

电活性聚合物驱动的仿生变色伪装技术研究进展

李博¹, 王延杰², 赵鹏飞¹, 刘磊^{1,3}, 陈花玲¹

1. 西安交通大学机械工程学院, 陕西省智能机器人重点实验室, 西安 710049

2. 河海大学机电工程学院, 江苏省特种机器人技术重点实验室, 常州 213022

3. 浙江大学, 流体动力与机电系统国家重点实验室, 杭州 310027

摘要 电活性聚合物材料是一种具有电场响应变形的软体智能材料, 其质地柔韧, 变形过程与生物肌肉类似, 被公认为是一种理想的人工肌肉材料。基于电活性聚合物的变色技术具有贴近生物本体特征和适用于复杂结构的应用优势, 为新一代变色伪装技术的发展提供了新的方向。介绍了自然界生物的变色机理, 比较了避役科生物的结构变色和头足纲生物的化学变色的区别; 分析了现有仿生变色技术的现状, 发现其中存在变色调控方式复杂、缺少变形适应性的特征; 介绍了电活性聚合物电致变形的基本驱动机理, 指出了这种类肌肉驱动变色方式存在的先进性和前沿性; 比较了几种典型的电活性聚合物的变色技术及其特点, 并归纳了现有研究中存在的挑战。该技术的实施有望推动新一代军事伪装装备发展, 为具有环境共融特征的机器人提供应用技术支持。

关键词 电活性聚合物材料; 仿生变色; 军事伪装; 共融机器人

仿生技术是在了解生物的结构和功能原理的基础上, 通过工程技术方法对其进行功能实现, 并为人类社会服务的一门技术科学。自然界生物在数万年的演化过程中, 经过优胜劣汰的选择, 已经发展出具有高度完备的生存功能。因此从自然界中寻找灵感与启发, 经过研究后通过工程技术实现, 是仿生技术的核心思想。

传统的仿生技术往往采用复杂或精密的机械结构设计实现生物功能特性, 其结构复杂, 制造装配要求高, 易发生故障损伤。而以智能材料为基础, 通过材料特性实现功能与结构的一体化, 并开展仿生应用无疑

具有新的优势。而电活性聚合物材料就是一种新的具有仿生功能的材料。

电活性聚合物是一种高分子材料, 具有电激励下的变形响应。和其他电响应的智能材料(压电或者形状记忆材料)相比, 电活性聚合物的弹性模量低(kPa级别)、柔韧性好、疲劳寿命长, 与生物肌肉组织非常类似, 被公认为是一种人工肌肉材料, 是目前智能材料在仿生技术领域内研究的前沿之一^[1]。对电活性聚合物的研究内容包括材料合成及改性^[2]、力电耦合模型建立^[3-4], 以及各种柔性驱动器、传感器、俘能器和软体机

收稿日期: 2018-03-09; 修回日期: 2018-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(91748124, 91648110); 国防科工局基础科研项目(JCKY*****110C); 流体动力与机电系统国家重点实验室开发课题(GZKF-201508); 江苏省特种机器人技术重点实验室开放基金项目(2017B21114)

作者简介: 李博, 副教授, 研究方向为电活性聚合物仿生, 电子信箱: liboxjtu@xjtu.edu.cn

引用格式: 李博, 王延杰, 赵鹏飞, 等. 电活性聚合物驱动的仿生变色伪装技术研究进展[J]. 科技导报, 2018, 36(21): 99-108; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.21.013

器人的研究^[5-10]。

电活性聚合物的电致变形除了可以直接作为结构位移或运动输出之外,还可以借助其类肌肉特征进行仿生的驱动,实现对其他结构的间接性柔性操控。由于自然界生物的变色功能是通过其表面肌肉组织的变形实现的。因此,借鉴这一思想,科学家设计了多种利用电活性聚合物的电致变形驱动产生的变色技术,实现多种柔性的主动仿生变色材料,用于新一代智能机器人中。

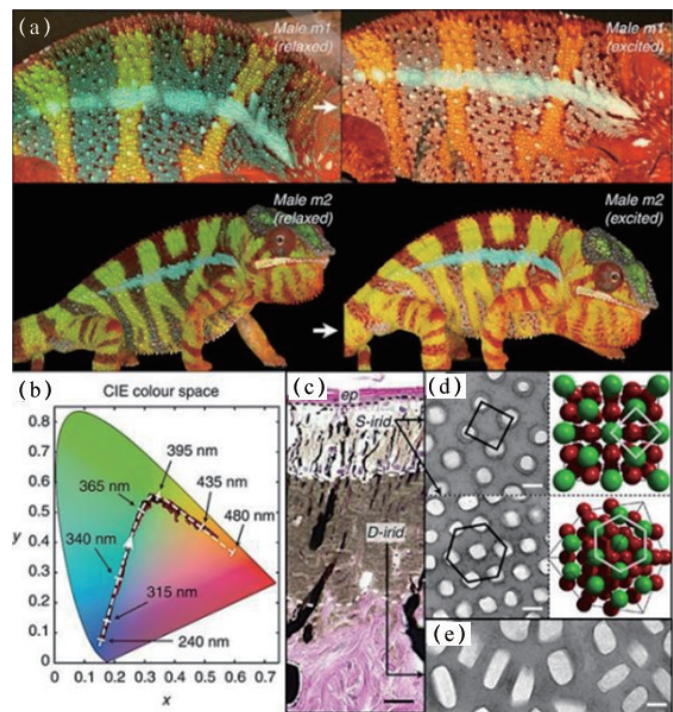
共融机器人(coexisting-cooperative-cognitive robots, Tri-Co Robots)是指能与作业环境、人和其他机器人自然交互、自主适应复杂动态环境并协同作业的机器人,在智能制造、医疗康复、国防安全等领域具有重要用途。而采用电活性聚合物的变色技术,其贴近生物本征的电致触发、变形适应、灵活调控的特征无疑为共融机器人的环境共融提供了一种新的交互功能,可从视觉角度达到与环境背景的适应性和协同性,因此是共融机器人研究中一个典型的组成部分。

