

导电性磁流变弹性体的研究进展*

丁 丽 胡 涛 曹旭峰 白林凤 龚兴龙 宣守虎**

(中国科学技术大学近代力学系,合肥,230027)

摘 要 磁流变弹性体(magnetorheological elastomer, MRE)因其独特的场相关性能在工程应用领域引起了广泛关注. 论文介绍了 MRE 的最新发展,重点介绍导电性 MRE 在材料设计、力学行为和实际应用等方面的研究现状. 论文从高性能导电性 MRE 的研制开始,讨论了材料与结构设计中涉及的关键问题;介绍了导电性 MRE 材料在磁场作用下的磁、力、电学行为的耦合作用机理和相关物理模型;之后对导电性 MRE 器件的研究现状进行了总结;最后展望了导电性 MRE 的发展潜力和面临的挑战.

关键词 磁流变弹性体,柔性,传感,智能,磁电耦合

DOI:10.19636/j.cnki.cjsm42-1250/o3.2018.039

0 引言

源于仿生材料的构想,20 世纪 80 年代末期,美国和日本科学家分别提出智能材料概念(smart/intelligent material),此后智能材料成为现代高技术新材料发展的重要方向之一,在航空航天、国防军事、生物医药等领域得到广泛应用. 智能材料是指具有感知外部刺激并通过激励实时调控自身性能的新型功能材料. 20 世纪 40 年代 Rabinow^[1]发现由磁性颗粒与液态载体混合的复合材料会显示出一种独特的磁流变效应(magnetorheological, MR),即力学特性(粘度、模量等)可以随外加磁场激励迅速、可逆、连续地发生变化. 1985 年, Rigbi 和 Jilken^[2]将磁性颗粒分散于高分子载体中首次研制出磁流变弹性体(magnetorheological elastomer, MRE). 在磁场存在下, MRE 具有可控的模量和阻尼,表现出独特的场依赖性. 与磁流变液相比, MRE 克服了与颗粒沉积、密封困难、环境污染等相关问题,在振动控制、环保降噪、建筑抗震、智能元件、航空航天、汽车、土木等工程领域中具有极大的应用^[3-6](图 1). 近年来,各国研究学者在 MRE 材料的研制、模型建立、机理分析、性能测试和器件设计等方面进行了十分深入的研究, MRE 材料的相关研究已成为一个新兴的

研究课题^[7-9].

MRE 由三个基本组分组成:磁性颗粒、弹性体/橡胶基体和添加剂,这些组分混合在一起形成一个大密度磁性粒子随机分散或预先排列在低密度基体中的化合物. Jolly^[10]首次对 MRE 进行了全面研究,考察了嵌有铁粒子的弹性体复合材料在磁场下的材料性能. 研究表明, MRE 的磁流变效应源于粒子之间的相互作用. 材料在外加磁场作用下表现出一种与磁场有关的材料特性,在相邻磁性粒子之间形成一个三维交联网络. 当施加外部机械载荷时,这种交联网络倾向于保持原来的状态,且这种趋势与磁场强度成正比. 除了场敏感性外, MRE 还具有多种特性,如磁弹性、磁阻、磁致伸缩、压阻和耐热性^[11,12]. 外载荷作用下,链状结构中的颗粒间距改变,从而导致材料的电、力、磁等性能发生变化. 凭借这些新发现的耦合性能, MRE 在智能装置(如压力传感器、柔性致动器)领域具有十分广阔的应用前景^[13-15]. 另一方面,磁性颗粒的存在使得复合材料在磁场下能够产生运动或形状变化,因而也可以应用在药物输送控制系统、诊断医学、执行器、仿生装置、分离技术、高密度记忆装置、自旋电子学、机器人驱动器等生物医学工程领域^[16-18].

导电性 MRE 的研制是相关智能传感、驱动器件开发的基础. 不同的导电材料,比如导电性磁颗粒

* 国家自然科学基金(11822209, 11572310 和 11572309)和中国科学院战略重点研究计划(XDB22040502)资助. 这项工作也得到了苏州纳米科技协同创新中心和科学技术大学国家同步辐射实验室(KY2090000031)的大力支持.

2018-11-04 收到邀请稿, 2018-11-16 网络首发.

** 通讯作者. Tel:0551-63606382, E-mail: xuansh@ustc.edu.cn.

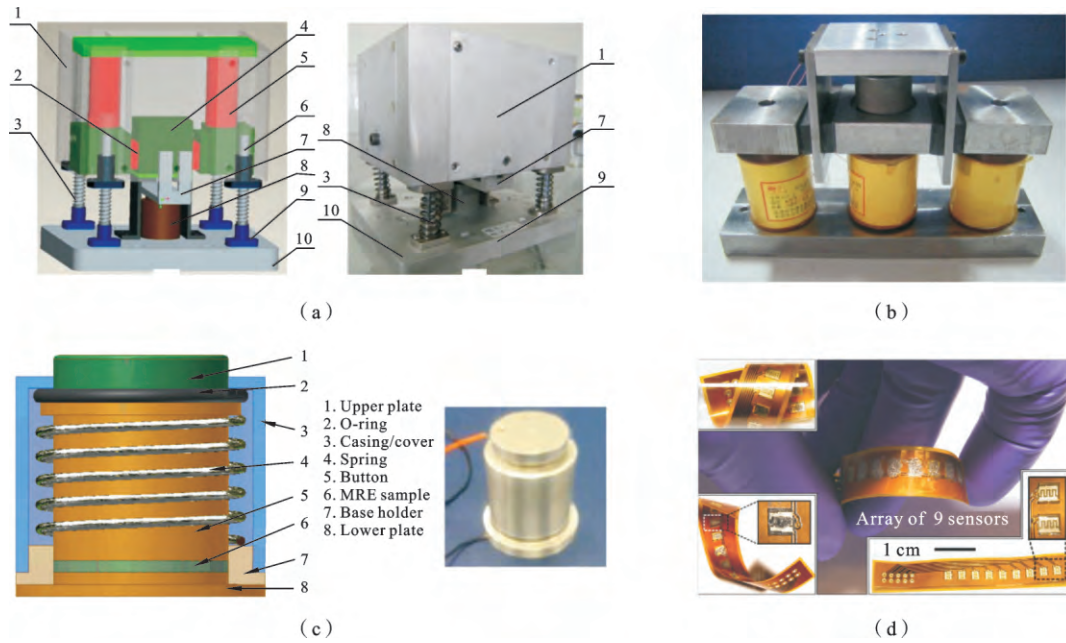


图 1 (a) MRE 主动自调谐式吸振器的结构示意图和实物图(1 外壳,2 MRE,3 螺旋弹簧,4 剪切块,5 磁导体,6 导杆,7 凹形连接铝块,8 音圈电机,9 法兰,10 底座)^[4]; (b) MRE 隔振器的实物图^[6]; (c) 基于 MRE 的力传感器的结构示意图和实物图^[5]; (d) 3D 打印的可穿戴磁敏传感器^[3]

Fig. 1 (a) MRE active self-tuning vibration absorber structure (1 mounting shell, 2 MRE, 3 helical spring, 4 shear block, 5 magnetic conductor, 6 guide rod, 7 connector of the voice coil motor and the shell, 8 voice coil motor, 9 flange, 10 base)^[4]; (b) Picture of the MRE isolator^[6]; (c) MRE-based force sensor^[5]; (d) Magnetic sensors for printable and flexible electronics^[3]

(Fe, Ni, Co 等)、石墨颗粒、金属颗粒、金属包裹填料、碳纳米管等等,都可被用于提高复合材料的电学、力学特性等^[19,20]。除导电物质和磁性颗粒之外, MRE 的场依赖特性与高分子基质、添加剂等密切相关^[21],器件结构与外加场也对 MRE 的电、力学性能产生显著影响^[22]。研究人员已经制备出高导电敏感特性的 MRE,通过调控导电颗粒、高分子基体、添加剂等组分和设计结构,可灵活地调整 MRE 的电响应性能,控制其拉伸模量、压缩性能、阻尼、磁流变效应等力学性能。这些特殊的力-电、磁-电耦合性能使得导电性 MRE 在传感、电容、智能开关等领域极具应用前景^[23-25]。MRE 的电/力响应性能与微观结构、外加激励有着十分密切的关系,国内外研究人员对 MRE 的传感机理和驱动机制进行了一系列积极的探索。目前用于分析 MRE 的传感和驱动机制的技术手段(如小角度散射成像,阻抗谱分析,布朗运动模拟)和数学建模(如隧道电流和传导电流组合导电模型,电磁场与结构力学耦合的连续模型)有很多^[26-28]。实验和理论研究证明了导电颗粒的质量分数和物理排布、材料的结构和变形、外界激励的大小

和施加方式等对传感和驱动现象有不同程度的影响。

总之,研究高性能导电性 MRE 的力学行为,探究其在智能传感和驱动中的作用机制,在 MRE 智能材料的进一步应用中具有非常重要的意义,有助于推动 MRE 材料的结构设计及性能评价方法等研究。本文从材料制备、力学性能分析及机理解释和器件设计等方面出发,概述了 MRE 在实验和理论方面的研究工作,讨论了该领域未来研究面临的挑战,并展望了该类材料的应用前景。

1 导电性 MRE 的研制

MRE 内的可磁化颗粒可以随机分布或对齐分布,即 MRE 可分为两大类:各向同性 MRE 和各向异性 MRE(也称对齐 MRE)。这两类材料的制备区别在于基体硫化过程中是否有施加磁场以形成颗粒链。制备 MRE 时,首先,将高分子基体、硫化剂、磁性颗粒和添加剂(如导电材料)等组分完全混合。其中,不同的组分和含量会导致 MRE 的微观结构和

性能发生变化(图 2)^[29]。随后,将混合物倒入模具中,并放置在真空室或进行热处理去除气泡以保持材料的高渗透性和均匀性。各向同性 MRE 是在无外磁场作用下硫化的,各向异性 MRE 是在磁场的作用下固化的。为了得到各向异性 MRE,需将模具放置在磁场中,颗粒间的相互作用力(偶极子力)使得颗粒保持链状结构直到固化完成。硫化过程中,需要控制硫化温度(有些橡胶需要保持高温,而一些橡胶基体可以在常温下)和硫化时间(从不到 10 分钟到几天不等,取决于基质特性)。

导电性 MRE 具有独特的磁阻效应,其电导率随外部磁场变化而变化,显示一种典型的磁-电耦合行为。图 3 展示的是磁场下导电性 MRE 的电学测试系统以及其相关变形和电学变化的性能表征^[30]。近几十年来,研究人员研制出多种各向同性和各向异性磁性/导电纳米复合材料,且用于制备磁场传感器以及其它传感器,如电容传感器、压阻传感器、拉力传感器。MRE 中的聚合物基体一般都是绝缘材料,而磁性颗粒为导电性 Fe、Ni、Co 等金属材料。当这些导电磁性颗粒以链状结构组装在聚合物基体中时,所得材料导电性提高,成为导电性 MRE。此外,一些导电掺杂材料(如碳纳米管、Ag 纳米线、导电炭黑等)与磁性粒子一起被填充在聚合物基质中时,二者在 MRE 中复合堆积。当导电填料浓度高于阈值极限时,在复合材料中发生渗透,填料颗粒彼此直接接触或颗粒间产生隧道效应,从而能够形成贯穿复合材料的导电通道,促使材料表现出导电特性。在外界激励(如载荷、磁场等)作用下,磁性颗粒产生的诱导偶极(或磁性颗粒所受到的应力)减小了颗粒间距,因此 MRE 的电学性能和力学性能都发生相应改变。因此,从材料设计(掺杂不同导电填料、调控磁性颗粒和高分子基体、添加辅助材料)和结构设计两个方面都可以有效调控导电性 MRE 的力、电、磁学性能。

(1) 掺杂改性法制备导电性 MRE: 磁性分散颗粒的粒径、形貌、表面性能对 MRE 的性能有着极其重要的影响。Masud^[31]将 M 型钡-六角铁氧化铁加入聚二甲基硅氧烷(PDMS)基体中,得到了一种同时对电场和磁场响应的新型复合材料,材料独特的各向异性磁敏与介电性能为颗粒掺杂高分子材料提供了新的应用前景。Hamann^[32]通过在软聚合物基体中加入悬浮磁线,制备了一种磁致伸缩复合材料,在 600 Oe 下得到了高达 20% 的磁致伸缩。分析表

明高磁致伸缩是由聚合物基体中导线的机械转动引起的。MRE 的力学性能和电学性能能够通过调整磁性材料的微观结构进行相应改变。Bao 课题组^[33]研究认为球形粒子之间相互接触面较小,其组成的复合材料导电通路窄,因而电导率相对较低。一些简单的化学手段如沉淀还原、水热还原、高温裂解等方法已经被用来制备不同形态的磁性颗粒。Wang 等^[34]将核-壳复合微粒分散在乙烯丙烯二烯橡胶中来改善 MRE 的机械和磁流变性能。Xuan 等^[35-39]近几年先后研制出高比表面的磁性颗粒如空心、多孔、海胆状、线形、毛刺状软磁粒子,并创新性地提出了回流修饰法增强其与聚合物载体之间的相互作用。利用传统的溶液聚合或密炼机熔融共混可以有效实现以上磁性粒子与高分子基体的结构性复合进而制备得到高性能的导电性 MRE。

近年来,一些学者通过添加导电颗粒或在磁性颗粒表面涂覆导电物质的方法来改善 MRE 的力学性能或使 MRE 获得高灵敏度的电学特性。例如, Yang 等^[40]制备了添加有 Ni 涂覆的多壁碳纳米管的磁流变凝胶复合材料,使得碳纳米管可以在基体内沿着磁场方向排列,因此具有高磁致剪切储能模量、优异的相对磁流变效应和良好的导电性能。Aziz^[19]研究了多壁碳纳米管对天然橡胶基 MRE 的形态、磁性和粘弹性等性能的影响,并通过羧化和羟基化多壁碳纳米管,研究 MRE 流变性能的变化。羧化碳纳米管和铁粉具有更好的相容性,低应变幅下的 MR 效应增强。Lee 等^[41]利用了碳纳米纤维和氧化铁(Fe_2O_3)的协同效应和乳胶复合方法制备了一种新型 MRE。Kchit^[42]研究比较了添加了金属粉末的各向异性和各向同性 MRE 的电阻率。Wang^[34]发现炭黑作为添加剂可增强铁粉之间的强相互作用从而提高材料的电学性能。此外, Tian 等^[20]发现石墨可以提高 MRE 的导电能力,实验证明石墨质量分数对导电 MRE 的传感能力具有决定性影响。

