

4D 打印复合软材料力学性能预测研究进展

赵先锋, 汤鹏飞, 史红艳*

(贵州大学 机械工程学院, 贵阳 550025)



分享本文

摘要: 4D 打印是一门新兴的制造技术, 所打印结构的形状、属性或功能在外部环境的刺激下会随着时间的推移而变化。智能软物质材料由于变形大, 激励响应机制多, 响应速度快等特点被广泛用于 4D 打印中, 尤其是形状记忆水凝胶和形状记忆聚合物。目前对复合软材料的刚度和弯曲形状的控制是 4D 打印在应用上的两个难题, 建立 4D 打印复合结构的等效模量和曲率预测模型对复合软材料的力学性能的设计具有指导意义。本文对现有的 4D 打印复合结构的等效模量及弯曲曲率模型进行了概述, 首先介绍了 4D 打印结构在静态和动态下的弹性模量预测模型, 然后, 重点综述了 Stoney 理论, Timoshenko 理论和复合材料力学在复合软材料弯曲曲率建模上的应用。最后探讨了现有 4D 打印复合软材料力学预测模型存在的问题及主要发展的方向。

关键词: 4D 打印; 制造技术; 复合软材料; 等效模量; 曲率; 预测模型

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)06-1651-18

Research progress on prediction of mechanical properties of 4D printing soft composite

ZHAO Xianfeng, TANG Pengfei, SHI Hongyan*

(School of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: 4D printing is an emerging manufacturing technology, the shape, property, or functionality of the printed structure will change with time under the stimulation of external environment. Smart soft matter is widely used in 4D printing due to its large deformation, multiple excitation response mechanisms and fast response speed, especially shape memory hydrogels and shape memory polymers. At present, the control of rigidity and bending shape of soft composite is two difficult problems in the application of 4D printing, and the establishment of equivalent modulus and curvature prediction models has guiding significance for the design of mechanical properties of 4D printed composite structures. This article gave an overview of the equivalent modulus and bending curvature models of the existing 4D printed composite structures, the elastic modulus prediction models of 4D printed structures under static and dynamic conditions were introduced. Then, the application of Stoney theory, Timoshenko theory and composite material mechanics in flexural curvature modeling of soft composite was emphatically reviewed. In the end, the existing problems of the existing 4D printing soft composite mechanics prediction model and the main development direction were discussed.

Keywords: 4D printing; manufacturing technology; soft composite; equivalent modulus; curvature; prediction model

3D 打印技术诞生于 20 世纪 80 年代, 它被允许快速设计和制造零件, 因此也被称为快速成型技术。由于其成本低、成型速度快和可以实现任意零件的定制的特性, 使 3D 打印得以快速推广,

广泛应用于电子^[1]、能源设备^[2]、医药^[3]、生物技术^[4]、光学^[5]、结构工业^[6]、汽车和航空航天^[7]等领域。在 2013 年美国加州长滩举行的 TED2013 大会中, Tibbits^[8] 提出了“4D 打印”的概念, 并演

收稿日期: 2020-11-05; 录用日期: 2021-01-04; 网络首发时间: 2021-01-06 15:11:33

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210106.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51765009)

通信作者: 史红艳, 博士, 讲师, 研究方向为 3D/4D 打印、切削机制等 E-mail: historyard@126.com

引用格式: 赵先锋, 汤鹏飞, 史红艳. 4D 打印复合软材料力学性能预测研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(6): 1651-1668.

ZHAO Xianfeng, TANG Pengfei, SHI Hongyan. Research progress on prediction of mechanical properties of 4D printing soft composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(6): 1651-1668(in Chinese).

示了一种可以在水中自动形成“MIT”形状的线状物体。最初,4D打印的定义是“3D打印+时间”,近年来第四维度的概念已经发展起来,即4D打印结构的形状、属性或功能在外部环境刺激(水^[9]、光^[10]、热^[11,12]、电流^[13]、磁场^[14]、PH^[15-16]等)下会随着时间的推移而改变^[17]。

软物质是指所有处于固体和理想流体之间的复杂态物质,包括液晶、聚合物、薄膜、胶体、生物大分子、细胞、生物组织等^[18]。4D打印技术设计的产品皆是使用3D打印制造的,目前能够应用于4D打印的软物质成型方式主要有光固化成型^[19](Stereolithography, SLA)、熔融沉积成型^[20](Fused deposition modelling, FDM)、聚合物喷射^[21](PolyJet)、数字光处理^[22](Digital light processing, DLP)、墨水直写^[23](Direct ink writing, DIW),如图1所示,这些成型方式在技术上由光聚合和喷墨沉积两种方式组成。3D打印能对复合材料的成分、结构、功能和动力学特性进行前所未有的控制,使智能复合软材料,可以通过收缩/膨胀率、预应变、成分梯度对形状进行控制^[24],这是传统制造难以实现的,这也让4D打印设计可控动态结构

成为了可能。时至今日,在4D打印软物质复合结构已经在智能植入物^[25-26]、柔性电子^[27-28]、生物医学传感^[29-31]及软体机器人^[32-33]等领域取得了应用进展,并提出了许多相关复合结构的等效模量和弯曲曲率预测模型,用于指导4D打印结构的力学性能设计。

等效模量能够衡量复合软材料产生弹性变形难易程度的指标,在4D打印中,等效模量预测模型的作用是指导可调结构力学性能的设计,为4D打印复合材料力学性能的开发提供理论基础。曲率是描述结构弯曲程度的量,指曲面偏离平面或曲线偏离直线的程度,4D打印复合结构的曲率预测模型能够预测结构的弯曲程度,其作用是预测形状变化的规律;在变形过程中防止结构之间的碰撞;减少弯曲试验的次数^[34]。为了方便读者和研究者应用现有的4D打印复合材料等效模量和弯曲曲率预测模型对4D打印结构进行设计,本文回顾了现有的4D打印复合结构等效模量和曲率预测模型,介绍了这些预测模型在不同机制作用下的应用,最后讨论了现有的等效模量和曲率预测模型存在的问题。

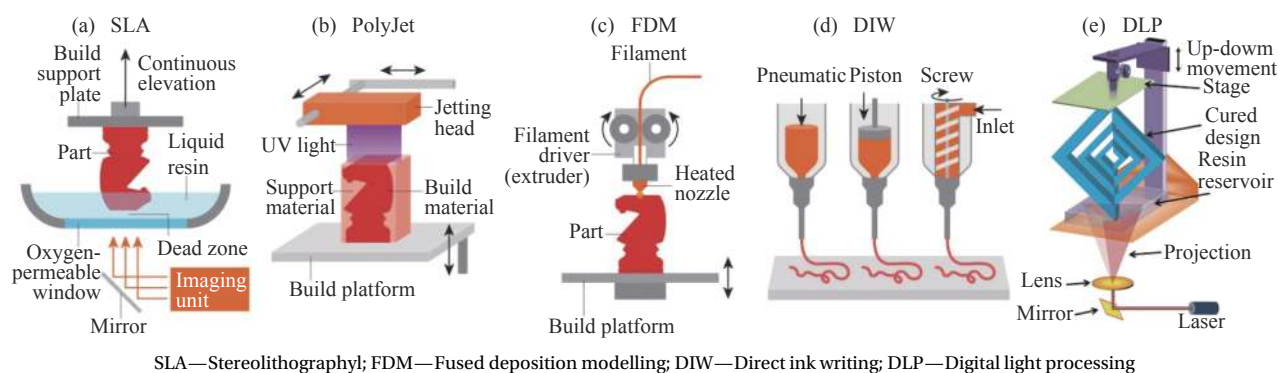


图1 五种常见软物质3D打印方法^[18,24]

