温度时, 结构形态会发生显著变化而使药物释放。

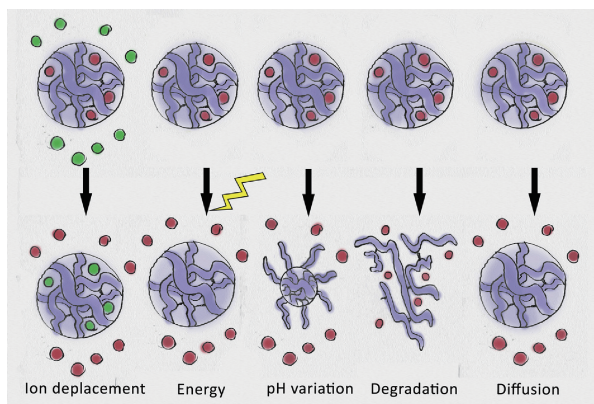


图 3 水凝胶释放药物的不同方式<sup>[27]</sup>

Fig. 3 Different ways for hydrogels to release drugs<sup>[27]</sup>

Wang 等<sup>[28, 29]</sup>制备了含有非蛋白结合的苯妥英钠 (PHT) 的纳米凝胶, 该抗癫痫药可在癫痫活性发生时释放。Ullah 等<sup>[30]</sup>制备了葡萄糖敏感水凝胶, 其中含有可将葡萄糖氧化成葡萄糖醛酸的氧化酶以及在葡萄糖醛酸存在下可以质子化的胺, 从而降低了 pH 值并导致水凝胶纳米粒子溶胀和药物释放。这种释放机制使胰岛素仅在葡萄糖水平较高时才能释放, 对于胰岛素疾病的治疗具有重要意义。Wang 等<sup>[31]</sup>把荧光纳米碳点 (CDs) 固定在葡萄糖印记的水凝胶体系中, 合成的混合印记水凝胶可随环境葡萄糖浓度的变化发生可逆的膨胀和收缩, 进而恢复或淬灭嵌入 CDs 的荧光信号, 实现生化信号与光信号的转化, 达到了检测葡萄糖浓度的目的。

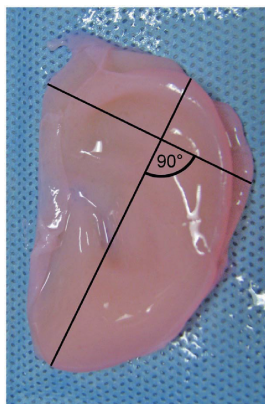
### 2.2.2 在组织工程中的应用

水凝胶的三维网络结构使其吸水后变得柔软, 具有与生物组织类似的粘度、弹性和柔软度且不易破裂。水凝胶中的水可使溶于其中的低分子量物质从其间渗透扩散, 具有膜的特性, 与含大量水分的人体组织相类似, 便于细胞和蛋白质的粘附生长, 因此水凝胶在组织工程中已得到诸多成功的应用。

Selvam 等<sup>[32]</sup>以马来酸盐、木糖醇和聚乙二醇共聚形成的 pXMP 大分子为原料, 以丙烯酸为交联剂制备的水凝胶, 具有优异的力学性能和降解可控性, 在降解过程中基质孔隙率逐渐增加, 为蛋白质的吸附和细胞粘附生长提供便利。

组织工程所用的支架或植入体常需要针对实际情况进行形状和尺寸的定制。水凝胶的传统成型方式如交联聚合、接枝共聚等, 难以精确控制其结构形态与材料分配, 而逐层堆叠的 3D 打印方式则在精确控制方面表现出明显优势。Tetsu 等<sup>[33]</sup>以聚乳酸和聚乙二醇为原料, 采用立体光固化技术制备了二十四面体的多孔和非多孔水凝胶支架。这些支架具有优良的力学性能和孔隙连接性, 细胞可在支架材料上黏附分化。Arcaute 等<sup>[34]</sup>以聚乙二醇双丙烯酸酯为原料, 采用选择性激光烧结 (SLS) 技术制备了具有多内腔结构的水凝胶神经导管支架, 该支架经冻干/溶胀后, 能维持材料初始形态, 可用于生物体内移植。美国康奈尔大学<sup>[35]</sup>用 I 型胶原蛋白水凝胶与牛耳活细胞组成原材料, 成功打印出了人体耳廓, 如图 4 所示。该耳廓的功能和外表与正常人耳廓具有很高的相似度。在后续培养中, 胶原蛋白水凝胶与细胞相互作用良好, 且逐渐降解并被细胞自身合成的细胞外基质代替。Cvetkovic 等<sup>[36]</sup>通过哺乳动物的骨骼肌冲动以及不对称物理设计对 3D 打印水凝胶生物机器人的发展进行了分析, 并通过光固化立体造型 (SLA) 技术对水凝胶生物机器人的结构设计和材料特性进行优化。