(2) 高分子基体调控法制备导电性 MRE: 聚合物基体对于 MRE 的机械性能非常重要,因而进一步影响材料的力-电耦合响应。在磁场中,随着磁场强度的改变, MRE 的静、动态弹性状态会发生相应变化,而 MRE 的弹性主要是由聚合物基体控制的。除了天然橡胶和硅橡胶等传统橡胶,凝胶和橡皮泥也都被用作基体来提高磁流变效应^[43,44]。研究发现,凝胶和橡皮泥等可以大大增加磁诱导的法向力。例如, Sun 等^[45]采用原位聚合方法合成了一种新型

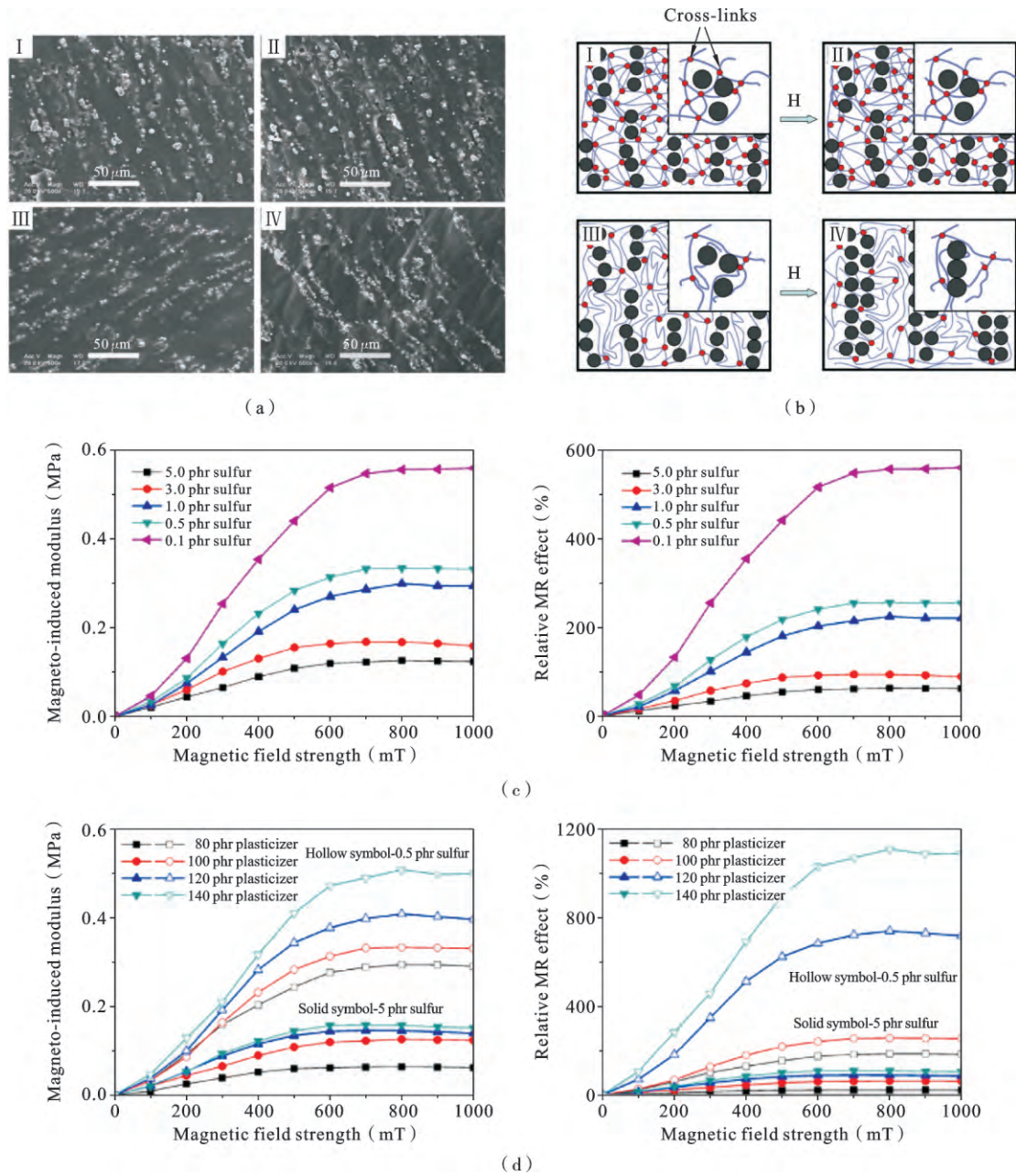


图 2 (a) 不同硫化剂含量样品的微观结构:(I)和(II)样品含 5 份硫化剂,(III)和(IV)样品含 0.1 份硫化剂,(II)和(IV)是样品额外加磁场后的微观结构;(b)不同硫化剂含量样品的微观结构示意图:(I)和(II)样品含 5 份硫化剂,(III)和(IV)样品含 0.1 份硫化剂,当额外的磁场施加到(I)和(III)上,其微观结构分别对应(II)和(IV);(c)不同硫化剂含量样品的磁致模量(左)和磁流变效应(右)随磁场的变化,测试频率为 10 Hz;(d)不同增塑剂含量样品的磁致模量(左)和磁流变效应(右)随磁场的变化,测试频率为 10 Hz^[29]

Fig. 2 (a) SEM images of the MRE samples: (I) and (II) samples with 5 phr (parts per hundred parts rubber) sulfur; (III) and (IV) samples with 0.1 phr sulfur. The micrographs (II) and (IV) depict samples where an additional magnetic field was applied; (b) Sketch of the microscopic structures of samples with different contents of sulfur: (I) and (II) the microscopic structures of sample with 5 phr sulfur; (III) and (IV) the microscopic structures of sample with 0.1 phr sulfur. When an additional magnetic field was applied to (I) and (III), the microscopic structures correspond to (II) and (IV), respectively; (c) Magnetic field strength dependency of the magneto-induced modulus and relative MR effect of samples with various contents of sulfur. The tests were conducted at a frequency of 10 Hz; (d) Magnetic field strength dependency of magneto-induced modulus and relative MR effect of samples with various contents of plasticizer. The frequency was set at 10 Hz^[29]

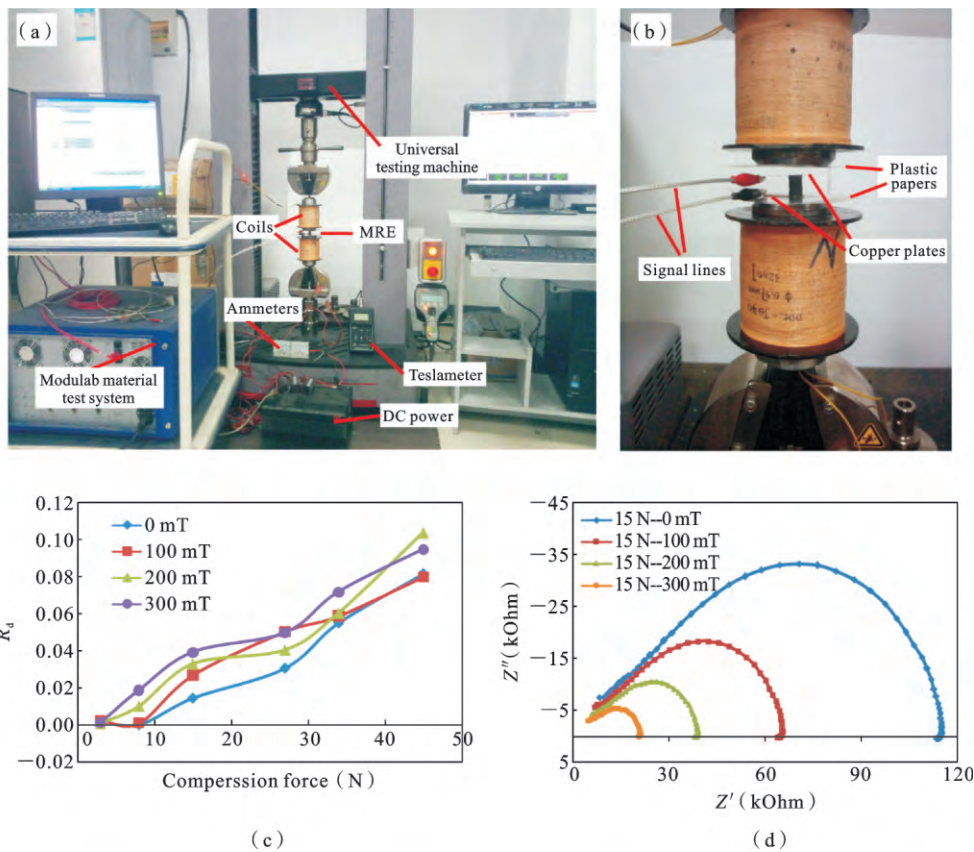


图 3 (a)磁场环境下电学测试系统和(b)MRE 样品布置细节;(c)不同压力下的收缩系数. 收缩系数用来表征 MRE 的微观结构变化甚至破坏的程度. 系数越大,代表材料的微观结构破坏程度越大;(d)MRE 在不同磁场下压力为 15 N 时的 Nyquist 图. 在复平面中,Nyquist 图被经常用来表示阻抗谱实部和虚部关系,是一种被广泛用来研究电极-材料系统界面性能和导电机理的阻抗谱的表达形式^[30]

Fig. 3 (a)The electrical test system and (b) the placement details of the MRE sample;(c)The contraction coefficient of the real part of the Nyquist plot under different compression forces. Through the coefficient of R_d , the change or even the degree of damage of the microscopic structure of the MREs could be defined. The bigger the coefficient R_d , the more microstructure damage;(d) Nyquist plots of MREs under different magnetic fields when the pressure load was 15 N. The curve presents a short period of arc at high frequency, and then shows a bigger semicircle when the frequency sweeps to medium and low frequency^[30]

聚合物纳米复合水凝胶,由三嵌段共聚物和 Fe_3O_4 纳米颗粒组成. 实验结果显示其拥有 MRF 的磁灵敏度 和 MRE 的橡胶弹性. 根据这一研究思路, Bunoiu^[46] 制作了一种 MRE 和 MRS 耦合的混合型 MRE 材料 (Hybrid magnetorheological elastomer, HMRE), 该 HMRE 由硅橡胶 MRE 封装填充有 MRS 的海绵制造, 既发挥了 MRS 响应迅速、磁流变效应高的优势又避免了其容易沉降的劣势. 在弱磁场 ($H \leq 100$ kA/m) 的情况下, HMRE 材料的介电磁导率、表观电导率和弹性行为都受外加磁场的影响. Balasoiu^[47,48] 介绍了一种由掺杂铁粉的硅橡

胶和掺杂 TiO_2 微粒的聚氨酯弹性体组成的新型 MRE 材料. 所得材料呈薄片状, 可用作制造平面电容器的介电材料. 磁场强度 H 和 TiO_2 体积分数分别对其弹性有显著影响. 此外, 通过在 MRE 中引入具有不同功能的添加剂也可提高材料的 MR 性能. 例如, Tanrattanukul^[49] 在 MRE 中掺杂具有相变特性的聚乳酸 (PLA), 所得 PLA-MRE 复合磁流变弹性体的机械性能呈现出不常见的温度依赖性. Hou 等^[50] 将 Fe_3O_4 水溶液与天然橡胶和添加剂混合, 通过乳液聚合法制备了含 Fe_3O_4 纳米颗粒的磁性橡胶. 磁性橡胶的热稳定性和溶剂耐受性得以改善, 其

磁性和机械性能也得到增强. Kehit^[51] 使用硅油作为添加剂,降低基质粘度,增加 MRE 中镍颗粒的润湿性. 所得材料比普通 MRE 更软,在机械或磁场载荷下导电性 MRE 样品的电阻变化更加显著. 除了提高基体的塑性、流动性和相容性外,改变高分子基体性能还能使材料的内应力分布趋于均匀,从而使导电性 MRE 材料材料性能更趋于稳定.

(3) 结构设计法制备导电性 MRE: 近些年来,纤维(如羊毛纤维、亚麻纤维)和海绵泡沫(如聚氨酯海绵、毛毡)等结构也被引入 MRE 智能材料中,作为骨架来增强力学和电学性能. 这种新型导电性 MRE 同时具有高灵敏的导电性和可调的机械性能,因而可用作三明治梁、组织工程、导体材料等. Gong 课题组^[1]先在磁场下将聚多元醇里面的铁粉定向排列,然后通过原位聚合将铁粉颗粒链固定在多孔海绵中,这种各向异性多孔海绵的磁致模量为 1.07 MPa,相对磁流变效应为 27.1%. 随后,其^[22]再将碳纳米管缠绕在微米级微孔的聚氨酯海绵骨架

上,浸入 MRE 预备体后硫化,这种方法既能保持导电性 MRE 材料的弹性又能够提高抗拉伸性能(图 4). 同时,导电性 MRE 的磁致模量极大提升,由 0.49 MPa 升高到 0.64 MPa. 且应变增加,电阻增大;应变减小,电阻相应减小. 之后,该课题组在三维网络骨架结构上覆载银纳米线^[52,53],进一步提高导电性 MRE 电阻对应变响应的灵敏度,结果发现该导电性 MRE 的电阻随磁场发生明显变化. Wang^[54]研究了一种新型亚麻纤维编织加强型 MRE,提高了复合材料的强度和抗裂性能. 无磁场作用下,编织的亚麻纤维不仅增强了 MRE 的机械性能,同时使得颗粒聚集在纤维周围形成链状结构,聚集结构对于电路的导通起很大作用,因此材料的电学性能各向异性显著. 综上所述,引入辅助材料作为结构骨架,能够将两种本来相互分离的组分结合到一起,并使两种组分协同工作,发挥两者的优势,从结构设计角度研制新型导电性 MRE.

