

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 6 月 2 日 (02.06.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/110753 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 11/30 (2014.01) *B33Y 70/00* (2020.01)
B33Y 10/00 (2015.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/098283

(22) 国际申请日: 2021 年 6 月 4 日 (04.06.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011377471.6 2020 年 11 月 30 日 (30.11.2020) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。常州大学 (CHANGZHOU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省常州市武进区湖塘镇滆湖中路 21 号, Jiangsu 213164 (CN)。

(72) 发明人: 丁建宁 (DING, Jianning); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇滆湖中路 21 号, Jiangsu 213164 (CN)。江瑶瑶 (JIANG, Yaoyao); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇滆湖中路 21 号, Jiangsu 213164 (CN)。李绿洲 (LI, Lvzhou); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇滆湖中路 21 号, Jiangsu 213164 (CN)。袁宁一 (YUAN, Ningyi); 中国江苏省常州市武进区湖塘镇滆湖中路 21 号, Jiangsu 213164 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理事务所 (普通合伙) (CENTRAL SOUTH WELL INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.); 中国江苏省常州市新北区常发广场写字楼 2706 室, Jiangsu 213000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于发明人身份 (细则 4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LIQUID CRYSTAL ELASTOMER FOR 4D PRINTING AND USE OF SAME IN ACTUATOR

(54) 发明名称: 一种 4D 打印液晶弹性体制备方法及其在致动器中的应用

(57) Abstract: A method for preparing a liquid crystal elastomer for 4D printing. A dynamic disulfide bond-containing liquid crystal elastomer oligomer is used as a printing ink precursor, and is solidified by means of an aqueous solvent, thereby forming a liquid crystal elastomer device for 4D printing. The method can use a lyophilization technique, and the liquid crystal elastomer can be used in an actuator

(57) 摘要: 4D 打印液晶弹性体制备方法, 以含有动态二硫键的液晶弹性体低聚物为打印前驱液油墨, 并采用水系溶剂固化, 以实现 4D 打印液晶弹性体的器件。该方法可采用冷冻干燥技术, 并在致动器中应用。

WO 2022/110753 A1

一种 4D 打印液晶弹性体制备方法及其在致动器中的应用

技术领域

本发明涉及 4D 打印液晶弹性体的制备方法，尤其涉及基于水系溶剂固化 4D 打印液晶弹性体的制备方法及其在致动器中的应用。

背景技术

4D 打印技术是将 3D 打印技术和智能结构结合的新兴制造技术，其第四维度具备和感知材料相同的特性，即感知应力、应变、热、光、电、磁、化学和辐射等外界刺激，并据此做出相应的响应。液晶弹性体作为一类响应型智能材料，在人工肌肉、软体机器人和动态可逆功能结构等方面都有潜在的应用前景。

目前已经出现了多种材料策略来实现 4D 打印液晶弹性体的形变结构，打印后的聚合物可以在制造后进行机械加工，以临时存储并响应刺激而恢复打印后的形状。这些材料策略均是基于光固化或者光热结合固化的方式来实现 4D 打印材料的快速成型。然而，在光固化打印中，其成型原理是利用光引发剂激活液晶低聚物的活性中心，使得小分子聚合形成大分子。液晶前驱液由无定形态的液相向液晶相的转变，从而形成了多畴的 LCEs（液晶弹性体）。此时 LCEs 内部的分子杂乱无章地排列着，这样导致了在无定形态的 LCEs 中穿行的光遇到了晶体的小颗粒时，发生散射，于是 LCEs 的透明程度就显著下降，常态下呈乳白色。因此，随着打印进行，通过光固化成型的液晶弹性体表面也由透明变成乳白色，导致光难以透过而不能进入材料或打印器件的内部，造成材料内部不能完全交联和固化，因而材料的整体力学性能得不到有效的改善和提升。

有鉴于上述现有的 4D 打印液晶弹性体存在的缺陷，本发明人基于从事此类产品设计制造多年丰富的实务经验及专业知识，并配合学理的运用，积极加以研究创新，以期创设一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，提高材料的力学性能，使其更具有实用性。