图 4 3D 打印水凝胶人工耳廓<sup>[35]</sup>Fig. 4 3D printed hydrogel artificial ear<sup>[35]</sup>

除上述应用外,工艺参数对水凝胶成型精度和力学性能的影响也是重点研究对象。Kang 等<sup>[37]</sup>用藻酸盐、光交联聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG-DA)和明胶制备水凝胶,并评估了打印工艺参数对成型精度的影响。西安交通大学<sup>[38]</sup>利用自主开发的光固化成型设备制备结构复杂的聚乙二醇水凝胶支架,并探索了光固化技术制备水凝胶支架的结构精度控制理论与方法。

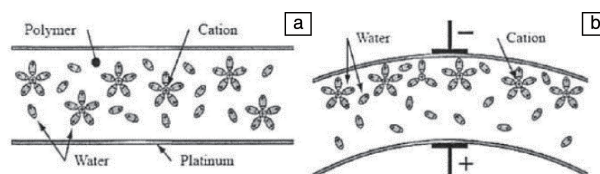
### 3 智能软体材料

#### 3.1 电活性聚合物

电活性聚合物(electrically active polymers, EAP)在外加电场激励下,可产生伸缩、膨胀、收紧或者屈曲等多种形式的力学响应<sup>[39, 40]</sup>。根据作用机理可分为电子型和离子型两大类。电子型 EAP 材料在直流电场作用下可产生诱导位移,但是需要较高的激励电场( $>100 \text{ V}/\mu\text{m}$ );离子型 EAP 材料可以在较低电压下(1~2 V)产生诱导弯曲位移,但是需要保持一定的湿润度,而且在直流电场激励下很难保持稳定的诱导位移。

##### 3.1.1 离子聚合物-金属复合材料

离子聚合物-金属复合材料(ionic polymer-metal composites, IPMC)是由阳离子交换膜和金属通过化学镀等方法制成的智能软体材料,在外加电场下会产生较大的形变和张应力<sup>[41]</sup>。关于 IPMC 的变形机理,水合阳离子迁移说<sup>[42]</sup>认为:在电场作用下,IPMC 内部的阳离子会结合水分子形成水合阳离子,并向阴极方向运动,这种运动将形成流体压力梯度,造成 IPMC 的弯曲变形,如图 5 所示。静电力机理说<sup>[43]</sup>认为:阳离子在电场下,多数聚集在阴极附近,阳离子、阴离子相互之间的静电力拉伸了阴极和阳极区域的 IPMC,导致了 IPMC 向阳极弯曲变形。大多数研究者倾向认为材料的变形是以上两种效应综合作用的结果。

图 5 IPMC 的致动机理: (a) 初始状态下的 IPMC, (b) 加电压后的 IPMC<sup>[42]</sup>Fig. 5 Actuation mechanism of IPMC: (a) IPMC in initial state, (b) IPMC after voltage application<sup>[42]</sup>

上述电活性响应特性使 IPMC 在各类新型结构和器件中得到了广泛应用。Moghadam 等<sup>[44]</sup>制作了一种并行软体机器人,该机器人由两个有源柔性 IPMC 致动器链接组成,有两种运动模式,适合处理平面微操作任务,可应用于生物显微操作等装置;Mcdaid 等<sup>[45]</sup>将 IPMC 应用于自动化领域,设计了由 IPMC 和金属复合材料制成的高精度二自由度柔性微操作模块,末端执行器可以实现俯仰和偏航运动;Chien 等<sup>[46]</sup>通过将高孔隙率的活性炭与 Nafion 结合,开发出一种吸水率和电导率都更高的复合膜;Chattaraj 等<sup>[47]</sup>将 IPMC 传感器用于生物电位测量领域,开发了一种佩戴式的听诊器,可通过佩戴在人的手腕上来记录动脉血管的血流速度;He 等<sup>[48]</sup>在 IPMC 中掺入氮和碳纳米管以增强人造肌肉的性能,用于模拟驱动壁虎的脚趾,并根据壁虎脚趾的粘附原理研制出仿生电活性粘合剂,在医药、航天等方面具有应用价值。

