

· 研究论文 ·

基于动态配位键和机械训练制备人工肌肉材料的驱动机制及无外力驱动研究

涂志凯^{1,2} 王肖艳¹ 廖双泉¹ 韦燕婵¹ 刘伟峰^{2*} 楼宏铭² 邱学青³ 赵燕超⁴

(¹海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室 海口 570228)

(²华南理工大学化学与化工学院 先进造纸与纸基材料全国重点实验室 广州 510640)

(³广东工业大学轻工化工学院 广州 510006)

(⁴彤程化学(中国)有限公司 上海 201507)

摘要 本研究利用甲基丙烯酸锌(ZDMA)和木质素在三元乙丙橡胶(EPDM)中构建动态配位键交联网络,并利用机械训练促进材料中的配位键断裂重构,成功制备高性能木质素/EPDM仿生人工肌肉材料,并系统研究其驱动机理及无外力驱动性能.研究表明,机械训练能促进动态配位键的断裂与重构,从而有效稳定分子链网络的取向结构.该取向结构赋予材料1.5 MPa的驱动应力和超过41%的可逆驱动应变,同时显著提高驱动响应灵敏度.在此基础上,通过内置弹簧或2根材料交替加热刺激产生内应力,实现了无外力条件下可逆驱动.由于木质素能赋予材料优异的光热转换性能,材料能够通过局部光热效应产生向光面和背光面的内应力差异,从而实现无外力远程弯曲驱动.该研究阐明了动态配位键与机械训练协同增强驱动性能的机制,为开发新一代无外力依赖的智能驱动器提供了理论与材料基础.

关键词 人工肌肉材料;木质素;机械训练;驱动机理;无外力驱动

引用: 涂志凯,王肖艳,廖双泉,韦燕婵,刘伟峰,楼宏铭,邱学青,赵燕超.基于动态配位键和机械训练制备人工肌肉材料的驱动机制及无外力驱动研究.高分子学报,2026,57(3),684-694.

Citation: Tu, Z. K.; Wang, X. Y.; Liao, S. Q.; Wei, Y. C.; Liu, W. F.; Lou, H. M.; Qiu, X. Q.; Zhao, Y. C. Actuation mechanisms and external load-free actuation of artificial muscle materials built on dynamic coordination bonds and mechanical training process. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(3), 684-694.

仿生人工肌肉材料能够将热、光、电等外部刺激转化为宏观机械运动,在驱动器、机器人以及医疗器械等诸多领域展现出广阔的应用前景^[1].该类材料的驱动机制多样,如基于不同组分间热膨胀系数的差异^[2]、液晶弹性体的相态变化^[3]以及介电弹性体在电场作用下的形变响应^[4]等.在各类人工肌肉材料中,基于半结晶聚合物的人工肌肉材料物因其成本低、易加工、商业可得性强等优势,被认为具有广泛的应用前景.然

而,该类材料在响应速率、可逆应变与驱动应力等关键性能指标上仍存在不足,尚难以满足实际应用需求^[5].因此,开发高性能可逆驱动的半结晶聚合物人工肌肉材料已成为该领域的重要研究方向之一.

半结晶聚合物人工肌肉材料的可逆驱动性能源于分子链在取向结晶过程中的伸长与结晶熔融后的收缩^[6,7],该功能也称作双向形状记忆功能.该功能的实现通常需先对材料进行形状编程,再

2025-09-26收稿,2025-11-12录用,2025-12-26网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号22222805,22038004,22478133,U23A6005,22508075).

*通信联系人,E-mail:weifengliu@scut.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25251; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7517

通过外力或内应力维持分子链的取向状态. 在此条件下, 材料可在降温时发生取向结晶并伸长, 升温时则发生熔融收缩, 从而表现出可逆的宏观形变, 其中, 保持分子链的稳定取向是实现高性能可逆驱动的关键^[8]. 尽管施加恒定外力是固定分子链取向最简单的手段^[9], 但在许多实际应用场景中无法持续施加外力. 因此开发不依赖外力负载的可逆驱动半结晶聚合物人工肌肉材料, 对于拓展其应用范围具有重要意义^[10].

为实现无外力条件下的可逆驱动功能, 研究者尝试通过分子结构设计将外部载荷转化为内部应力, 以维持链取向. 目前已报道的策略包括使用化学交联的双组分结晶嵌段共聚物/聚乳酸-聚氨酯^[11]、化学交联制备的双网络结晶聚合物(如聚己内酯/聚乙二醇^[12]和聚乙二醇-聚四氢呋喃^[13])以及兼具化学与物理交联的宽熔融转变温度半结晶聚合物乙烯-醋酸乙烯共聚物^[14]等. 该类可逆驱动聚合物具有2个熔融温度(T_{\min} 和 T_{\max}), 首先在 T_{\max} 温度下, 通过施加一定的外力使初始样品熔融温度下进行变形, 得到形状A, 之后降温到低于 T_{\min} 固定此临时形状, 得到形状B; 然后, 将样品升温至一定温度 T ($T_{\min} < T < T_{\max}$), 此时样品变为形状A. 当重复降温、升温过程时, 样品可以在形状A、B之间可逆转换. 另一种途径是将预拉伸弹性体与半结晶聚合物复合, 借助弹性

体的回弹内应力固定分子链取向, 从而实现无外力条件下的双向驱动, 如化学交联的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物/聚己内酯-聚氨酯^[15], 然而, 这些方法大多依赖于复杂的分子结构设计, 且其制备过程也较为复杂.

本团队在前期工作中, 通过将甲基丙烯酸锌(ZDMA)和木质素引入EPDM基体, 构建了动态配位交联网络, 并结合机械训练促进动态键断裂与重构, 成功制备出具有机械训练自增强, 应变自适应硬化和热/电/光热驱动的人工肌肉材料^[16]. 然而, 配位键与机械训练对其驱动性能的影响机制尚不明确, 且该材料的驱动功能需在恒定外力作用下才能实现, 限制了实际应用. 因此, 本研究旨在阐明配位键与机械训练对复合材料驱动性能的调控机制, 并利用材料自身产生的驱动力转化为内应力来源, 进而开发无需外力即可实现可逆驱动的智能器件.

1 实验部分

1.1 材料

三元乙丙橡胶(EPDM)含有70 wt%乙烯、29.5 wt%丙烯以及0.5 wt%乙烯基降冰片烯; 碱木质素含有2.88 mmol/g酚羟基、1.06 mmol/g醇羟基及0.15 mmol/g羧基, 其他原料及规格见表1.

Table 1 Information for raw materials.