发明内容

本发明的主要目的为提供一种基于水系溶剂固化 4D 打印液晶弹性体的制备方法，通过制备方法的工艺优化实现了材料力学性能的提升。

本发明中水系溶剂固化 4D 打印液晶弹性体具体成型原理为：一方面，由于液晶弹性体中具有很多疏水基团使得其不溶于水，因此前驱液挤入水系溶剂中不会溶解或散开，与此同时前驱液中的溶剂与水系溶剂是互溶的，因而在前驱液内部的溶剂与水系溶剂会发生溶剂交换，当前驱液中的溶剂快速溶于水系溶剂中，使得前驱液失去溶剂实现

简单凝固；另一方面，在前驱液中的氧化剂没有完全反应，虽然水系溶剂能够置换出前驱液中的溶剂使得其快速固化，但液晶网络结构只是固型并没有完全交联，导致其力学性能比较差，而溶剂浴中加入的氧化剂能够很好的促进其未反应的巯基形成二硫键，网络进一步交联充分并且也加速其固化成型，进而实现材料力学性能的提升。

为了达到上述目的，本发明所采用的技术方案是：

本发明提出一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，通过含有动态二硫键的液晶弹性体低聚物为打印前驱液油墨，采用水系溶剂浴实现了快速固化 4D 打印，材料的机械性能得到很大提升；其中，液晶弹性体聚合物分子是以二硫键交联形成，能够受热断键重连，可以实现地对液晶弹性体的形状变形行为进行编程，因而通过改变打印速度和塑形温度，可以设计出局部编程的致动应变行为。

作为优选的，一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法包括如下操作步骤：

S1.制备前驱液：取液晶单体、连接剂、催化剂置于溶剂中溶解并持续反应 12h，反应结束依次加入交联剂和氧化剂搅拌 1-12 h，得到打印用前驱液油墨；

S2.溶剂浴制备：将水系溶剂和氧化剂溶液均匀混合，置于 15cm×15cm 的容器中，得到溶剂浴备用；

S3.4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节打印喷头高度且将喷头伸入溶剂浴液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件；基于所述步骤 S1 中前驱液及所述三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；由于是采用水系溶剂固化方式进行 4D 打印，前驱液油墨配制完成即可实现 4D 打印成型，不需要考虑油墨粘度的大小；同时，通过本发明制备的前驱液油墨在常温下密封保存可以有效保存 10 天不凝固和变质，打印出的单根液晶弹性体纤维力学与驱动性能也没有发生变化。

S4.打印器件处理：将步骤 S3 中打印好的液晶弹性体器件依次置于乙醇、去离子水中各浸泡 20-30min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 16-24 h，干燥结束即可获得目标产物。

作为优选的，在步骤 S1 中，液晶单体为 RM82 或 RM257；连接剂为 PDT、EDDET 或 GDMP 中的任意一种。

作为优选的，在步骤 S1 中，催化剂为正二丙胺、三乙胺或乙醇钠中的任意一种；溶剂为四氢呋喃或二氯甲烷中的至少一种；交联剂为 PETMP。

作为优选的，在步骤 S1 中，液晶单体、连接剂和交联剂的摩尔比为 1:(1.05~1.5):(0.05~0.5)；催化剂占液晶单体总量的 0.5%~1.5%。

作为优选的，在步骤 S1 和步骤 S2 中所采用的氧化剂均为过氧化氢溶液、单质碘或过氧乙酸中的任意一种。

作为优选的，在步骤 S2 中，水系溶剂为去离子水、甲醇、乙醇、丙酮或四氢呋喃中的至少一种，或其中任意两种及以上的混合物。

作为优选的，在步骤 S2 中，水系溶剂为乙醇与 30%过氧化氢溶液按体积比为(1~4):1 进行混合的混合物。

作为优选的，步骤 S3 中的喷头直径为 0.06~0.41mm；喷头相对速率为 3~6mm/s。

本发明的另一目的为，将通过前述权利要求制备方法制备的 4D 打印液晶弹性体器件应用于致动器中；打印器件内的液晶分子呈各向异性，且液晶分子各向异性是在打印过程中通过挤出产生的剪切力和拉伸形成的；且设计驱动应变方式，会进一步对打印器件塑形，从而获得所需的致动器。