Fig. 1 Five common 3D printing methods for soft matter^[18,24]

1 4D打印软物质复合材料的等效模量研究进展

软物质材料是一种弱力就会引起大变化的材料,需要对复合软材料的等效模量进行有效的预测。静态等效模量是指未在激励作用下,3D打印结构在室温下的初始弹性模量。静态模量在4D打印中的作用主要是指导复合结构力学性能的初设计,为设计具有可调复合结构的力学性能设计做铺垫。动态等效模量指的是结构在环境激励作用下,复合结构随时间变化的弹性模量,在4D打印中动态弹性模量主要指导可调结构力学性能

的设计。

1.1 现有静态等效模量预测模型

Liu等^[35]研究了FDM直线、三角形、蜂窝填充方式的形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)的力学性能,提出了不同填充层的等效模量,并验证了在合理的误差范围内与实验结果吻合较好。Liu等^[35]认为直线打印层在打印方向和垂直方向上,会表现出明显的力学各向异性。在单层复合材料中,单丝与基体的相互作用类似于纤维与基体的相互作用。Liu等^[35]在经典层合板理论的基础上(式(1)),建立了直线打印层的等

效模量预测模型。根据经典层合板理论,层合板面内力(N_x 、 N_y 、 N_{xy} ,单位N/m,表示厚度为 h 的层合板横向界面单位宽度的力)。与应变之间的关系为矩阵表达式^[36]:

$$\begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} \\ A_{21} & A_{22} & A_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x^0 \\ \varepsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ B_{21} & B_{22} & B_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} \quad (1)$$

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{k=n} \left(\bar{Q}_{ij} \right)_k (Z_k - Z_{k-1}) = \sum_{k=1}^{k=n} \left(\bar{Q}_{ij} \right)_k t_k \quad (2)$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=n} \left(\bar{Q}_{ij} \right)_k (Z_k^2 - Z_{k-1}^2) = \sum_{k=1}^{k=n} \left(\bar{Q}_{ij} \right)_k t_k d_k \quad (3)$$

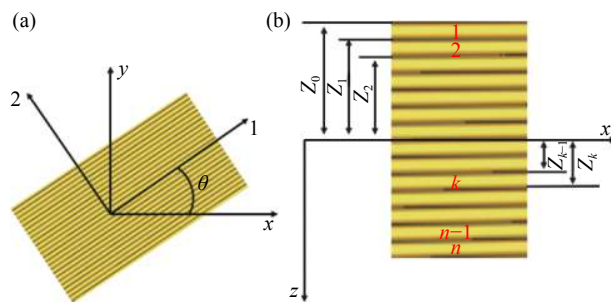
式中:矩阵[A]和[B]分别称为面内刚度矩阵和耦合刚度矩阵,具有对称性(即 $A_{ij} = A_{ji}$, $B_{ij} = B_{ji}$); k_x 、 k_y 为 x 、 y 方向中面的曲率(曲率半径的倒数); k_{xy} 为中面的挠率; $\left(\bar{Q}_{ij} \right)_k$ 为第 k 层的刚度,具有对称性,即 $\bar{Q}_{ij} = \bar{Q}_{ji}$; ε_x^0 、 ε_y^0 为在 x 、 y 方向上的中面应变; γ_{xy}^0 为切应变; Z_k 、 Z_{k-1} 由图2(b)可确定, t_k 、 d_k 分别为第 k 层厚度及其中心线的 Z 坐标。

一般正交各向异性单层 \bar{Q}_{ij} 与 Q_{ij} 的关系为

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{11} &= Q_{11} \cos^4 \theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \sin^4 \theta \\ \bar{Q}_{12} &= (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{12} (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) \\ \bar{Q}_{22} &= Q_{11} \sin^4 \theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \cos^4 \theta \\ \bar{Q}_{16} &= (Q_{11} - Q_{22} - 2Q_{66}) \sin \cos^3 \theta + \\ &\quad (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta \\ \bar{Q}_{26} &= (Q_{11} - Q_{22} - 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta + \\ &\quad (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin \cos^3 \theta \\ \bar{Q}_{66} &= (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \\ &\quad Q_{66} (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) \end{aligned} \quad (4)$$

式中, θ 为纤维方向与 x 轴的夹角,如图2(a)所示, Q_{ij} 与单层材料性能参数(弹性模量 E_1 、 E_2 ,泊松比 ν_{12} 、 ν_{21} 和剪切模量 G_{12})的关系为

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ Q_{22} &= \frac{E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ Q_{66} &= G_{12}; \\ Q_{12} &= Q_{26} = \frac{E_1 \nu_{21}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \end{aligned} \quad (5)$$

图2 坐标定义^[35]Fig. 2 Coordinate definition^[35]

((a) Coordinate transformation relationship;
(b) Z coordinate of printing structure)

这里,多层结构的柔度矩阵 C 可以定义为 A 的逆矩阵,即 $C = A^{-1}$ 。如果拉伸、弯曲和扭转之间没有耦合关系,则应变可由下式描述:

$$\{\varepsilon\} = [C] \{N\} \quad (6)$$

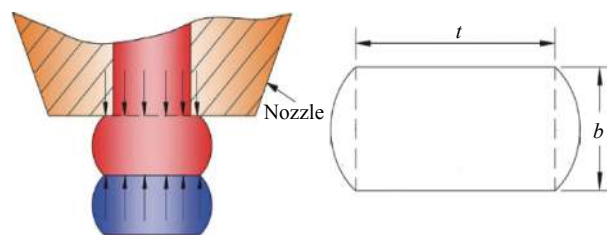
当打印结构受到单轴拉伸时,只有 N_x 不为零。于是有 $\varepsilon_x = C_{11} N_x$,因此 x 方向的等效模量可以表示为