Raw materials	Category	Manufacturer
EPDM	3745P	Dow Chemical (China) Co., Ltd.
Alkali lignin	By-product from alkaline pulp production	Shanghai Dongsheng Co., Ltd
Bis(<i>tert</i> -butyldioxyisopropyl) benzene	industrial grade	Hao Sheng New Materials Co., Ltd.
ZDMA	Analytical reagent	Sigma-Aldrich (Shanghai) Trading Co., Ltd.
Triallyl isocyanurate	industrial grade	Shenzhen Longlibong Materials Co., Ltd.
Zinc oxide	Analytical reagent	Chengdu Kelong Chemical Reagent Factory
Stearic acid	Analytical reagent	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory

1.2 复合材料制备

在80 °C和50 r/min的转速条件下, 首先将EPDM与木质素加入密炼机(型号LN-100ML, 广东利拿实业有限公司)中混炼8 min, 随后添加一定量ZDMA继续混炼10 min, 最后加入包括5份氧化锌、2份硬脂酸、1份双叔丁基过氧化二异丙基苯和0.5份三烯丙基异氰脲酸酯在内的硫化体系, 混炼5 min后出料. 将所得共混料转移至双辊开炼机(XK-160型, 无锡市第一橡塑机械

有限公司)中进一步混炼指定时间和次数, 压制成规定厚度的薄片, 得到未硫化共混料. 该共混料在室温下放置24 h后, 置于平板硫化机(QLB-250/Q型, 无锡市第一橡塑机械有限公司)中, 于170 °C和14.5 MPa条件下热压20 min完成硫化交联, 制得动态配位键增强的木质素/EPDM复合材料, 命名为P100L_xZ_y, 其中 x 表示木质素添加份数, y 表示ZDMA添加份数. 随后, 将该材料在万能试验机上以200 mm/min的速度按一定应

变进行反复加载—卸载的机械训练处理, 得到最终的人工肌肉材料, 样品标记为P100LxZy@n%, 其中 n 代表训练所用应变百分比.

1.3 表征和测试

材料损耗因子测试: 将样品裁制成 $50\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的长条, 测试长度为 25 mm , 采用美国TA仪器公司Q800型动态力学分析仪在拉伸模式下进行测定. 设置预应力为 0.01 N , 动态应变 0.5% , 温度扫描范围为 $-90\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$, 扫描频率 1 Hz , 升温速率 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

变温红外光谱(FTIR): 复合材料的红外光谱是采用变温傅立叶变换红外光谱仪(型号INVENIOS, 德国布鲁克仪器)衰减全反射(ATR)模式下进行测试获得测定的. 样品扫描的波数范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 测试温度为常温及 $40\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$, 在该温度区间内, 每隔 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 进行1次测试, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

双量子固体核磁: 采用纽迈公司核磁共振分析仪(VTMR20-010V-I, $B_0=0.5\text{ T}$)测试. 90° 和 180° 脉冲的长度分别设置为约 3.32 和 $5.68\text{ }\mu\text{s}$. 信号采样频率为 250 kHz , 射频延时为 0.6 ms , 重复采样间隔时间为 2500 ms , 模拟增益为 20 dB , 回波时间为 0.1 ms , 回波个数为 4000 . 驱动性能测试: 使用同一设备(Q800型动态力学分析仪)和相同尺寸样品($50\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 测试长度 25 mm)进行以下2项检测: (1) 驱动应变测试在等应力模式下, 对样品施加 1.3 MPa 恒定应力, 冷却至 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 并记录初始长度 L_0 ; 随后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率从 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 实时记录温度对应长度 L . 驱动应变按 $(L - L_0)/L_0$ 计算, 驱动应变取热收缩应变的最大值与最小值之差. (2) 驱动应力测试在等应变模式下, 将样品应变固定为 0.01% , 同样从 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 冷却后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $90\text{ }^\circ\text{C}$, 监测随温度变化的应力, 驱动应力为收缩应力最大值与最小值之差.

热驱动展示: 将样条固定于木制人偶关节处. 随后用吹风机加热样品, 样品收缩; 然后让其在室温下冷却后, 样条伸长, 将可逆切换角度(人偶)和可逆驱动距离观察并记录下来.

光热转换性能测试: 将木质素/EPDM复合材料薄膜裁成小圆片, 使用Lasever公司 808 nm 近红外光源(光斑直径 6 mm , 距样品 10 cm)进行照射, 使用FLIR Systems公司T530型红外热像

仪(热敏度 30 mK , 距样品 20 cm)记录表面温度变化. 采用Perfectlight公司PL-MW 2000光功率计标定实际照射功率(W). 每个升降温循环设为 6 min (升温 3 min , 降温 3 min), 由红外热成像仪(型号T530, 美国FLIR Systems公司)采集最高温度与平均温度数据并绘制温度-时间曲线.

光热刺激驱动展示: 对P100L40Z12@600%样品施加 205 g 负载, 在距样品 10 cm 处用 808 nm 近红外光源进行交替开关照射, 诱导材料发生可逆收缩与伸长. 无负载时, 分别照射样品左右两侧及前后两面, 以激发其面内与面外驱动.

2 结果与讨论

2.1 人工肌肉材料制备示意图

将甲基丙烯酸锌(ZDMA)作为反应性相容剂, 通过ZDMA中的锌离子与木质素中的含氧官能团发生配位作用, 再利用ZDMA中的不饱和双键与EPDM中的双键发生接枝反应, 从而在EPDM基体间原位构建动态配位交联网络^[16,17], 最后通过机械训练促进动态配位交联网络重构, 利用重构的配位键稳定住EPDM分子链取向, 增强复合材料可逆驱动性能(图1).

2.2 机械训练和动态配位键对材料链段运动能力的影响

利用动态热机械分析(DMA)研究了机械训练对木质素/EPDM复合材料动态热机械性能的影响. 从图2(a)可以看出, 所有样品在约 $-24\text{ }^\circ\text{C}$ 处均出现1个明显的损耗因子峰, 对应于EPDM链段玻璃化转变温度(T_g), 反映了链段运动能力的增强. 经机械训练后, 样品在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现第二个损耗因子峰, 且随着训练应变从 300% 增大至 600% , 该峰的温度从 $50.8\text{ }^\circ\text{C}$ (P100L40Z0@300%)升高至 $51.4\text{ }^\circ\text{C}$ (P100L40Z0@600%). 该现象可归因于训练过程中重构的配位键能有效稳定住链段取向. 当温度接近此第二损耗因子峰的温度时, 被配位键稳定的链段开始恢复运动; 训练应变增大促使更多配位键重构, 增强了对橡胶链段的约束, 因此链段运动所需温度相应提高. 进一步探究配位键的作用发现(图2(b)), 未添加ZDMA的样品P100L40Z0@300%未出现配位键稳定链段所对应的损耗因子峰; 而未添加木质素的样品100L0Z12@300%中, 该损耗因子峰从 $50.8\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $46.2\text{ }^\circ\text{C}$. 这些结果进一步表明, 木质素基-动