1 生物变色机理

自然界的生物具有丰富多色的形貌和色彩。除此之外,有些生物还可以根据环境的变化,实时调整自己身体的颜色,达到惟妙惟肖的伪装效果。而这些变色效果为科学技术的发展提供了新颖的灵感和启发。现有可变色的生物主要有两类:一类是避役类的变色龙,另一类是头足纲类的乌贼。由于这两种动物的生活环境及生理结构不同,虽然它们都能改变身体颜色,但是其机理和变色效果却大相径庭。

瑞士联邦理工学院的Teyssier等^[11]经过解剖研究,揭示了避役类变色龙的变色机理是表皮中柔性光子晶体结构调整的效果。变色龙的真皮细胞的表面虹细胞是一种可产生结构变色的纳米级鸟嘌呤光子晶体。通过改变这一细胞层内部的纳米晶体的排列结构,变色龙就可以实现颜色的变化。当变色龙处于平静状态时,这些晶体排列紧密,此时光通过时只反射出蓝色,蓝色的结构色与体表黄色素相结合,使得变色龙的身体呈现为绿色。而当变色龙需要变色的时候,它们会调整肌肉的收缩,控制晶体的疏密程度,调整晶体的间隙,实现结构的变化,最终达到身体的变色(图1^[11])。变色龙的变色行为是一种结构色的调控技术,其效果是

实现了可见光区域内不同波长之间的峰值平移。结构色是自然界中最常见的颜色,蝴蝶的翅膀^[12]、翠鸟的羽毛、斑斓的贝壳都是生物中光子晶体产生的结构色^[13]。但在上述生物中,其光子晶体结构存在于非柔性材料中,波长是固定的,无法实现对颜色的调控,唯有变色龙可以通过肌肉改变其细胞中光子晶体的排列,产生动态灵活的变色效果。



(a) 变色龙变色的过程;(b) 颜色在光谱中的变化;
(c) 变色解剖结构;(d) 细胞中的光子晶体结构;(e) 光子晶体的微视图
图1 变色龙的身体变色效果

Fig. 1 Color change in a chameleon

海洋中的头足纲软体动物(乌贼、鱿鱼等)也具有变色的功能,但却是另一种机理。美国海洋生物实验室的Mähgler等^[14]通过解剖发现,乌贼表层的皮肤中存在许多微小的色囊,含有对可见光吸收特征的化学色。当需要变色的时候,乌贼的肌肉扩张,带动了色囊的体积变大,导致大面积的颜色变化(图2)。在众多色囊的配合下,乌贼表皮能形成复杂的图案,包括伪装成海底沙子的单色,或者是不同石头的杂色,以及间断不连续斑马状条纹。可见,头足纲动物的变色主要侧重于对颜色深浅的调控,以及通过多个变色单元进行组合排列后形成的图案。

从上面的机理分析中可以看到,虽然这两类生物的变色调控机制不同,但均为与肌肉的运动变形相协

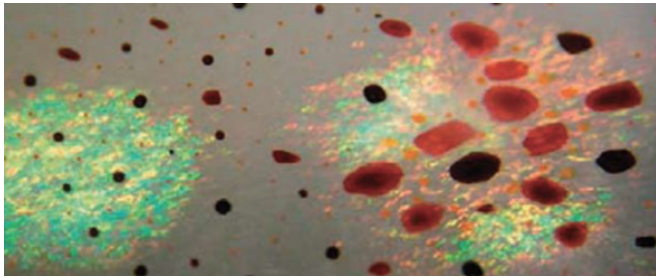


图2 乌贼皮肤组织中色素的扩张形成变色效果
Fig. 2 The pigment enlargement cause the color change in the octopus

调完成的,具有适应运动体态和轮廓形貌的顺应性。

模仿生物的变色功能是仿生学研究中一个有趣且重要的组成部分。现有仿生变色技术种类繁多,按照其变色机理可分成以下3种类型。

1) 基于氧化还原反应。利用无机材料的氧化物的氧化还原反应,激发金属元素的d轨道未成对的电子云,产生原子价态和浓度的变化,导致颜色的变化^[15]。

2) 基于溶剂吸收原理。利用过渡金属螯合物在不同道南数的溶剂环境中,吸收溶剂分子的不同,其颜色也会发生变化,因此可发展溶剂变色的技术^[16]。

3) 基于有机聚合物的分子链重构机制。某些高分子链在外界机理作用下会产生可逆的断裂与重构,形成新的分子链段结构,在此过程中材料对可见光的吸收特性会发生变化,产生变色行为及荧光效应^[17]。

经过多年发展,通过材料的改进与控制手段的提高,上述变色技术已经可以在颜色变化上尽可能地逼近生物的本能,但依然存在不足之处。例如当变色材料与机器人结合、实现一种环境颜色共融型机器人时,变色材料不仅是贴于机器人外层,更要配合机器人的运动过程、复杂结构表面或大尺度变形,因此其对变形的适应性是一个有待解决的技术难点;除此之外,现有的变色技术采用的调控方式种类多样,包括热、pH值、磁场等物理因素,但是生物的变色是通过其生物电作为信号传输的。电信号具有与其他机电系统的通用性,因此发展采用电调控的变色技术,将光与电进行耦合可以更好地与机电系统集成,也具有推广到其他工程系统的兼容性。基于以上两点,研究人员在仿生变色方面积极寻找新的突破点,从生物体的生理机制出发,探索一种类生物特征、柔性的、具备电参数调控特点的变色技术。而电活性聚合物的出现则为该技术的实现提供了一种途径。

2 基于电活性聚合物的变色技术

2.1 电活性聚合物简介

电活性聚合物(electroactive polymer, EAP)是一种新型的智能高分子材料。其特点是能在电信号的刺激下产生力学的体积或者形状的变化,具有类似肌肉组织的特点^[18],因此被公认为是新一代的人工肌肉材料。EAP材料主要可分为离子型和电场型两种。离子型EAP的变形是由内部阴阳离子的迁移运动引起的,变形特性以弯曲变形为主,典型的离子型EAP材料包括凝胶、离子聚合物金属复合材料(ionic polymer metal composites, IPMC)和导电聚合物等。而电场型EAP材料的变形是由于静电压力产生的平面扩张变形,典型的电场型EAP材料包括介电弹性体、电致伸缩聚合物及液晶聚合物等。由于EAP材料的变形形式多种多样,针对EAP材料的研究已成为目前学术界的研究热点问题,其研究内容包括材料的合成改性、测试技术的创新及固体力学理论的建模分析。这些研究内容构成了新的软物质学科。

