

DOI: 10.7652/xjtuxb201708020

离子液体型离子聚合物金属复合材料的 封装及变形性能

罗斌^{1,2}, 朱子才^{1,2}, 陈花玲^{1,2}, 王延杰³

(1. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学机械强度与振动国家重点实验室, 710049, 西安; 3. 河海大学机电工程学院, 213022, 江苏常州)

摘要: 针对水基离子聚合物金属复合材料(IPMC)在空气中性能不稳定且存在松弛变形这一问题,使用离子液体替代水作为 IPMC 内部溶剂,采用光固化材料对该材料进行表面封装,测试水基 IPMC 和离子液体型 IPMC 封装前后的驱动性能,对比水基 IPMC 和离子液体型 IPMC 在空气中的长期稳定性能。实验结果表明:在 2 V 电压驱动下,离子液体型 IPMC 的松弛变形消失,输出力和位移虽有所减小,但该类型 IPMC 可以承受高的驱动电压;在 8 V 电压作用下,离子液体型 IPMC 封装后的材料变形为 12 mm,输出力达到 0.8 mN;封装后的离子液体型 IPMC 的整体质量基本维持不变,驱动性能基本稳定,满足在空气中长期使用的要求。

关键词: 离子聚合物金属复合材料;松弛;驱动性能;封装

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2017)08-0122-06

A Packaging Technology and Drive Stability of Ionic Polymer-Metal Composite Materials Based on Ionic Liquid Type Electrolyte Layer

LUO Bin^{1,2}, ZHU Zicai^{1,2}, CHEN Hualing^{1,2}, WANG Yanjie³

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou, Jiangsu 213022, China)

Abstract: To solve the problem that the applications of ionic polymer-metal composite are limited in the air due to relaxation effect and unstable performance in high humidity circumstance, ionic liquid is used to replace internal water as solvent, and the UV packaging technology is employed to maintain the stability of the structure. The deformation properties of water-based IPMC and ionic liquid-based IPMC are compared before and after packaging. Experimental results show that relaxation effects is eliminated when ionic liquid-based IPMC is driven by DC voltage. The material with ionic liquid type electrolyte layer can bear higher voltage to improve the drive performance, the displacement reaches to 12 mm, and the output force is 0.8 mN. The quality and the displacement of the structure after packaging keep unchanged and satisfy the service requirements in air.

Keywords: ionic polymer-metal composite; relaxation effect; drive performance; packaging

电致动聚合物(electroactive polymer, EAP)是 20 世纪快速发展起来的一种新型智能材料,这类材

料可以在电场激励下产生远大于现有智能材料的尺寸或形状变化,并能在外界电激励撤销后,恢复原始的尺寸或形状。这种特性带来了传统驱动方式的革新,因此,EAP材料一经发现,就很快吸引了国内外科学家和工程师的关注。由于其最初的设想和最具吸引力的应用场合是在仿生机器人中作为人工肌肉使用,因此EAP材料又被俗称为人工肌肉^[1-3]。离子聚合物-金属复合(ionic polymer-metal composite, IPMC)是一种典型的离子型EAP材料。该材料是使用物理或化学方法,在离子交换膜表面结合一层金属电极而形成三明治结构,此外材料实现驱动功能还需要驱动离子和电解质溶剂。这种材料具有传感和致动双重功能,一方面在低电压(1~3 V)驱动下就可以产生大幅度变形,另一方面在外力作用下膜发生弯曲时,膜的两电极间会产生相应的电势差。相比于其他EAP材料,IPMC材料具有质量轻、驱动电压低、弯曲位移大、柔韧性好、反应迅速、不易疲劳损坏等优点,在航空航天、医疗器械、仿生技术,软体机器人等领域有着广泛的应用前景^[4-9]。