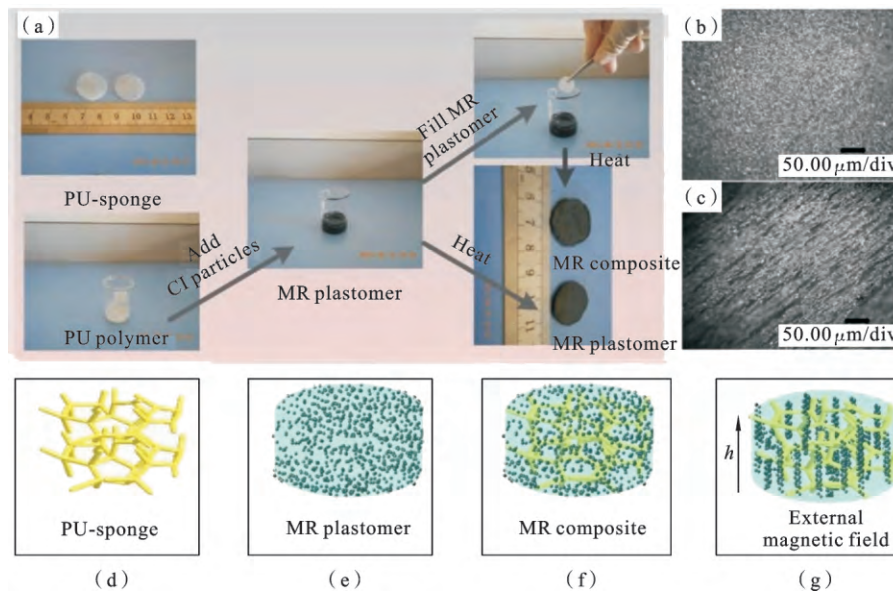


图 4 (a) 聚氨酯基体 MRE 的制备过程; (b) 各向同性聚氨酯基体 MRE 横截面显微图; (c) 各向异性聚氨酯基体 MRE 横截面显微图; (d)-(g) 聚氨酯基体 MRE 的制备过程: (d) 聚氨酯海绵; (e) 聚氨酯磁流变塑性体; (f) 制备好的聚氨酯基体 MRE; (g) 在外加磁场下形成的链状结构^[22]

Fig. 4 (a) Fabrication procedure; (b) Optical microscope images of isotropic MRE fracture surface; (c) Optical microscope images of anisotropic SMRM fracture surface; (d)-(g) Schematic illustration for the MRE; (d) Polyurethane sponge; (e) Plastic MR material; (f) The fabricated composite material; (g) The linear structure formed under an external magnetic field^[22]

2 导电性 MRE 的结构分析与力学性能机理

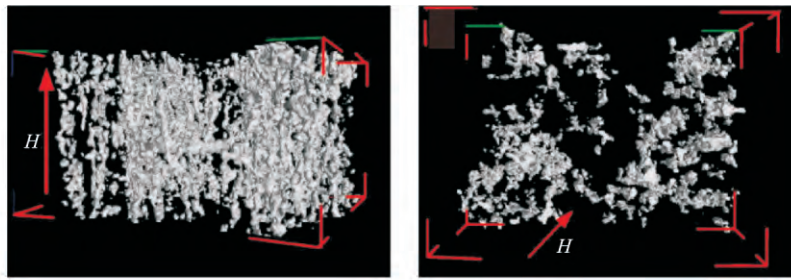
(1) 导电性 MRE 的微观结构分析: 传统上对 MRE 的微观结构分析主要依赖于扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和高景深数码显微镜等二维观测手段, 但其不能有效地提供磁性导电颗粒的位置、位移等实验参数, 尤其是力、磁场作用下 MRE 内部颗粒三维结构的微弱变化。而微观结构参数与宏观力学性能、电学性能之间有着紧密联系, 对准确分析样品的磁致力学行为与导电机理起关键作用, 因此, 更多先进的技术需要被引入来获取激励作用下的微观结构参数。

Ge^[52] 和 Wang^[30] 等引入同步辐射成像 (SR-CT) 技术获得了三维各向异性导电性 MRE 微观结构图 (图 5(a))。SR-CT 技术是将不同角度 0.7 微米像素点的图像合成为三维立体图像来显示材料结构的立体信息。因铁粉对 X 射线吸收系数很大而其它材料 (如硅橡胶基质) 都是很弱的 X 射线吸收材料, 所以利用 SR-CT 技术很容易得到铁粉在 MRE 中的三维立体重建结构。Tsuji^[55] 采用超声脉冲回波法, 对含铁粉和钡铁氧体粒子的 MRE 的声速进行了研究, 并讨论了声速与颗粒分散性的关系 (图 5(b))。Gundermann 等^[56] 制备了含不同剂量的铁粉 (2-15 wt%) 的 MRE, 并进行 X 射线微计算机断层扫描 (X- μ CT) 作为对粒子构型进行统计分析的基础 (图 5(c))。X- μ CT 结果由一个图像处理软件编辑, 该软件考虑了没有外部磁场的情况下的粒子的几何性质, 对弹性体内粒子的位置相关函数进行计算, 以统计样品中粒子的分布。Schuemann^[57,58] 利用 X 射线显微成像技术分析了磁场对含软磁颗粒和硬磁颗粒 MRE 的粒子运动的影响, 结果表明磁场对粒子的旋转和平移有显著的影响 (图 5(d))。小角度散射技术 (small-angle scattering, SAS; 中子或 X 射线技术) 也被用于 MRE 的结构表征^[16,59-61], 因为它适用于尺寸在 1-1000 nm 范围内的结构。特别是, 小角度中子散射 (small-angle neutron scattering, SANS) 在研究材料的磁性等某些特征方面非常有用, 因为中子与原子核和样品中的磁矩相互作用。Balasoiu^[61] 利用中子去极化和磁力显微镜研究了硅橡胶基 MRE 中微粒浓度变化和样品各向异性的中子退极化过程; 还利用 SANS 对基体结构特性进行了表征, 在沿着磁场方向发现了大量扁长状分子

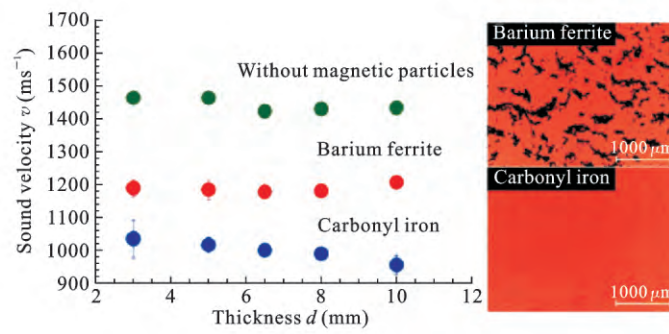
线圈结构。总体而言, 实空间分析 (如 SEM) 原则上比互易空间分析 (如 SAS) 更有力, 但通常需要准备大量的样品, 因此同一样品随后不能用于额外的研究。这些缺点可以用 CT 来克服, 它给出了结构的三维表示, 但很难求解小于微米的结构。SAS 可以提供解决这个问题方法, 但散射中的信息丢失是一个严重的限制。因此, 针对不同需求需要引入不同的分析技术, 必要时还需有效组合不同技术的分析结果才能获取形变等过程中的区域微观结构的断裂、重组等演化。

除此之外, 光测技术等手段也被引入来研究导电 MRE 宏观上的微变形, 分析结构变形与其它性能之间的定性定量对应关系。例如, Feng^[62] 利用数字图像相关 (Digital Image Correlation, DIC) (图 6(a)) 和激光多普勒测速 (Laser Doppler velocimetry, LDV) (图 6(b)) 方法研究了 MRE 膜在自由和固定边界条件下的宏观变形特征。研究发现, 在磁场作用下 MRE 膜在自由和固定边界条件下的变形分别呈月牙状和碗状, 且 DIC 与 LDV 方法所得结果基本一致 (图 6(c))。Liao^[28] 为了观察 MRE 的变形特性, 采用数字全息干涉法 (Digital holographic interferometry) 测量 MRE 样品的面外变形 (图 6(d))。数字全息干涉测量的分辨率可以达到几十纳米, 实现了高精度、非接触和全场测量。在样品上施加外磁场, 观察到收缩和拉伸变形。在之前的研究中, 只能在一个 MRE 样本上观察到收缩变形或拉伸变形, 这主要是由于它们的测量方法的限制。其只能给出 MRE 表面上的一个点的变形或表面的平均变形, 因此不能观察到 MRE 样品表面的全场形变细节。Liao 的工作实现了在相同的 MRE 样本中同时观察到收缩变形和拉伸变形, 更深入地解释了 MRE 变形的原理。研究发现, 在磁流变弹性体样品中观察到的两种颗粒形式: 孤立的颗粒和成组的颗粒, 导致了样品的凹凸变形。二维有限元模型计算的 MRE 面外变形结果与实验分析吻合良好, 验证了观测的现象。

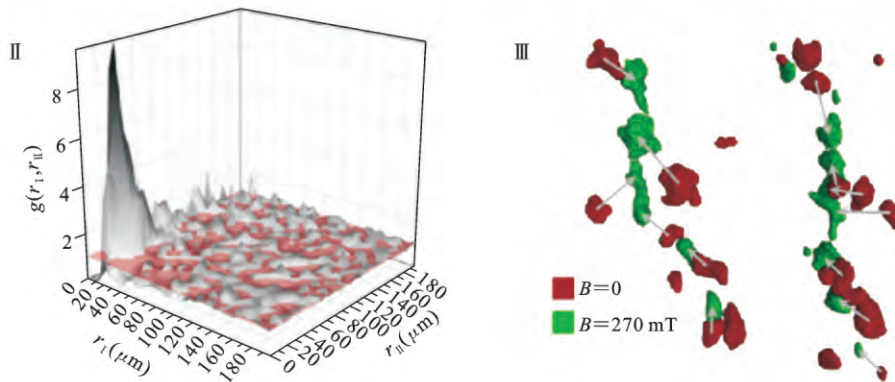
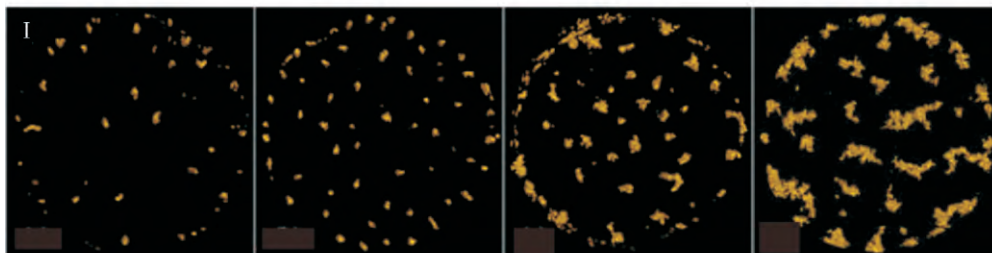
(2) 导电性 MRE 的磁-力-电耦合作用原理: 开展 MRE 理论研究并以此来指导实验研究和器件开发研究至关重要。以前的理论研究集中在 MRE 材料的力学性能如磁致模量的变化^[63-66]。近年来, 对 MRE 电阻特性的理论研究渐渐增多, 国内外研究人员在该领域进行了一系列积极的探索。Martin 等^[67] 报道了 MRE 的有效电导率对应变或弹性变形



(a)



(b)



(c)

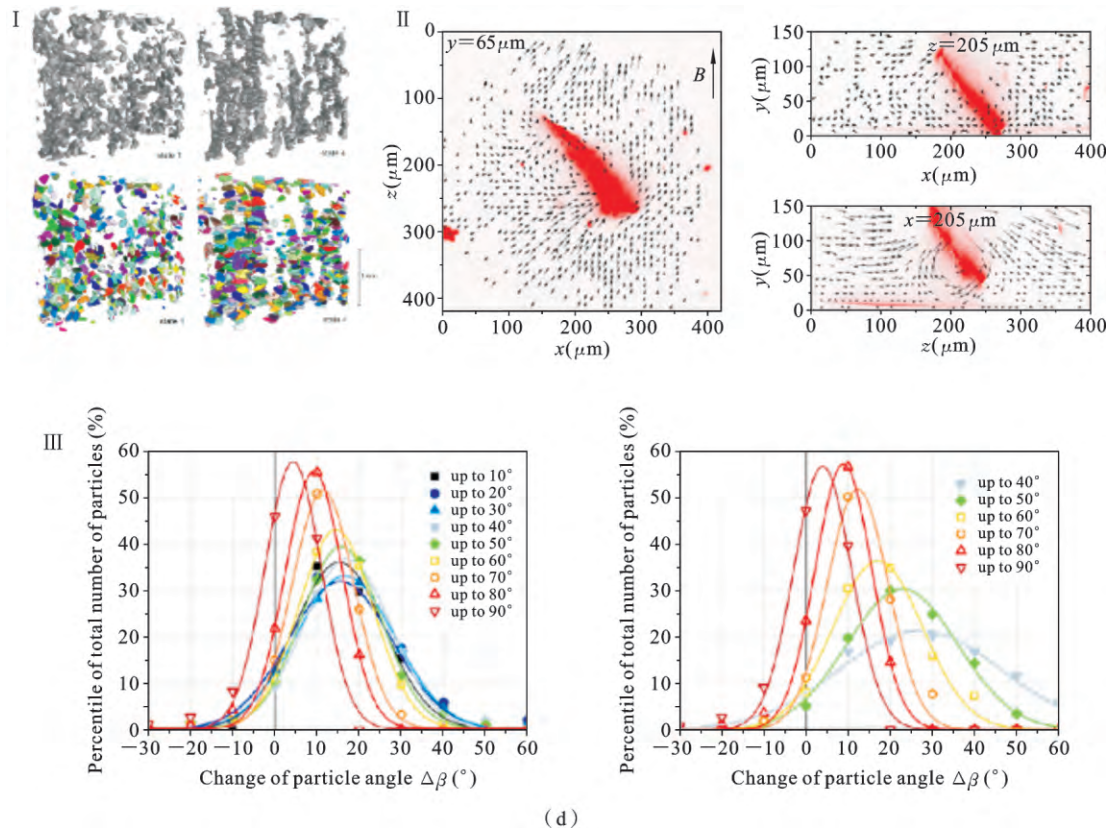


图 5 (a) 从侧面(左)和从上方(右)观测到的载碳纳米管导电性 MRE 同步辐射成像的三维铁粉颗粒链成像图^[52]; (b) 没有磁性颗粒的聚氨酯弹性体和含有羰基铁或钡铁氧体颗粒的磁性弹性体的声速和厚度之间的关系. 含有羰基铁(上)和钡铁氧体(下)颗粒的磁性弹性体的显微照片^[55]; (c) (I) 通过各向异性样品中心的水平横截面的层析结果, 颗粒含量为 2 wt%, 5 wt%, 10 wt% 和 15 wt% (从左至右); (II) 在 $B=270$ mT 的外部磁场的帮助下, 各向同性样品的圆柱分布函数, 颗粒含量为 15 wt%; (III) 当外部磁场施加到最初各向同性样品时, 断层扫描可以看到链的形成^[56]; (d) (I) 从重建断层摄影数据获得的分段粒子图像; (II) 2D 切割测量的变形场的三维数据集; (III) 旋转角度与初始角度的关系^[57]

Fig. 5 (a) SR-CT 3D reconstruction image of CIPs chains in the MRE viewed from the side (left) and from top down (right)^[52]; (b) Relationship between sound velocity and thickness for polyurethane elastomers without magnetic particles and magnetic elastomers containing carbonyl iron or barium ferrite particles. Microphotographs for magnetic elastomers containing (Top) carbonyl iron and (Bottom) barium ferrite particles^[55]; (c) Tomographic results for the horizontal cross-sections through the center of the anisotropic samples with particle contents of 2 wt%, 5 wt%, 10 wt%, and 15 wt% (from left to right) (I). Cylindrical distribution function for the isotropic sample with a particle content of 15 wt% under the influence of an external magnetic field of $B=270$ mT (II). Tomographic scan to visualize the chain formation when an external magnetic field is applied to the initially isotropic sample (III)^[56]; (d) The images for segmented particles obtained from reconstructed tomography data (I). 2D cuts through the 3D data set of the measured deformation field (II). The relationship for the rotation angle and the initial angle (III)^[57]