在仿生应用领域内,各种基于EAP的仿生机器人也得到了开发。图3中对部分研究成果进行了总结,这些成果中包括了六足行走机器人^[19]、IPMC驱动的扑翼结构^[20]、3D打印的抓取手^[21]及仿尺蠖机器人^[22]。

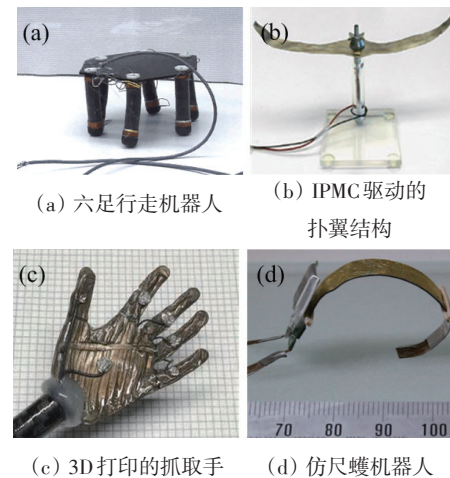


图3 基于电活性聚合物驱动的仿生应用

Fig. 3 Bio-mimetic application of EAP

2.2 EAP驱动的仿生变色研究

EAP显示出了与生物肌肉非常接近的驱动变形功能,因此研究人员也在尝试利用电活性聚合物的变形基础,将这种柔性驱动的功能与变色技术结合,利用

EAP提供柔性、可拉伸延展的功能化载体,通过其电致响应特征触发变形,然后驱动其他结构中光学性能的改变,集成得到新的柔性仿生变色技术。这种柔性的电驱动技术更贴近生物本体功能,实现更逼真的变色效果。考虑到生物变色的两类机理特性,基于EAP材料变形驱动的变色技术也可分成两类:化学变色和结构变色。

2.2.1 化学变色方法

头足纲生物体内含有的色囊是一种化学色,通过肌肉变形调控色囊即可改变生物表皮对光线的吸收效果产生变色。因此研究人员探索利用电活性聚合物模拟肌肉的变形,对含有颜色的结构进行调控,实现仿章鱼的变色。

早期探索中,英国布里斯托大学的 Rossiter 等^[23]将含有色素的凝胶材料铺放在 VHB(very high bonding)系列的电活性聚合物薄膜表面,当 VHB 薄膜电致变形时带动染色凝胶一起变形。由于电活性聚合物变形尺度比较大,而凝胶材料又有很好的顺应性,二者的协同变形增大了凝胶材料的面积,降低了色素对光谱的吸光特性,从原理上模拟了头足纲生物的变色机制(图 4^[23])。在此基础上,该研究团队将 3 个具有变色功能的 VHB 薄膜进行层状组合^[24],分别驱动红、绿、蓝三原色凝胶,利用颜色浓度差异进行色彩搭配,产生更丰富的组合变色效果(图 5^[24])。

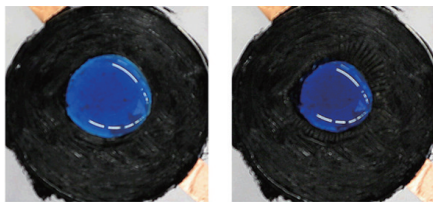


图 4 EAP 材料电致变形驱动染色凝胶一起协同变形

Fig. 4 Color gel deforms together with the EAP actuation

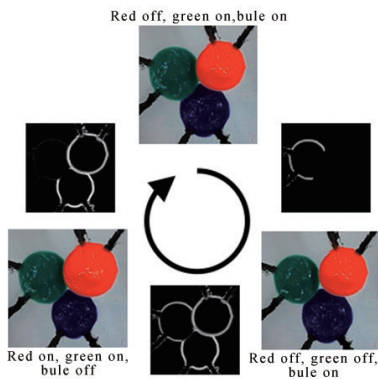
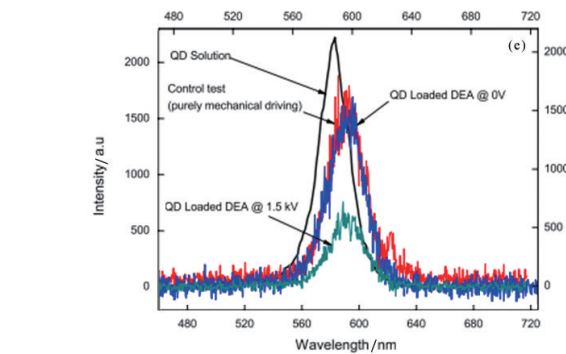
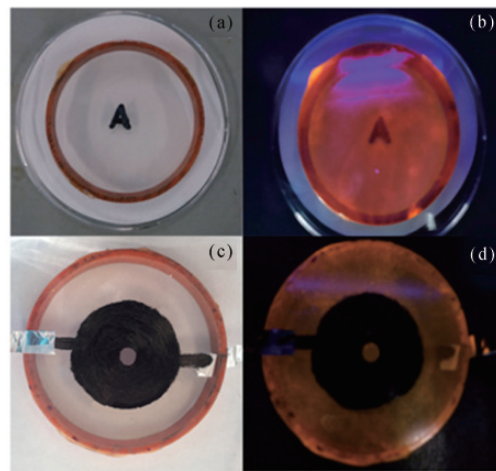


图 5 EAP 材料电致变形驱动三原色组合柔性显示结构

Fig. 5 Combination of three-primary color for soft display

受到此研究的启发,意大利比萨大学的 Hanley 等^[25]将电活性聚合物与具有荧光效应的量子点进行了结合。他们将 VHB 薄膜预先进行拉伸增大接触面积,然后将其浸泡在含有量子点的溶液内达 24 h 以上,利用浓度差产生的梯度压力促使纳米级量子点扩散分布到电活性聚合物中。然后利用电活性聚合物的电致扩张变形,调控量子点发射的荧光强度,为新一代的柔性量子显示技术提供了一种技术方案(图 6^[25])。