IPMC常采用水作为溶剂,称为水基IPMC材料。然而,采用水作为溶剂直接应用存在2个难题:一是材料在直流作用下的松弛效应;另一个便是材料在空气中性能不稳定。造成IPMC材料的松弛效应的解释是由于材料内部的自由水的反向扩散造成的^[10];材料在空气中的性能不稳定主要是由于表面电极的氧化和环境温湿度对材料内部水分的影响导致的^[11]。为了消除材料的松弛变形,许多研究学者提出了采用离子液体替代水作为溶剂,研究发现尽管材料的松弛变形消失,但是在空气中变形依然不稳定,材料内部依然存在水分,性能受环境湿度影响明显^[12-15]。为此,研究者提出采用封装技术解决这一问题。Bar-Cohen等首先提出了针对IPMC材料封装的概念,即在IPMC材料上涂上一层封水层可以保证材料内部水分短期稳定,同时提出采用SaranR塑料膜对IPMC进行封装^[16],但是由于该材料封装层刚度大,影响了材料的整体性能^[17];Barramba等采用介电凝胶对材料进行封装,并对材料的稳定性能进行了评价,但是介电凝胶较软,在工作中易受损^[18];Klm等采用Parylene膜直接与表面金属结合对材料进行封装,发现Parylene膜与金属的结合力较差^[19];马春秀和陈骥等分别采取硅油和密封油覆盖IPMC材料的表面,但是这种形式的封装只能短时间内延缓材料内水分的挥发,无法保证长时间材料内部水分的稳定^[20-21];罗斌等人通过控

制IPMC材料的内部含水量然后对采用聚四氟乙烯进行封装,发现松弛变形消失,封装后的材料短期变形稳定,但是由于聚四氟乙烯材料的气体阻隔性差,最终材料内部的水分以水蒸气形式经由封装层挥发而无法长期工作^[22]。离子液体相对于水作为溶剂具有不易挥发、电解电压高、性能稳定的特点,作为IPMC材料的溶剂能够消除材料的松弛变形^[23],将封装技术与使用离子液体作为溶剂结合起来是保证IPMC材料性能稳定的一种很好的研究思路。为此,本文提出采用离子液体置换材料内部的水作为溶剂,然后采用光固化封装的方法对材料的表面进行封装,致力于制造性能稳定的IPMC材料封装结构,满足在空气中使用的要求。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料与工艺

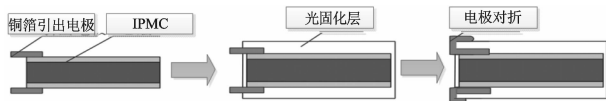
采用本实验室制造的Pd电极型IPMC材料作为实验材料,选用杜邦公司生产的Nafion117作为离子交换膜。Pd电极IPMC材料制造工艺分为:基体膜处理、浸泡还原镀、化学镀和材料后处理4个步骤。其中,基体膜处理是将Nafion117基体膜进行糙化,去除杂质离子以及充分溶胀的过程,其核心步骤是使用砂纸打磨对基体膜进行糙化;浸泡还原镀是先将预处理后的Nafion膜浸泡在主盐溶液中,使得Pd阳离子经过离子交换渗入基体膜,再用强还原剂(NaBH_4)将其在基体膜的内表面区域还原成Pd颗粒,一方面形成界面层,另一方面该金属颗粒将作为下一步化学镀的催化剂层;化学镀步骤是将浸泡还原镀后的材料放入由主盐、络合剂(EDTA)、扩散剂PVP以及辅助试剂氨水的化学镀剂中,在温度递增的条件下,分次加入还原剂(N_2H_4),使材料表面在Pd自催化作用下再沉积一层Pd金属;材料后处理过程是指对材料进行离子交换和切割处理。

用600号砂纸对Nafion117基体膜进行打磨,然后通过3次浸泡还原镀和2次化学镀形成表面电极。采用 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 作为还原主盐,制备好的材料采用浓度为0.2 mol/L的NaOH进行浸泡。选用中国科学院兰州化学物理研究所生产的1-乙基-3-甲基咪唑(EMI-Tfsi)离子液体作为IPMC材料的替代溶剂,选用Norland公司生产的紫外光固化NOA68软胶作为封装光固化材料。