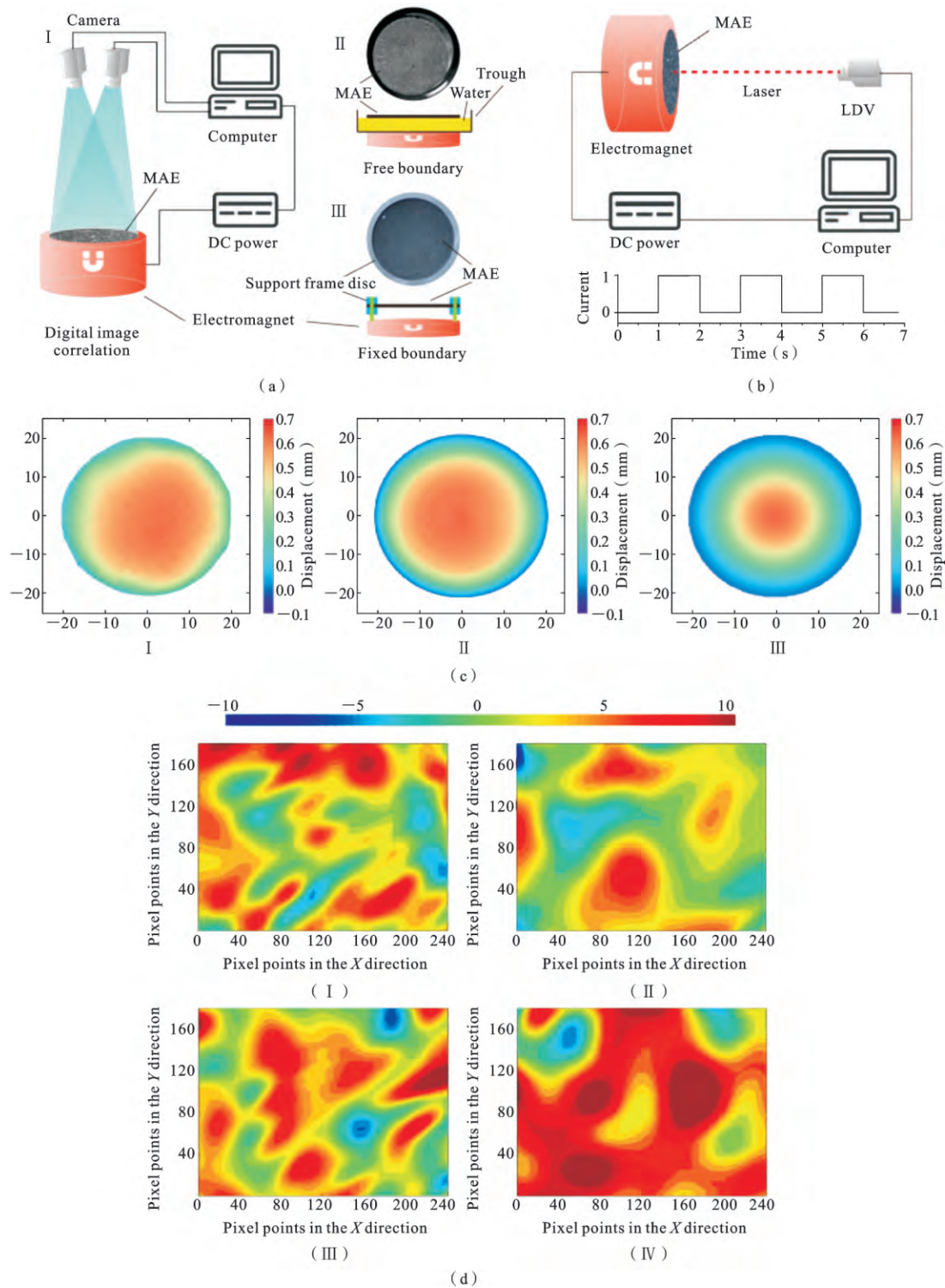


图 6 (a) DIC 测试系统示意图; (b) LDV 测试系统示意图; (c) 3 A 电流下 MRE 膜的变形图: (I) DIC 结果; (II) LDV 结果; (III) 有限元模拟方法(Finite element method, FEM)结果^[62]; (d) MRE 样品的面外变形: (I), (II), (III) 和 (IV) 为不同样品; 颜色图表示面外变形的值和方向, 颜色图旁边的数字是通过实验测量的最小变形重新调整的无量纲变形值, 正值表示变形方向与测量表面的外法线相同, 而负值表示相反的方向^[28]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the DIC method; (b) Schematic illustration of the LDV test; (c) DIC (I), LDV (II), and FEM (III) results of the deformation of MRE film under the current of 3 A^[62]; (d) Out-of-plane deformation of MRE samples; (I), (II), (III), and (IV) represent different MRE samples, respectively^[28]

的极大依赖性,利用布朗动力学模拟来解释其磁致伸缩效应. Bossis 等^[68]研究了有序结构、磁场、压力与 MRE 电导率之间的相互关系. Mietta^[69]制备和表征了各向异性 MRE,探索其在压应力作用下的电导率变化,发现了磁阻效应的灵敏度取决于 H 和电流 J 之间的相对取向. 当施加压力 P 时, MRE 的电导率呈指数增加,并且变化的幅度取决于施加 P 的方向(各向异性压阻). 在固定压力下,仅当沿着电通量 J 方向施加磁场 H 时,电导率指数地增加. Meng^[70]研究了 MRE 在压应力作用下的电导率变化,考虑了粘弹性对应力的延迟作用,发现了该材料电导率的动态性能. 为了进一步提高磁流变聚合物的导电性能, Li 等^[71]研制出石墨增强型 MRE,基于 MRE 内部完美链状结构的理想假设,建立了一个可以表现内部电阻和外部加载之间相互关系的数学模型. Bica 等^[46]也分析了导电性石墨增强 MRE 在磁场和力加载下电阻随时间的变化,给出了有序结构、电阻、磁场强度、压力的依赖关系. 基于相应的弹性常量、磁场强度和压力的耦合作用,研制出磁阻传感器.

Gong 课题组在导电性 MRE 的力-磁-电耦合性能分析上进行了一些深入研究,研制出具有高导电响应的磁流变聚合物材料,结合结构观测与分析、微观变形与力学响应、阻抗与电导率变化等探讨了材料电学性能的变化机理^[28,43,72-74]. 例如,利用阻抗谱技术分析了形变和外加磁场对磁、力、电耦合性能的影响,认为磁场和力载荷可以显著改变导电性 MRE 的电阻,提出了相应的阻抗模型来理解耦合作用特点^[26]. 当阻抗谱由两段弧组成时,可以认为样品由两个不同的组分组成: MRE 中心区域和 MRE 电极界面层. 如果仅存在压力时,阻抗谱的形状随着压力负载的增加而朝向半圆逐渐变化. 然而,当仅施加磁场时,由于磁致收缩,颗粒在磁场下逐渐向样品中心区域移动. 底面周围的区域更明显,而粒子很少(图 7(a)). 此外, MRE 在外部压力负载和磁场下的电响应可利用等效电路模型来拟合和分析. 如图 7(b), (c)所示,等效电路模型由电阻 R_1, R_2 和常相位角元件 CPE_1, CPE_2 组成. 并联的两组电路元件分别表示 MRE 和 MRE-电极界面层的电学性质. 通过拟合 Nyquist 图,可以获得每个电路元件参数的值,因而可以进一步推测 MRE 在不同循环负载下的微结构的变化(图 7(b), (c)). 同时,通过对磁场/机械刺激下 MRE 的形状和电阻变化特性的分析,可构

建基于传导电流和隧道电流假设的组合导电模型^[25]. 已有工作表明,通过提取不同载荷与磁场作用下材料内部颗粒组装结构的位移、相对位置、界面特性等结构参数,可以运用经典电磁学理论,利用分子动力学模拟、有限元计算及相场动力学等数值模拟方法来研究 MRE 在不同力、磁场参数下的微观结构演化规律以及材料宏观力学性能之间的相互关系. 例如,通过有限元计算能够得到内部微结构状态与材料离面变形的相互关系,结果显示出 MRE 材料的多分散结构与表面凹凸形变具有直接联系^[28].

对磁流变材料来说,磁场是模量和导电特性变化的诱导因子,更是导致其变形致动的关键因素. 因此,磁场的施加对其在 MRE 材料上产生的影响及相关器件发展与实际应用至关重要. Keip 等^[75,76]在一个二维的环境中对典型的 MRE 实验场景进行多尺度模拟,该方法完全解决了试件尺度上的磁机械问题,并通过均质化来解释微观行为. 这种方法表征了具有任意形状和微观结构的 MRE 的多尺度计算特性. 依据这些分析了矩形和椭圆形状的二维样本,同时提出了一种基于 MRE 样本表面的磁机械牵引的通用形状效应分析方法. Bocian^[77]设计了一个旨在评估磁-力学耦合的热塑性 MRE 阻尼性能的实验设置. 试验台基于四个样品,在高效的 Halbach 阵列下通过激励来找到谐振频率依赖性表明非线性材料的行为. Maas 和 Uhlenbusch 等^[78,79]研究了 MRE 在磁场方向上的驱动力以及变形. 为使用有限元模拟描述驱动行为,引入了利用开尔文力密度将电磁场与结构力学耦合的连续模型方法. Makarova 等^[80]研究粒子间相互作用的影响、基体的弹性性质和粒子制备方法对 MRE 的磁性性能的影响,利用振动样品磁强计对其静磁特性进行了测量. 发现了磁化率张量的对角分量和动态磁化率(非对角分量),讨论了平行磁场和交叉磁场的磁化变化机理. 除此之外,磁场作用下 MRE 材料的变形机制吸引了国内外专家越来越高的研究兴趣. Zrinyi^[81,82]建立了 MRE 的伸长应变与外加磁场梯度之间的数学模型. 该模型是基于拉伸应力 σ 与样品轴方向的磁力 F_m 平衡时建立的,该模型可用于解释磁极的不连续伸长. 在拉伸过程中,样品长度、初始样品位置和磁场分布对变形行为起着至关重要的作用. Szabo^[83]提出,磁场梯度(例如电磁铁产生的)中 MRE 的变形行为,可以通过研究磁场中的 Helmholtz 自由能(A)变化来模拟. A 可以表示为有利于变

形的磁能分量(AM)和抵抗变形的弹性能量(AE)的总和,而MRE的稳定变形是这两个能量项的平衡,

即当A处于最小值时.

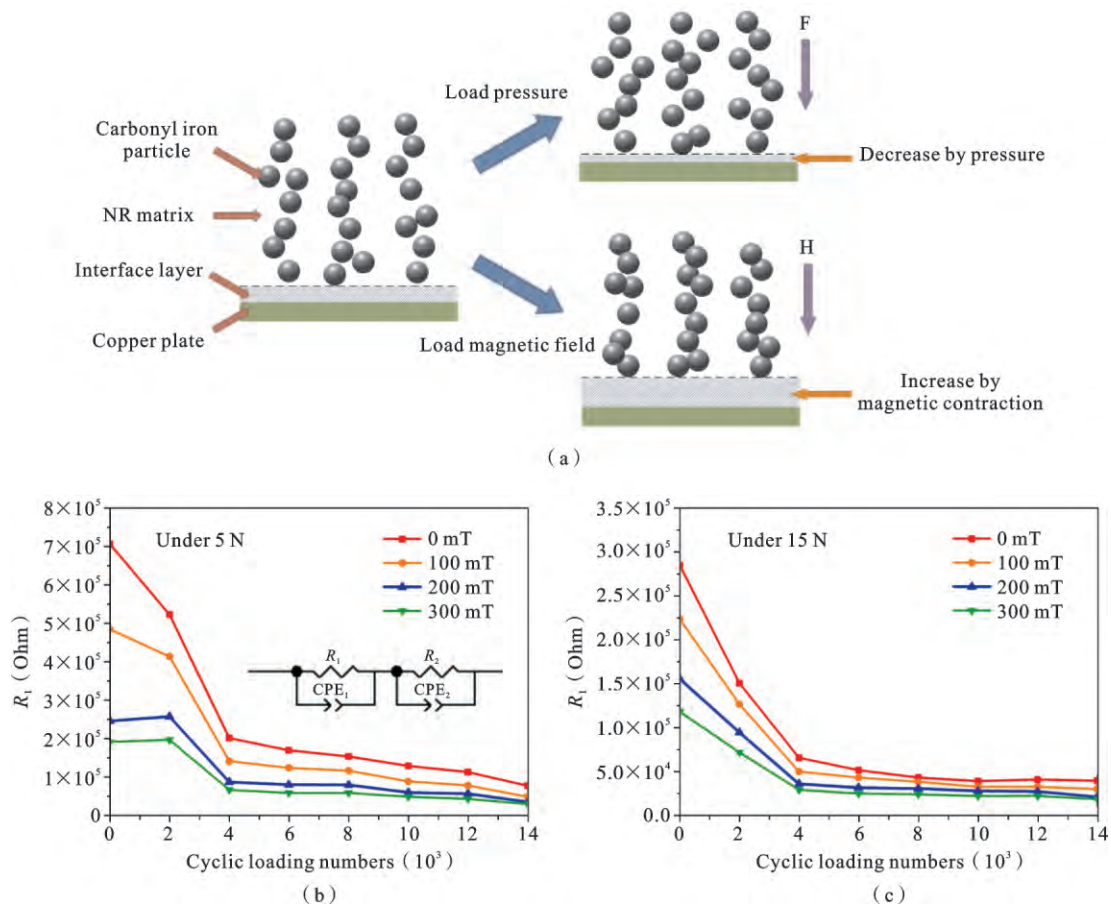


图7 MRE和MRE-极板在压力或磁场下的结构变化示意图(a)和不同测试条件下电阻元件和循环加载数之间的关系:(b) $R_1-5\text{ N}$;(c) $R_1-15\text{ N}$ [26]

Fig. 7 (a) The schematic of MRE and MRE-electrode's change under pressure or magnetic field. The relationship between the resistance elements and cyclic loading numbers under different testing conditions: (b) $R_1-5\text{ N}$; (c) $R_1-15\text{ N}$ [26]

3 导电性 MRE 的应用

(1) MRE 磁传感器: 磁觉是一种能让细菌、昆虫、鸟类和鲸鱼等探测磁场以进行定向和导航的一种感觉. 然而, 人类无法感受到磁场, 因此我们渴望打破障碍, 使磁接收成为我们的一种能力, 也就是人类的另一种感觉. 磁场与无线电、光、温度、湿度、声音等其他原理不同, 因为它的强度距离依赖性、易于操作、实时响应、与各种工作条件的出色的兼容性使得其成为实现非接触传感最有希望的策略之一. 磁传感器种类繁多, 性能和应用场合各异. 经过几十年的研究, 传统的磁传感器通常是刚性和坚硬的, 如最