通过上述技术方案，本发明的有益效果是：

1.本发明提出了一种液晶弹性体材料 4D 打印快速固化的方法，以含有动态二硫键的液晶弹性体低聚物为前驱液并结合水系溶剂固化，有效地将水系溶剂固化应用在 4D 打印材料领域，突破了传统光固化或光热固化 4D 打印工艺方法的制造加工限制，解决了不透明材料 4D 打印力学性能不足的缺陷，通过改变材料传统的固化方式，揭示材料固化本质，提高材料的机械性能。

2.本发明中采用的溶剂浴，优选的一种组合为 30% H_2O_2 溶液与乙醇溶液的混合物，采用溶剂浴其能够显著提高单根纤维的力学性能和打印成型的固化速率，避免了由于液晶纤维的重力导致的坍塌和粘连；经过测试得出单根液晶弹性体纤维的驱动应变达到 28%~45%，力学性能达到 19.3~34.3 MPa。对塑形后的打印器件进行热致刺激，可实现快速的可逆变形，其响应时间可在 5-30 s 内完成。

4.在本发明的制备工艺中，虽然液晶弹性体本身具有质轻、易收缩形变等特点，但后续采用了冷冻干燥技术，有效改善了器件的收缩率，使得打印器件能够更好地保持整体的形貌特征；同时，冷冻干燥过程中，低温环境也能够促进液晶分子交联聚合度，进一步提高了力学性能。

5.通过对采用本发明方法打印的纤维或器件大形变拉伸，在常态下能够恢复到原始状态，而在水系溶剂中也能够快速响应恢复到原始状态，这将为形状记忆材料在液相刺

激响应方面提供更多的潜在应用；同时，通过对打印速度和打印路径的局部调整，可以控制液晶弹性体的向列排列，结合二硫键交联形成的液晶聚合物分子能够受热断键重连，可以成功地对液晶弹性体的形状变形行为进行编程；因此，本发明的技术方案为单一材料实现材料性能的梯度转变提供了一种可行的途径，它拓宽了设计空间，推动了 4D 打印的范围，这将有助于软性机器人和柔性电子产品的精密制造。

附图说明

图 1 为引入过氧化氢的溶剂浴中液晶纤维力学性能图谱；

图 2 为引入第三种溶剂的溶剂浴中液晶纤维力学性能图谱；

图 3 为不同溶剂组分的溶剂浴中液晶纤维力学性能图谱。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

在本发明的实施例中，各种材料的具体来源如下所示：

液晶单体 RM82：2-甲基-1,4-亚苯基双(4-((6-(丙烯酰氧基)己基)氧基)苯甲酸酯)，石家庄斯迪亚诺精细化工有限公司；

液晶单体 RM257：2-甲基-1,4-亚苯基双(4-(3-(丙烯酰氧基)丙氧基)苯甲酸酯)，石家庄斯迪亚诺精细化工有限公司；

连接剂 PDT：1,3-丙二硫醇，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

连接剂 EDDT：2,2'-(乙二氧基)二乙硫醇，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

连接剂 GDMP：双(3-巯基丙酸)乙二醇，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

催化剂正二丙胺：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

催化剂三乙胺：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

催化剂乙醇钠：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

四氢呋喃：上海凌峰化学试剂有限公司；

二氯甲烷：上海凌峰化学试剂有限公司；

交联剂 PETMP：季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

氧化剂 30%过氧化氢：国药集团化学试剂有限公司；

氧化剂单质碘：上海阿拉丁生化科技股份有限公司；

氧化剂过氧乙酸：山东特姆化工科技有限公司；

甲醇：国药集团化学试剂有限公司；

乙醇：无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司；

丙酮：上海凌峰化学试剂有限公司；

去离子水：自制。

实施例 1

采用本发明的制备方法制备 4D 打印液晶弹性体材料，具体操作步骤如下：

S1.制备前驱液油墨：取液晶单体 RM257、连接剂 EDDT、催化剂正二丙胺置于四氢呋喃与二氯甲烷混合溶剂中溶解并持续反应 12 h，反应结束后依次加入交联剂 PETMP 和 30%过氧化氢溶液搅拌 6 h，即可得到打印前驱液油墨；其中 RM257、EDDET、PETMP 的摩尔比为 1:1.2:0.2；催化剂正二丙胺占液晶单体 RM257 总量的 0.74%。