(a) 为在日常光下的颜色;(b) 为在紫外光下的颜色;(c)和(d)为在电压驱动下的颜色变化;(e) 为电压调控下的量子荧光强度效果

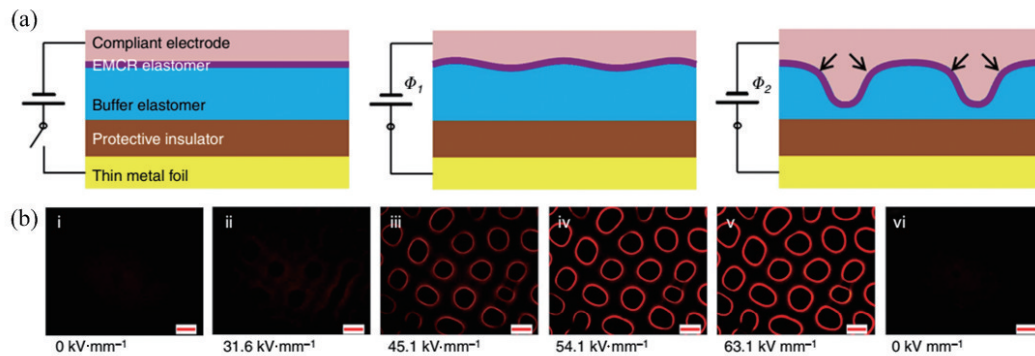
图 6 含有量子点的 EAP 材料在电压调控下的荧光效应

Fig. 6 Fluorescence effect under voltage regulation of the EAP, which containing the quantum dots

上述研究模仿了头足纲生物中单个色囊的变色情况,而乌贼伪装则需要多个色囊组合,形成复杂的图案。因此,研究人员在此基础上结合螺吡喃材料,实现了一种仿头足纲生物的电致变色的图案功能。螺吡喃是一种具有变色响应的分子材料。通过螺吡喃交联得到的高分子,在受到力学拉伸时,螺吡喃的某些化学键断裂,分子构型变化产生变色。这是一种典型的力致变色现象。美国杜克大学的 Wang 等^[26]将螺吡喃掺入

Sylgard 184 硅橡胶中形成了一种可以在拉伸下变色的弹性体薄膜,淡黄色薄膜拉伸2倍后,颜色会变成深蓝色,然后释放到原始形状,经绿光(545 nm)照射3 min后或加热10 min就可以恢复到原来的颜色。他们将这个薄膜与电活性聚合物组合成多层复合结构,称之为 electro-mechano-chemically responsive (EMCR) 薄膜。电活性聚合物在不同电压下会产生变形,而变形

受到EMCR薄膜的限制后,电活性聚合物会凹陷成褶皱形状。由于褶皱是一种非均匀的大变形行为,褶皱处的EMCR薄膜被拉伸达到一定限值后会产生不同强度的颜色(图7^[26]),因此实现了电致变形驱动下的图像变色效果。这种技术巧妙地模仿了澳大利亚一种银环章鱼的表皮环斑特征,有望发展为一种水下伪装设备。



(a) 实验设置及变形机理;(b) 不同电压下的荧光图像

图7 EMCR薄膜的变色过程

Fig. 7 Color change in EMCR

2.2.2 结构变色方法

采用色素的变色技术是化学色,涉及到化学反应过程,其响应速度较慢。特别经过一段时间后色素中的有机分子和离子会和空气中的一些化学成分发生化合作用,发生褪色现象,难以长时间维持变色效果。此外,化学变色会产生一定的副作用产物,存在一定得环境污染。因此研究人员也在积极开发仿变色龙的结构色变色技术。结构色又称物理色,是不含任何色素因素的纯物理结构所产生的颜色,其响应迅速、效果可逆且绿色环保。

结构色中的核心结构被称为光子晶体,是2种或2种以上的具有不同折射率的介质周期性排列所组成的微结构^[27]。按照其排列方式可分成一维、二维和三维光子晶体(图8)^[28]。通过调整结构的间隙或者材料参数,可实现对入射波长的调整。变色龙体内细胞由大量的三维光子晶体组成,其肌肉伸缩调整了光子晶体的间隙,产生颜色变化。在此基础上,科研人员利用电活性聚合物制备了柔性可变形的光子晶体材料,利用电活性聚合物在电场下的变形响应,来调控光子晶体的晶格参数和折射率参数,实现电致变色效果。

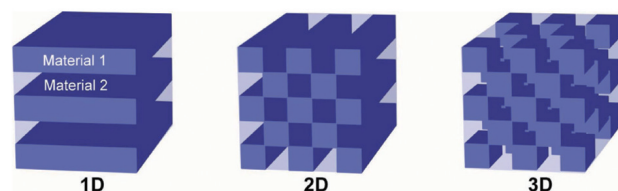


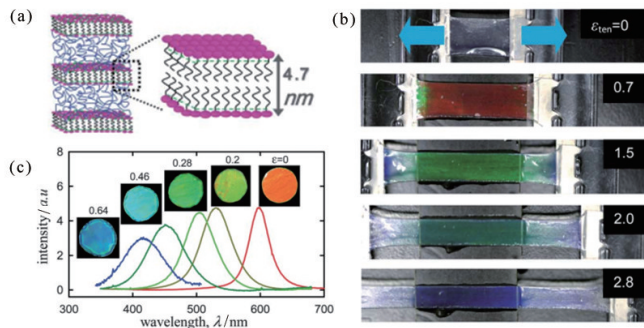
图8 一维、二维和三维的3种光子晶体示意

Fig. 8 1D, 2D and 3D photonic crystals

1) 晶格参数调控方法

改变光子晶体的材料厚度,进而改变晶格的尺寸参数是产生结构变色的方法之一。日本北海道大学的Gong研究组采用两种弹性模量不同的凝胶(PDGI和PAAM)作为光子晶体两种组分,利用化学合成与交替沉积的方法制备得到了一维的柔性凝胶型光子晶体^[29]。在受到力学拉伸的作用下,两种凝胶的厚度变形尺度不同,导致光子晶体的晶格参数发生了变化,即产生了结构色的变化。受到拉伸后,凝胶型光子晶体发生显著的颜色变化,其应变和光谱峰值存在非线性关系(图9^[29])。通过交联离子和交联方式的变化,提高了这种柔性光子晶体的韧性及抗机械疲劳特性。对这种柔性光子晶体的凝胶进行了切口,然后进行拉伸测