常用的霍尔传感器、各向异性磁阻 (AMR) 传感器、巨磁阻 (GMR) 传感器和隧穿磁阻 (TMR) 传感器. 同时, 磁传感器存在高成本、制造工艺复杂等问题, 如微机电系统 (MEMS) 洛伦兹力传感器、MEMS 电子隧道传感器、超导量子干涉 (SQUID) 磁力仪、光泵原子磁力仪、磁通门传感器等. 然而, 下一代可穿戴电子设备需要超薄和灵活的元件来用于身体跟踪和相对位置检测. 这些设备将满足机器人、功能性医疗植入物以及可穿戴的电子设备的需要. 这些设备的复杂表面形貌要求传感器等电子器件拥有极好的柔韧性和拉伸性以使设备发生机械变形时不受阻碍和满足可穿戴的舒适性. 磁场传感器提供了感知和响应外部磁场的可能性, 当集成到电子皮肤

中时,将为电子皮肤概念带来新颖性(通常被称为可穿戴磁电子)。随着材料科学和纳米技术的发展^[18,84],最近已经有不同类型的柔性磁传感器被发展。事实上,人们一直都在追求一种性能优越的磁传感器,而其中具有高性能、小型化、低功耗、低成本发展潜力的灵活传感器类型更是备受关注。传统磁传感器的柔性制造被大力发展的同时,基于 MRE 的新型磁传感器也逐渐引起科学家们的关注。

制造柔性磁传感器的传统策略是在柔性衬底上制造或封装霍尔效应膜和电阻膜^[17,85-87]。然而,磁性材料的脆性本质严重影响它们在柔性磁传感器的长期使用中的应用。将铁磁粉末掺入聚合物基质中可以赋予复合材料磁响应性能,同时该复合材料具有耐用性、易于生产和可扩展等优点以制造多功能柔性传感器。因此,引起越来越多的研究学者的兴趣。Bao 课题组^[33]将导电的磁性镍颗粒分散到超分子有机聚合物基体中制备得到一种具有良好导电性能的自愈合材料。该材料在扭曲或者按压下会改变镍颗粒间的距离,从而改变了电子跳跃的难易程度,因此其导电性能对下压和屈曲非常敏感。该材料可以制备成合成人工皮肤,能够探测到握手产生的压力变化。Bica 等^[88]将石墨烯颗粒加入 MRE 中,研发出新型磁致传感器和力传感器。Mietta^[27,69,89]将银包裹的磁铁颗粒($\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$)分散到聚二甲基硅氧烷(PDMS)内以制造磁场传感器,传感器的电阻随施加的磁场单调减小(负磁阻)。

同时,导电 MRE 还可通过结构设计研制出不同场响应性能的传感器。Bica 和 Choi 等^[90]制备了多种由 MRE 构成的扁平电容器,该电容器由两个非磁性板(铝板)构成,其间有一层作为介电材料的基于棉织物的智能膜 MRE 膜,电容器的容量会随着外磁场的增加而增加,最大时能提高 200%。Chen 等^[91]将磁致传感器与微机电系统相结合,利用 MRE 在外磁场下电导率发生变化的敏感特性研发出新一代微系统磁力计。Ausanio 等^[92]利用 MRE 的磁致效应,研制出新型位移控制器,该器件比前期镍基产品的压电灵敏度提高了 10 倍。Cai^[93]通过将 $\text{FeNi}/\text{PDMS}/\text{AgNW}$ 薄膜附着在氧化铟锡(ITO)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基片上制备了一种高灵敏度的磁-压电传感器。薄膜与基片之间存在空气间隙,在外部磁场下该间隙变化使得样品实现绝缘-导电转变,对提高器件的灵敏度起着重要作用。传感

器通常在复杂的环境中工作,因此可以适应各类场合和感知不同激励的传感器的生产成为迫切需求。Nguyen 等^[94]将硅胶和石墨加入磁性聚合物致动器中以实现自感性能。Huang^[95]通过将 Fe_3O_4 /有机硅杂化树脂结合到碳纤维气凝胶薄膜中,制造了一种能够识别检测接触和非接触模式的新型柔性应变-磁场双模传感器。Hu^[53]通过调控聚合物基质性质和样品结构实现了基于 MRE 的多模感应传感器的制备,可以应用于检测拉伸、压缩、扭转、弯曲等机械刺激,同时实现了对人体行为和运动的检测。此外,由于磁相互作用低、聚合物阻碍大,磁阻式聚合物传感器在低场下的磁阻变得至关重要。Ding^[25]利用多孔结构的诸多优点,比如密度低、孔隙度高、弹性好、柔韧性高、变形大等,制备出高性能的磁阻压阻双模传感器(图 8)。该传感器通过简单的模板浸出方法将多壁 CNT 和 CIP 嵌入多孔 PDMS 基质中制备。通过实时测量单位传感器的相对电阻,基于 MRE 海绵制造的双模检测电子棋盘可以识别不同质量和不同磁性的棋子。Ding^[96]还设计了简单的滴落-干燥工艺制造出具有传感和磁驱动特性 MRE 纤维。该复合纤维基于柔性可拉伸松紧线,其中螺旋形的 AgNW 网络作为导电芯,磁性聚合物作为壳体。MRE 纤维表现出理想的柔韧性,在拉伸、弯曲、磁场传感器中具有很高的潜力。

(2) MRE 驱动器:传统的机器人因为其组件由硬质材料组成,通常具有复杂的结构和控制系统、高功耗和不可避免的噪声。与硬机器人相比,软机器人具有质量小、成本低、无噪音运动、对不规则物体的适应性强、以及弹性模量较低等优点。由于可以灵活调节形状和物理机械性能,软机器人被青睐用于模拟生物运动。近些年来,多种智能聚合物复合材料,如电活性聚合物、液晶弹性体和形状记忆聚合物,已广泛应用于无线和远程驱动领域实现可逆运动。电、热、光、气动传感器和致动器已成功探索用来操纵人造肌肉和一些其他仿生微生物系统。尽管这些驱动方法具有某些优点,但在实际应用方面仍然存在很多问题,例如难以实现大位移(静电驱动)、无法适应货物形状变化(形状记忆合金)和复杂环境(静电驱动)、会引起额外的不被希望的温度变化(热驱动)、需要改变环境特性(热驱动)、以及需要有不利的辅助装置(气动驱动)。

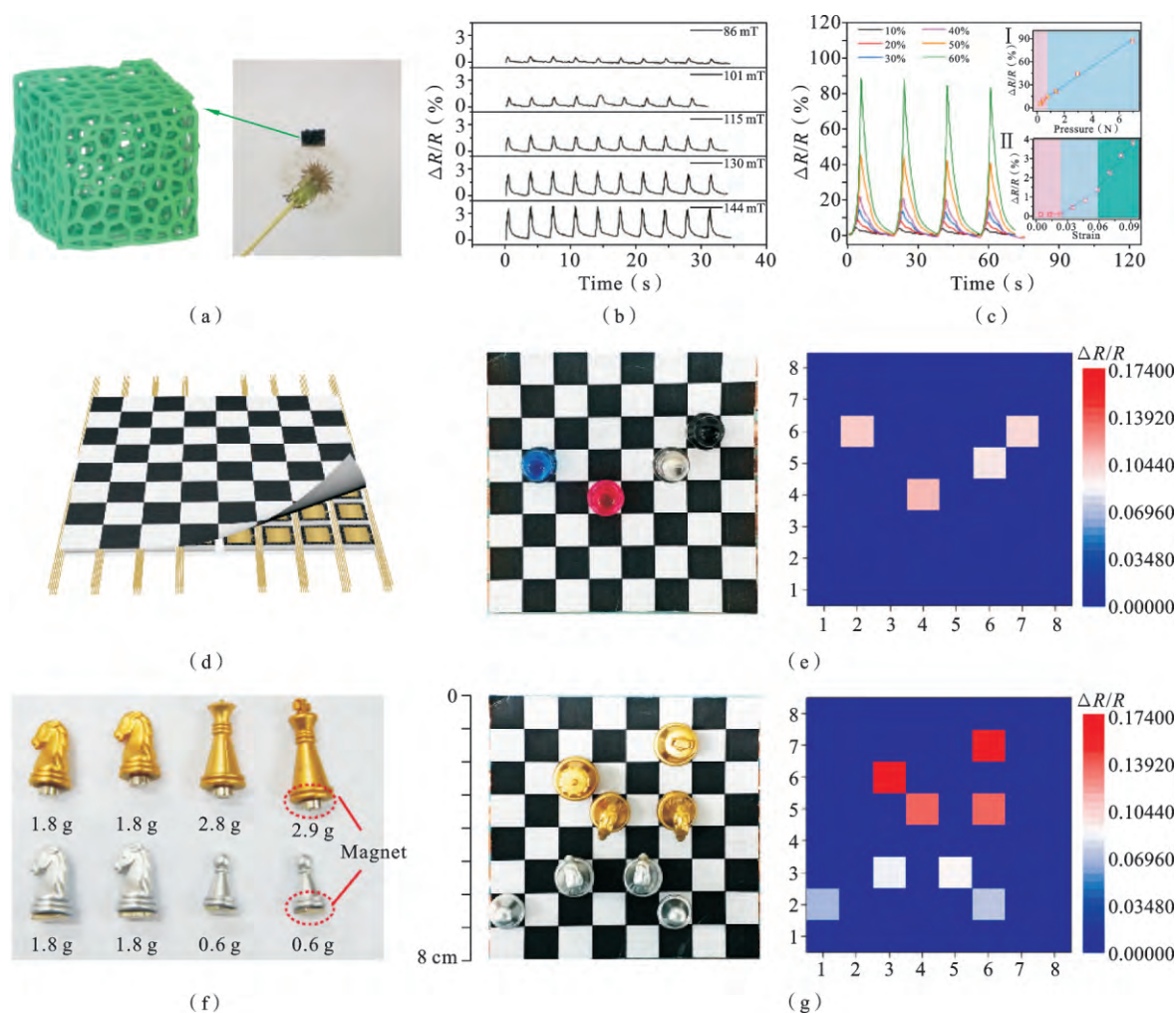


图 8 (a)样品实物和其结构示意图;(b)归一化电阻在不同磁场下随时间的变化;(c)不同压缩应变循环实验中的归一化电阻变化的曲线组;插图:(I)归一化电阻变化值-压力和(II)归一化电阻变化值-应变;(d)智能电子棋盘的示意图;(e)具有相同质量的磁性棋子分布的电子棋盘的照片以及与传感器单元相应 2D 归一化电阻变化分布图;(f)磁性棋子的照片:不同的磁性对应不同的颜色,磁性相同的棋子具有不同的质量;(g)用于施加压力和磁力的图(f)中的棋子的分布图,以及每个传感器单元的标准化电阻变化的相应 2D 强度分布图^[25]

Fig. 8 (a) The product put on the dandelion and its structural schematic illustration;(b) Normalized resistance changes ($\Delta R/R$) as a function of time under different magnetic fields;(c) Normalized resistance variation curves group at different compressive strain cyclic tests. Insets: (I) $\Delta R/R$ vs pressure and (II) $\Delta R/R$ vs strain;(d) Schematic illustration of the electronic chessboard;(e) Photograph of the electronic chessboard with magnetic chesses of the same mass distributed on and corresponding 2D intensity profile of normalized resistance changes for each sensor unit;(f) Photograph of magnetic chesses with different magnets characterized by corresponding colors. Different types of chesses have different masses;(g) Photograph of electronic chessboard with chesses in (f) placed on the top for applying pressure and magnetic force and the corresponding 2D intensity profile of normalized resistance changes for each sensor unit^[25]

磁场响应的智能高分子复合材料,通过将磁性粒子嵌入聚合物中,可以产生许多引人注目的现象,包括可调谐的弹性特性、巨大的变形效应、高弹性、各向异性弹性和溶胀特性、以及对磁场的快速响应。

特别地,对于磁驱动系统,它不需要特殊的环境特性,对外部磁场具有快速响应,并且即使在相对较高的强度下也具有与各种人体细胞的良好生物相容性。因此,磁驱动系统成为能满足灵活且自动执行而

不会产热、不需要改变环境的物理化学性质等需求的软机器人响应材料的有力候选者。磁性器件通过适当的材料选择和封装、以及制造工艺的选择,可以适应各种机器人功能和环境,已被应用于机器人和自动系统,如药物输送、医学诊断、分离技术、弹性体轴承和减振器、仿生机器人的飞行控制、能耗检查和磁异常检测等。Diller^[97]开发了一种由磁场驱动的微夹持系统(图 9(a)),通过远程控制每个微夹持臂的磁化方向,实现了微零件在远程环境下的精确传输、定位和可编程三维装配。Fusco^[98]报道了一种由磁场和近红外光组合驱动的自折叠软微球机平台(图 9(b)),该系统实现了 3D 磁性转向、药物和细胞的携带以及药物在此指定时间和空间下的运送,从而可以模块化地解决细胞和药物输送问题。同样地, Breger^[99]制造了一种热磁响应软微夹钳,夹持器可被远程引导或检索。但这些致动器存在一些局限性,比如需要与其它驱动结合(光和热刺激)来实现驱动,需要利用比软磁材料更难以实现微制造的具有特定磁化方向的永磁材料等。除此之外,响应平台需要扩大以适应更普遍的工作环境,而不仅仅是空气或特定环境;可操纵的物体应该更广泛,而不是仅限与夹持器相合的特殊结构;驱动和响应系统应该满足高灵敏、低功耗、高稳定性、低成本、抓取目标的可靠性和无创性、大面积和高产量制造工艺的要求等等。近年来,研究学者正在寻求新的制造方法来为应用铺平道路。

由软质 MRE 构建的柔性响应平台因其低成本、可大规模制造、无创性、可抓取无限制表面形状目标等优势已经被制作用于传感器、药物输送和远程磁操作。例如, Feng^[100]将 MRE 膜与聚偏氟乙烯(PVDF)膜结合研制出磁敏感 MRE 致动膜,利用自制的测量系统研究了 MRE 膜的磁-力-电耦合性能。基于 MRE 致动膜制备出的智能控制器件,其触角变形能够被实时测量并反馈到计算机。Tsumori^[101]提出并开发了一种基于 MRE 的磁驱动人工纤毛,其可以在高粘度液体和水中工作。同时通过改变内部磁性颗粒链结构的方向还可以改变了纤毛运动的相位。因其体型微小、控制系统简单,为致动器小型化和微型阵列系统制造提供了可能。Ji 等^[102]使用磁性和非磁性树脂作为磁性和非磁性区段,通过数字光处理(DLP)3D 打印技术制备了多个磁性装置和致动器(图 9(c))。研究了不同 Fe_3O_4 纳米粒子含量