S2.制备溶剂浴：将乙醇和 30%过氧化氢溶液以体积比为 3：1 均匀混合，置于 15cm×15cm 的容器中，即得溶剂浴备用；

S3.4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节以直径为 0.26 mm 打印喷头的高度且将喷头伸入溶剂浴液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件；基于步骤 S1 中前驱液及三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S4.打印器件处理：将步骤 S3 中的打印器件依次置于乙醇和去离子水中各浸泡 30min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 16 h，干燥结束即可获得由液晶弹性体材料 4D 打印的器件。

采用上述方法制备的材料可以应用于致动器中。

实施例 2

采用本发明的制备方法制备 4D 打印液晶弹性体材料，具体操作步骤如下：

S1.制备前驱液油墨：取液晶单体 RM257、连接剂 PDT、催化剂三乙胺置于四氢呋喃溶剂中溶解并持续反应 12 h，反应结束依次加入交联剂 PETMP 和过氧乙酸溶液搅拌 6 h，即可得到打印前驱液油墨；其中 RM257、EDDET 和 PETMP 的摩尔比为 1:1.1:0.1；催化剂三乙胺占液晶单体 RM257 总量的 0.74%。

S2. 制备溶剂浴：将水与过氧乙酸溶液以体积比为 2: 1 均匀混合，置于 15cm×15cm 的容器中，即得溶剂浴备用；

S3.4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节以直径为 0.34mm 打印喷头的高度且将喷头伸入溶剂浴液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件，基于步骤 S1 中前驱液及三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S4.打印器件处理：将步骤 S3 中的打印器件依次置于乙醇和去离子水中各浸泡 20min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 24 h，干燥结束即可获得由液晶弹性体材料 4D 打印的器件。

采用上述方法制备的材料可以应用于致动器中。

实施例 3

采用本发明的制备方法制备 4D 打印液晶弹性体材料，具体操作步骤如下：

S1. 制备前驱液油墨：取液晶单体 RM257、连接剂 GDMP、催化剂乙醇钠置于二氯甲烷溶剂中溶解并持续反应 12 h，反应结束依次加入交联剂 PETMP 和单质碘溶液搅拌 6 h，即可得到打印前驱液油墨；其中 RM257、EDDET、PETMP 的摩尔比为 1:1.1:0.1；催化剂乙醇钠占液晶单体 RM257 总量的 0.74%。

S2. 制备溶剂浴：将乙醇、丙酮与 30%过氧化氢溶液以 4: 1: 1 的体积比均匀混合，置于 15cm×15cm 的容器中，即得溶剂浴备用；

S3.4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节以直径为 0.06mm 打印喷头的高度且将喷头伸入溶剂浴液面以下，同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件，基于步骤 S1 中前驱液及所述三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S4.打印器件处理：将步骤 S3 中的打印器件依次置于乙醇和去离子水中各浸泡 20min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 24 h，干燥结束即可获得由液晶弹性体材料 4D 打印的器件。

采用上述方法制备的材料可以应用于致动器中。

对比例 1

液晶弹性体的制备和 4D 打印工艺的步骤具体如下：

S1.前驱液油墨制备：取液晶单体 RM257、连接剂 EDDET、催化剂正二丙胺置于四氢呋喃溶剂中溶解并持续反应 8 h，反应结束依次加入交联剂 PETMP 和 30%过氧化氢溶液搅拌 24 h，即可得到打印前驱液油墨；RM257、EDDET、PETMP 的摩尔比为 1:1.6:0.6；催化剂正二丙胺占液晶单体 RM257 总量的 2%。