试。在拉伸变形为3倍的情况下(图10(c)),材料虽然发生颜色变化,但是切口没有发生扩展,证实其良好的抗断裂性能(图10^[30])。



(a) 一维光子晶体结构;(b) 在力学拉伸下产生了颜色变化;
(c) 材料应变与光谱的测试结果

图9 柔性凝胶型一维光子晶体结构色

Fig. 9 Structural color of the 1D gel photonic crystal

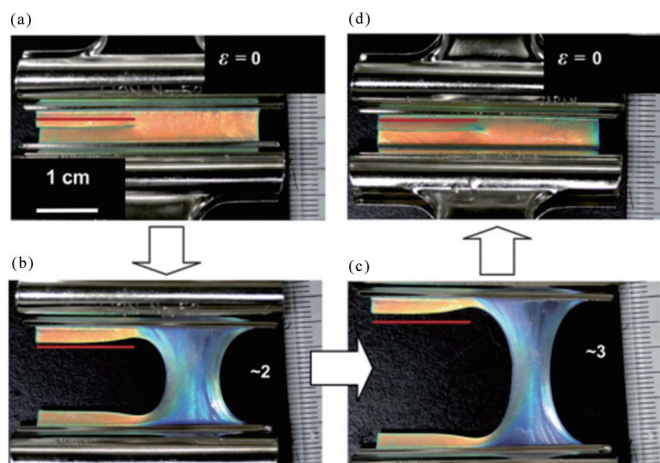
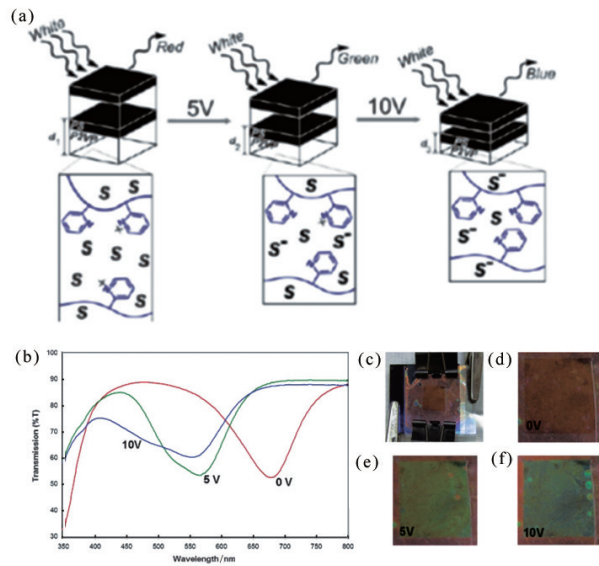


图10 凝胶型光子晶体材料的抗拉伸断裂性能测试
Fig. 10 Fracture test to measure the toughness in the gel photonic crystal

凝胶也是一种电活性聚合物材料,其内部含有丰富的功能离子和溶剂,因此具有对电、热、磁等多物理量的感知响应功能,再加上其特有的高韧性、自愈合等功能特性,被认为是一种最有潜力的人工肌肉^[31]。而利用凝胶组成的柔性光子晶体无疑在光学调控及生物兼容上具有新的优势。Walish等^[32]利用凝胶对电场的响应特性,对该结构的功能进行扩展,设计了一种电调控变色的柔性一维光子晶体。他们将具有电场响应的凝胶型电活性聚合物和不具备电场响应的材料组合成交替分布的一维光子晶体材料。当该材料浸泡在溶液中、并施加电压的情况下,电响应凝胶产生化学反应,其对pH值的敏感程度发生变化,引起了溶剂分子向凝

胶内部迁移扩散,导致了凝胶的厚度变化,改变了光子晶体的晶格参数,产生变色(图11),而其颜色的变化与电压的施加水平有关,且主要是红-绿之间的颜色变化。



(a) 电致变色的凝胶光子晶体结构;(b) 电压和材料透射率的关系;
(c)~(f) 不同电压下的颜色变化效果

图11 电调控下一种凝胶型光子晶体的变色过程

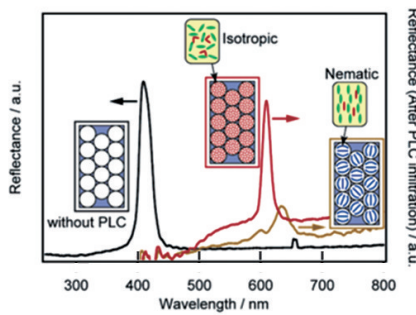
Fig. 11 Coloration of gel photonic crystal under a voltage regulation

2) 折射率调控方法

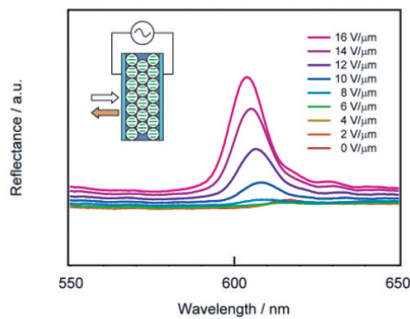
除了一维结构外,参考自然界中蛋白石的结构色原理,研究人员制备了仿蛋白石结构的三维光子晶体,通过在其中填充具有不同折折率的材料,实现光子晶体结构中折射系数变化,达到变色效果。反蛋白石结构是最容易制备的三维的光子晶体结构之一,其内部结构中空,可以进行不同材料的填充,因此也是研究的主要对象^[33]。日本东京大学的Kubo等^[34]利用模板合成法制备了反蛋白石结构光子晶体,将纳米金浸渍到光子晶体中。通过填充金属,使光子晶体的折射系数改变,引起材料光学衍射峰发生移动,即颜色发生变化。如将材料浸入不同溶剂中,可以得到不同的衍射峰。所以此材料可在较宽范围内精确检测周围介质的折射系数。加拿大蒙克顿大学的Kuai等^[35]利用模板合成法制备了WO₃反蛋白石结构光子晶体,通过向反蛋白石孔中填充金属锂,使材料折射系数发生变化,从而导致衍射峰发生移动。上述两种材料证实了反蛋白石的三维光子晶体通过掺入折射系数不同的材料后具有结构色调控的特性,但是柔性程度一般,不具备拉伸的弯曲