$$E_x = \frac{N_x}{\varepsilon_x t} = \frac{1}{C_{11} h} \quad (7)$$

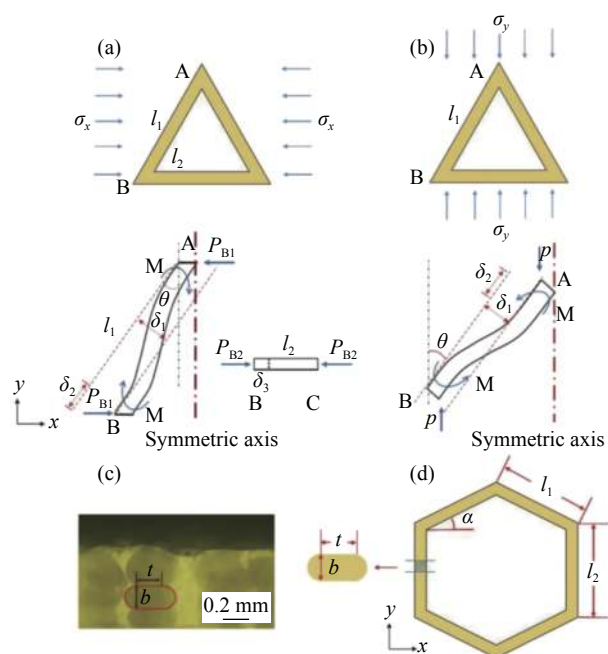
类似,在 y 方向的等效模量为

$$E_y = \frac{N_y}{\varepsilon_y t} = \frac{1}{C_{22} h} \quad (8)$$

大多数研究都将FDM沉积纤维的截面看作一个矩形,这仅仅是进行力学分析和确定表面织构(多晶体取向分布状态明显偏离随机分布的结构)的一种近似方法。根据黏弹性模型和聚物流变学模型,FDM打印丝在实际综合挤压、膨胀、变形、溃散和收缩之后,当冷却支承面平坦时,沉积的打印丝的形状会形成成为对称的赛道形状(图3、图4(c))^[37-39]。

图3 熔融沉积成型(FDM)打印丝实际宽度模型和其受力情况^[39]Fig. 3 Fused deposition modelling (FDM) filament actual width model and its stress^[39]

Liu等^[30]认为每个三角形单元的变形将会沿对称轴对称。对于三角填充中的一个单元,在 x 方向上将会承受应力 σ_x (图4(a)),在 y 方向受到应



σ_x —Stress in x direction; σ_y —Stress in y direction; δ_1 —Deflection of beam AB; δ_2 —Axial deformation of beam AB; δ_3 —Axial deformation of beam BC; P_{B1} —Force applied on beam AB; P_{B2} —Force applied on beam BC

图4 三角形单元和六边形单元填充结构参数^[35]

Fig. 4 Filling structure parameters of triangular elements and hexagonal elements^[35]

((a) Loading in the [0] direction; (b) Loading in the [90] direction; (c) Optical image and geometry of the cross section of printed multilayer structure; (d) Hexagonal element of a two-dimensional model of printed structure)

力 σ_y (图4(b)), 利用标准梁模型并修正打印丝形状为赛道形状, 给出了三角形填充的等效模量:

$$E_x = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} = \frac{AE_m(\text{Acos}^2\theta l_1^3 + 12I(l_2 + l_1 \sin^2\theta))}{b\cos\theta l_1^2(\text{Acos}^2\theta l_1^2 + 12I\sin^2\theta)} \quad (9)$$

$$E_y = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{12\text{Acos}\theta E_m I}{12b\cos^2\theta l_2 + \text{A}bl_1^2 l_2 \sin^2\theta} \quad (10)$$

Liu等^[35]根据Fu等^[40]的等价模型, 通过将打印丝横截面修改为赛道形状(图4(d)), 给出了蜂窝填充结构的等效模量:

$$E_x = \frac{12\text{Acos}\alpha E_m I}{b(l_2 + l_1 \sin\alpha)(12\cos^2\alpha I + \text{A}l_1^2 \sin^2\alpha)} \quad (11)$$

$$E_y = \frac{12AE_m I(l_2 + l_1 \sin\alpha)}{b\cos\alpha l_1(\text{Acos}^2\alpha l_1^3 + 12I(l_2 + l_1 \sin^2\alpha))} \quad (12)$$

式中: I 为纤维截面惯性矩; A 为纤维截面面积; E_m 纤维截面的弹性模量, 其余参数如图4所示。

$$I = \frac{bt^3}{12} + 2 \left[0.00686b^4 + \frac{\pi b^2}{8} \left(\frac{t}{2} + \frac{2b}{3\pi} \right)^2 \right] \quad (13)$$

$$A = \left(bt + \frac{1}{4}\pi b^2 \right) \quad (14)$$

Choong等^[41]在形状记忆聚合物(SMP)树脂中加入纳米 SiO_2 , 为了探寻 SiO_2 /SMP复合材料作为增强4D打印材料的研究, 用DLP技术制备了打印层高为 $50\mu\text{m}$ 的 SiO_2 /SMP矩形聚合物, 使用Halpin-Tsai模型^[42]预测了含有纳米 SiO_2 的SMP的等效模量(E)为

$$E = \frac{1 + \varsigma\eta V_f}{1 - \eta V_f} E_0 \quad (15)$$

$$\eta = \left(\frac{E_p}{E_0} - 1 \right) / \left(\frac{E_p}{E_0} + \varsigma \right) \quad (16)$$

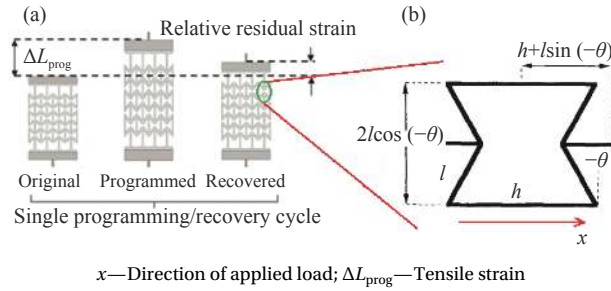
式中: ς 是形状因子; V_f 是粒子在复合材料中的体积分; E_0 为未添加纳米 SiO_2 的SMP的弹性模量; E_p 为粒子的弹性模量; 形状因子 $\varsigma = 2w/t$, 其中 w/t 是粒子的长度与宽度之比。Choong等^[41]使用Halpin-Tsai模型对复合材料进行模量预测是由于 SiO_2 粒子的长宽比较接近, 对于长宽之比较高的粒子可使用Morie-Tanaka模型对复合材料模量进行预测^[43-44]。颗粒物增强4D打印材料的方法具有固化性能高、分散性好、力学性能和形状记忆性能好等优点, 这两种模量预测模型在先进复合材料的制备中具有很好的指导作用。

Mohammad等^[45]在可调力学性能4D打印结构研究中, 将类似细胞壁的结构加热至玻璃化转变温度 $T_g = 55^\circ\text{C}$, 然后施加载荷拉伸至所需形状。变形成所需形状后, 在载荷下让样品冷却到室温, 以锁定预期形状, 如图5(a)所示。与原始形状相比, 变形后的结构显示出不同的力学性能。再次对试样施加拉伸载荷, 可以重新编程结构的力学性能。 E 与图5(b)所示的加载方向与其几何形状和组成材料有关, 其等效模量为^[46]

$$E = \frac{1}{\frac{b\cos\theta}{(h/l + \sin\theta)} \left[\frac{\cos^2\theta l^3}{E_s b t^3} + \frac{\cos^2\theta l}{G_s b t} + \frac{(2h/l + \sin^2 h)l}{E_s b t} \right]} \quad (17)$$

式中: b 和 t 分别是细胞壁矩形截面的长度和宽度; θ 、 h 和 l 如图5(b)所示; E_s 和 G_s 为材料的弹性模量和剪切模量。

Liu等^[47]在以聚乳酸(PLA)和碳纳米管增强PLA(CNT/PLA)的形状记忆聚合物研究中, 为了对比两者的强度, 制备了矩形编织预制件。并对矩形编织进行了三点弯曲试验, 三点弯曲的等效