S2.溶剂浴制备：将乙醇和 30%过氧化氢溶液以体积比为 1：1 均匀混合，置于 15cm×15cm 的容器中，即得溶剂浴，备用；

S3.4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节以直径为 0.41mm 打印喷头的高度且将喷头伸入溶剂液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件；基于所述步骤 S1 中前驱液及所述三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S4.打印器件处理：将步骤 S3 中的打印器件依次置于乙醇、去离子水中各浸泡 30min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 16 h，干燥结束即可获得由液晶弹性体材料 4D 打印的器件。

对比例 2

对比例制备 4D 打印材料具体工艺步骤如下：

S1.制备前驱液油墨：取液晶单体 RM257、连接剂 EDDET、催化剂正二丙胺、光引发剂 Irgacure 369 置于溶剂中溶解并持续反应 12 h，反应结束依次加入交联剂 PETMP 和 30%过氧化氢溶液搅拌 6 h，即可得到打印前驱液油墨；其中 RM257、EDDET 和 PETMP 的摩尔比为 1:1.2:0.2；催化剂正二丙胺占液晶单体 RM257 总量的 0.74%。

S2.4D 打印：将步骤 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，调节以直径为 0.26mm 打印喷头的高度且将喷头伸入溶剂液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件；基于步骤 S1 中前驱液及三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S3.打印器件处理：将步骤 S3 中的打印器件依次置于乙醇、去离子水中各浸泡 30min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 16 h，干燥结束即可获得由液晶弹性体材料 4D 打印的器件。

对实施例 1-3 和对比例 1-2 制备的前驱液油墨、纤维和器件分别进行性能检测，结果如表 1 所示：

表 1 前驱液油墨、纤维和产品性能测试结果

序号	油墨有效期	拉伸强度	驱动应变	产品收缩率	外观形貌
实施例 1	10 天	34.3 MPa	44.6%	1.5%	结构有序、规整
实施例 2	9 天	19.3 MPa	28.1%	2.4%	结构有序、规整
实施例 3	10 天	23.9 MPa	36.7%	1.8%	结构有序、规整
对比例 1	2 h	3.2 MPa	18.3%	25%	油墨易凝固，不规整
对比例 2	10 天	1.4 MPa	10.9%	—	固化缓慢，且粘连、坍塌

从表中性能测试结果可以看出，采用本发明制备方法制备的材料具有更优的力学性能。在对比例 2 制备的油墨中，引入光引发剂实现光固化 4D 打印，但是挤出的纤维固化缓慢，导致纤维与纤维间粘连，层与层间坍塌；因此导致器件的网络结构非常不完整，制备精度低，材料性能差。

本发明基于实施例 1 的工艺条件与步骤，改变溶剂浴中的溶剂成分，对打印出的单根液晶纤维的性能进行测试，分析其影响因素具体如下：

1、乙醇溶剂浴中引入过氧化氢的影响。基于实施例 1，在乙醇溶剂浴中加入 30% 过氧化氢溶液后，打印单根液晶弹性体纤维的拉伸强度由 12.5MPa（附图 1 中曲线 B）提高到 34.3 MPa（附图 1 中曲线 A），过氧化氢的引入明显提高了力学性能；其主要原因是溶剂浴中加入的氧化剂能够促进其未反应的巯基形成二硫键，进一步加速了固化并形成网络，从而使得拉伸强度增大。

2、溶剂浴中不同溶剂的影响。基于实施例 1，将含过氧化氢的乙醇溶剂浴中的乙醇分别替换成甲醇、丙酮、四氢呋喃、去离子水四种水系溶剂，打印单根液晶弹性体纤维，并分别测试不同溶剂浴中单根纤维的力学性能，具体如附图 2 所示（曲线 A 为丙酮；曲线 B 为四氢呋喃；曲线 C 为甲醇；曲线 D 为去离子水），拉伸强度为去离子水>甲醇>四氢呋喃>丙酮。