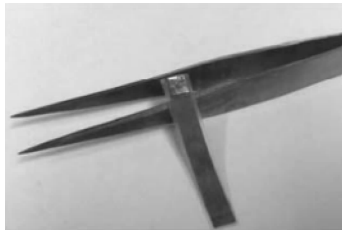
1.2 实验过程

首先将制备好的IPMC材料置于真空干燥箱中进行干燥,去除材料内部的水分,干燥温度定为

80 ℃,真空度为 0.02,干燥时间为 3 h;然后,配制离子液体溶液,将甲醇与 EMI-Tfsi 按质量比为 4:6 在烧杯中进行混合后,再将混合溶液进行超声处理;最后,将 IPMC 置于该溶液中浸泡 3 h 后,进行表面封装。IPMC 光固化封装过程如图 1a 所示。使用铜箔裁剪成长条状,将铜箔粘接在 IPMC 的上下表面作为引出电极,然后进行光固化封装;电极引出材料为铜箔,采用固化双面胶对电极与 IPMC 的表面进行粘接,给 IPMC 材料表面涂敷 NOA68 胶,将整体结构置于紫外光下进行固化,封装后的 IPMC 材料的实物图如图 1b 所示。



(a) IPMC 材料表面封装过程



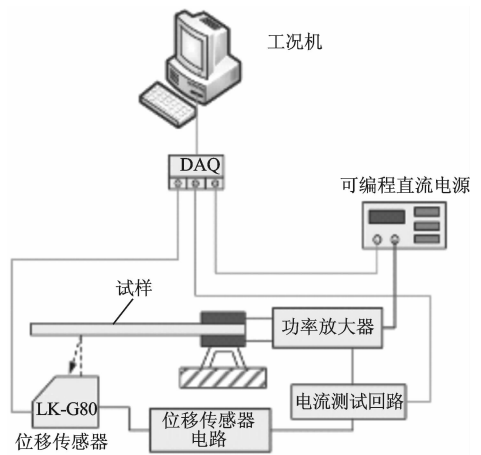
(b) IPMC 材料光固化封装效果图

图 1 离子液体电解质型 IPMC 材料制作过程图

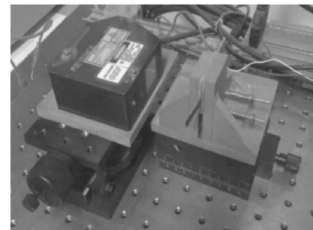
1.3 实验测试

选用本实验室自主开发的测试平台对 IPMC 的输出位移和力进行测量。测试系统与结构如图 2 所示。首先通过计算机产生电压激励信号,经过功率放大器 HM8143 放大后驱动 IPMC 材料,使之产生变形。IPMC 材料的变形通过日本 Keyence 公司的 LK-G80 型激光位移传感器进行非接触测量,输出力由 GSO-10 型微力传感器进行末端阻断力测试,测试数据通过 DAQ2214 采集卡采集保存在计算机中进行分析。

测试长度为 35 mm,其中自由长度为 30 mm,宽度为 5 mm。水基 IPMC 材料封装前厚度为 0.18 mm,封装后厚度为 0.38 mm,离子液体型 IPMC 封装前厚度为 0.20 mm,封装后厚度为 0.38 mm。实验时将条型 IPMC 的一端夹持,如图 3 所示,测量 IPMC 材料位移的激光传感器的测点距固定端距离 $d=20$ mm,IPMC 材料输出力的测量点为末端,为了方便比较,本文将 IPMC 材料位移测试均转化为末端位移测试。