的固化树脂的各种力学性能和印刷形态,以证明其可行性和精密度。并研究了不同印刷晶格直径和 Fe_3O_4 纳米粒子含量下磁性和非磁性段间的界面结合强度,实现了结构复杂的驱动器的自由组装制造。Gao 等^[103]利用三维激光打印技术制作了具有磁场可控的花朵状微型机器人(图 9(d)),花瓣的偏转行为取决于结构(如尺寸、长度和厚度)和施加的 H 。该柔性平台的制备和控制过程都十分简单,且可以在空气和各种液体溶液实现远程驱动。Huang 和 Sakar 等^[104]采用平版印刷(Lithographic patterning)方式对水凝胶纳米复合层进行图案化处理以形成复合微机械结构。将多层印刷和局部增强技术结合能够精确和独立地控制每个组件的折叠行为(图 9(e))。Kokkinis^[105]和 Kim^[106]等在墨水打印(Direct ink writing)过程中对喷嘴施加磁场,沿着所施加的场重新定向颗粒以赋予印刷细丝图案化的磁极性(图 9(f))。这种方法允许在复杂的 3D 打印软材料中编程铁磁畴,从而能够实现先前难以实现的转换模式,例如具有负泊松比的机械超材料的遥控拉胀行为。

除微型设备之外,应用于人体结构和响应的智能 MRE 设备也逐渐引起关注。Christie 等^[107]提出了一种基于 MRE 的新型可变刚度机械腿,实验中首先对扭转关节的刚度变化能力进行评估,再通过对腿的力测试进行比较,得到腿的倒立摆(the rolling spring loaded inverted pendulum, R-SLIP)行为的线性刚度特征,并提出了基于关节旋转角度确定线性刚度的广义关系,与实验相验证。Nguyen 等^[94]用 MRE 制备了人工二头肌(图 9(g))。在收缩模式下,其最大应变为 40%,相当于骨骼肌的最大应变。随着磁场的逐渐增大,图中的骨骼以平滑、连续的方式驱动,类似于一个人弯曲手臂肌肉的方式。“二头肌”能够进行能够经历多个周期的收缩和伸长。Li 课题组^[108]报道了一类基于液态金属的磁性活性浆料(LMMS),其通过将磁性铁颗粒分散在 Ga 基液态金属(LM)基质中而形成。该材料的机械性能、粘度和刚度能够迅速响应所施加的磁场刺激。通过改变磁场的强度,可调节 kPa 到 MPa 量级范围的杨氏模量,并且证明了具有更大铁颗粒体积分数的 LMMS 的杨氏模量可以达到 GPa 的能力,有望实现与目标生物系统匹配的电导率和自适应机械特性。

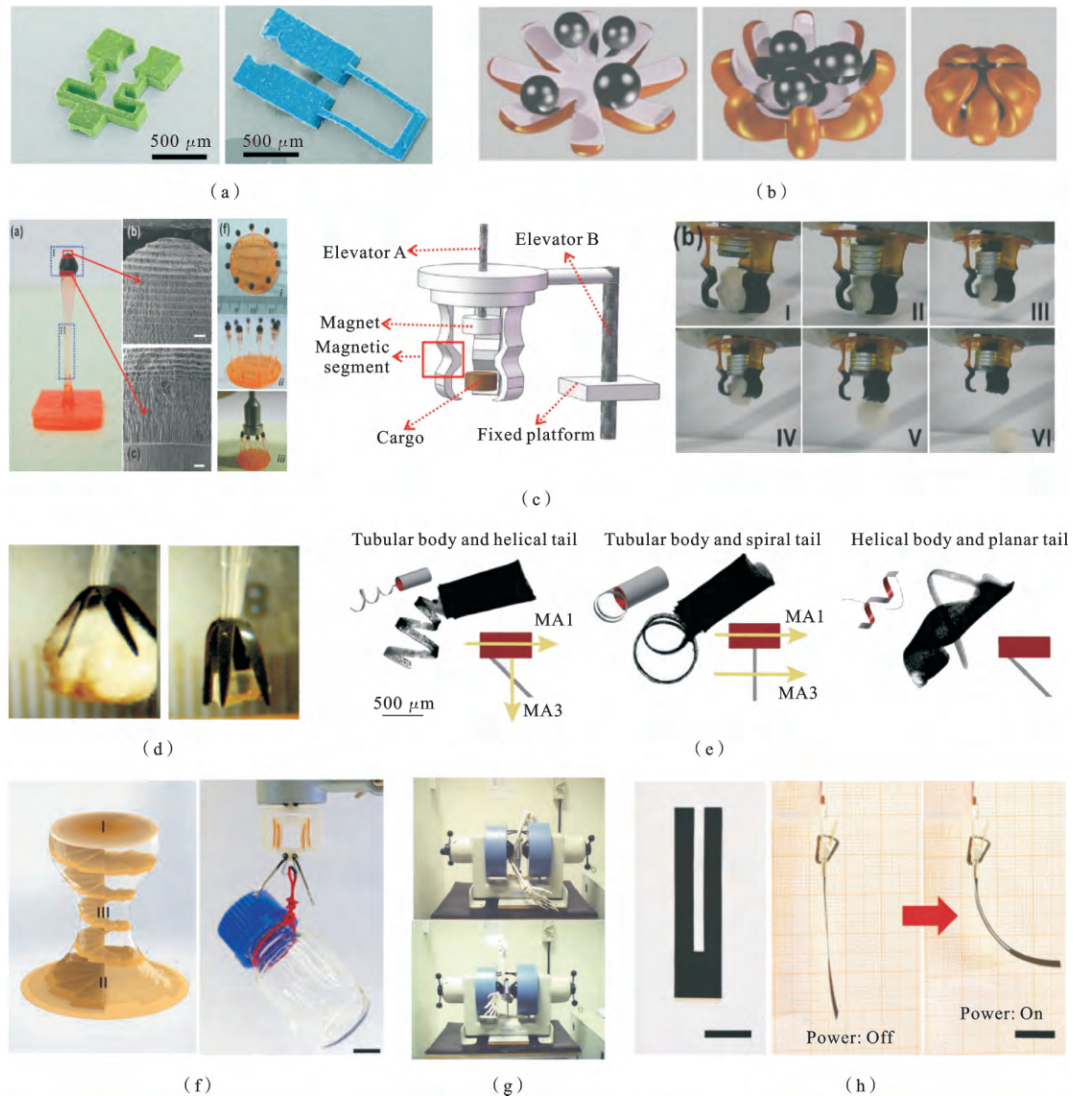


图 9 (a)制造的基于扭矩和基于力的夹持器的扫描电子显微镜图像^[97]; (b)水凝胶双层设计用于包封和保护磁性藻酸盐微珠,整个微型机器人需要两种不同的制造程序^[98]; (c)3D 打印磁响应装置的数码照片和 SEM 图像;磁力驱动夹具装置的示意图;3D 打印夹具实现抓取和运输由磁铁控制的棉球的任务^[102]; (d)用作运输货物的抓手的花状软平台(在整个过程中,永磁体固定在实验台下方)^[103]; (e)具有复杂身体平面图的鞭毛软微型机器的光学图像; MA1 和 MA3 分别表示头部和尾部的磁轴,比例尺为 500 mm^[104]; (f)异构复合材料的设计和编程;通过改变形状的钥匙锁结构实现机械紧固,其中浅灰色和深灰色分别表示软相和硬相^[105]; (g)在无磁场和有磁场情况下基于 MRE 的人工二头肌肌肉模型的运动^[94]; (h)U 形导电膜和其在施加 30 V 时执行器的弯曲变形(比例尺:1 cm)^[109]

Fig. 9 (a) A SEM image of fabricated torque-based and force-based grippers^[97]; (b) Hydrogel bilayers are designed to encapsulate and protect magnetic alginate microbeads^[98]. The entire micro-robot requires two different fabrication procedures^[98]; (c) Digital photo and SEM images of 3D printing magnetic responsive device; Schematic illustration of the magnetic driving gripper set-up; Demonstration of the 3D printed gripper achieving the task of grabbing and transporting a cotton ball controlled by a magnet^[102]; (d) Demonstration of the flowerlike soft platform used as a gripper to transport cargo (throughout the entire process, the permanent magnet is fixed below the experimental bench)^[103]; (e) Optical images of flagellated soft micro-machines with complex body plans^[104]. MA1 and MA3 denote the magnetic axis in the head and the tail, respectively. Scale bars: 500 mm^[104]; (f) Design and programming of the heterogeneous composite, highlighting the changes in the local texture (white arrows) and platelet concentration within the 3D structure^[105]. Mechanical fastening enabled by the shape-changing key-lock architecture. Light and dark grey colors indicate soft and hard phases, respectively; (g) Model of an artificial biceps muscle based on MRE with no magnetic field and magnetic field applied^[94]; (h) Photograph of a U-shaped conductive film patterned on paper; Bending deformation of an actuator upon application of 30 V (scale bar: 1 cm)^[109]

另一方面,软执行器在各种应用中展示出潜力,包括软机器人、人造肌肉和仿生装置,然而目前的软执行器大多缺乏实时的感觉反馈,限制了其有效的感知和多任务功能.将导电填料粒子加入到磁驱动系统中可以提供额外的功能,例如磁性仿生手臂同时具有感应和驱动能力.通过将传感特性与驱动连接起来,可以开发出一种自感知驱动器,消除了将系统耦合到附加的外部传感器阵列的需要,是朝着智能材料的发展迈出的的一大步.当将其集成到电子皮肤中时,为电子皮肤概念带来新颖性,开发了其在位置监测、医疗保健、非接触人机交互和远程操作系统中的纠错等领域的应用潜力. Amjadi^[109]将石墨微粒与 CNT 以混合膜的形式进行最佳组合,实现了电-热刺激与应变的解耦,通过微调复合膜的电荷输运特性,使自感执行器的信噪比(Snr)显著提高到 66 以上,从而使自感执行器能够主动跟踪其位移,区分软、硬物体的接触(图 9(h)). Ramanujan^[110-112]等实验小组的研究表明在磁性填料-硅氧烷聚合物基复合材料中加入石墨形成的 MRE 在外加磁场存在下表现出驱动性,其电阻率也会发生相应变化.在不同负载条件(收缩、卷绕和伸长模式)下,这种 MRE 复合材料构建的人工肌肉在所有发生收缩的情况下电阻率降低,在所有放松状态下电阻率上升,这两种状态之间的电阻率变化范围超过两到三个数量级,证明了这种添加了石墨的 MRE 可以用于致动传感检测.研究人员还开发出自感知超柔性智能抓手,其既具有优异的磁控性能,又能够通过产生的感应电荷监控其实时变形,在智能控制器件设计领域具有广阔的应用前景.同时, Qian^[113], Buguin^[114]和 Kaneko^[115]等利用聚合物和填料的选择(类型、浓度、形状、尺寸各向异性)的灵活性,以及系统参数(大小、形状、长宽比、磁铁参数)的可调节性,针对特定要求(即最大应变,最大应力或最大功)优化自感知 MRE 驱动系统.例如,不同导电填料,包括炭黑、AgNW、CNT、石墨烯、金属颗粒等,都被探索用来改变聚合物电性能.结果表明填料类型、填料浓度以及填料颗粒形状和尺寸各向异性能够明显影响复合材料的电导率和灵敏度.除此之外, MRE 驱动系统的另一个优点是不需要集成的驱动源,这有利于在许多需要非接触式、非侵入性控制上的应用,例如人体植入物和航空航天设备.

(3) 其它应用器件:通过改变 MRE 复合材料的结构和材料参数,还可以获得其它功能性,为更多

应用提供途径.除了传统的吸振器、减振器,基于 MRE 的新型应用器件引起了国内外学者越来越高的研究兴趣.例如,由于磁性填料通过涡流加热和磁滞损耗响应 AC 磁场的能力, MRE 可用于远程加热.这种响应导致温度升高,因此可以将居里温度控制的填料颗粒引入基质中以调节加热. Ahmed^[116]在形状记忆热塑性基质聚乙烯-醋酸乙烯酯中加入磁性纳米粒子 $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ 和机械致变色分子,实现了自愈合和损伤传感.其在高达 150% 应变的线性应变加载后,暴露于交变磁场会修复损伤并完全愈合. Schmidt^[117]和 Zhou^[118]等分别开发了能够形成具有超顺磁性核心的胶束的两亲性三嵌段和五嵌段聚合物.这些聚合物可以响应多种刺激,包括热和溶胀/消溶胀. Huang 等^[119]报道了用于压力和磁传感的磁辅助非接触摩擦电纳米发电机. Zhao 等^[120]报道了用于压力和磁传感的柔性有机晶体管. Leng 等^[121]将磁性镍颗粒添加到聚氨酯基体中制备成形状记忆复合材料.通过磁场诱导可以将镍颗粒排列成链状结构,相对于无链结构材料其电阻可以降低 10 倍.随后,他们^[122]又将镍颗粒包覆的 CNT 有序分散到苯乙烯基形状记忆聚合物中,研究发现该材料的导电和导热性能都得到了极大的提高. Feng^[62]研制了基于 MRE 膜结构的吸声器并进一步研究了其吸声性能.磁场越大, MRE 膜的变形越大,吸声器的最大吸声频率也越大.增加 CIP 含量和减小薄膜厚度能够增强吸声器的最大吸声频率受磁场改变的能力.

Bica 课题组^[123]制备了放置在磁场中就可以充电的 MRE 基电容器.其中膜的电学和流变性能受填料的加入量影响明显,外加磁场对其也可进行连续改性,因为复合相对介电常数、电导率和粘度是聚合物基体内填料在外加磁场中相互作用的结果. Liu^[124]利用胍诱导发泡方法制造了用于宽带电磁干扰(EMI)屏蔽应用的柔性磁性-导电石墨烯/五羰基铁(IP)多孔膜.磁性 IP 薄片通过结合介电和磁损耗赋予多孔薄膜磁性和增强的 EMI 屏蔽性能.磁性-导电多孔薄膜的密度为 0.12 g/cm^3 ,厚度为 0.3 mm,具有超过 2000 S/m 的高导电率,在 8.2-59.6 GHz 频率范围内具有 $> 38 \text{ dB}$ 的出色宽带 EMI 屏蔽性能. Cvek 等^[125]设计了一种基于 MRE 的更有效、薄、轻量级的射频吸收器(RAs).结果表明 CIP 增强了电磁(EM)能量的吸收,降低了 RAs 的厚度.因此,基于各向异性 MREs 的 RAs 在微波频率

范围内具有优越的电磁屏蔽能力. Li 课题组采用创新的驱动机制制造了新型 MRE 微致动器. 这些致动器可以作为单个独立的驱动单元致动, 也容易被集成实现模块化、小型化的平台构建. 该 MRE 微致动器体积小、制备简单且效率高, 为显著推进当前对复杂微流体系统的研究提供了巨大潜力.