图5 3×4 多单元细胞壁结构^[45-46]Fig. 5 3×4 multi-unit cell wall structure^[45-46]

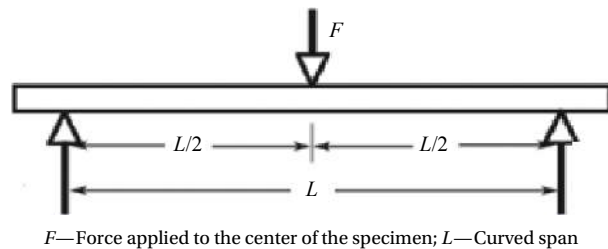
(a) Programming and recovery process;

(b) Schematic diagram of parameters)

模量^[48]可表示为

$$E = \frac{L^3 \Delta F}{4bh^3 \Delta f} \quad (18)$$

式中: F 为施加在试样中心的力; ΔF 为 F 的增量; Δf 为试样挠度 f 的增量; L 为弯曲的跨距 (图 6); b 和 h 分别为试样的宽度和高度。编织复合材料与普通复合材料相比, 结构具有强度高, 模量高, 损伤容限和断裂韧性更高的特点^[49], 完全克服传统复合材料的缺点, 可以作为增强 4D 材料的方法之一。由于编织复合材料力学性能受编织方式、组分材料等诸多因素的影响, 往往需要从宏观上进行弯曲试验, 探寻其力学性能。



F—Force applied to the center of the specimen; L—Curved span

图6 三点弯曲试验简化图

Fig. 6 Simplified diagram of three-point bending test

1.2 动态等效模量预测模型

聚合物在恒定的温度和恒定的应变作用下, 材料内储存的应变会随时间的延长而发生衰减的现象, 即应力松弛现象。在 4D 打印中, 热响应聚合物利用的就是这一行为对结构的形状进行编程。在松弛的过程中聚合物的弹性模量也将会有衰减的现象, 最常使用 Maxwell-Wiechert 模型和 Voigt-Kelvin 模型串联或并联来描述聚合物的松弛现象。事实上, 目前的聚合物变形激励过于依赖温度变化, 不论是湿度响应、电响应、磁响应还是光响应的第 1 种机制都依赖于结构体周围温度

的变化^[50], 因此了解聚合物在热场作用下的弹性模量的变化行为对聚合物复合结构的力学性能设计具有重要意义。

Ge 等^[51] 在利用复合材料来设计主动折叠结构研究中, 该复合材料由弹性体的基体和具有形状记忆效应的纤维组成。首先测试了纤维在不同温度下的模量松弛试验, 温度的增加值为一恒定值, 将松弛试验的数据作为构建应力松弛主曲线和拟合分支模型中的参数。弹性模量松弛的主曲线使用了 Maxwell 平行单元描述, 并设第 m 分支的松弛时间比第 $(m-1)$ 分支长 10 倍, 其松弛模量为

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{m=1}^n E_{\text{non}}^m \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_m^R}\right)\right] \quad (19)$$

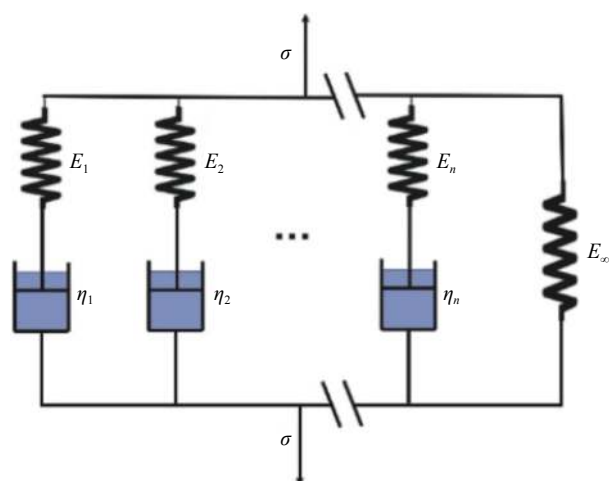
式中: $\tau_m^R = 10^{m-1} \tau_1^R$, τ_m^R 是参考温度下第 m 个分支的松弛时间, τ_1^R 是第一个非平衡分支的松弛时间; E_{∞} 是时间 $t \rightarrow \infty$ 时的松弛模量; E_{non}^m 是 m 分支的弹性模量。该模型引入的非平衡分支越多, 模型预测的精度越高。

Liu 等^[35] 使用广义 Maxwell-Wiechert 模型描述了 FDM 直线、三角形和蜂窝填充结构变形过程中的黏弹性行为, 广义 Maxwell-Wiechert 模型如图 7 所示。这种模型考虑到了高分子链具有多种松弛模式, 每种模式都有其特定的松弛时间, 因此, 高分子流体的黏弹性质通常采用一系列松弛时间不同的 Maxwell 模型并联来描述^[52], 分支的数量取决于玻璃化转变温度 T_g 范围和聚合物的结构^[53]。松弛过程随时间变化的等效模量为

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^n E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \tau_i = \frac{\eta_i}{E_i} \quad (20)$$

式中: E_{∞} 为完全松弛后的模量; E_i 为第 i 种松弛模式的模量; η_i 为第 i 种松弛模式的黏度。

Ding 等^[54] 在 4D 打印活性复合材料的研究中, 将由 SMP 和在光聚合过程中会产生内置压缩应变的弹性体组成的复合材料加热, 使形状记忆聚合物会软化, 释放对应变弹性体的约束, 物体会转变成其他形状。然后对复合结构重新加热后可以有多种形状进行编程, 如图 8 所示。为了描述打印结构的形状变化行为并揭示其机制, Ding 等^[54] 使用动态力学分析 (Dynamic mechanical analysis, DMA) 测定了弹性体和形状记忆聚合物的储能模量和损耗因子 $\tan \delta$ 。损耗模量能描述材料发生变形时, 能量转变为热的现象, 能够衡量弹性能得



E_∞ —Modulus after complete relaxation; E_i —Modulus of the i th relaxation mode; η_i —Viscosity of the i th relaxation mode

图7 广义 Maxwell-Wiechert 模型^[35]

Fig. 7 Generalized Maxwell-Wiechert model^[35]

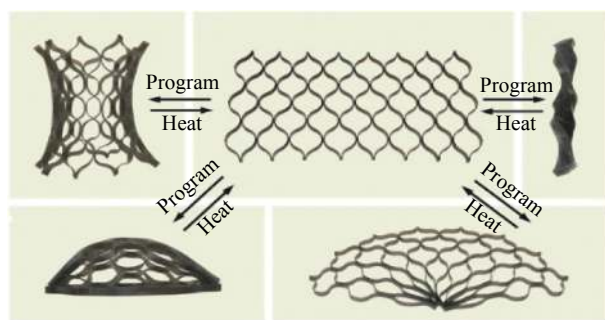


图8 4D 打印结构从永久形状重新编程为多种不同配置的能力演示^[54]

Fig. 8 Demonstration of the ability of 4D printed structures to be reprogrammed from permanent shapes to multiple different configurations^[54]