作者课题组研究了脱水对 Au 型和 Pd 型 IPMC 的机械和物理化学性质的影响,发现二者含水量的差异取决于 IPMC 两侧表面电极的形态。在脱水过程中,顶端变形在驱动的早期阶段增大,然后随着水的重量损失逐渐减小,并且由于电极层的电阻较低, Au-IPMC 在每个阶段产生的变形比 Pd-IPMC 更大<sup>[49]</sup>。针对 Nafion-IPMC 研究了渗透压、静电应力、毛细压力 and 水的分布对变形的影响,发现:① 阳离子和水之间的相互耦合作用会减缓阳离子迁移,减轻水的反扩散;② 压力效应大大改变了水的浓度分布和 IPMC 变形行为;③ 水化作用对阳离子的分布和电势有显著影响<sup>[50]</sup>。

##### 3.1.2 介电弹性体

介电弹性体(dielectric elastomers, DE)是一种典型的电致变形智能材料,在 DE 两个相对表面覆盖柔性电极并施加电场时,两个电极上的异性电荷相互吸引而每个电极上的同性电荷相互排斥,电场力可使 DE 的形状或体积快速变化,此过程可实现电能和机械能的相互转化<sup>[51, 52]</sup>,如图 6 所示。DE 材料因具有能量密度高、换能效率高、易与机械能量源直接耦合、质量轻、弹性大、响应时间短、耐冲击、抗疲劳等优点,而成为极具潜力



的能量收集材料<sup>[53]</sup>, 且在驱动器、发电机、柔性传感器等方面应用层出不穷。

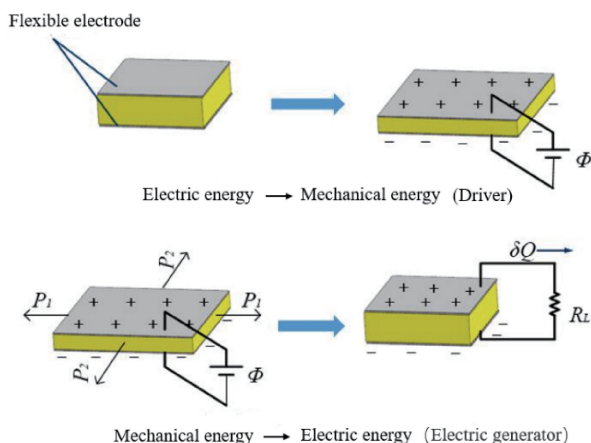


图 6 DE 致动原理

Fig. 6 DE actuation principle

作者团队<sup>[54]</sup>设计制作了一种环形 DE 器件结构, 对其进行了一系列测试实验并着重探讨了材料预拉伸率、拉伸位移和偏置电压对器件所能收集到的电能的影响规律。此外还研究了 DE 在能量收集过程中以不同速率拉伸-回弹的循环变形特点及由此引起的迟滞耗能行为, 基于 Kelvin-Voigt 型的三参数流变模型, 从复模量理论出发, 对薄膜在拉伸率和拉伸速率两个运动参量共同影响下的迟滞耗能特性进行了数值预测和分析<sup>[55]</sup>。之后又以表征生物组织力学特性常用的准线性黏弹性模型为框架, 建立了描述 DE 非线性黏-超弹性行为的时间卷积方程, 并将时域内复杂的卷积积分转换为 s 域直观而简洁的信号流框图模型<sup>[56]</sup>。