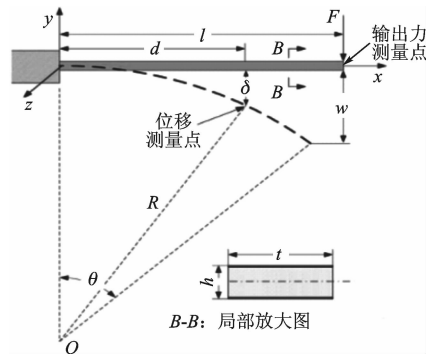


(a) 测试系统原理图



(b) 测试系统实物图

图 2 测试系统组成及实物图



d 为夹持端到位移测点距离; l 为悬臂长度; R 为样片变形圆弧的半径; h 为样片厚度, t 为样片宽度; w 为末端位移

图 3 位移测量与输出力测量点示意图

2 实验结果与分析

2.1 IPMC 材料的位移性能测试

给水基 IPMC 材料施加 2 V 直流电压测试输出位移,实验结果如图 4 所示。由图 4 可见,水基 IPMC 材料封装前最大位移为 6.5 mm,且存在明显的松弛变形;水基 IPMC 封装后的最大位移减小为 4 mm,由于封装前未对含水量进行控制,封装后的水基 IPMC 材料依然存在着松弛变形。

对离子液体型 IPMC 材料封装前后的位移进行 2 V 电压加载测试,实验结果如图 5 所示。由图 5

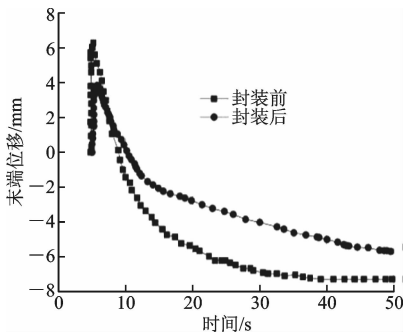


图 4 水基 IPMC 材料封装前后的末端位移响应图

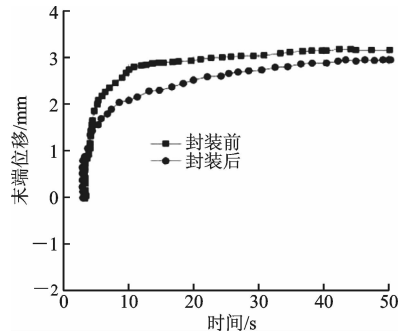


图 5 离子液体型 IPMC 材料封装前后的末端位移响应

可见,离子液体型 IPMC 材料在直流下的松弛变形消失,封装前的输出位移达到 3 mm,封装后的输出位移稍有减小为 2.85 mm。相比水基 IPMC 材料,离子液体型 IPMC 材料的输出位移减小。

对封装后的离子液体型 IPMC 材料进行 4、6、8 V 电压加载,得到变形结果如图 6 所示。由图 6 可以看到,离子液体型 IPMC 材料封装后的输出位移随着加载电压增加而增加,在 8 V 作用下输出最大位移达到 12 mm,具有良好的变形性能。

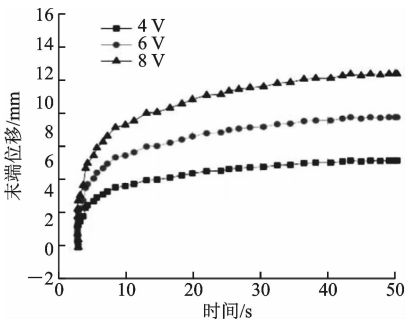


图 6 不同电压作用下的离子液体型 IPMC 材料的末端位移响应

2.2 IPMC 材料输出力测试

对水基 IPMC 材料在 2 V 电压下封装前后的输出力响应进行了测试,测试结果如图 7 所示。由图 7 可见,水基 IPMC 材料在 2 V 电压下封装前后的输出力,由于材料存在松弛变形,可以发现水基

IPMC 材料的输出力随着时间先增大后减小,材料经过封装后最大输出力比封装前最大输出力有所提高。

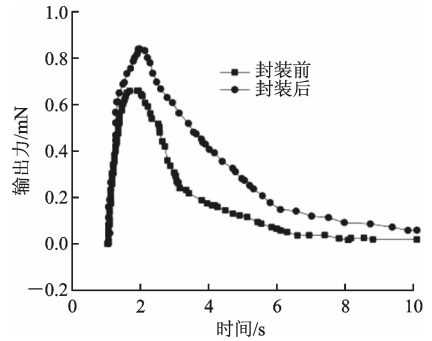


图 7 水基 IPMC 材料封装前后的输出力响应

测试离子液体型 IPMC 材料封装前后的输出力,结果如图 8 所示。由图 8 可见,封装后离子液体型 IPMC 材料的输出力随着时间逐步增大,封装后材料的输出力比封装前有所提高。对比图 7 和图 8 可知,在 2 V 同等电压下,封装后的离子液体型 IPMC 材料比封装后的水基 IPMC 最大输出力有所减小。