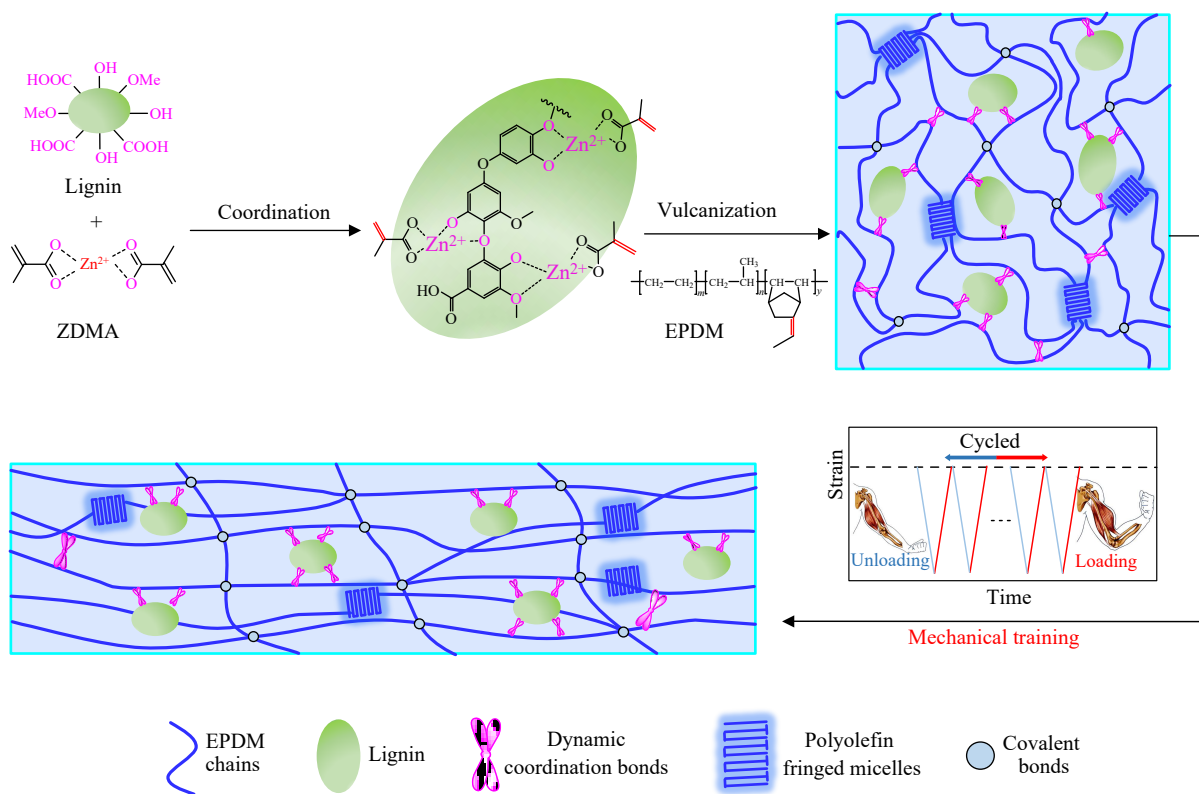


Fig. 1 The preparation schematic diagram and of lignin/EPDM.

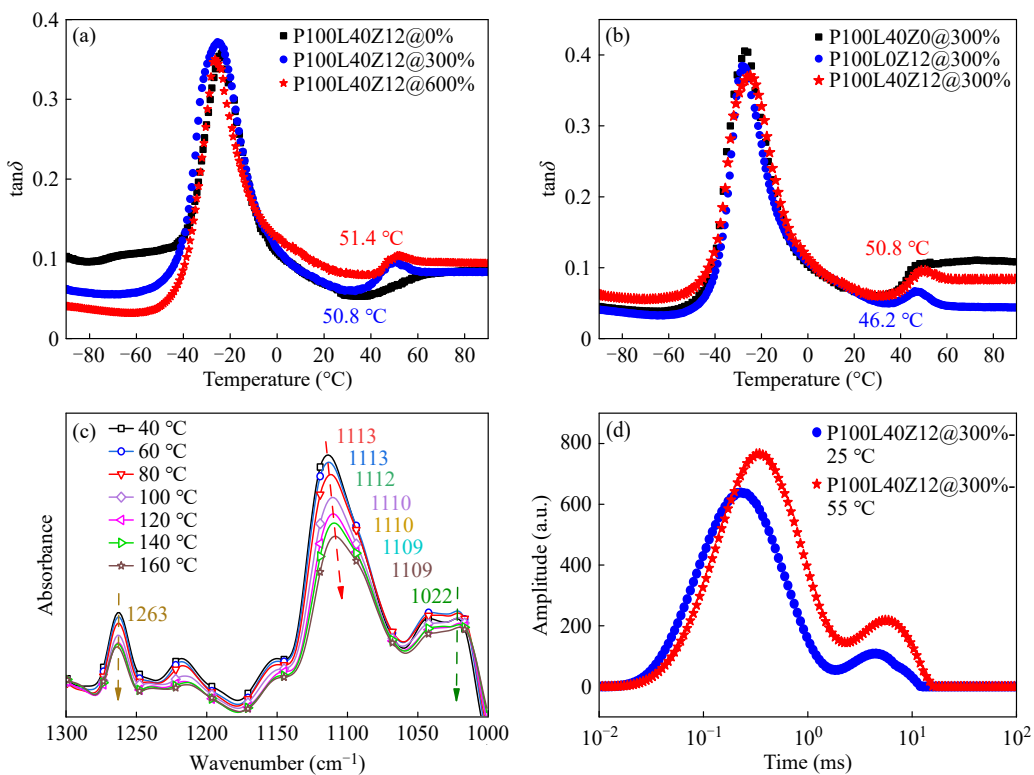


Fig. 2 (a) Dependence of the loss factor ($\tan\delta$) versus temperature for composites with different training strains; (b) Dependence of the loss factor versus temperature for P100L40Z12@300%, P100L0Z12@300% and P100L40Z0@300%; (c) FTIR spectra of EPDM/lignin composites with different temperatures (a.u.=absorbance unit); (d) D_{res} distributions obtained by fitting the double-quantum curves of the P100L40Z12@300% at 25 and 55 °C.

态配位键是稳定机械训练后复合材料中分子链取向的必要条件。

通过变温红外光谱研究动态配位键在温度刺激下的动态断裂性能(图2(c)). 复合材料在1276, 1110和1023 cm^{-1} 处有明显的吸收峰. 其中, 位于1263 cm^{-1} 的吸收峰归属于木质素中的芳香官能团的C—O键的配位键吸收峰, 位于1110和1023 cm^{-1} 的吸收峰归属于木质素中的烷基的C—O键的配位键吸收峰^[6]. 随着温度从40 $^{\circ}\text{C}$ 增加到160 $^{\circ}\text{C}$. 3个配位键的吸收强度全部出现明显下降, 并且1113 cm^{-1} 处的吸收峰会逐渐蓝移至1109 cm^{-1} , 表明配位键在温度刺激下能大量断裂. 进一步通过双量子固体核磁研究材料在不同温度下的分子链弛豫现象. 如图2(d)所示, P100L40Z12@300%样品在55 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 其动态弛豫谱中对应于刚性木质素(左侧)与柔性EPDM链段(右侧)的2个特征峰均向谱图右侧方向移动. 该现象表明, 材料内部的2种运动单元的运动性均显著增强^[8], 这主要是因为热处理导致了木质素与EPDM界面间的动态配位键发生断裂, 从而解除了其对木质素和分子链运动的束缚.