Rosset 等<sup>[57]</sup>将 DE 材料和光学相结合, 研究出一种可调谐光栅设备, 并基于水溶性主体响应提出了一种新的薄变形光栅制造方法; Ho 等<sup>[58]</sup>利用 DE 膜良好的电荷传输能力和高应变能力, 设计了一种 DE 流量泵, 使其在较高频率范围内净体积流量达到最大, 致动压力和输出功率得到增强; Carpi 等<sup>[51]</sup>研究了 DE 材料在医疗领域的应用, 设计了一种可用于手部康复护理的刚度可调节康复装置, 如图 7 所示; Huang 等<sup>[59]</sup>将 DE 传感器设计成穿戴人体运动捕捉系统, 能测量腕关节各方向的运动, 可应用于手腕康复训练、训练运动表现分析以及虚拟现实系统。

Pei 等<sup>[60]</sup>利用 DE 在预拉伸时的高电致变形特性, 通过在压缩弹簧周围卷绕高度预拉伸的 DE 膜, 制成了集承载、致动和传感功能于一体的二自由度驱动器, 并以此为基础制作了移动速度高达 13.6 cm/s (或其长度的三分之二) 的小型六足机器人 MERbot, 如图 8 所示。Choi 等<sup>[61]</sup>设计了一种仿生型 DE 线性驱动器并应用于环形运

动微型机器人, 该驱动器除基本的双向直线运动外, 还具备仿生驱动器的重要特征即性能可控。

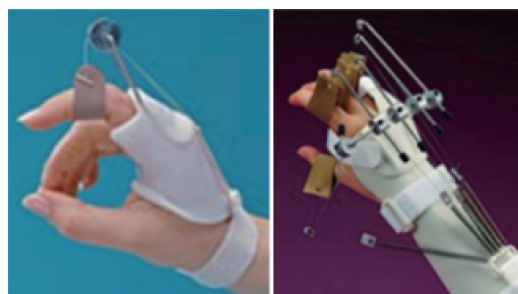


图 7 刚度可调节的康复装置<sup>[51]</sup>

Fig. 7 Rehabilitation device with adjustable stiffness<sup>[51]</sup>

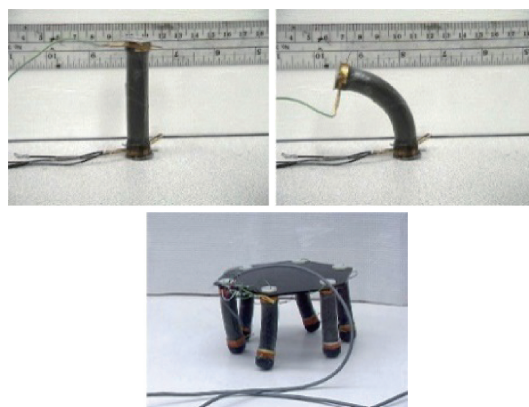


图 8 二自由度 DE 驱动器与 MERbot 六足机器人<sup>[60]</sup>

Fig. 8 2-DOF DE actuator and MERbot (a six-legged robot)<sup>[60]</sup>

### 3.1.3 其他电活性软体材料

除了 IPMC 与 DE, EAP 中应用较多的还有碳纳米管材料, 将半导体材料掺入硅胶、橡胶中改性得到的新型复合材料等。其应用领域涵盖了医疗康复、传感探测、工业生产等。

Xu 等<sup>[62]</sup>研制出了一种可穿戴高分子半导体膜, 穿戴于手指上并驱动发光二极管, 其拉伸变形量可达 100% 而不影响电荷的传输能力; Liu 等<sup>[63]</sup>将石墨烯和水凝胶混合, 涂在拉伸形变 100% 的橡胶表面制备了一种拉伸传感器, 可用于拉伸或者弯曲变形探测, 具备较高的灵敏度和可靠度; Dagdeviren 等<sup>[64]</sup>制作了一种可变形的铅钛酸铅感应器, 该传感器通过将超薄无机压电和半导体材料组装在橡胶衬底制成, 将其附在人体皮肤表面, 可放大测试皮肤表面压力, 通过体表血管中血压变化检测脉搏跳动情况。

### 3.2 形状记忆聚合物

形状记忆聚合物材料 (shape memory polymer, SMP) 是一种具有记忆性能的刺激响应型材料, 在外部刺激 (光、电场、磁场、热、酸碱等) 下, 可使自身形状体积