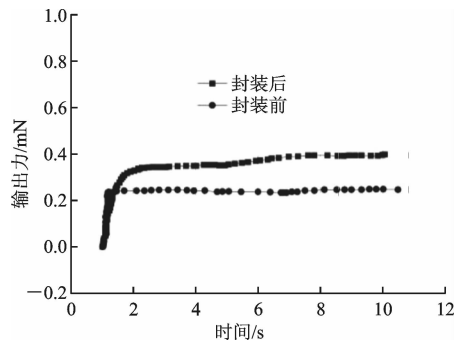


图 8 离子液体型 IPMC 材料封装前后的输出力响应

对封装后的离子液体型 IPMC 材料进行 4、6、8 V 电压加载,得到的输出力结果如图 9 所示。由图 9 可见,封装后的离子液体型 IPMC 材料的输出力随电压增加而增加,8 V 作用下的最大输出力可以达到 0.8 mN,与水基 IPMC 材料封装后 2 V 电压作用下的最大输出力相当。

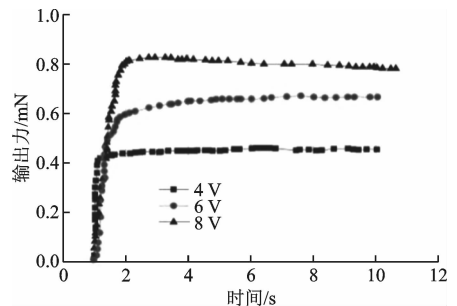


图 9 4~8 V 电压作用下离子液体型 IPMC 材料的输出力响应

2.3 IPMC 材料稳定性测试

IPMC 材料的稳定性与其成分密切相关。通过连续 6 天测量水基 IPMC 材料和离子液体型 IPMC 材料封装后的质量和在 2 V 电压作用下的位移,得到封装后的 IPMC 材料的质量和最大位移随时间的变化规律,如图 10 和图 11 所示。图中结果表明,离子液体型 IPMC 材料封装后质量基本保持不变,而水基 IPMC 材料的质量随时间缓慢减小,大致每天下降 5 mg,这是水基 IPMC 内部水分逐步蒸发的结果。从变形结果来看,离子液体型 IPMC 的最大位移保持不变,而水基 IPMC 的变形随时间先增大后减小。测试结果表明:离子液体型 IPMC 的稳定性明显好于水基 IPMC。

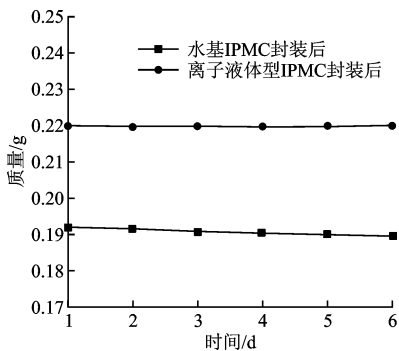


图 10 封装后水基 IPMC 和离子液体型 IPMC 材料的质量变化

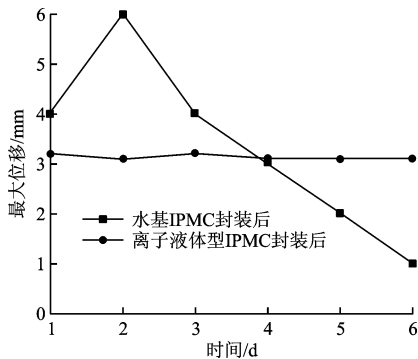


图 11 封装后水基和离子液体型 IPMC 材料的最大位移变化

3 结论

本文通过制作离子液体型 Pd 电极型 IPMC 材料封装结构,并与水基 Pd 电极 IPMC 材料的输出性能及稳定性进行对比测试得到以下结论:

(1)在 2 V 电压下,水基 IPMC 材料在直流下存在过明显的松弛变形,离子液体型 IPMC 材料无松弛,但是输出力和位移较小;

(2)水基 IPMC 和离子液体型 IPMC 材料经过

封装后相比较封装前位移变小,这是由于封装层约束作用的结果,但是封装后整体输出力变大;

(3)通过增大封装后离子液体型 IPMC 的加载电压,材料的驱动性能得到改善;

(4)对水基 IPMC 和离子液体型 IPMC 封装后的结构进行位移和质量监测发现,水基 IPMC 封装后的质量依然存在缓慢衰减,最大变形位移呈现先增加后减小的趋势,而离子液体型 IPMC 封装后的质量保持基本稳定,驱动性能也基本稳定。

参考文献:

- [1] JO C, PUGAL D, OH II-K, et al. Recent advances in ionic polymer-metal composite actuators and their modeling and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(7): 1037-1039.
- [2] YANG W, CHOI H, CHOI S, et al. Carbon nanotube graphene composite for ionic polymer actuators [J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(5): 055012.
- [3] CARRICO J, TRAEEDEN N W, AURELI M, et al. Fused filament 3D printing of ionic polymer-metal composites (IPMCs) [J]. Smart Materials and Structures, 2015, 24(12): 125021.
- [4] TIWARI R, GARCIA E. The state understanding of ionic polymer metal composite architecture; a review [J]. Smart Materials and Structures, 2011, 20(8): 083001.
- [5] BHANDARI B, LEE G Y, AHN S H. A review on IPMC material as actuators and sensors; fabrications, characteristics and applications [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(1): 141-163.
- [6] KRISHEN K. Space applications for ionic polymer-metal composite sensors, actuators, and artificial muscles [J]. Acta Astronautica, 2009, 64(11): 1160-1166.
- [7] FENG G H, TSAI J W. Micromachined optical fiber enclosed 4-electrode IPMC actuator with multidirectional control ability for biomedical application [J]. Biomedical Microdevices, 2011, 13(1): 169-177.
- [8] YOEM S W, OH II-K. A Biomimetic jellyfish robot based on ionic polymer metal composite actuators [J]. Smart Materials and Structures, 2009, 18(8): 085002.
- [9] STUART M, HUCK W, GENZER J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials [J]. Nature Materials, 2010, 9(2): 101-113.