Monkman 等^[126]将含有硬磁性粒子的永久磁化的磁活性聚合物与铁电粒子增强的驻极体融合在一起, 制备了一种新的智能器件-磁活性驻极体的研制, 其显示了永磁体的一般磁性和静电特性, 实现在同一弹性元件内同时产生磁粘着力和电粘着力. Makarova 等^[127]探讨了在 MRE 和永磁体系统的基础上建立一个有效的视网膜固定器的可能性, 从理论上和实验上研究了多种构型的 MRE 样品和永磁体之间的磁相互作用. 结果表明, 将 MRE 用于磁性固定器来治疗复杂的视网膜分离具有很高的前景. Ehsani^[128]介绍了一种具有柔性序列的电磁驱动微泵, 在微通道内放置两个灵活的阀门, 以实现双向流动, 借鉴了淋巴管整流机制的思想. 随时间变化的磁场对软磁流变弹性体 (SMRE) 壁面施加压力, 因此, 封闭的流体被迫移动. 结果表明, 在最优条件下微泵能够比基本设计多传输两倍的流体净体积. Yarra 等^[129]介绍了一种利用 MRE 层作为自适应元件的伸缩桥轴承的设计、开发、测试和性能评价, 使其在磁场下具有不同的刚度. 结果表明, 不同应变水平和加载频率下轴承的刚度变化, 以及轴承在不同加载电流下改变刚度的能力, 可以受到外加磁场的控制.

4 机遇和挑战

导电 MRE 具有无接触驱动、自感应、快速响应、性能可调控等优势, 已经引起了国内外课题组的广泛关注. 其在传感和驱动等智能应用领域的表现卓越, 显示出其巨大的应用价值和广阔发展前景. 尽管导电 MRE 在传感、驱动等新型智能领域中的实验测试和理论分析获得了一定进展, 许多问题仍然亟待解决. 首先, 高灵敏 MRE 的研制依然是很大的挑战. 变形小、导电性能弱、调控范围窄、对于外加激励的响应不灵敏仍是大部分 MRE 在实际应用上的掣肘. 因此, 必须深入研究导电 MRE 的力学性能, 选择合适的高分子基体材料, 调控颗粒与基体相互作用, 优化制备工艺, 提高 MRE 的电/力响应性能, 发展以 MRE 为基础的高灵敏、大变形器件.

其次, 导电 MRE 的力学性能、电学性能与微观结构演化之间的相互关系尚不清晰. SEM、TEM、SR-CT、SAS 等观测手段依然不能够有效提供 MRE 在力、磁激励下变形过程中颗粒的位置、位移等实验参数的变化. 而颗粒堆积三维结构的微弱变化对于 MRE 的力学性能和电学性能都会产生十分明显的影响, 因此为了获取 MRE 微观结构参数分析其磁致力学行为与导电机理, 技术结合和提升以及高端有效技术的引入十分必要. 同时, 导电性 MRE 的力-电-磁理论模型亟待建立. 导电 MRE 具有高弹性及高拉伸性, 其宏观电/力学性能与微观结构之间的相互关系与传统的 MRE 具有很大不同. 因此, 系统分析 MRE 宏观力学行为与电学性能之间的对应关系, 结合材料的微观结构变化, 分析其磁响应行为, 建立描述其磁致力学和电学行为的本构模型仍是未来研究工作的重点和热点.

最后, 基于导电 MRE 的高灵敏传感和驱动等智能器件的设计与开发还处于起步阶段, 大量的理论和实验工作有待开展. 开发新的高性能 MRE 器械, 扩大其在工程领域的实际应用等方面还存在巨大的挑战.

参考文献

- [1] Gong Q C, Wu J K, Gong X L, Fan Y C, Xia H S. Smart polyurethane foam with magnetic field controlled modulus and anisotropic compression property [J]. RSC Advances, 2013, 3(10): 3241-3248.
- [2] Rigbi Z, Jilken L. The response of an elastomer filled with soft ferrite to mechanical and magnetic influences [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1983, 37(3): 267-276.
- [3] Karnaushenko D, Makarov D, Stöber M, Karnaushenko D D, Baunack S, Schmidt O G. High-performance magnetic sensorics for printable and flexible electronics [J]. Advanced Materials, 2015, 27(5): 880-885.
- [4] Liao G J, Gong X L, Kang C J, Xuan S H. The design of an active-adaptive tuned vibration absorber based on magnetorheological elastomer and its vibration attenuation performance [J]. Smart Materials and Structures, 2011, 20(7): 075015.
- [5] Li W H, Kostidis K, Zhang X Z, Zhou Y. Development of a force sensor working with mr elastomers [C]//Advanced Intelligent Mechatronics, IEEE/

- ASME International Conference, 2009; 233-238.
- [6] 廖国江. 磁流变弹性体的力学性能及其在振动控制中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [7] Rajhan N H, Hamid H A, Azmi I, Ismail R. Magnetorheological elastomers: A review [J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 695: 255-259.
- [8] Eem S H, Koo J H, Jung H J. Feasibility study of an adaptive mount system based on magnetorheological elastomer using real-time hybrid simulation [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2018; 1045389X18754347.
- [9] Li Y C, Li J C, Li W H, Du H P. A state-of-the-art review on magnetorheological elastomer devices [J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23 (12): 123001.
- [10] Jolly M R, Carlson J D, Munoz B C, Bullions T A. The magnetoviscoelastic response of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1996, 7(6): 613-622.
- [11] Martin J E, Anderson R A, Odinek J, Adolf D, Williamson J. Controlling percolation in field-structured particle composites: Observations of giant thermoresistance, piezoresistance, and chemiresistance [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(9): 094207.
- [12] Ginder J M, Nichols M E, Elie L D, Clark S M. Controllable-stiffness components based on magnetorheological elastomers [C]//*Smart Structures and Material 2000 Conference*, 2000; 418-425.
- [13] Usharani R, Uma G, Umapathy M, Choi S B. Design of high output broadband piezoelectric energy harvester [J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2017, 31(7): 3131-3142.
- [14] Pan Y Y, Lu L. Additive manufacturing of magnetic field-responsive smart polymer composites [C]//*ASME 2016 11th International Manufacturing Science and Engineering Conference*, 2016; V001T002A075-V001T002A075.
- [15] Mönch I, Makarov D, Koseva R, Baraban L, Kar-naushenko D, Kaiser C, Arndt K F, Schmidt O G. Rolled-up magnetic sensor: Nanomembrane architecture for in-flow detection of magnetic objects [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7436-7442.
- [16] Anitas E M, Chirigiu L, Bica I. Studies of electroconductive magnetorheological elastomers [M]//*Kandelousi M S. Electric Field*. Intech Open, 2018: 51-71.
- [17] Melzer M, Kaltenbrunner M, Makarov D, Kar-naushenko D, Kar-naushenko D, Sekitani T, Someya T, Schmidt O G. Imperceptible magnetoelectronics [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6080.
- [18] Heidari H, Liu F, Dahiya R. Ieee. Towards flexible magnetoelectronics for robotic applications [C]//*2017 2nd Asia-Pacific Conference on Intelligent Robot Systems*, 2017; 295-298.
- [19] Abdul Aziz S A, Mazlan S A, Nik Ismail N I, Choi S B, Ubaidillah, Yunus N A B. An enhancement of mechanical and rheological properties of magnetorheological elastomer with multiwall carbon nanotubes [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017, 28(20): 3127-3138.
- [20] Tian T F, Li W H, Alici G, Du H, Deng Y M. Microstructure and magnetorheology of graphite-based mr elastomers [J]. *Rheologica Acta*, 2011, 50 (9-10): 825-836.
- [21] 范艳层. 顺丁橡胶基磁流变弹性体的研制及其阻尼性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [22] Ge L, Xuan S H, Liao G J, Yin T T, Gong X L. Stretchable polyurethane sponge reinforced magnetorheological material with enhanced mechanical properties [J]. *Smart Materials and Structures*, 2015, 24 (3): 037001.
- [23] Guo H Y, Wen Z, Zi Y L, Yeh M H, Wang J, Zhu L P, Hu C G, Wang Z L. A water-proof triboelectric-electromagnetic hybrid generator for energy harvesting in harsh environments [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(6): 1501593.
- [24] Makarov D, Melzer M, Kar-naushenko D, Schmidt O G. Shapeable magnetoelectronics [J]. *Applied Physics Reviews*, 2016, 3(1): 011101.
- [25] Ding L, Xuan S H, Pei L, Wang S, Hu T, Zhang S S, Gong X L. Stress and magnetic field bimode detection sensors based on flexible CI/CNTs-PDMS sponges [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30774-30784.
- [26] Wang Y, Xuan S H, Ge L, Wen Q Q, Gong X L. Conductive magnetorheological elastomer: Fatigue dependent impedance-mechanic coupling properties [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 26 (1): 015004.
- [27] Mietta J L, Tamborenea P I, Negri R M. Anisotropic reversible piezoresistivity in magnetic-metallic/polymer structured elastomeric composites: Modelling and Experiments [J]. *Soft Matter*, 2016, 12(2): 422-431.

- [28] Gong X L, Liao G J, Xuan S H. Full-field deformation of magnetorheological elastomer under uniform magnetic field[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(21): 211909.
- [29] Fan Y C, Gong X L, Xuan S H, Qin L J, Li X F. Effect of cross-link density of the matrix on the damping properties of magnetorheological elastomers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 52(2): 771-778.
- [30] Wang Y, Xuan S H, Dong B, Xu F, Gong X L. Stimuli dependent impedance of conductive magnetorheological elastomers [J]. *Smart Materials and Structures*, 2015, 25(2): 025003.
- [31] Al Masud M A, Breznak C, Von Lockette P, Ounaies Z. On the electric and magnetic alignment of magnetoactive barium hexaferrite-pdms composites [C]//*Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2017*, 2017: 1016513.
- [32] Hamann A, Dahlberg E D. High strain magnetostriction in a ferromagnet-polymer composite[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(9): 091906.
- [33] Tee B C, Wang C, Allen R, Bao Z N. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure-and flexion-sensitive properties for electronic skin applications[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(12): 825.
- [34] Wang Y H, Zhang X R, Chung K, Liu C, Choi S B, Choi H J. Formation of core-shell structured complex microparticles during fabrication of magnetorheological elastomers and their magnetorheological behavior [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(11): 115028.
- [35] Bai L F, Jiang W Q, Liu M, Wang S, Sang M, Xuan S H, Gong X L. General and facile method to fabricate yolk-like structural magnetic nanocatalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 8274-8284.
- [36] Xuan S H, Jiang W Q, Gong X L. Immobilization of Pd nanocatalysts on magnetic rattles and their catalytic property[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(31): 7827-7830.
- [37] Xuan S H, Hao L Y, Leung K C F. Shear disassembly of hierarchical superparamagnetic Fe_3O_4 hollow nanoparticle necklace chains [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(12): 6125-6132.
- [38] Xuan S H, Chen M W, Hao L Y, Jiang W Q, Gong X L, Hu Y, Chen Z Y. Preparation and characterization of microsized FeCO_3 , Fe_3O_4 and Fe_2O_3 with ellipsoidal morphology [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(3-4): 164-170.
- [39] Xuan S H, Wang F, Gong X L, Kong S K, Jimmy C Y, Leung K C F. Hierarchical core/shell Fe_3O_4 @ SiO_2 @ γ -ALOOH@Au micro/nanoflowers for protein immobilization[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2514-2516.
- [40] Yang P G, Yu M, Fu J. Ni-coated multi-walled carbon nanotubes enhanced the magnetorheological performance of magnetorheological gel [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18(3): 61.
- [41] Lee D, Kwon O S, Song S H. Tailoring the performance of magnetic elastomers containing Fe_2O_3 decorated carbon nanofiber [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(72): 45595-45600.
- [42] Kchit N, Bossis G. Electrical resistivity mechanism in magnetorheological elastomer[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(10): 105505.
- [43] Wang Y P, Wang S, Xu C H, Xuan S H, Jiang W Q, Gong X L. Dynamic behavior of magnetically responsive shear-stiffening gel under high strain rate [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 127: 169-176.
- [44] Xu J, Xuan S H, Pang H M, Gong X L. The strengthening effect of 1d carbon materials on magnetorheological elastomers: Mechanical properties and conductivity [J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(3): 035044.
- [45] Sun Y Y, Wang Y, Yao J R, Gao L, Li D S, Liu Y Q. Highly magnetic sensitivity of polymer nanocomposite hydrogels based on magnetic nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 141: 40-47.
- [46] Bica I, Anitas E M, Bunoiu M, Vatzulik B, Juganaru I. Hybrid magnetorheological elastomer: Influence of magnetic field and compression pressure on its electrical conductivity[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(6): 3994-3999.
- [47] Balasoiu M, Bica I. Composite magnetorheological elastomers as dielectrics for plane capacitors: Effects of magnetic field intensity [J]. *Results in Physics*, 2016, 6: 199-202.
- [48] Bunoiu M, Neamtu J, Chirigiu L, Bălăsoiu M, Pascu G, Bica I, Chirigiu L. Hybrid magnetorheological elastomers: Effects of the magnetic field on some electrical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017,

- 424; 282-289.
- [49] Tanrattanakul V, Bunkaew P. Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber[J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(6): 387-396.
- [50] Hou C L, Gao L, Yu H L, Sun Y Y, Yao J R, Zhao G Z, Liu Y Q. Preparation of magnetic rubber with high mechanical properties by latex compounding method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 407: 252-261.
- [51] Kchit N, Lancon P, Bossis G. Thermoresistance and giant magnetoresistance of magnetorheological elastomers[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(10): 105506.
- [52] Ge L, Gong X L, Wang Y, Xuan S H. The conductive three dimensional topological structure enhanced magnetorheological elastomer towards a strain sensor [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 135: 92-99.
- [53] Hu T, Xuan S H, Ding L, Gong X L. Stretchable and magneto-sensitive strain sensor based on silver nanowire-polyurethane sponge enhanced magnetorheological elastomer[J]. *Materials & Design*, 2018, 156: 528-537.
- [54] Gong X L, Wang Y, Hu T, Xuan S H. Mechanical property and conductivity of a flax fibre weave strengthened magnetorheological elastomer[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(7): 075013.
- [55] Tsujiei Y, Oguro T, Kawai M, Mitsumata T. Sound velocity and particle dispersibility for magnetic elastomers containing carbonyl iron and barium ferrite particles[J]. *Chemistry Letters*, 2017, 46(3): 364-365.
- [56] Gundermann T, Cremer P, Löwen H, Menzel A, Odenbach S. Statistical analysis of magnetically soft particles in magnetorheological elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(4): 045012.
- [57] Schuemann M, Borin D Y, Huang S, Auernhammer G K, Mueller R, Odenbach S. A characterisation of the magnetically induced movement of NdFeB-particles in magnetorheological elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(9): 095018.
- [58] Schuemann M, Odenbach S. In-situ observation of the particle microstructure of magnetorheological elastomers in presence of mechanical strain and magnetic fields[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 441: 88-92.
- [59] Balasoiu M, Craus M L, Kuklin A I, Plestil J, Haramus V, Islamov A H, Erhan R, Anitas E M, Lozovan M, Tripadus V, Petrescu C, Savu D, Savu S, Bica I. Microstructure of magnetite doped elastomers investigated by SAXS and SANS[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2008, 10: 2932-2935.
- [60] Borin D, Günther D, Hintze C, Heinrich G, Odenbach S. The level of cross-linking and the structure of anisotropic magnetorheological elastomers[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324(21): 3452-3454.
- [61] Balasoiu M, Lebedev V, Raikher Y L, Bica I, Bunoiu M. The implicit effect of texturizing field on the elastic properties of magnetic elastomers revealed by sans[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 431: 126-129.
- [62] Feng J B, Xuan S H, Lv Z Q, Pei L, Zhang Q C, Gong X L. Magnetic-field-induced deformation analysis of magnetoactive elastomer film by means of dic, ldv, and fem[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(9): 3246-3254.
- [63] Liu T X, Gong X L, Xu Y G, Xuan S H. Magneto-induced stress enhancing effect in a colloidal suspension of paramagnetic and superparamagnetic particles dispersed in a ferrofluid medium[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(6): 813-818.
- [64] Liao G J, Gong X L, Xuan S H. Magnetic field-induced compressive property of magnetorheological elastomer under high strain rate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(25): 8445-8453.
- [65] Boczkowska A, Awietjan S F, Pietrzko S, Kurzydowski K J. Mechanical properties of magnetorheological elastomers under shear deformation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(2): 636-640.
- [66] Li W H, Zhang X Z. Research and applications of mr elastomers[J]. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, 2008, 1(3): 161-166.
- [67] Martin J E. Using triaxial magnetic fields to create optimal particle composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(4): 545-548.
- [68] Bossis G, Abbo C, Cutillas S, Lacis S, Metayer C. Electroactive and electrostructured elastomers[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2001, 15(6-7): 564-573.