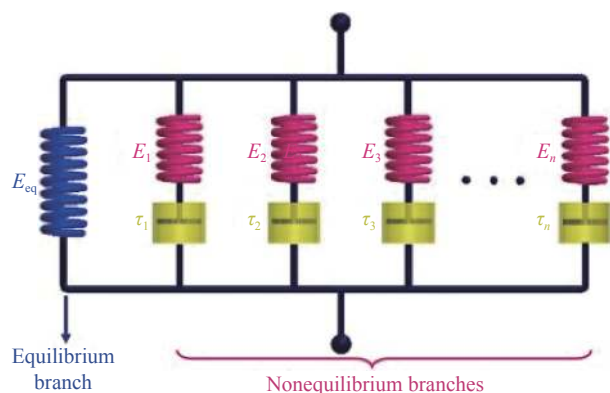
损失。储能模量即杨氏模量，表征材料变形过程中回弹的指标。而通过识别损耗因子峰值对应的温度，可找到材料的 T_g 。

Ding 等^[54] 使用了多分支模型描述 SMP 材料的热力学性能，如图 9 所示，模型由一个平衡分支和几个热黏弹性非平衡分支组成，Maxwell 单元在非平衡分支中用来表示材料的应力松弛行为。其储能模量 $E_s(T)$ 与损耗模量 $E_l(T)$ 和损耗因子 $\tan\delta$ 为

$$E_s(T) = E_{eq} + \sum_{m=1}^n \frac{E_m^{\text{non}} \omega^2 [\tau_m(T)]^2}{1 + \omega^2 [\tau_m(T)]^2} \quad (21)$$

$$E_l(T) = \sum_{m=1}^n \frac{E_m^{\text{non}} \omega \tau_m(T)}{1 + \omega^2 [\tau_m(T)]^2} \quad (22)$$

$$\tan\delta = \frac{E_l(T)}{E_s(T)} \quad (23)$$



E_{eq} —Elastic modulus of equilibrium branch; E_i —Elastic modulus of each nonequilibrium branch; η_i —Viscosity of each nonequilibrium branch

图9 多分支模型的一维流变表征^[54]

Fig. 9 1D rheological representation of the multi-branch mode^[54]

式中： $\tau_m(T) = a^{\text{shift}}(T) \tau_m^R$ ， $a^{\text{shift}}(T)$ 是与温度相关的位移系数，可以通过结合 WLF 方程和 Arrhenius 型方程^[55] 来计算； E_{eq} 是平衡分支的弹性模量； ω 是测试频率；可采用非线性回归方法^[55] 确定， E_m^{non} 、 τ_m^R 可通过拟合试验的储能模量和 $\tan\delta$ 曲线来确定。

2 4D 打印软物质弯曲曲率预测研究进展

曲率是描述几何体弯曲程度的量，根据空间的维数，可以分为曲线和曲面曲率。曲线的曲率等于曲率半径的倒数，曲面的曲率分为主曲率、高斯曲率和平均曲率。曲面的主曲率指的是曲面上一点处主方向上的法曲率，而两个主曲率之积 $K = \kappa_1 \kappa_2$ 叫做曲面的高斯曲率，两个主曲率的平均值 $H = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$ 叫做曲面的平均曲率。在 4D 打印中，对于单方向弯曲的复合结构可以使用曲线曲率描述结构的弯曲程度，三维复杂曲面结构则需要用曲面曲率来描述结构弯曲程度。

在 4D 打印设计中，常应用复合双层结构的应变差来设计结构的弯曲形状。而驱动弯曲变形机制有两种造成，一种是由活性材料收缩与刚性材料之间产生的应变差造成的弯曲，这种收缩通常是由形状记忆材料残余应力的释放造成，另一种则是由活性材料膨胀与刚性材料之间产生的应变差而造成的弯曲。如图 10 所示的收缩机制，离开喷嘴的 SMP 冷却至室温或成型温度而固化成型，由于平台或现有层的约束，产生的体积收缩和残余热应力会被累积。由于在 T_g 以下时 SMP 链是不能被恢复的。当高于 T_g 加热时，SMP 链会被释放，内部储存的应变可以被释放，并且可以触发

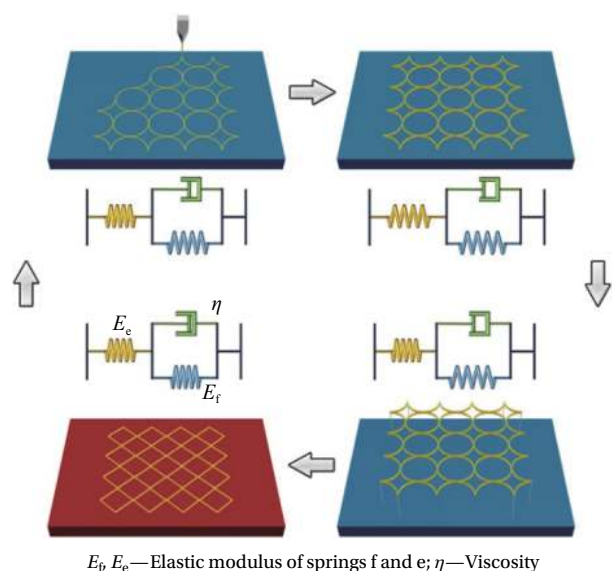


图 10 黏弹性模型描述的热响应 SMP 变形过程^[56]

Fig. 10 Thermal SMP deformation process described by viscoelastic model^[56]

SMP 的收缩^[56]。

在由膨胀产生的应变差编程的复合双层结构中，打印结构的膨胀通常由无约束水，无约束热等机制造成。如无约束水机制，利用水作为外部刺激，使结构在水下发生变形，在干燥后结构会恢复原始形状。这一机制是由活性材料和刚性材料之间不同的溶胀率所驱动的，将可膨胀材料与刚性材料适当复合，可获得复杂的变形行为。这种膨胀是自由的，没有外部载荷的约束，为了锁定形状，通常需要引入记忆材料，通过多种机制实现编程转换。

在 4D 打印复合结构弯曲曲率建模上，Stoney 理论^[57]、Timoshenko 理论^[58]和复合材料力学是最常使用的方法，本节将结合 4D 打印复合结构的各种编程的方法，对 Stoney 理论，Timoshenko 理论和复合材料力学在结构弯曲曲率建模上的应用进行介绍。

2.1 Stoney 理论的应用

薄膜是一类以二维形态附着于基片材料，在光学、半导体等领域有着重要的应用。1909 年，Stoney^[57]假设薄膜厚度远小于基片厚度，利用材料力学得出了薄膜与基片受热弯曲的公式。在 4D 打印领域，该理论也被推广到不同刺激机制下软物质薄膜的弯曲形状预测上。