等状态参数发生变化<sup>[65]</sup>。

形状记忆聚合物根据激发类型的不同,可分为热响应、光响应、电响应、磁响应、液体响应等类型。其中热响应型 SMP 因具有激励形式简单、可回复形变量大和响应速度快等优点而得到最为广泛和深入的研究。热响应型 SMP 可看作两相结构,即由记忆起始形状的固定相和随温度变化能可逆地固化和软化的可逆相组成。热响

应 SMP 的一个热变形循环(图 9)由以下步骤组成<sup>[66]</sup>:

① 将 SMP 制成原始形状;② 加热至热转变温度(玻璃化转变温度  $T_g$  或熔融温度  $T_m$ )之上并施加外力使其变形;③ 在保持外界约束的前提下冷却至热转变温度以下,除去约束以获得预变形形状;④ 再次加热至玻璃化转变温度以上, SMP 自动恢复至其原始形状。

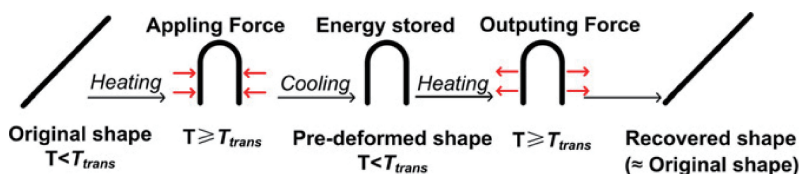


图 9 SMP 的一个热变形循环<sup>[66]</sup>

Fig. 9 A thermal deformation cycle of the SMP<sup>[66]</sup>

相比于其他形状记忆材料,如形状记忆合金、形状记忆陶瓷等, SMP 形状回复率大,材料成本低,玻璃化转变温度  $T_g$  易于控制,加工性能优异,因此在生物医疗、航空航天、汽车、电子器件、纺织等行业都显示出巨大的应用潜力。

诸多国内外学者和机构对 SMP 的性质进行了研究。Zarek 等<sup>[67]</sup>通过 SLA 技术打印了 4D 气管支架(图 10),相比传统支架,能更好地匹配气管拱形几何形状,无支架移位和支架断裂的风险。Weems 等<sup>[68]</sup>将 Fe 纳米粒子或钆(Gd)螯合物加入聚合物骨架中(即将 SMP 作为 Fe 或 Gd 的有效的载体)探讨了一种在聚合物形成过程中增强核磁共振和 X 射线成像的方法,增强成像可有效减小有害的电离辐射或者透视伤害,并进行聚合物植入物的递送和长期监测。Fang 等<sup>[69]</sup>制作出一种压力响应型 SMP(图 11),SMP 做成薄膜形状,在其表面施加轻微压力或者添加低表面张力的溶剂压力响应型的 SMP 与光子晶体相结合,制作出光子晶体微图案,结合化学传感器,可用于新型生物测定和防伪材料。

国内的研究主要集中于 SMP 的制备和改性,如西南交通大学龚韬<sup>[70]</sup>研究了 SMP 在组织工程的应用,以具有较好生物相容性的交联聚己内酯作为基体,设计了多种具有形状记忆性能的微纳米结构,并进行了微结构在细胞毒性、干细胞分化及体内成骨等方面的研究。南昌航空大学的王林等<sup>[71]</sup>制备了 4 种乙烯基对苯二甲酸类甲壳型液晶高分子并研究分析了其性能,该材料具有较高形状回复率。哈尔滨工业大学郑志超<sup>[72]</sup>以聚乳酸为原材料,通过物理共混的方式添加聚酯、聚醇类改性材料制备了新型 SMP,并以共混挤出和 4D 打印的方式成功制备了结构件。