2.3 机械训练和动态配位键对材料驱动应力的影响

人工肌肉材料能够对外做功, 源于其具备一定的驱动应力. 需说明的是, 驱动应力来源于材料受热产生的收缩力, 与常规拉伸过程中产生的工程应力不同. 本研究采用DMA等应变模式分析了训练应变对木质素/EPDM复合材料驱动应力的影响. 在恒定应变(0.01%)条件下, 记录了-30~90 $^{\circ}\text{C}$ 下复合材料所产生的驱动应力. 经过机械训练的样品P100L40Z12@600%和P100L40Z12@300%表现出“热缩冷胀”现象. 从图3可以观察到, P100L40Z12@600%因热收缩所产生的驱动应力能超过1.5 MPa, 该值超过人体骨骼肌驱动应力(0.35 MPa)4倍以上. 相比之下, 经300%应变训练的样品P100L40Z12@300%虽呈现“热缩冷胀”现象, 但其最大驱动应力仅为1.05 MPa. 而未训练样品P100L40Z12则表现为经典的“热胀冷缩”现象, 产生反方向的膨胀应力0.23 MPa. 以上结果表明, 机械训练能显著提升材料的驱动应力. 进一步研究配位交联网络对驱动应力的影响. 机械训练的关键挑战在于经

过反复预拉伸而不导致材料失效. 对于不添加ZDMA的P100L40Z0, 在大应变下(600%)进行机械训练会导致材料产生缺陷, 初始的缺陷会在后续的机械训练过程中迅速扩展, 从而导致整个材料断裂失效. 对于不添加木质素的P100L0Z12, 变形能力不足(断裂应变<400%). 相比之下, 含有ZDMA和木质素的P100L40Z12能形成动态配位交联网络, 其配位键能通过动态断裂和重构防止应力集中, 所以能阻止材料内部产生缺陷, 从而使材料在机械训练过程不会失效. 基于此, 本研究施加小应变(300%)进行250次机械训练研究其驱动机制. 从图3可见, P100L40Z0@300%与P100L0Z12@300%的最大驱动应力均低于1.05 MPa, 显著低于P100L40Z12@600%的1.52 MPa. 这一结果说明动态配位交联网络的引入有助于提高复合材料的驱动应力.

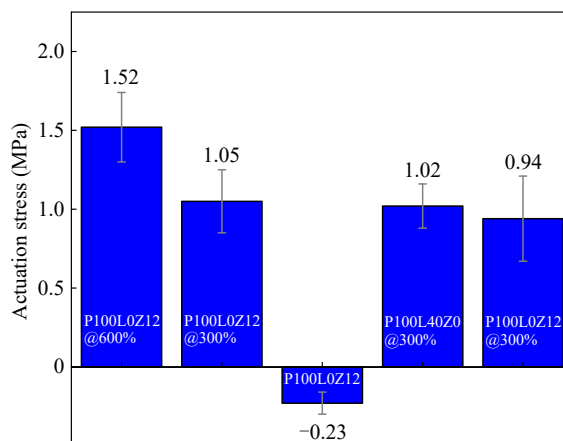


Fig. 3 At iso-strain mode, the actuation stress variation of composites during -30~90 $^{\circ}\text{C}$.

2.4 机械训练对材料驱动应变的影响

人工肌肉材料的自主变形能力源于其具备一定的驱动应变. 我们进一步研究了机械训练应变对木质素/EPDM复合材料驱动应变的影响. 需指出的是, 此处驱动应变是指材料受热收缩所产生的应变, 与拉伸过程中受外力拉伸产生的工程应变不同. 在施加1.3 MPa恒定应力使P100L40Z12@600%样品保持绷直状态下, 记录其随温度变化的应变. 从图4可见, 随着温度从-30 $^{\circ}\text{C}$ 升至90 $^{\circ}\text{C}$, 该材料的应变显著变化, 收缩率达41%; 冷却回-30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 应变恢复初始值, 并在多次热循环中表现出良好的可逆性. 人体骨骼肌的驱动应变通常在20%~40%, 而该复合材料

的可逆驱动应变达到41%, 优于人体骨骼肌上限. 经300%应变训练的P100L40Z12@300%也表现出接近40%的可逆驱动应变. 相比之下, 未训练的P100L40Z0在相同温区间内驱动应变不足25%, 且在后续循环中出现明显蠕变. 其热驱动变形机制为: 加热时EPDM中结晶链段熔融收缩为无定形结构; 冷却时无定形链段沿外力方向重新取向并结晶伸长. 由于机械训练后动态配位键稳定了链段取向, 从而使复合材料表现出更大的驱动应变. 进一步分析机械训练对材料驱动应变温度响应灵敏度的影响. 从图4观察曲线上半部分的熔融诱导收缩曲线可见, 未经机械训练的P100L40Z12在达到40 °C熔点前驱动应变变化较小, 响应灵敏度较低; 在熔点附近应变迅速增大, 响应明显提高; 温度超过60 °C后晶粒完全熔化, 应变变化再次趋缓. 整个温区内, 熔融收缩与冷却结晶伸长曲线形成明显的滞后环, 热响应灵敏度不佳. 相比之下, 经机械训练的P100L40Z12@600%和P100L40Z12@300%样品在0 °C附近即出现应变变化, 响应灵敏度较高, 且在熔点附近进一步提高. 冷却过程中, P100L40Z12@300%的结晶诱导伸长速率加快, 响应也更灵敏. 以上结果表明, 机械训练后复合材料中取向的链段结构同时促进了熔融收缩与结晶伸长过程, 不仅提高了驱动应变, 也增强了温度响应灵敏度, 从而加快热驱动响应速度.

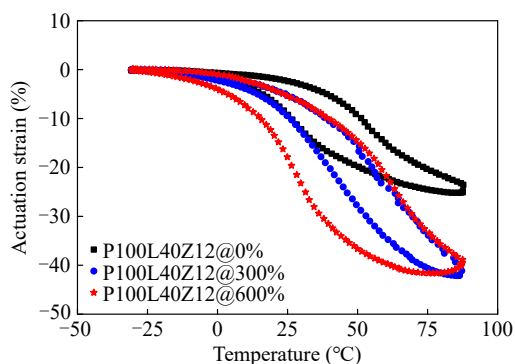


Fig. 4 At iso-stress mode (1.3 MPa), strain variations against temperature for composites with different training strains.