3、不同纯水系溶剂浴的影响。基于实施例 1，将含过氧化氢的乙醇溶剂浴分别换成甲醇、丙酮、四氢呋喃、去离子水的四种纯水系溶剂，打印单根液晶弹性体纤维，并分别测试不同溶剂浴中单根纤维的力学性能，具体如附图 3 所示（曲线 A 为丙酮；曲线 B 为四氢呋喃；曲线 C 为甲醇；曲线 D 为去离子水），拉伸强度为去离子水>甲醇>四氢呋喃>丙酮。

4、本发明采用了 5 种水系溶剂浴进行 4D 打印的液晶弹性体固化成型，结合附图

1-3 可知，其单根纤维的力学性能大小依次为乙醇>去离子水>甲醇>四氢呋喃>丙酮，并且溶剂浴中过氧化氢的引入明显加强了纤维的拉伸强度；同时，采用丙酮、甲醇、四氢呋喃、去离子水四种溶剂组成的溶剂浴，会减弱对纤维的拉伸强度，其主要原因为：与溶剂对液晶油墨的溶胀率有很大关系，本发明使用的五种溶剂对液晶油墨的溶胀率由大到小依次为丙酮、四氢呋喃、甲醇、乙醇、去离子水；因而在使用丙酮、四氢呋喃、甲醇配制成的溶剂浴时，溶剂会溶胀液晶网络，甚至破坏，从而导致力学性能变差；而液晶油墨是完全不溶于去离子水，去离子水与纤维中的溶剂只发生溶剂置换；乙醇对液晶油墨的溶胀非常小，可以将纤维内部更深处的溶剂置换出来，深度固化更加充分，从而比去离子水中的纤维拉伸强度大。

5、综上所述实施例与实验数据，基于实施例 1 的工艺条件和参数，打印出了三维花瓣形器件与长条形器件，并对其在 30℃ 塑形 24h，即可进行热驱动应用与热驱动性能测试。测试结果发现：

在常温下（25℃），花瓣形器件表现为“开放”状态，长条形器件表现为“伸直”状态；当温度升高到 90℃ 时，花瓣形器件表现出“闭合”状态，长条形器件表现出“弯曲”状态，此过程两者的响应时间均为 5s；将温度迅速降低到 25℃ 时，花瓣形器件又恢复到“开放”状态，长条形器件恢复到“伸直”状态，此过程两者的响应时间均为 25s；花瓣形器件与长条形器件在此热驱动循环性能测试全过程中的响应时间为 30s。通过热驱动性能测试，验证了本发明中 4D 打印出的液晶弹性体致动器的可逆形变，响应时间快。

本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

权利要求书

1. 一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：以液晶弹性体的低聚物为前驱液油墨，通过水系溶剂固化的方式实现 4D 打印的液晶弹性体器件。

2. 根据权利要求 1 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：包括如下操作步骤：

S1. 制备前驱液：取液晶单体、连接剂、催化剂置于溶剂中溶解并持续反应 12h，反应结束依次加入交联剂和氧化剂搅拌 1-12 h，得到打印用前驱液油墨；

S2. 溶剂浴制备：将水系溶剂和氧化剂溶液均匀混合，置于容器中，得到溶剂浴备用；

S3. 4D 打印：将 S1 中制备的前驱液油墨注入打印筒，步骤 S2 中制备的溶剂浴置于打印台面上，调节打印喷头高度且将喷头伸入溶剂浴液面以下；同时，构建待成形器件的三维模型，采用高位切片软件进行打印速率编程设计，进行切片以得到 4D 打印设备能直接读取文件；基于所述步骤 S1 中前驱液及所述三维模型，开启气泵，运行文件，即可实现自动化 4D 打印；

S4. 打印器件处理：将步骤 S3 中打印好的液晶弹性体器件依次置于乙醇、去离子水中各浸泡 20-30min 后取出，随即对其进行冷冻干燥 16-24h，干燥结束即可获得目标产物。

3. 根据权利要求 2 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所述步骤 S1 中，所述液晶单体为 RM82 或 RM257；所述连接剂为 PDT、EDDET 或 GDMP 中的任意一种。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所述步骤 S1 中，所述催化剂为正二丙胺、三乙胺或乙醇钠中的任意一种；所述溶剂为四氢呋喃或二氯甲烷中的至少一种；所述交联剂为 PETMP。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所述步骤 S1 中，液晶单体、连接剂和交联剂的摩尔比为 1:(1.05~1.5):(0.05~0.5)；所述催化剂占液晶单体总量的 0.5%~1.5%。