变形的特征,因此主要用于各种平面式的变色机构中。

液晶是很好的光学各向异性材料,其分子的几何形状和排列方式对外界环境变化具有敏感性,其折射率随分子取向变化而变化,而液晶也是一种具有电致响应形变特性的EAP材料,因此可利用液晶开发光子带隙调制的EAP电致驱动技术。Kubo等^[36]对液晶填充反蛋白石结构薄膜复合光子晶体的电场响应性进行了研究。通过电场作用,引起了液晶向列结构发生改变,导致材料折射系数发生变化,衍射峰移动,宏观上表现为材料颜色的变化。此材料可通过光照射和电场作用使材料在3种相态间可逆转变(图12^[36])。而液晶材料对温度敏感,因此其结构变色效果与环境温度密切相关,需要综合考虑温度效应的影响。



(a) 反蛋白石结构薄膜复合光子晶体的取向转化过程



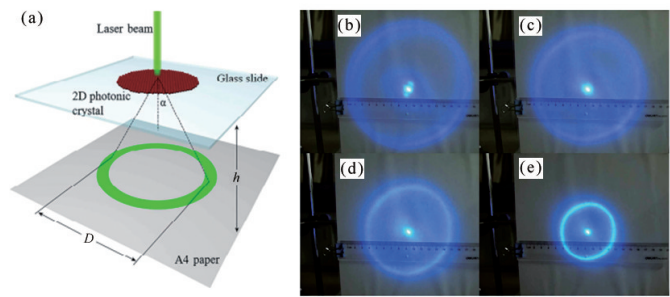
(b) 不同电压下的反射峰的变化情况

图12 反蛋白石结构光子晶体的折射率调控法

Fig. 12 Refractive index in an inverse opal photonic crystal

3) 其他光学效果的调控方法

研究人员通过电场型电活性聚合物材料的电致驱动变形对其他柔性结构光学特性进行调控,也取得一些成果。浙江大学 Yin 等^[37]将介电型VHB作为变形平台,利用其电压下的面积扩张,调整表面的二维光子晶体结构的变形,实现对激光投射成像的德拜环的尺寸和光强的调控,如图13所示。该技术有望研发新一代主动可调式的光学结构。



(a) VHB 调控德拜环透射原理;(b)~(e) 德拜环的调控效果

图13 利用VHB材料对德拜环的控制

Fig. 13 VHB based Debye ring in voltage control

3 现有研究存在的挑战

传统的仿生变色技术研究主要是利用设计和制造的方法,获得多种具有变色效果的化学材料,其中存在两个生物特征的模仿难点:柔性肌肉性和电调控性。而电活性聚合物的出现提供了一种有效的解决方案,其优异的电致大变形特征,推动了仿生变色技术走向新的阶段。该研究虽然刚刚起步,其电压仅作为能量驱动而非真正的生物电信号控制,但是其优越的仿生能力已经引起了学术界和工程界的广泛重视。表1对现有的电活性聚合物电致变形驱动的变色技术及传统的变色技术进行了比较。

表1 电活性聚合物电致变形驱动的变色技术与传统变色技术比较

Table 1 The comparison of the color change in different technology

变色技术	灵感来源	变色机理	功能材料	调控方式	柔性应变	变色特征
电活性聚合物仿生变色技术	仿头足纲生物	化学色	电场型	电压 (kV)	10%~380%	单一颜色的强度变化
			电话性聚合物			
电活性聚合物仿生变色技术	仿避役类生物	结构色	离子型/凝胶型	电压 (V)	10%	多颜色之间的光谱迁移
			电话性聚合物			
传统仿生变色技术	仿甲虫/蝴蝶/热带鱼	化学色	化学反应特性的材料	力,热,光	1%~5%	化学反应中吸色光谱变化

通过比较可看出,采用电活性聚合物驱动的电致变色技术具有响应快、柔性好的特征,更接近生物本体的功能,是一种领先的前沿技术。但是通过归纳和分析,其中尚存在以下问题和挑战有待解决。

1) 柔性电极材料的问题。由于采用了电调控的方案,其电极部分是必不可少的。而理想的电极材料应具有不约束变形的柔韧性、不影响变色的高透明性及不随变形和电压变化的导电性。因此寻找和制备具有上述性能的电极材料是一种研究难点。现有的研究中主要采用了导电溶液和导电凝胶作为电极材料,并取得了一定的效果^[38]。但是溶液电极需要额外的封装结构,凝胶电极则会引入复杂的界面问题,导致电压的非均匀分布现象。因此电极材料的性能和分布设计是一个值得研究的问题。

2) 非线性耦合特性的分析。电活性聚合物是一种力电转换的智能材料,本身就具有非线性的力电耦合的特征,而当其发生化学或者结构变色后又引入的光学参数,形成了电-力-化-光之间的更复杂的多物理场耦合关系,现有的研究仅仅从实验测量角度归纳变色规律,尚未对其具体的耦合机制进行彻底的分析。因此建立一个多场耦合的机理模型,无疑对工程应用的调控实施具有重要的指导意义。

3) 角度敏感性的局限。结构色变色技术能够实现可见光谱内多个颜色切换,且绿色环保,因此更加受到应用领域的青睐。但是目前研究中的变色效果具有强烈的角度敏感性,即只能从固定的角度观测到颜色变化。而应用中则需要从多个角度展示变色效果,因此研究具有角度不敏感特征的变色技术是未来的潜力趋势。国内外研究人员借助蝴蝶翅膀的结构,利用微纳加工的方法,设计制备了具有角度不敏感的光子晶体^[39-40],但是其结构色是固定的,不具备调控功能。因此发展具有角度不敏感特性的柔性变色是一个颇具挑战性的研究方向。

4) 柔性材料的微纳制造技术。无论是头足纲的色囊还是避役类的细胞光子晶体,其变色技术都是通过多个纳米级变色单元组合产生的宏观效果,因此从光学机理和生物特征出发而研究的仿生变色结构也是具有纳米尺度特征。现有工艺技术可以对刚性的金属和半导体材料实现精准的微纳加工制造,但是对于柔性材料,特别是具有电响应特征的聚合物或者凝胶材料,其微观的加工制造工艺还存在成功率低、可靠性