Wang 等^[59]在由如图 11 生物杂化薄膜材料制成的智能跑步服研究中，为了定量地了解这些生

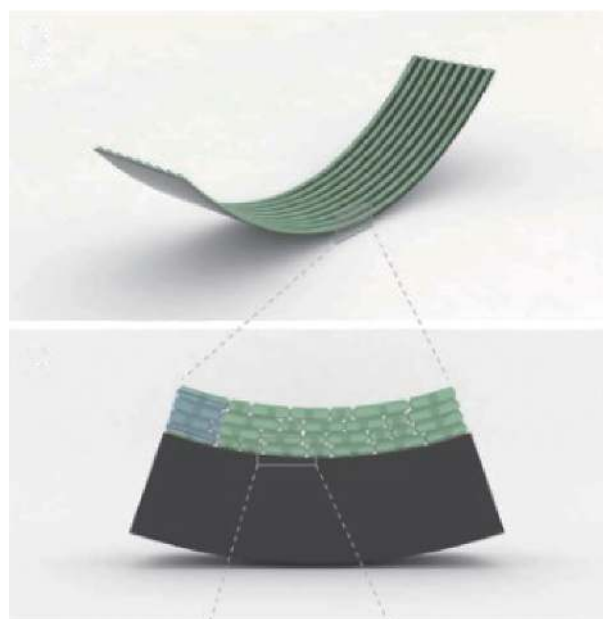


图 11 双层生物杂交薄膜^[59]

Fig. 11 Double-layer biological hybrid film^[59]

物杂化膜材料的吸湿性能，基于经典 Stoney 理论建立了下式所示的弯曲角度预测模型：

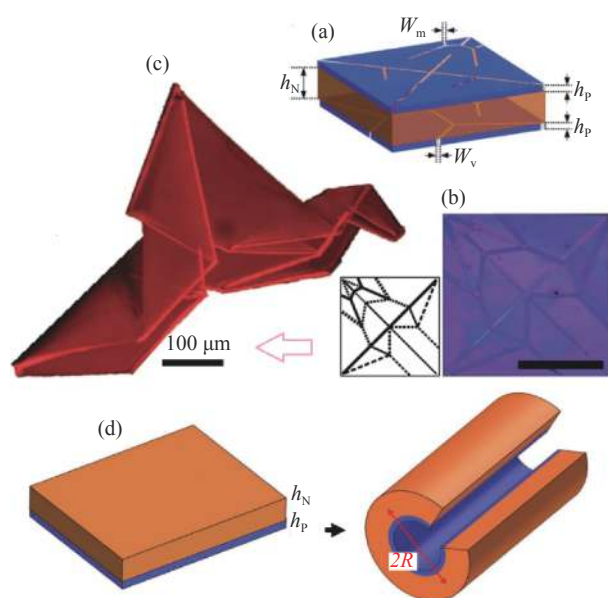
$$\theta = 360 \frac{L}{2\pi R} = -180 \frac{L}{\pi t_s} \frac{\alpha(1+\nu_c)(1+\epsilon_c^{\text{dry}})\epsilon_c^{\text{dry}}}{\frac{\bar{E}_s t_s}{6E_c t_c} + \alpha \frac{2}{3}(1+\epsilon_c^{\text{dry}})} \quad (24)$$

变换后可得到下式所示的曲率预测模型：

$$K = \frac{1}{R} = \frac{\alpha(1+\nu_c)(1+\epsilon_c^{\text{dry}})\epsilon_c^{\text{dry}}}{\left[\frac{\bar{E}_s t_s}{6E_c t_c} + \alpha \frac{2}{3}(1+\epsilon_c^{\text{dry}}) \right] t_s} \quad (25)$$

式中： L 为条带长度； R 为弯曲半径； t_s 为乳胶基质厚度； t_c 为零应力下微生物细胞层厚度； α 为打印细胞的表面积分数； E_s 、 ν_s 、 E_c 和 ν_c 分别为基质与细胞层的弹性模量与泊松比； ϵ_c^{dry} 是由于细胞层干燥(相对湿度降低)而引起的收缩应变； $\bar{E}_s = E_s/(1-\nu_s^2)$ 。Wang 等^[59]以细胞层模量的常数作为拟合参数，所提出的公式与实验测量的不同细胞层数和基底厚度的生物杂化膜的弯曲角一致。

Na 等^[60]展示了一种 PPMS/ PNIPAM/ PPMS 三层复合薄膜制备可逆自折叠折纸的方法(见图 12(a))。热响应水凝胶层被图案化的刚性聚合物薄膜夹在中间，使在膨胀过程中产生的应力驱动微米级铰链(厚度为 W_m , W_v)的弯曲。将图 12(b)所示的折纸，在热水刺激下可以折叠成兰德利特飞行鸟(图 12(c))。Na 等^[60]使用 Stoney 理论建立了(式(26))刚性薄膜的可膨胀聚合物层(图 12(d))弯曲曲率预



W_m —Top hinge width; W_v —Bottom hinge width; h_p —Polymer film thickness; h_N —Hydrogel thickness

图 12 自折叠聚合物折纸的制备^[60]

Fig. 12 Fabrication of self-folding polymer origami^[60]

((a)-(b) Origami schematic diagram; (c) Landlet flying bird; (d) Polymer layer of film)

测模型，用于对双层结构层厚的选择。

$$K = \frac{1}{R} = \frac{6\varepsilon_m\eta\xi(1+\eta)}{h_N(1+4\eta\xi+6\eta^2\xi+4\eta^3\xi+\eta^4\xi^2)} \quad (26)$$

式中： ε_m 为 PNIPAM 层的压缩失配应变；层间厚度比 $\eta = h_p/h_N$ ；层间模量比 $\xi = \bar{E}_p/\bar{E}_N$ 。

2.2 Timoshenko 理论的应用

1925 年，Timoshenko^[58]利用材料力学理论，计算出了具有热膨胀差异的双层金属片的弯曲挠度和热应力，如今被广泛应用于航空航天、机械仪表等领域双层金属片的弯曲挠度和应力分布的计算。自从提出 4D 打印来，Timoshenko 双层热膨胀模型被广泛应用于激励后的软物质复合双层结构弯曲曲率的预测。使用的这些双层结构的编程包括预拉伸，复杂溶胀，残余应力编程等方式。

Jeong 等^[61]在多色光驱动 4D 打印结构研究中，利用多色形状记忆聚合物 (SMP) 的颜色选择性光吸收，设计了图 13(a) 和图 13(b) 的复合结构，实现了光照下结构的远程驱动，重新加热后，拉伸或收缩产生的应变可对结构进行重新编程，如图 13(c) 所示。使用 Timoshenko 理论建立了式 (27) 双层结构的曲率模型，并进行了数值模拟、分析和计算，解释了弯曲角度对编程应变的依赖性 (图 14)：

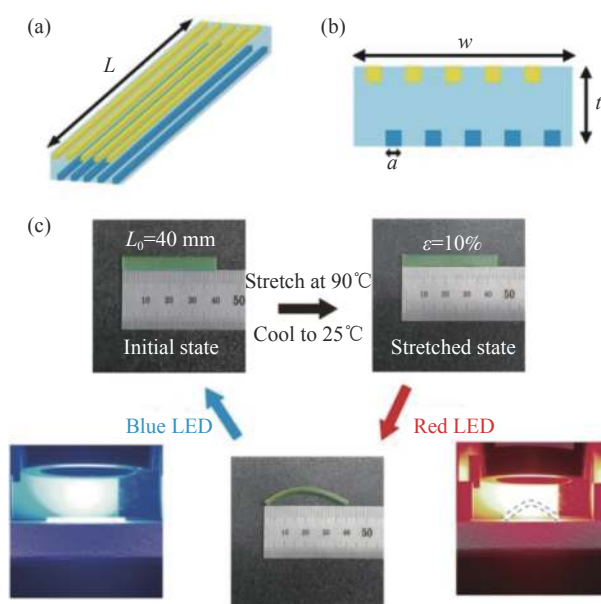


图 13 光驱动结构的编程过程^[61]