2.5 动态配位键对材料驱动应变的影响

进一步研究木质素与ZDMA所形成的配位键对复合材料驱动应变的影响. 从图5可见, 未添加ZDMA的P100L40Z0@300%与P100L40Z12@300%的驱动应变数值相近, 表明ZDMA的

引入并未降低材料的驱动应变. 而未添加木质素的P100L0Z12@300%其驱动应变可达45%, 说明木质素的加入会略微减小驱动应变, 这归因于木质素作为填料对分子链段运动的限制作用. 进一步观察曲线轮廓, 相比于P100L40Z12@300%, 未添加ZDMA的P100L40Z0@300%和未添加木质素的P100L0Z12@300%均显示出明显的滞后环, 表明其驱动响应灵敏度下降. 进一步观察曲线下半部分的结晶诱导伸长过程可见, P100L40Z12@300%的冷却收缩速度最快. 这是由于木质素与ZDMA形成的配位键有效稳定了机械训练后的取向链段, 促进了结晶诱导伸长, 从而加快冷却收缩速度, 提高了温度响应灵敏度. 相比之下, 缺乏配位键的样品在加热过程中取向结构易被破坏, 导致结晶伸长缓慢, 温度响应灵敏度较低.

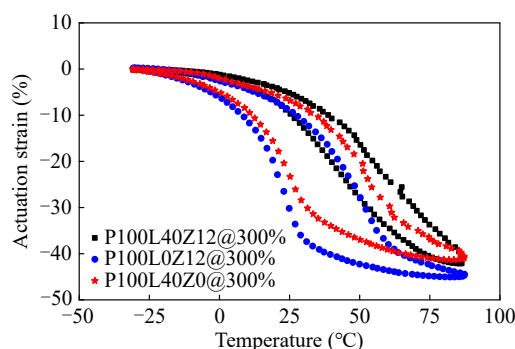


Fig. 5 At iso-stress mode (1.3 MPa), strain variations against temperature for composites with different components.

2.6 应力对材料驱动应变的影响

为研究外应力对机械训练后材料可逆驱动性能的影响, 系统考察了不同应力条件下材料的驱动应变变化. 在更大的机械训练应变下, 更多的动态配位键参与断裂重构过程, 从而稳定住更多的分子链取向. 由于链取向与材料驱动性能呈正相关的关系, 因此选择P100L40Z12@600%而非P100L40Z12@300%研究外力对驱动应变的影响, 以及2.7和2.8节中的无外力光/热致驱动性能展示. 由图6可知, 当外应力为1.5和1.3 MPa时, 试样P100L40Z12@600%的驱动应变均可达40%. 然而, 当外应力降低至1.0 MPa时, 驱动应变显著降低至25%以下; 在未施加外应力(0 MPa)的条件下, 驱动应变接近于0. 上述结果表明, 唯有在外应力不低于约1.3 MPa时, 该材料方可 在热刺激循环中呈现出显著的可逆驱动特性.

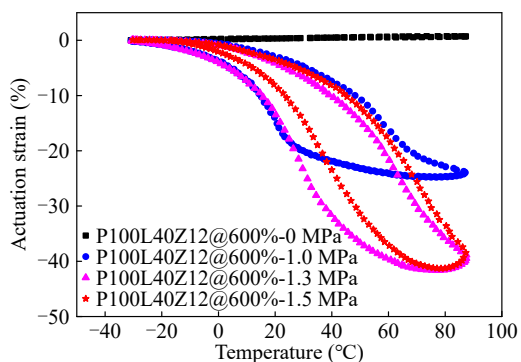


Fig. 6 Strain variations against temperature for P100L40Z12@600% with different pre-stress.

进一步观察曲线轮廓可知, 在 1.0 MPa 外应力下, 复合材料呈现明显的应变滞后环, 响应灵敏度较低, 其性能类似于未经机械训练的样品 P100L40Z12. 而当外应力增至 1.3 和 1.5 MPa 时, 材料在冷却过程中由结晶诱导的伸长及加热时的收缩速率均显著提升, 温度响应灵敏度增强. 以上结果说明, 施加足够大的应力是使机械训练后材料中取向分子链段充分展现驱动性能的关键因素, 该条件不仅有助于提高驱动应变幅度, 同时能提高其温度响应灵敏度.

2.7 无外力热驱动性能

为实现可逆驱动, 木质素/EPDM 复合材料需在外力作用下使链段在冷却时沿外力方向发生结晶诱导伸长. 然而, 依赖外部施力会增加驱动系统的复杂性, 限制其实际应用. 考虑到机器人系统中常自带可提供外力的元件(如弹簧), 本研究将弹簧内置于人偶膝盖关节处, 从而对复合材料施加持续外力. 如图 7(a) 和 7(b) 所示, 即使不额外施力, 通过内置弹簧的作用, 在多个热循环中人偶的小腿与大腿之间可实现超过 20° 的可逆角度变化. 其机理在于: 机械训练后的复合材料处于取向状态, 受热时产生收缩力作用于弹簧, 直至弹簧变形所产生的应力与材料收缩力达到平衡; 冷却过程中, 弹簧力逐渐超过材料的收缩力, 驱使材料发生结晶诱导伸长, 恢复初始形态. 由于人偶关节连接处不光滑, 存在不稳定的摩擦力, 阻碍内置弹簧的力传递到复合材料, 故导致驱动应变少许下降.