6. 根据权利要求 2 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所述步骤 S1 和步骤 S2 中所采用的氧化剂均为过氧化氢溶液、单质碘或过氧乙酸中的任意一种。

7. 根据权利要求 2 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所

述步骤 S2 中，水系溶剂为去离子水、甲醇、乙醇、丙酮或四氢呋喃中的至少一种，或其中任意两种及以上的混合物。

8.根据权利要求 2 或 7 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：在所述步骤 S2 中，溶剂浴为乙醇与 30%过氧化氢溶液按体积比为(1~4):1 进行混合的混合物。

9.根据权利要求 2 所述的一种 4D 打印液晶弹性体的制备方法，其特征在于：所述步骤 S3 中的喷头直径为 0.06~0.41mm；喷头相对速率为 3~6mm/s。

10.将通过前述权利要求制备方法制备 4D 打印的液晶弹性体器件应用于致动器中。

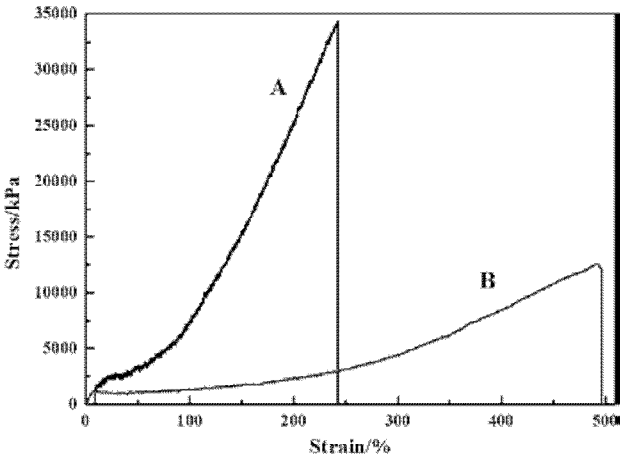


图 1

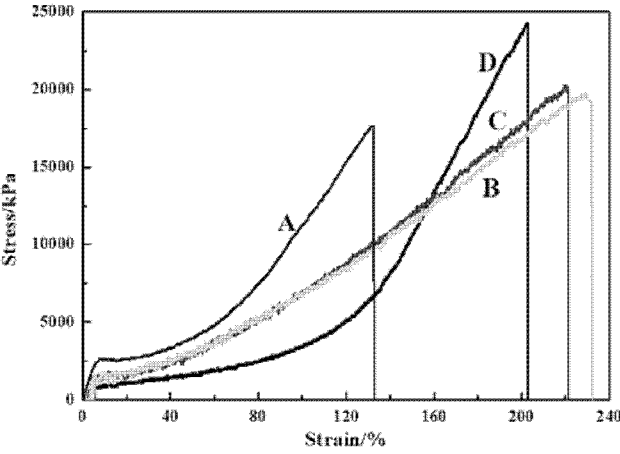


图 2

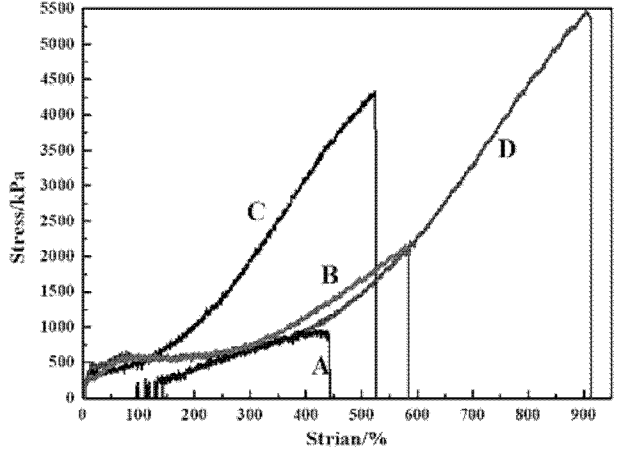


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/098283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/30(2014.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; B33Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI: 4D打印, 过氧乙酸, 过氧化氢, 4-亚苯基双(4-((6-(丙烯酸氧基)己基)氧基)苯甲酸酯, 4-亚苯基双(4-(3-(丙烯酸氧基)丙氧基)苯甲酸酯, 碘, 硫醇, 巯基, 双氧水, 液晶, 单质, liquid, crystal, RM257, RM82, "4D", "LC", 4Dprint