差、制备尺寸小的局限。西安交通大学研究人员利用增材制造的方法,可以实现离子型电活性聚合物在微米到毫米尺度的制备^[41-42],但是进一步提高精度、缩小制造尺寸的数量级、制备复杂的微观结构是一个急待突破的难点,也是一个工程技术的挑战。

4 结论

生物的变色功能为工程应用带来了灵感与启发,而采用与生物肌肉类似的电活性聚合物开发的电致变色技术是一项新颖的仿生技术。该技术从机理上对生物功能进行了模拟,并具有电调控和柔性适应性的应用优势,是一项领先的前沿科学研究。该研究涉及到材料学、化学、光学、力学、机械设计学等多个学科的基础知识,研究内容包括了材料的制备、变色机理、性能调控和结构设计等多个方面。虽然其中存在技术难点和挑战,但这些变色技术为军事伪装、人造皮肤、共融机器人提供了新的功能模块,有望在国防、军事、工业等领域发挥巨大的应用价值。

参考文献(References)

- [1] 李博, 陈花玲. 介电弹性材料驱动器的力电耦合机理及稳定性研究[J]. 机械工程学报, 2014(11): 42-42.
Li Bo, Chen Hualing. Electromechanical coupling and stability of dielectric elastomer actuator[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2014(11): 42-42.
- [2] Romasanta L J, Lopez-Manchado M A, Verdejo R. Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51: 188-211.
- [3] Liu Y, Liu L, Zhang Z, et al. Dielectric elastomer film actuators: Characterization, experiment and analysis[J]. Smart Materials & Structures, 2009, 18(9): 95024-95010.
- [4] Huang Z, Jin X, Ruan R, et al. Typical dielectric elastomer structures: Dynamics and application in structural vibration control[J]. Journal of Zhejiang University—Science A, 2016, 17(9): 758-758.
- [5] 王化明, 朱剑英, 叶克贝, 等. 介电弹性体线性驱动器研究[J]. 机械工程学报, 2009, 45(7): 291-296.
Wang Huaming, Zhu Jianying, Ye Kebei, et al. Research on linear dielectric elastomer actuator[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(7): 291-296.
- [6] 党智敏, 王海燕, 彭勃, 等. 高介电常数的聚合物基纳米复合

- 电介质材料[J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15): 100-104.
- Dang Zhiming, Wang Haiyan, Peng Bo, et al. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high dielectric constant [J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15): 100-104.
- [7] 钟林成, 王永泉, 陈花玲. 基于介电弹性软体材料的能量收集: 现状、趋势与挑战[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(10): 987.
- Zhong Lincheng, Wang Yongquan, Chen Hualing. Energy harvesting based on soft material of dielectric elastomers: Status, trends and challenges[J]. Scientia Sinica Technologica, 2016, 46(10): 987.
- [8] 陈宝鸿, 周进雄. 离子导体驱动的介电弹性体软机器研究进展[J]. 固体力学学报, 2015, 36(6): 481-492.
- Chen Baohong, Zhou Jinxiong. Dielectric elastomer based soft machines actuated by ionic conductors: Progress and perspectives [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2015, 36(6): 481-492.
- [9] 郝丽娜, 徐夙, 刘斌. 基于 IPMC 驱动器的小型遥控机器鱼的研制[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(6): 773-776.
- Hao Lina, Xu Su, Liu Bin. A miniature fish-like robot with infrared remote receiver and IPMC actuator[J]. Journal of Northeast University(Natural Science), 2009, 30(6): 773-776.
- [10] 于敏, 丁海涛, 郭东杰, 等. 离子聚合物金属复合材料电致动模型研究[J]. 功能材料, 2011, 42(8): 1436-1440.
- Yu Min, Ding Haitao, Guo Dongjie, et al. An electro-mechanical model of ionic polymer metal composites[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(8): 1436-1440.
- [11] Teyssier J, Saenko S V, Marel D V D, et al. Photonic crystals cause active colour change in chameleons[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6368.
- [12] 韩志武, 鄢立岩, 邱兆美, 等. 紫斑环蝶鳞片的微结构及其结构色[J]. 科学通报, 2008(22): 2692-2696.
- Han Zhiwu, Wu Liyan, Qiu Zhaomei, et al. Microstructure and structural color in thaumantis diodes[J]. Chinese Science Bulletin, 2008(22): 2692-2696.
- [13] 王霞, 王自霞, 吕浩, 等. 光子学视角分析自然界中的生物结构色彩美[J]. 科学通报, 2010, 55(12): 1077-1084.
- Wang Xia, Wang Zixia, Lü Hao, et al. Phontonic viewpoint for some iridescent natural organism[J] Chinese Science Bulletin, 2010, 55(12): 1077-1084.
- [14] Mähger L M, Hanlon R T. Malleable skin coloration in cephalopods: Selective reflectance, transmission and absorbance of light by chromatophores and iridophores[J]. Cell & Tissue Research, 2007, 329(1): 179-186.
- [15] 韦友秀, 陈牧, 刘伟明, 等. 电致变色技术研究进展和应用[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 108-123.
- Wei Youxiu, Chen Mu, Liu Weiming, et al. Recent process and application of electrochromism[J] Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 108-123.
- [16] Kuzmina O, Hassan N H, Patel L, et al. The impact of ionic liquids on the coordination of anions with solvatochromic copper complexes[J]. Dalton Transactions, 2017, 46(36): 12185-12200.
- [17] Zhu M Q, Zhu L, Han J J, et al. Spiropyran-based photochromic polymer nanoparticles with optically switchable luminescence[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(13): 4303-4309.
- [18] 党智敏, 王岚, 王海燕. 新型智能材料: 电活性聚合物的研究状况[J]. 功能材料, 2005, 36(7): 981-987.
- Dang Zhimin, Wang Lan, Wang Haiyan. Novel smart materials: Progress in electroactive polymers[J]. Chinese Journal of Functional Materials, 2005, 36(7): 981-987.
- [19] Pelrine R, Kornbluh R, Joseph J, et al. High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators[J]. Materials Science & Engineering C, 2000, 11(2): 89-100.
- [20] Lee S G, Park H C, Pandita S D, et al. Performance improvement of IPMC (ionic polymer metal composites) for a flapping actuator[J]. International Journal of Control Automation & Systems, 2006, 4(6): 748-755.
- [21] Leang K K. Fused filament 3D printing of ionic polymer-metal composites for soft robotics[J]. Smart Materials & Structures, 2015, 24(12): 125021.
- [22] Must I, Kaasik F, Pöldsalu I, et al. Ionic and capacitive artificial muscle for biomimetic soft robotics[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(1): 84-94.
- [23] Rossiter J, Yap B, Conn A. Biomimetic chromatophores for camouflage and soft active surfaces[J]. Bioinspiration & Biomimetics, 2012, 7(3): 036009.
- [24] Rossiter J, Conn A, Cerruto A, et al. Colour gamuts in polychromatic dielectric elastomer artificial chromatophores[C]// Electroactive Polymer Actuators and Devices. Bellingham WA: International Society for Optics and Photonics, 2014: 905620.
- [25] Hanley C A, Gun'ko Y K, Frediani G, et al. Stretchable optical device with electrically tunable absorbance and fluorescence[J]. Smart Materials & Structures, 2014, 23(1): 5009.
- [26] Wang Q, Gossweiler G R, Craig S L, et al. Cephalopod-inspired design of electro-mechano-chemically responsive elastomers for on-demand fluorescent patterning[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4899.
- [27] 马锡英. 光子晶体原理及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010. Ma Xiying. Principle and application of photonic crystal[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [28] Chan E P, Walish J J, Urbas A M, et al. Mechanochromic photonic gels[J]. Advanced Materials, 2013, 25(29): 3934-3947.