Fig. 13 Programming process of the optical drive structure designed^[61]
((a) Schematic for the multicolor SMP structure; (b) Side view of the structure; (c) Programming and bending behavior)

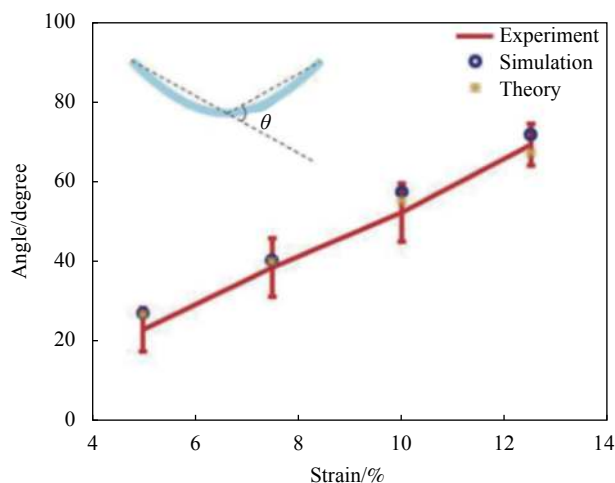


图 14 编程应变与弯曲角度之间的关系^[61]

Fig. 14 Relationship between programming strain and bending angle^[61]

$$K = \frac{1}{R} = \frac{6(1+m)^2\varepsilon}{t \left[3(1+m)^2 + \left(1+mn \right) \left(m^2 + \frac{1}{mn} \right) \right]} \quad (27)$$

式中： t 为总厚度； m 为两层之间的厚度比； n 为两层之间的模量比； ε 为两层之间的应变差。

Timoshenko 理论在解释复合双层结构复杂溶胀问题上，具有较好的可预测性和有效性。Su 等^[62]设计了顶层和底层溶胀不同的一系列长度为 5 mm 的 SU-8 条带，并将它们浸入丙酮中，结构弯曲成了不同的曲率形状，通过 Timoshenko 双层

向异性热膨胀模型来模拟 SU-8 图案的溶胀:

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{6(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 + m^2)}{h \left(3(1 + m^2) + (1 + mn) \left(m^2 + \frac{1}{mn} \right) \right)} \quad (28)$$

式中: h 是双层结构的厚度; ε_1 和 ε_2 是溶胀系数。

通过对实验测得的这些曲率数据进行拟合, 得到了双层有限元模型中顶层和底层的最佳溶胀系数分别为 0.015 和 0.005。利用有限元模型对不同厚度和长度的条带的曲率进行了预测 (图 15), 实验结果与有限元预测数据相符。Choi 等^[63] 通过改变溶胀复合双层结构厚度比, 实现了曲率半径改变, 如图 16 所示。也使用了 Timoshenko 理论来描述, 证明了 Timoshenko 理论应用于复杂溶胀问题中的合理性。

Gladman 等^[64] 在智能仿生花朵的研究上, 使用纤维素作为水凝胶的增强体, 使用 DIW 技术剪切流变排列纤维素, 实现了水凝胶纤维各向异性的膨胀 (图 17(a))。该水凝胶复合材料由双层打印丝复合而成, 使用了经典 Timoshenko 双层热膨胀模型和 Armon 等^[65-66] 张量驱动的方法相结合, 建立了曲率预测数学模型:



图 15 不同厚度但相同长度的双层结构弯曲曲率变化^[62]

Fig. 15 Bending curvature of double-layer structure with different thickness but same length^[62]

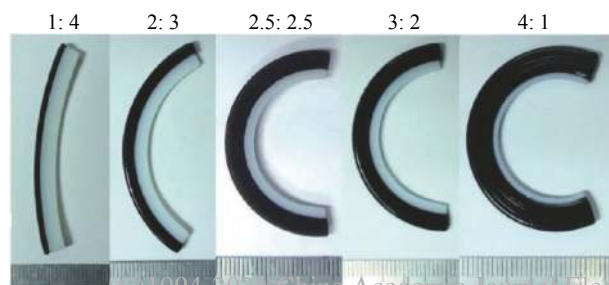


图 16 不同双层厚度比溶胀造成的弯曲^[63]

Fig. 16 Bending caused by swelling with different double-layer thickness ratios^[63]

$$K = -c_4 \frac{(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2}{h^2} \frac{\sin^2 \theta}{c_5 - c_6 \cos 2\theta + m^4 \cos 4\theta} \quad (29)$$

$$H = c_1 \frac{\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}}{h} \frac{\sin^2 \theta}{c_2 - c_3 \cos 2\theta + m^4 \cos 4\theta} \quad (30)$$

式中: 总双层厚度 $h = a_{\text{top}} + a_{\text{bottom}}$; 层厚比 $m = a_{\text{bottom}} / a_{\text{top}}$; c_i 是弹性常数的函数 (由平衡膨胀值给出); θ 为底层与顶层纤维的夹角; H 是平均曲率; K 是高斯曲率; $\alpha_{\parallel} \alpha_{\perp}$ 为纤维膨胀应变, 如图 17(a) 所示。

该曲率预测模型通过将复杂的三维表面转换为仅使用结构的局部曲率 (图 17(b))、膨胀率、弹性常数、厚度和打印丝/纤维的走向 (图 17(c)) 对形状进行控制。

Timoshenko 理论在残余应力编程的双层结构上, 也有着较好的预测效果, 这种残余应力是制造过程中产生的, 通过与 Voigt 模型组合, 可得出残余应力释放过程的曲率变化规律。Zhang 等^[67] 在 3D 打印轻量化结构研究中, 为了解释有残余应力的复合材料带 (由 SMP 和纸张组成) 在加热下的变形 (图 18), 打印了尺寸为 $60\text{mm} \times 0.8\text{mm} \times 0.12\text{mm}$ 的复合长条。在加热板上以 90°C 的温度加热复合带的侧面, 并测量复合带两端法线之间的角度 θ 和