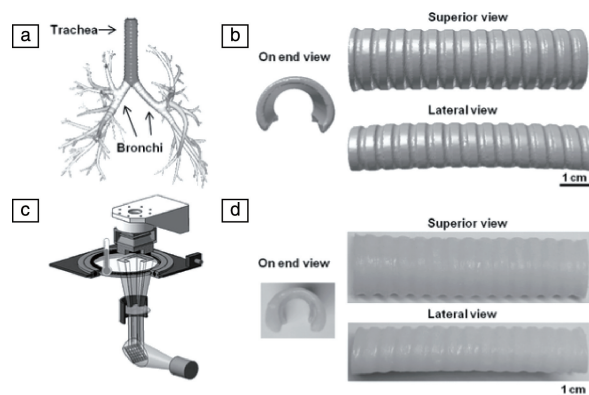
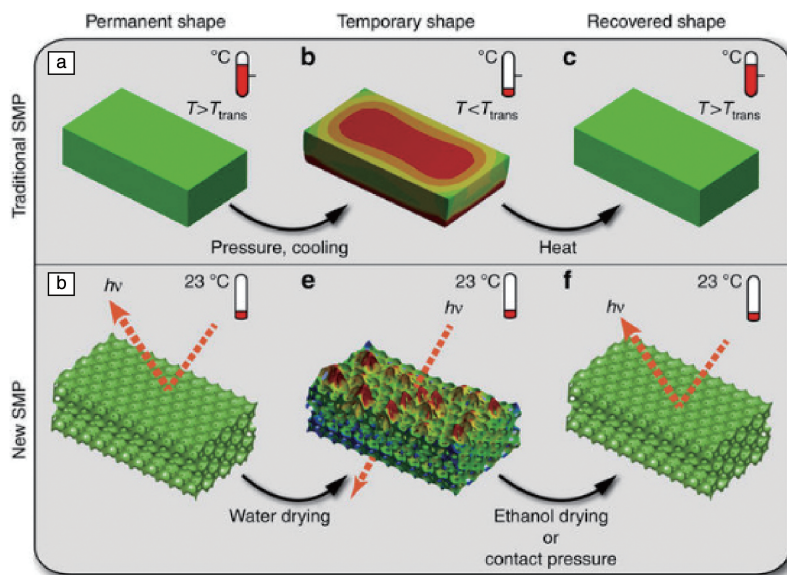


图 10 4D 打印气管支架: (a) 气管支气管树示意图, (b) 结构 CAD 模型, (c) SLA 打印的气管模型, (d) 永久成型气管支架<sup>[67]</sup>

Fig. 10 4D printed tracheal stent: (a) tracheobronchial tree, (b) CAD model of the structure, (c) SLA printed tracheal model, (d) permanently formed tracheal stent<sup>[67]</sup>

## 4 结 语

软体材料大量走向实际应用已成为当前工程科技发展的一个重要趋势。新型智能软体工程材料在软体机器人、生物医疗、航空航天等领域已取得大量应用成果,代表着未来新材料技术发展的主要方向,值得相关领域的科技工作者予以高度关注。总体上讲,目前软体材料的产业化应用还需进行多方面的研究和推进,如建立相应的材料结构和性能数据库,并通过大量试验和实际应用检验其可靠性和稳定性;加大基础研究和应用研发的投入,尽早获得已有材料的系列化实际应用技术和数据;加大新材料的研发力度,将材料的成本下降到工业上可正常使用的程度等。

图 11 传统热响应 SMP 和压力响应 SMP 的比较<sup>[69]</sup>Fig. 11 Comparison of traditional thermal response SMP and pressure response SMP<sup>[69]</sup>

此外,以水凝胶、电活性聚合物、形状记忆聚合物等为代表的智能软体材料与增材制造技术相结合,也是新型智能产品研发中一个重要的研究方向。利用智能材料的刺激敏感特性实现材料自组装,使 3D 打印出的结构能在外界环境激励下按照预设形状变形,即体现“4D 打印”的制造理念,将有助于更好解决软体机器人驱动/传感一体化和自适应结构等问题,推动软体结构产品向智能化方向发展。