为简化驱动器件结构, 进一步利用材料自身产生的驱动应力对材料施加内应力. 将两条处于取向状态的木 P100L40Z12@600% 复合材料分别

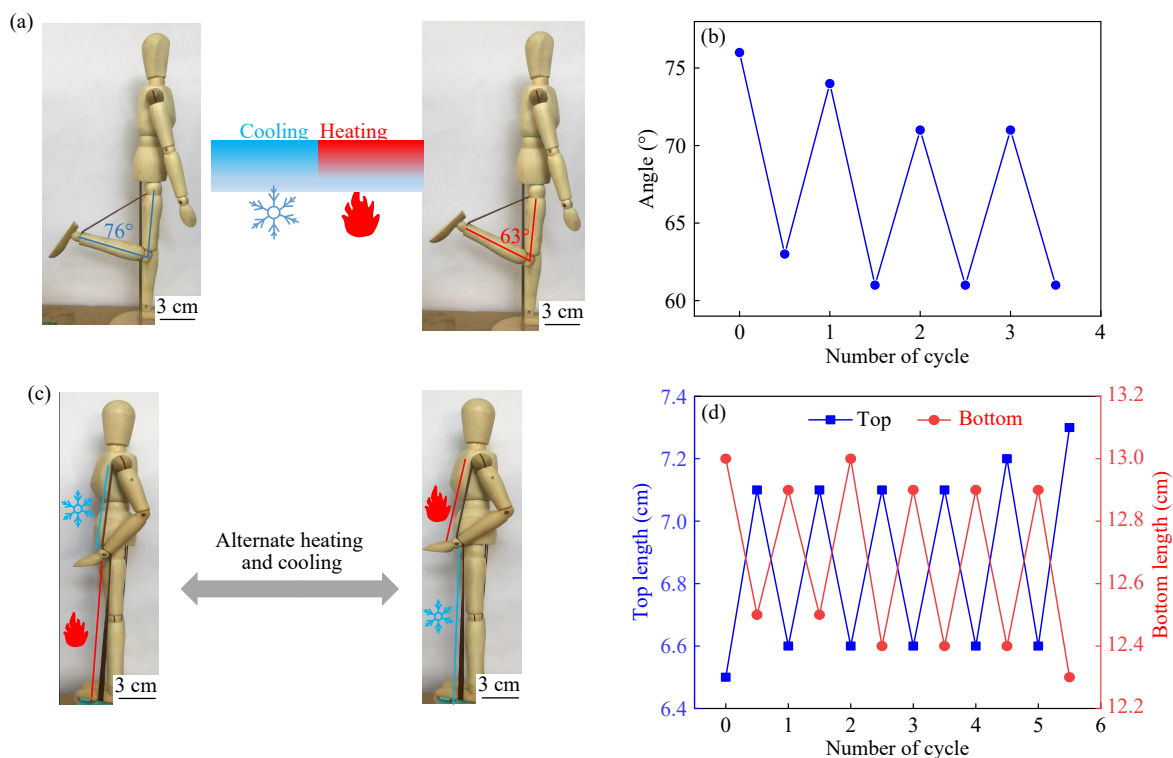


Fig. 7 (a) Photographs and (b) plot of the angle change versus cycles for the thermal actuation of P100L40Z12@600% without external forces; (c) Photographs and (d) plot of the thermal actuation of P100L40Z12@600% by changing the heating position (top and bottom) under stress-free conditions.

装配在人偶手臂的上、下两侧. 如图 7(c) 和 7(d) 所示, 通过交替加热不同侧的样条, 人偶胳膊可实现可逆的上下摆动(电子支持信息 Video 1). 具体而言, 当对上侧样条加热时, 上侧样条受热产生收缩产生驱动应力, 此驱动应力传递至下侧样条, 使其逐渐被拉伸绷紧并产生反方向的内应力, 当上侧样条的驱动应力和下侧样条的内应力相等时, 样条停止驱动; 随后冷却上侧并加热下侧时, 下侧样条受热收缩产生驱动应力并作用于上侧样条, 促使上侧样条沿该驱动应力方向发生结晶诱导伸长, 长度伸长并逐渐绷紧并产生内应力, 直至产生的内应力和驱动应力相等时, 样条停止驱动. 此过程往复多次, 从而利用材料内应力实现可逆运动.

2.8 无外力光热驱动性能

木质素是一种以芳香苯环为主要骨架的天然聚合物, 其分子内 π - π 共轭和分子间 π - π 堆叠作

用赋予了材料光吸收与光热转换能力, 从而为复合材料引入光热响应功能^[19,20]. 基于该特性, 本研究使用 808 nm 近红外光源对 P100L40Z12@600% 复合材料的光热性能进行了测试. 如图 8(a) 所示, 在功率密度为 0.78 W/cm^2 的近红外光照射下, 复合材料表面最高温度(T_{max})在 180 s 内从室温升至约 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 关闭光源后迅速冷却至室温, 表明该材料具备良好的光热转换性能. 利用光刺激可远程、精准控制的优势, 进一步研究了材料在近红外光下的光热驱动性能. 从图 8(b) 可见, 当 20 mg 的 P100L6Z15@600% 样品负载 205 g 重物时, 通过开关光源控制加热和冷却, 材料可产生 17.6% 的可逆应变, 实现远程无接触控制驱动(电子支持信息 Video 2).

在无外力负载条件下, 该材料同样表现出光热驱动能力. 如图 8(c) 所示, 当近红外光从右侧照射时, 样条在 10 s 内向右作面内弯曲; 切换至

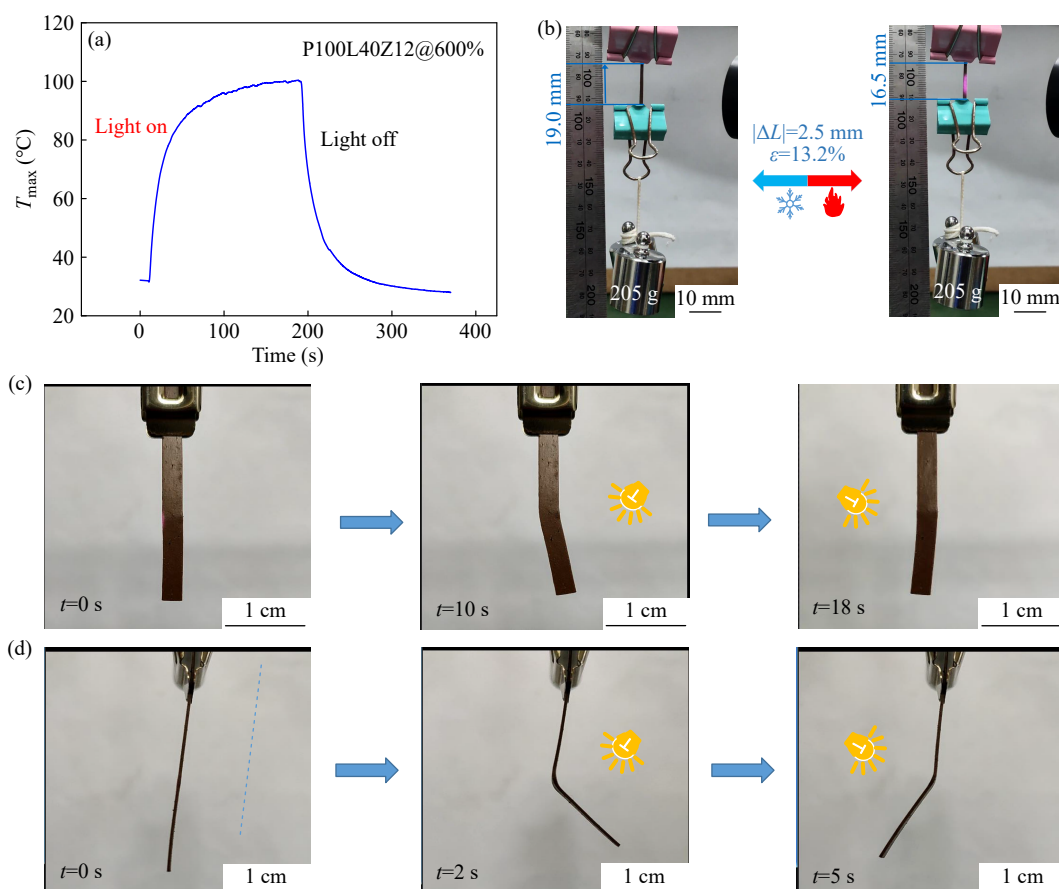


Fig. 8 Under the illumination of an 808 nm near-infrared laser with (NIR) power density of 0.78 W/cm^2 : (a) the surface maximum temperature (T_{max}) variations and of P100L40Z12@600%, (b) photographs of the strain change for the photothermal actuation of P100L40Z12@600% bearing a load of 205 g weight, (c) in-plane photothermal actuation of the P100L40Z12 specimen at 600% strain under stress-free conditions and (d) out-of-plane photothermal actuation of the P100L6Z15 specimen at 600% strain under stress-free conditions.