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112521798 A (CHANGZHOU UNIVERSITY et al.) 19 March 2021 (2021-03-19) claims 1-10	1-10
Y	CN 110172116 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 August 2019 (2019-08-27) claims 1 and 4, description paragraph [0036]	1-10
Y	CN 111607086 A (NANXIONG CAS INCUBATOR OPERATION CO., LTD. et al.) 01 September 2020 (2020-09-01) claims 1-4, 6 and 9, description paragraph [0023]	1-10
A	CN 104558389 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 29 April 2015 (2015-04-29) entire document	1-10
A	US 2020282649 A1 (FOUND RES & BUSINESS SEOUL NAT UNIV SCI & TECHNOLOGY) 10 September 2020 (2020-09-10) entire document	1-10
A	CN 111907055 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 10 November 2020 (2020-11-10) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 August 2021

Date of mailing of the international search report

20 August 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/098283

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110054718 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 26 July 2019 (2019-07-26) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/098283

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112521798	A	19 March 2021	None			
CN	110172116	A	27 August 2019	None			
CN	111607086	A	01 September 2020	None			
CN	104558389	A	29 April 2015	CN	104558389	B	27 April 2018
US	2020282649	A1	10 September 2020	KR	102184534	B1	30 November 2020
				KR	20200108524	A	21 September 2020
CN	111907055	A	10 November 2020	None			
CN	110054718	A	26 July 2019	CN	110054718	B	04 August 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/098283

A. 主题的分类

C09D 11/30(2014.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D; B33Y

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI; CNABS; CNTXT; CNKI: 4D打印, 过氧乙酸, 过氧化氢, 4-亚苯基双(4-((6-(丙烯酰氧基)己基)氧基)苯甲酸酯, 4-亚苯基双(4-(3-(丙烯酰氧基)丙氧基)苯甲酸酯, 碘, 硫醇, 巯基, 双氧水, 液晶, 单质, liquid, crystal, RM257, RM82, "4D", "LC", 4Dprint

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112521798 A (常州大学 等) 2021年 3月 19日 (2021 - 03 - 19) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 110172116 A (华中科技大学) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 权利要求1和4, 说明书[0036]段	1-10
Y	CN 111607086 A (南雄中科院孵化器运营有限公司 等) 2020年 9月 1日 (2020 - 09 - 01) 权利要求1-4、6和9, 说明书[0023]段	1-10
A	CN 104558389 A (湘潭大学) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-10
A	US 2020282649 A1 (FOUND RES & BUSINESS SEOUL NAT UNIV SCI & TECH) 2020年 9月 10日 (2020 - 09 - 10) 全文	1-10
A	CN 111907055 A (西安交通大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10) 全文	1-10
A	CN 110054718 A (清华大学) 2019年 7月 26日 (2019 - 07 - 26) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 8月 2日

国际检索报告邮寄日期

2021年 8月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

马振鹏

电话号码 86-(010)-62084940

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/098283

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112521798	A	2021年 3月 19日	无			
CN	110172116	A	2019年 8月 27日	无			
CN	111607086	A	2020年 9月 1日	无			
CN	104558389	A	2015年 4月 29日	CN	104558389	B	2018年 4月 27日
US	2020282649	A1	2020年 9月 10日	KR	102184534	B1	2020年 11月 30日
				KR	20200108524	A	2020年 9月 21日
CN	111907055	A	2020年 11月 10日	无			
CN	110054718	A	2019年 7月 26日	CN	110054718	B	2020年 8月 4日