## 参考文献 References

- [1] Rus D, Tolley M T. *Nature*[J], 2015, 521(7553): 467-475.
- [2] Majidi C. *Soft Robotics*[J], 2014, 1(1): 5-11.
- [3] De Gennes P G. *Science*[J], 1992, 256(5056): 495-497.
- [4] De Gennes P G. *Physics Today*[J], 1997, 1(4): 69.
- [5] Hamley Ianw. *Introduction to Soft Matter* (软物质导论) [M]. Translated by Wang Wei (王 维译). Beijing: Higher Education Press, 2010.
- [6] Elango N, Faudzi A A M. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 80(5-8): 1027-1037.
- [7] Li B, Cao Y, Feng X, et al. *Soft Matter*[J], 2012, 8(21): 5728-5745.
- [8] Miao S, Sun L, Wang P, et al. *European Journal of Lipid Science & Technology*[J], 2012, 114(10): 1165-1174.
- [9] Chaudhari A B, Anand A, Rajput S D, et al. *Progress in Organic Coatings*[J], 2013, 76(12): 1779-1785.
- [10] Hojabri L, Kong X, Narine S S. *Biomacromolecules*[J], 2009, 10(4): 884.
- [11] Yang D, Zhang H, Rong X, et al. *Plastics, Rubber and Composites* [J], 2012, 41(10): 425-429.
- [12] Biswas A, Kim S, He Z, et al. *International Journal of Polymer Analysis & Characterization*[J], 2015, 20(1): 1-9.
- [13] Duarah R, Singh Y P, Mandal B B, et al. *New Journal of Chemistry* [J], 2016, 40(6): 5152-5163.
- [14] Langer R, Vacanti J P. *Science*[J], 2000, 260(5110): 920-926.
- [15] Nerem R M, Sambanis A. *Biorheology*[J], 1995, 32(2-3): 3-13.
- [16] Nalluri S M, Krishnan G R, Cheah C, et al. *Materials Science & Engineering C* [J], 2015, 54: 182-195.
- [17] Hung K C, Tseng C S, Hsu S H. *Advanced Healthcare Materials*[J], 2015, 3(10): 1578-1587.
- [18] Hung K C, Tseng C S, Dai L G, et al. *Biomaterials*[J], 2016, 83: 156-168.
- [19] Hsieh F Y, Lin H H, Hsu S H. *Biomaterials*[J], 2015, 71: 48-57.
- [20] Hao H, Shao J, Deng Y, et al. *Biomaterials Science*[J], 2016, 4(11): 1682.
- [21] Yu J, Takanari K, Hong Y, et al. *Biomaterials*[J], 2013, 34(11): 2701-2709.
- [22] D'Amore A, Yoshizumi T, Luketich S K, et al. *Biomaterials* [J], 2016, 107: 1-14.
- [23] Wang Y, Fang F, Wu Y K, et al. *RSC Advances*[J], 2016, 6(5): 3840-3849.
- [24] Van Tomme S R, Storm G, Hennink W E. *International Journal of Pharmaceutics* [J], 2008, 355(1-2): 1-18.
- [25] Cirillo G, Spataro T, Curcio M, et al. *Materials Science & Engineering C* [J], 2015, 48: 499-510.
- [26] Samal S K, Dash M, Dubrue P, et al. *Smart Polymer Hydrogels: Properties, Synthesis and Applications*[M]// *Smart Polymers and Their Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2014: 237-270.
- [27] Lai W, Shum H C. *Nanoscale*[J], 2015, 8(1): 517-528.
- [28] Wang Q, Wang Q, Teng W. *International Journal of Nanomedicine*