左侧照射时, 样条在 8 s 内向左弯曲. 此外, 从面外方向照射也可引发类似的可逆弯曲响应(图 8(d)和电子支持信息 Video 3). 其可逆光驱动机理在于: 光在右照射时, 材料的光热效应使材料右侧(向光面)温度高于左侧(背光面), 而该材料的驱动应变随着温度增加而增加(图 4 和图 5), 因此温度梯度导致两侧应变和内应力差异(图 3)^[16], 从而引发右侧的材料分子链段收缩引发弯曲变形, 同时给左侧材料施加内应力, 导致左侧材料分子链段被绷紧; 而当在左侧照射时, 光热效应使左侧材料分子链段受热收缩, 同时给右侧材料施加内应力, 使右侧材料沿着内应力的方向伸长. 值得指出的是, 由木质素制备的复合材料不但具有稳定的光热转换性能, 其富含的酚羟基还能赋予复合材料优良的抗氧化性能. 该抗氧化功能能有效抑制复合材料在长期热循环过程中的热氧化, 从而保障其在热环境下的长期结构稳定性^[19].

3 结论

通过将 ZDMA 与木质素引入 EPDM 基体, 成功构建了动态配位交联网络, 结合机械训练工艺制备出高性能木质素/EPDM 人工肌肉材料, 并系统研究了其驱动机理与无外力驱动性能. 主要结论如下.

(1) 材料的可逆驱动性能源于动态配位键与机械训练的协同机制. 机械训练促进配位键断裂重构, 使分子链在网络中形成并保持稳定取向.

加热时, 结晶区熔融导致材料沿取向方向收缩; 冷却时, 分子链在外力或内应力作用下沿定向重新结晶, 实现宏观伸长.

(2) 配位键的存在显著提升了驱动性能与响应灵敏度. ZDMA 与木质素形成的动态配位键不仅增强了分子链取向稳定性, 使驱动应力提升至 1.5 MPa, 同时加快了热驱动循环过程中的驱动应变对温度的响应灵敏度, 因此提高了驱动响应速度.

(3) 外应力通过维持链段取向直接影响驱动性能. 当外应力不低于 1.3 MPa 时, 材料在热循环中表现出高驱动应变与低应变滞后特性; 应力不足时, 分子链无法有效取向结晶, 导致驱动性能显著下降.

(4) 实现了无持续外应力下的可逆驱动. 通过内置弹簧提供恢复力或双材料交替热激励产生内应力平衡, 可在实际器件中实现 $\geq 20^\circ$ 的可逆运动, 表明该材料在无外力条件下的应用潜力.

(5) 木质素赋予材料优异的光热转换能力, 支持多模态驱动. 基于 π - π 堆叠结构, 材料可吸收 808 nm 近红外光并高效转化为热, 实现远程光控驱动. 单侧光照产生温度梯度和内应力梯度, 诱导材料发生可逆定向弯曲, 进一步拓展其在非接触可逆控制场景中的应用前景.

本研究不仅阐明动态配位键与机械训练对半结晶聚合物驱动性能的增强机制, 还为开发高性能、无外力依赖的人工肌肉材料及智能驱动器件提供了可行的材料策略与设计思路.

REFERENCES

- 1 Mirvakili, S. M.; Hunter, I. W. Artificial muscles: mechanisms, applications, and challenges. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(6), 1704407.
- 2 Kanik, M.; Orguc, S.; Varnavides, G.; Kim, J.; Benavides, T.; Gonzalez, D.; Akintilo, T.; Tasan, C. C.; Chandrakasan, A. P.; Fink, Y.; Anikeeva, P. Strain-programmable fiber-based artificial muscle. *Science*, **2020**, 365(6449), 145–150.
- 3 Lu, H. F.; Wang, M.; Chen, X. M.; Lin, B. P.; Yang, H. Interpenetrating liquid-crystal polyurethane/polyacrylate elastomer with ultrastrong mechanical property. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(36), 14364–14369.
- 4 Acome, E.; Mitchell, S. K.; Morrissey, T. G.; Emmett, M. B.; Benjamin, C.; King, M.; Radakovitz, M.; Keplinger, C. Hydraulically amplified self-healing electrostatic actuators with muscle-like performance. *Science*, **2018**, 359(6371), 61–65.
- 5 Xu, Z. Y.; Li, L.; Shi, L. Y.; Yang, K. K.; Wang, Y. Z. Effect of self-nucleation and stress-induced crystallization on the tunable two-way shape-memory effect of a semicrystalline network. *Macromolecules*, **2022**, 55(12), 5104–5114.
- 6 Meng, Y.; Jiang, J. S.; Anthamatten, M. Shape actuation via internal stress-induced crystallization of dual-cure networks. *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4(1), 115–118.
- 7 Wang, J.; Tu, Z. K.; Zhang, H. H.; Wang, M. M.; Liu, W. F.; Qu, J. P. Actuation mechanisms of a semicrystalline elastomer-based polymer artificial muscle with high actuation strain. *Macromolecules*, **2022**, 55(10), 3986–3999.