- [10] ZHU Z C, CHEN H L, WANG Y Q, et al. NMR study on mechanism of ionic polymer-metal composites deformation with water [J]. *Europhysics Letters*, 2011, 96(2): 27005.
- [11] 罗斌,朱子才,王永泉,等. IPMC材料的性能稳定性及封装工艺研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43(8): 691-694.
LUO Bin, ZHU Zicai, WANG Yongquan, et al. Research on the stability and packaging technology of IPMC [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(8): 691-694.
- [12] MATTHEW D B, DONALD J L. Ionic liquids as stable solvents for ionic polymer transducers [J]. *Sensors and Actuators; A Physical*, 2004, 115: 79-90.
- [13] LIU Y, ZHAO R, LIN J H, et al. Equivalent circuit modeling of ionic polymer conductive network composite actuators containing ionic liquids [J]. *Sensors and Actuators; A Physical*, 2012, 181: 70-76.
- [14] TAKESHI Y, KUNITOMO K, SHIGEKI T. Evaluation of basic operating characteristics of ion conductive polymer actuator using ionic liquid [C]// *Proceedings of the SICE Annual Conference*. Tokyo, Japan: SICE, 2008: 1096-1099.
- [15] SHAHRAM Z. The effects of various solvents on the electrochemical response of ionic electro-active composites [D]. San Diego, CA, USA: University of California, 2005: 40-65.
- [16] BAR-COHEN Y, LEARY S, SHAHINPOOR M, et al. Electro-active polymer(EAP) actuators for planetary application [C]// *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*. Bellingham, WA, USA: SPIE, 1999: 57-63.
- [17] BAR-COHEN Y, LEARY S, YAVROUIAN A, et al. Challenges to the application of IPMC as actuators of planetary mechanisms [C]// *Proceedings of SPIE: The International Society for Optical Engineering*. Bellingham, WA, USA: SPIE, 2000: 140-146.
- [18] BARRAMBA J, SILVA J. Evaluation of dielectric gel coating for encapsulation of ionic polymer-metal composite (IPMC) actuators [J]. *Sensors and Actuators; A Physical*, 2007, 140: 232-238.
- [19] 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 and Structures*, 2006, 15(6): 1540-1546.
- [20] 马春秀,张玉军. Nafion/金属的制备及电形变性能研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2007, 37(4): 34-36.
MA Chunxiu, ZHANG Yujun. Preparation and electrodeformation of nafion-metal [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2007, 37(4): 34-36.
- [21] 陈骥. Ag基IPMC柔性驱动器的制备及控制特性研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2008: 1-57.
- [22] 罗斌. 离子聚合物金属复合材料松弛变形与封装技术研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2013: 1-65.
- [23] 张小青,于敏,何青松,等. 离子液体对IPMC性能的影响 [J]. *化学工程师*, 2012(1): 1-5.
ZHANG Xiaoqing, YU Min, HE Qingsong, et al. Influence of ion liquid on the performance of IPMC [J]. *Chemical Engineer*, 2012(1): 1-5.

[本刊相关文献链接]

- 李响,周幼辉,童冠. 类蜂窝结构的内面冲击特性研究. 2017, 51(3):80-86. [doi:10.7652/xjtuxb201703014]
- 张小辉,段玉岗,李超,等. 超声压紧对低能电子束分层固化复合材料质量的影响. 2015,49(4):134-139.
- 鲍崇高,宋奕侨,侯书增,等. 磨料表面微氧化对cBN磨具磨削性能的影响. 2015,49(2):124-129. [doi:10.7652/xjtuxb201502021]
- 赵新明,段玉岗,张静静,等. 辐射剂量分布对低能电子束分层固化复合材料层间剪切强度的影响. 2014,48(10):84-89. [doi:10.7652/xjtuxb201410013]
- 王延杰,陈花玲,罗斌,等. 金型与钽型离子聚合物金属复合材料的含水量与变形规律. 2014,48(10):90-95. [doi:10.7652/xjtuxb201410014]
- 李响,周幼辉,童冠,等. 超轻多孔类蜂窝夹心结构创新构型及其力学性能. 2014,48(9):88-94. [doi:10.7652/xjtuxb201409015]
- 陈世敏,卢德宏,贺小刚,等. Al₂O₃p/40Cr复合材料的热震失效机理. 2013,47(5):110-114. [doi:10.7652/xjtuxb201305020]
- 侯书增,鲍崇高,付青然,等. 硬质合金/高铬铸铁基复合材料的界面特性及磨损性能研究. 2012,46(5):73-78. [doi:10.7652/xjtuxb201205013]
- 肖琪琳,吕振林,张珊珊,等. 不同压力下Ti₃SiC₂陶瓷的干摩擦磨损性能研究. 2011,45(2):121-124. [doi:10.7652/xjtuxb201102025]
- 张旭辉,陈祖煌,马宁,等. 液固混合烧结制备渗流型镍锌铁氧体/钛酸钡复相陶瓷. 2010,44(12):110-113. [doi:10.7652/xjtuxb201012021]
- 张钱城,韩云杰,卢天健. 超轻X型点阵芯体金属夹层板的剪切疲劳机制. 2010,44(11):61-65. [doi:10.7652/xjtuxb201011013]
- 钟建华,齐乐华,李妙玲,等. 利用人工神经网络的偏光下热解发织构类型识别. 2010,44(7):46-49. [doi:10.7652/xjtuxb201007011]

(编辑 刘杨)