- [J], 2016, 11(1): 131–145.
- [29] Wang Y, Ying X, Chen L, et al. *Neurotherapeutics the Journal of the American Society for Experimental Neurotherapeutics*[J], 2016, 13(3): 1–11.
- [30] Ullah F, Othman M B, Javed F, et al. *Materials Science & Engineering C*[J], 2015, 57: 414–433.
- [31] Wang H, Yi J, Velado D, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(29): 15735.
- [32] Selvam S, Pithapuram M V, Victor S P, et al. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*[J], 2015, 126: 35–43.
- [33] Seck T M, Melchels F P, Feijen J, et al. *Journal of Controlled Release*[J], 2010, 148(1): 34–41.
- [34] Arcaute K, Mann B K, Wicker R B. *Tissue Engineering Part C Methods*[J], 2010, 17(1): 27–38.
- [35] Reiffel A J, Kafka C, Hernandez K A, et al. *Plos One*[J], 2013, 8(2): e56506.
- [36] Cvetkovic C, Raman R, Chan V, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [J], 2014, 111(28): 10125–10130.
- [37] Kang K H, Hockaday L A, Butcher J T. *Biofabrication*[J], 2013, 5(3): 035001.
- [38] Zhu Linzhong(朱林重), Lian Qin(连 琴), Jin Zhongmin(靳忠民), et al. *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报)[J]. 2012, 46(10): 121–126.
- [39] Guarino V, Zuppolini S, Borriello A, et al. *Polymers*[J]. 2016, 8(5): 185–210.
- [40] Chen Hualing(陈花玲), Wang Yongquan(王永泉), Sheng Junjie(盛俊杰), et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013(06): 205–214.
- [41] Guo Chuangqiang(郭闯强), Wu Chunya(吴春亚), Liu Hong(刘宏). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2017(09): 1–13.
- [42] Tadokoro S, Yamagami S, Takamori T, et al. Modeling of Nafion-Pt Composite Actuators (ICPF) by Ionic Motion [C]// *Proceedings of SPIE*. 2000: 92–102.
- [43] Nemat-Nasser S, Li J. *Journal of Applied Physics*[J], 2000, 87(7): 3321–3331.
- [44] Amiri Moghadam A A, Kouzani A, Torabi K, et al. *Smart Materials & Structures*[J], 2015, 24(3): 1–8.
- [45] Medaid A J, Haemmerle E, Xie S, et al. *Journal of Mechanical Design*[J], 2013, 135(6): 061003.
- [46] Chien H, Tsai L, Lai C, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 226(6): 87–93.
- [47] Chattaraj R, Bhaumik S, Khan S, et al. *Sensors and Actuators A: Physical*[J], 2018, 270: 65–71.
- [48] He Q, Yang X, Wang Z, et al. *Journal of Bionic Engineering*[J], 2017, 14(3): 567–578.
- [49] Wang Y, Chen H, Wang Y, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 129(20): 450–458.
- [50] Zhu Z, Asaka K, Chang L, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2013, 114(8): 84902.
- [51] Carpi F, Frediani G, Gerboni C, et al. *Medical Engineering & Physics*[J], 2014, 36(2): 205–211.
- [52] Kornbluh R D, Pelrine R, Pei Q, et al. *Proceedings of SPIE*[J], 2000(3987).
- [53] Zhong Lincheng(钟林成), Wang Yongquan(王永泉), Chen Hualing(陈花玲). *Scientia Sinica Technologica*(中国科学: 技术科学)[J], 2016(10): 987–1004.
- [54] Wang Y, Liu X, Xue H, et al. *Proceedings of SPIE* [J], 2014(905633).
- [55] Wang Y, Xue H, Chen H, et al. *Applied Physics A*[J], 2013, 112(2): 339–347.
- [56] Wang Y, Chen H, Wang Y, et al. *International Journal of Applied Mechanics*[J], 2015, 7(01): 63–2791.
- [57] Rosset S, O'Brien B M, Gisby T, et al. *Smart Materials & Structures* [J], 2013, 22(10): 104018.
- [58] Ho S, Banerjee H, Foo Y Y, et al. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*[J], 2017, 28(20): 3054–3065.
- [59] Huang B, Li M, Mei T, et al. *Sensors*[J], 2017, 17(12): 2708.
- [60] Pei Q, Rosenthal M, Stanford S, et al. *Smart Material Structures* [J], 2004, 13(5): N86–N92.
- [61] Choi H R, Jung K, Ryew S, et al. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*[J], 2005, 10(5): 581–593.
- [62] Xu J, Wang S, Wang G N, et al. *Science*[J], 2017, 355(6320): 59–64.
- [63] Liu Q, Chen J, Li Y, et al. *ACS Nano*[J], 2016, 10(8): 7901–7906.
- [64] Dagdeviren C, Su Y, Joe P, et al. *Nature Communications* [J], 2014, 5(7697): 4496.
- [65] Karger-Kocsis J, Kéki S. *Polymers*[J], 2017, 10(1): 34–72.
- [66] Leng J, Lan X, Liu Y, et al. *Progress in Materials Science* [J], 2011, 56(7): 1077–1135.
- [67] Zarek M, Mansour N, Shapira S, et al. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2017, 38(2).
- [68] Weems A C, Szafron J M, Easley A D, et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2017, 54: 45–57.
- [69] Fang Y, Ni Y, Leo S, et al. *Nature Communications*[J], 2015, 6(1): 7416–7423.
- [70] Gong Tao(龚 韬). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [71] Wang Lin(王 林), Di Shubin(狄淑斌), Wang Wenxi(王文玺), et al. *China Sciencepaper*(中国科技论文)[J]. 2015(16): 1978–1982.
- [72] Zheng Zhichao(郑志超). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.