- [29] Haque M A, Kamita G, Kurokawa T, et al. Unidirectional alignment of lamellar bilayer in hydrogel: One-dimensional swelling, anisotropic modulus, and stress/strain tunable structural color[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(45): 5110–5114.
- [30] Haque M A, Kurokawa T, Gong J P. Anisotropic hydrogel based on bilayers: Color, strength, toughness, and fatigue resistance[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(31): 8008–8016.
- [31] Wei Z, Yang J H, Zhou J, et al. Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(23): 8114–8131.
- [32] Walsh J J, Kang Y, Mickiewicz R A, et al. Bioinspired electrochemically tunable block copolymer full color pixels[J]. *Advanced Materials*, 2010, 21(30): 3078–3081.
- [33] Nucara L, Greco F, Mattoli V. Electrically responsive photonic crystals: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(33): 8449–8467.
- [34] Kubo S, Gu Z Z, Takahashi K, et al. Tunable photonic band gap crystals based on a liquid crystal-infiltrated inverse opal structure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(26): 8314–8319.
- [35] Kuai S L, Bader G, Ashrit P V. Tunable electrochromic photonic crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(22): 967.
- [36] Kubo S, Gu Z Z, Takahashi K, et al. Control of the optical properties of liquid crystal-infiltrated inverse opal structures using photo irradiation and/or an electric field[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(9): 2298–2309.
- [37] Yin T, Zhong D, Liu J, et al. Stretch tuning of the Debye ring for 2D photonic crystals on a dielectric elastomer membrane [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(7): 1120–1129.
- [38] Chen B H, Bai Y Y, Xiang F, et al. Stretchable and transparent hydrogels as soft conductors for dielectric elastomer actuators[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2014, 52(16): 1055–1060.
- [39] Niu S C, Bo L, Ye J F, et al. Angle-dependent discoloration structures in wing scales of *Morpho menelaus*, butterfly[J]. *Science China*, 2016, 59(5): 1–7.
- [40] Giraldo M A, Yoshioka S, Liu C, et al. Coloration mechanisms and phylogeny of *Morpho* butterflies[J]. *Journal of Experimental Biology*, 2016, 219(24): 3936–3944.
- [41] 陈花玲, 罗斌, 朱子才, 等. 4D打印: 智能材料与结构增材制造技术研究进展[J]. *西安交通大学学报*, 2017, 8(51): 1–12. Chen Hualing, Luo Bin, Zhu Zicai, et al. 4D Printing: Progress in additive manufacturing technology of smart materials and structure[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2017, 8(51): 1–12.
- [42] 李涤尘, 刘佳煜, 王延杰, 等. 4D打印-智能材料的增材制造技术[J]. *机电工程技术*, 2014(5): 1–9. Li Dichen, Liu Jiayu, Wang Yanjie, et al. 4D Printing-additive manufacturing technology of smart materials[J]. *Mechanical & Electrical Engineering Technology*, 2014(5): 1–9.

Research progress of electroactive polymer actuated biomimetic coloration in camouflage

LI Bo¹, WANG Yanjie², ZHAO Pengfei¹, LIU Lei^{1,3}, CHEN Hualing¹

1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University; Key Lab of Intelligent Robot of Shanxi Province, Xi'an 710049, China

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University; Key Laboratory of Special Robot Technology of Jiangsu Province, Changzhou 213022, China

3. State Key Laboratory of Fluid Power and Mechanic Systems, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The unique characteristic of biological coloration in nature provides inspiration for engineering. Electro-active polymer is a kind of soft smart material with electric field responsive deformation. It is flexible and its deformation process is similar to that of biological muscle, which is recognized as an ideal artificial muscle material. Therefore, the electrochromic technology based on electro-active polymers that has a biological characteristic close to living things is suitable for the application to complex structures, so as to provide a new direction for the development of next-generation camouflage technology. Firstly, this paper introduces the mechanism of color change in nature, stating the differences in chameleon and cephalopod. The limitations of the existing technology are summarized in terms of inconvenience in actuation and lack of flexibility. Then the paper introduces the mechanism of electrically induced deformation of electro-active polymer, analyzes the advances in electro-active polymer actuated color change, and compares the current technical characteristics. Moreover, the challenges in current research are pointed out as well. The application of this technique may promote the development of military camouflage which features the next generation of tri-co robot in environmental visual compatibility.

Keywords electro-active polymer; biomimetic coloration; military camouflage; tri-co robot ●



(责任编辑 王志敏)