- 8 Lendlein, A.; Gould, O. E. C. Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers. *Nat. Rev. Mater.*, **2019**, 4(2), 116–133.
- 9 Posada-Murcia, A.; Uribe-Gomez, J. M.; Förster, S.; Sommer, J. U.; Dulle, M.; Ionov, L. Mechanism of behavior of two-way shape memory polymer under constant strain conditions. *Macromolecules*, **2022**, 55(5), 1680–1689.
- 10 Dong, K.; Zhao, C.; Momo, Z. Y.; Wang, J. N.; Cui, X.; Yu, X. J.; Xiao, X. L. Recent advances of two-way shape memory polymers and four-dimensional printing under stress-free conditions. *Smart Mater. Struct.*, **2020**, 29(2), 023001.
- 11 Yang, H. W.; Shi, R. X.; Jiang, Q. L.; Ren, J. N. Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composite under stress-free condition. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2022**, 6(1), 1.
- 12 Inverardi, N.; Toselli, M.; Scalet, G.; Messori, M.; Auricchio, F.; Pandini, S. Stress-free two-way shape memory effect of poly(ethylene glycol)/poly(ϵ -caprolactone) semicrystalline networks. *Macromolecules*, **2022**, 55(19), 8533–8547.
- 13 Liang, R. X.; Yu, H. J.; Wang, L.; Amin, B. U.; Wang, N.; Fu, J. C.; Xing, Y. S.; Shen, D.; Ni, Z. P. Triple and two-way reversible shape memory polymer networks with body temperature and water responsiveness. *Chem. Mater.*, **2021**, 33(4), 1190–1200.
- 14 Qian, C.; Dong, Y. B.; Zhu, Y. F.; Fu, Y. Q. Two-way shape memory behavior of semi-crystalline elastomer under stress-free condition. *Smart Mater. Struct.*, **2016**, 25(8), 085023.
- 15 Fan, L. F.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Chen, X. D. A facile approach toward scalable fabrication of reversible shape-memory polymers with bonded elastomer microphases as internal stress provider. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(16), 1700124.
- 16 Tu, Z. K.; Liu, W. F.; Wang, J.; Qiu, X. Q.; Huang, J. H.; Li, J. X.; Lou, H. M. Biomimetic high performance artificial muscle built on sacrificial coordination network and mechanical training process. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 2916.
- 17 孙振涛, 张奇男, 刘庆生, 王朝, 张立群. 全生物基聚酯弹性体/木质素复合材料的制备及性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 767–777.
- 18 Huo, H. X.; Shen, J. J.; Wan, J. Y.; Shi, H. R.; Yang, H. X.; Duan, X.; Gao, Y. H.; Chen, Y. M.; Kuang, F.; Li, H. S.; Yang, L.; Du, G. B. A tough and robust hydrogel constructed through carbon dots induced crystallization domains integrated orientation regulation. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 6221.
- 19 Tu, Z. K.; Wang, J.; Liu, W. F.; Chen, Z. J.; Huang, J. H.; Li, J. X.; Lou, H. M.; Qiu, X. Q. A fast-response biomimetic phototropic material built by a coordination-assisted photothermal domino strategy. *Mater. Horiz.*, **2022**, 9(10), 2613–2625.
- 20 Li, J. X.; Liu, W. F.; Qiu, X. Q.; Zhao, X. P.; Chen, Z. J.; Yan, M. Z.; Fang, Z. Q.; Li, Z. X.; Tu, Z. K.; Huang, J. H. Lignin: a sustainable photothermal block for smart elastomers. *Green Chem.*, **2022**, 24(2), 823–836.

Research Article

Actuation Mechanisms and External Load-free Actuation of Artificial Muscle Materials Built on Dynamic Coordination Bonds and Mechanical Training Process

Zhi-kai Tu^{1,2}, Xiao-yan Wang¹, Shuang-quan Liao¹, Yan-chan Wei¹, Wei-feng Liu^{2*}, Hong-ming Lou²,
Xue-qing Qiu³, Yan-chao Zhao⁴

(¹Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources of Ministry of Education,
Hainan University, Haikou 570228)

(²School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Advanced Papermaking and
Paper-based Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

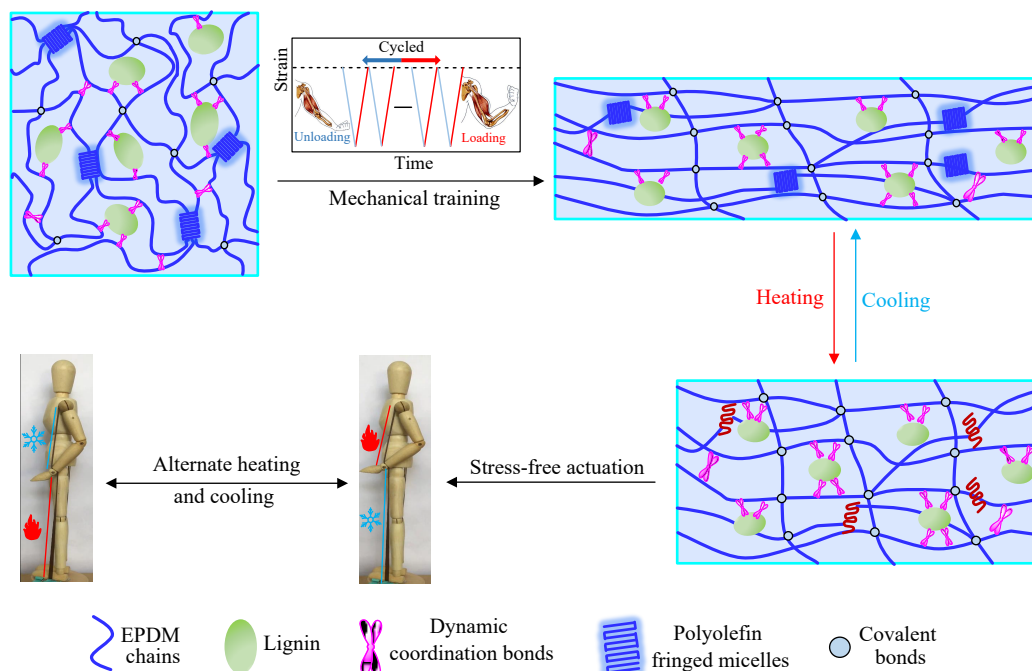
(³School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

(⁴Tongcheng Chemical (China) Co., Ltd., Shanghai 201507)

Abstract This study aims to study the actuation mechanisms and external load-free actuation for high-performance

* Corresponding author: Wei-feng Liu, E-mail: weifengliu@scut.edu.cn

biomimetic artificial muscle material. Zinc dimethacrylate (ZDMA) and lignin were incorporated into ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) matrix to construct dynamic coordination crosslinking network, followed by the rearrangement of dynamic coordination crosslinking network through mechanical training process. Through this strategy, high-performance lignin/EPDM biomimetic artificial muscle material was successfully prepared, whose actuation mechanism and external load-free performance were systematically investigated. The results indicated that, a certain part of chain orientation was stabilized by the newly generated dynamic coordination bonds after mechanical training. This oriented structure not only endowed the material with an actuation stress of 1.5 MPa and a reversible actuation strain exceeding 41%, but also significantly enhanced its actuation response sensitivity. Furthermore, reversible motion was achieved without external load through either built-in springs or internal stress generated by alternating thermal stimulation of dual-material structures. Additionally, Due to the excellent photothermal conversion capability imparted by lignin, the material could generate an asymmetric internal stress distribution between the illuminated and shaded regions through localized photothermal effects, thereby enabling remote-controlled bending actuation without external load. This study elucidated the mechanism by which dynamic coordination bonds and mechanical training synergistically enhance actuation performance, providing a theoretical and material basis for developing a new generation of smart actuators independent of external loads.



Keywords Artificial muscle material; Lignin; Mechanical training; Actuation mechanism; External load-free actuation