- [69] Mietta J L, Ruiz M M, Antonel P S, Perez O E, Butera A, Jorge G, Negri R M. Anisotropic magnetoresistance and piezoresistivity in structured Fe_3O_4 -silver particles in PDMS elastomers at room temperature[J]. *Langmuir*, 2012, 28(17): 6985-6996.
- [70] Zhu X L, Meng Y G, Tian Y. Nonlinear pressure-dependent conductivity of magnetorheological elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(11): 117001.
- [71] Tian T F, Li W H, Deng Y M. Sensing capabilities of graphite based mr elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2011, 20(2): 025022.
- [72] Pang H M, Pei L, Sun C L, Gong X L. Normal stress in magnetorheological polymer gel under large amplitude oscillatory shear[J]. *Journal of Rheology*, 2018, 62(6): 1409-1418.
- [73] Pang H M, Xuan S H, Liu T X, Gong X L. Magnetic field dependent electro-conductivity of the graphite doped magnetorheological elastomers[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(34): 6893-6902.
- [74] Wang S, Jiang W Q, Jiang W F, Ye F, Mao Y, Xuan S H, Gong X L. Multifunctional polymer composite with excellent shear stiffening performance and magnetorheological effect[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(34): 7133-7140.
- [75] Keip M A, Rambašek M. A multiscale approach to the computational characterization of magnetorheological elastomers[J]. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 2016, 107(4): 338-360.
- [76] Keip M A, Rambašek M. Computational and analytical investigations of shape effects in the experimental characterization of magnetorheological elastomers[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2017, 121: 1-20.
- [77] Bocian M, Kaleta J, Lewandowski D, Przybylski M. Tunable absorption system based on magnetorheological elastomers and halfbach array: Design and testing[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 435: 46-57.
- [78] Maas J, Uhlenbusch D. Experimental and theoretical analysis of the actuation behavior of magnetoactive elastomers[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(10): 104002.
- [79] Uhlenbusch D, Maas J. Modelling approach to describe the actuation behavior of magnetoactive elastomers[C]//ASME 2015 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems, 2015; V001T002A006-V001T002A006.
- [80] Makarova L, Alekhina Y A, Perov N. Peculiarities of magnetic properties of magnetoactive elastomers with hard magnetic filler in crossed magnetic fields[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 440: 30-32.
- [81] Barsi L, Büki A, Szabo D, Zrinyi M. Gels with magnetic properties[M]//Gels. Springer, 1996: 57-63.
- [82] Zrinyi M. Magnetic-field-sensitive polymer gels[J]. *Trends in Polymer Science*, 1997, 9(5): 280-285.
- [83] Zrinyi M, Szabó D, Kilian H G. Kinetics of the shape change of magnetic field sensitive polymer gels[J]. *Polymer Gels and Networks*, 1998, 6(6): 441-454.
- [84] Melzer M, Mönch J I, Makarov D, Zabala Y, Cañón Bermúdez G S, Karnaushenko D, Baunack S, Bahr F, Yan C, Kaltenbrunner M. Wearable magnetic field sensors for flexible electronics[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1274-1280.
- [85] Barraud C, Deranlot C, Seneor P, Mattana R, Dlubak B, Fusil S, Bouzheouane K, Deneuve D, Petroff F, Fert A. Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 072502.
- [86] Griesbach T, Wurz M C, Rissing L. Design, fabrication, and testing of a modular magnetic field microsensor on a flexible polymer foil[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, 48(11): 3843-3846.
- [87] Heidari H, Bonizzoni E, Gatti U, Maloberti F, Dahiya R. CMOS vertical hall magnetic sensors on flexible substrate[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2016, 16(24): 8736-8743.
- [88] Bica I. Influence of the transverse magnetic field intensity upon the electric resistance of the magnetorheological elastomer containing graphite microparticles[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(26): 2230-2232.
- [89] Mietta J L, Tamborenea P I, Negri R M. Anisotropic magnetoresistivity in structured elastomer composites; Modelling and experiments[J]. *Soft Matter*, 2016, 12(30): 6430-6441.
- [90] Bica I, Liu Y D, Choi H J. Magnetic field intensity effect on plane electric capacitor characteristics and viscoelasticity of magnetorheological elastomer[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(12): 1115-1122.
- [91] Du G T, Chen X D. Mems magnetometer based on

- magnetorheological elastomer [J]. *Measurement*, 2012, 45(1): 54-58.
- [92] Ausanio G, Iannotti V, Ricciardi E, Lanotte L, Lanotte L. Magneto-piezoresistance in magnetorheological elastomers for magnetic induction gradient or position sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 205: 235-239.
- [93] Cai S Y, Chang C H, Lin H I, Huang Y F, Lin W J, Lin S Y, Liou Y R, Shen T L, Huang Y H, Tsao P W. Ultrahigh sensitive and flexible magnetoelectronics with magnetic nanocomposites: Toward an additional perception of artificial intelligence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(20): 17393-17400.
- [94] Nguyen V Q, Ahmed A S, Ramanujan R V. Morphing soft magnetic composites[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(30): 4041-4054.
- [95] Huang P, Li Y Q, Yu X G, Zhu W B, Nie S Y, Zhang H, Liu J R, Hu N, Fu S Y. Bioinspired flexible and highly responsive dual-mode strain/magnetism composite sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 11197-11203.
- [96] Ding L, Xuan S H, Feng J B, Gong X L. Magnetic/conductive composite fibre: A multifunctional strain sensor with magnetically driven property[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 100: 97-105.
- [97] Diller E, Sitti M. Three-dimensional programmable assembly by untethered magnetic robotic micro-grippers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(28): 4397-4404.
- [98] Fusco S, Sakar M S, Kennedy S, Peters C, Bottani R, Starsich F, Mao A, Sotiriou G A, Pané S, Pratsinis S E. An integrated microrobotic platform for on-demand, targeted therapeutic interventions [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(6): 952-957.
- [99] Breger J C, Yoon C K, Xiao R, Kwag H R, Wang M O, Fisher J P, Nguyen T D, Gracias D H. Self-folding thermo-magnetically responsive soft microgrippers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5): 3398-3405.
- [100] Feng J B, Xuan S H, Ding L, Gong X L. Magnetoactive elastomer/PVDF composite film based magnetically controllable actuator with real-time deformation feedback property[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103: 25-34.
- [101] Tsumori F, Saijou A, Osada T, Miura H. Development of actuation system for artificial cilia with magnetic elastomer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, 54(6S1): 06FP12.
- [102] Ji Z Y, Yan C Y, Yu B, Wang X L, Zhou F. Multi-materials 3d printing for free assembly manufacturing of magnetic driving soft actuator[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(22): 1700629.
- [103] Gao W, Wang L L, Wang X Z, Liu H Z. Magnetic driving flowerlike soft platform: Biomimetic fabrication and external regulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(22): 14182-14189.
- [104] Huang H W, Sakar M S, Petruska A J, Pané S, Nelson B J. Soft micromachines with programmable motility and morphology [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12263.
- [105] Kokkinis D, Schaffner M, Studart A R. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8643.
- [106] Kim Y, Yuk H, Zhao R, Chester S A, Zhao X H. Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials[J]. *Nature*, 2018, 558(7709): 274.
- [107] Christie M, Sun S, Ning D, Du H, Zhang S, Li W. A torsional mre joint for a C-shaped robotic leg[J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 26(1): 015002.
- [108] Ren L, Sun S, Casillas Garcia G, Nancarrow M, Peleckis G, Turdy M, Du K, Xu X, Li W H, Jiang L. A liquid-metal-based magnetoactive slurry for stimuli-responsive mechanically adaptive electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(35): 1802595.
- [109] Amjadi M, Sitti M. Self-sensing paper actuators based on graphite-carbon nanotube hybrid films[J]. *Advanced Science*, 2018: 1800239.
- [110] Aliev A E, Oh J, Kozlov M E, Kuznetsov A A, Fang S, Fonseca A F, Ovalle R, Lima M D, Haque M H, Gartstein Y N. Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles[J]. *Science*, 2009, 323(5921): 1575-1578.
- [111] Park I S, Kim K J, Nam J D, Lee J, Yim W. Mechanical, dielectric, and magnetic properties of the silicone elastomer with multi-walled carbon nanotubes as a nanofiller[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2007, 47(9): 1396-1405.
- [112] Zheng W, Razal J M, Whitten P G, Ovalle Robles R, Wallace G G, Baughman R H, Spinks G M. Artificial muscles based on polypyrrole/carbon nanotube

- laminates[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(26): 2966-2970.
- [113] Qian Q, Chen J, Li M H, Keller P, He D. Direct preparation of nematic liquid crystalline elastomer actuators by electron beam irradiation polymerization [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 4669-4674.
- [114] Buguin A, Li M H, Silberzan P, Ladoux B, Keller P. Micro-actuators: When artificial muscles made of nematic liquid crystal elastomers meet soft lithography[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1088-1089.
- [115] Kaneko W, Ohba M, Kitagawa S. A flexible coordination polymer crystal providing reversible structural and magnetic conversions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(44): 13706-13712.
- [116] Ahmed A S, Ramanujan R V. Magnetic field triggered multicycle damage sensing and self healing[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13773.
- [117] Reinicke S, Döhler S, Tea S, Krekhova M, Messing R, Schmidt A M, Schmalz H. Magneto-responsive hydrogels based on maghemite/triblock terpolymer hybrid micelles[J]. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2760-2773.
- [118] Zhou Y, Sharma N, Deshmukh P, Lakhman R K, Jain M, Kasi R M. Hierarchically structured free-standing hydrogels with liquid crystalline domains and magnetic nanoparticles as dual physical cross-linkers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1630-1641.
- [119] Zang Y P, Zhang F J, Huang D Z, Di C A, Zhu D B. Sensitive flexible magnetic sensors using organic transistors with magnetic-functionalized suspended gate electrodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 7979-7985.
- [120] Zhao J Q, Guo H, Pang Y K, Xi F B, Yang Z W, Liu G X, Guo T, Dong G F, Zhang C, Wang Z L. Flexible organic tribotronic transistor for pressure and magnetic sensing [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 11566-11573.
- [121] Leng J S, Huang W M, Lan X, Liu Y J, Du S Y. Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(20): 204101.
- [122] Lu H B, Gou J H, Leng J S, Du S Y. Magnetically aligned carbon nanotube in nanopaper enabled shape-memory nanocomposite for high speed electrical actuation [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(17): 174105.
- [123] Bica I. Influence of magnetic field upon the electric capacity of a flat capacitor having magnetorheological elastomer as a dielectric[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(4): 605-609.
- [124] Liu J, Zhang H B, Liu Y F, Wang Q W, Liu Z S, Mai Y W, Yu Z Z. Magnetic, electrically conductive and lightweight graphene/iron pentacarbonyl porous films enhanced with chitosan for highly efficient broadband electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 71-78.
- [125] Cvek M, Moucka R, Sedlacik M, Babayan V, Pavlínek V. Enhancement of radio-absorbing properties and thermal conductivity of polysiloxane-based magnetorheological elastomers by the alignment of filler particles[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(9): 095005.
- [126] Monkman G, Sindersonberger D, Diermeier A, Prem N. The magnetoactive electret[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(7): 075010.
- [127] Makarova L, Nadzharyan T, Alekhina Y A, Stepanov G, Kazimirova E, Perov N, Kramarenko E Y. Magnetoactive elastomer as an element of a magnetic retina fixator[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(9): 095054.
- [128] Ehsani A, Nejat A. Conceptual design and performance analysis of a novel flexible-valve micropump using magneto-fluid-solid interaction[J]. *Smart Materials and Structures*, 2017, 26(5): 055036.
- [129] Yarra S, Behrooz M, Pekcan G, Itani A, Gordaninejad F. A large-scale adaptive magnetorheological elastomer-based bridge bearing[C]//Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2017, 2017: 1016425.

Research Progress on Conductive Magnetorheological Elastomers

Li Ding Tao Hu Xufeng Cao Linfeng Bai Xinglong Gong Shouhu Xuan
(CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, Department of Modern Mechanics,
CAS Center for Excellence in Complex System Mechanics, University of
Science and Technology of China, Hefei, 230027)

Abstract Magnetorheological elastomer (MRE) has attracted a significant amount of attention in engineering applications due to its unique field-dependent mechanical performance. This paper presents the latest developments in MRE, with emphasis on the research status of conductive MRE in material design, mechanical behavior and applications. At first, the preparation of high performance conductive MRE and the issues involved in the design of material and structure is introduced. Then, a brief summary of the research on the magnetic-mechanic-electric mechanism and modelling is presented. Finally, the research and development of the latest devices are concluded and the potential and challenges of conductive MRE are prospected.

Key words magnetorheological elastomer, flexible, sensing, smart material, magneto-electric coupling