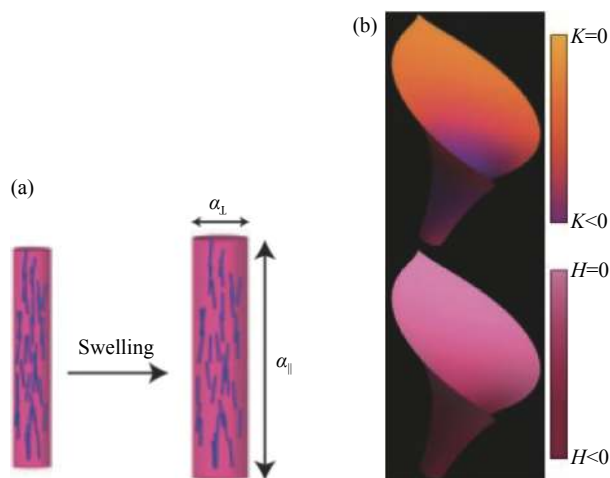
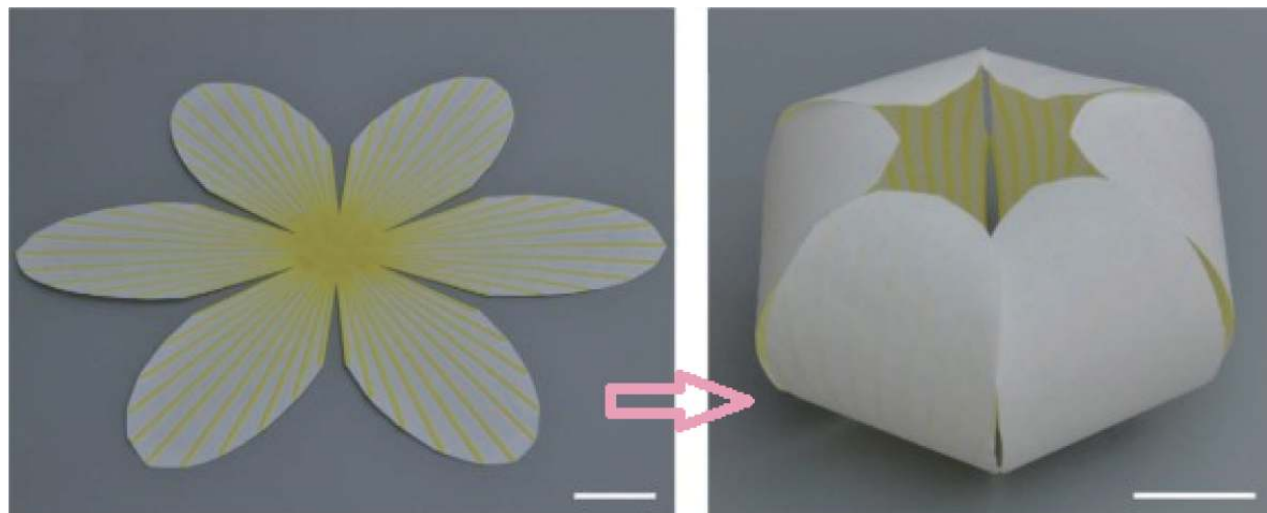


图 17 用 4D 打印设计仿生智能花^[64]

Fig. 17 Design bionic smart flowers with 4D printing^[64]
((a) Anisotropic expansion; (b) Shape under different curvatures; (c) Deformation of double-layer complex structure)

图 18 由纤维收缩而造成的弯曲^[67]Fig. 18 Bending caused by fiber shrinkage^[67]

复合条带的应变，在加热初期 SMP 表现为普通热膨胀材料，但当 SMP 温度高于 T_g 时呈现等效负的线性热膨胀系数。利用 Voigt 模型和 Timoshenko 理论建立了随时间变化的弯曲角预测模型。

Zhang 等^[67]将复合长条温度等于 T_g 对应的时刻 t_0 作为松弛过程的开始时间，并把图 10 的 SMP 黏弹性模型简化为一个由弹簧和缓冲器组成的经典 Voigt 模型^[68]，因此条带松弛阶段的随时间变化的应变 ε_p 为

$$\varepsilon_p(t') = -\varepsilon_r \left(1 - e^{-\frac{t'}{\tau_r}}\right) \quad (31)$$

式中， $t' = t - t_0$ ，Zhang 等^[67]用式 (31) 拟合实验测量的复合带应变，得出了 SMP 带内存储的应变 ε_r 和松弛时间 τ_r 。Zhang 等^[67]定义 α_{eff} 为松弛过程复合带等效膨胀系数，由经典黏弹性模型^[69] $\varepsilon_p(t') = \alpha_{\text{eff}} \dot{T} t'$ ， \dot{T} 是加热速率，于是打印材料内部应变释放过程的等效膨胀系数为

$$\alpha_{\text{eff}} = -\frac{\varepsilon_r}{\dot{T} t'} \left(1 - e^{-\frac{t'}{\tau_r}}\right) \quad (32)$$

Zhang 等^[67]根据 Timoshenko 理论，当复合带温度低于 T_g 时，建立了下式所示的热膨胀过程的弯曲角预测模型：

$$\theta_1(x, t) = -6\alpha_p \dot{T} t (1 - \kappa) \frac{x}{h_m} \frac{E_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{(E_{pm} h_{pm} + 1)(E_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (33)$$

曲率预测模型如下式所示：

$$K_1(t) = 6\alpha_p \dot{T} t (1 - \kappa) \frac{1}{h_m} \frac{E_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{(E_{pm} h_{pm} + 1)(E_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (34)$$

式中： $x \in [0, L]$ ； L 表示复合带的长度； \dot{T} 为加热速率； p 和 m 分别表示印刷聚合物和纸张； α_i, h_i, b_i 分别为材料的 CTE、厚度和宽度 ($i=p, m$)； $\kappa = \alpha_m / \alpha_p$ ， $h_{pm} = h_p / h_m$ ， $b_{pm} = b_p / b_m$ ， $E_{pm} = E_{pg} / E_m$ ， E_{pg} 和 E_m 分别表示打印的聚合物和纸张在 T_g 以下的弹性模量。

当 SMP 温度超过 T_g 时，SMP 会释放存储的内部应变，即开始松弛，同理利用 Timoshenko 模型建立松弛过程的弯曲角预测模型 (θ_2)、曲率预测模型 (K_2) 为

$$\theta_2(x, t') = -6\alpha_{\text{eff}} \dot{T} t' (1 - \kappa') \frac{x}{h_m} \frac{E'_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{(E'_{pm} h_{pm} + 1)(E'_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (35)$$

$$K_2(t) = -6\alpha_{\text{eff}} \dot{T} t' (1 - \kappa') \frac{1}{h_m} \frac{E'_{pm} h_{pm} b_{pm} (h_{pm} + 1)}{(E'_{pm} h_{pm} + 1)(E'_{pm} b_{pm} h_{pm}^3 + 1)} \quad (36)$$

式中： $\kappa' = \alpha_m / \alpha_{\text{eff}}$ ， $E'_{pm} = E_{pe} / E_m$ ， E_{pe} 是打印的聚合物在 T_g 上的弹性模量。

Momeni 等^[70]在 4D 打印植物叶片仿智能风电叶片研究中，叶片的整体扭曲设计源于每侧脉的局部弯曲 (图 19)，弯曲耦合后，变形的叶片将有一个弯曲角和一个扭转角，Momeni 等^[70]使用式 (35) 的弯曲角预测模型来预测了局部叶片的弯

曲角, 根据几何关系得出了最终的弯曲角:

$$\beta(l_i, t') = \theta_0(l_0, t') + \cos(\gamma) \times (\theta_1(l_1, t') + \theta_2(l_2, t') + \cdots + \theta_N(l_N, t')) \quad (37)$$

曲率预测模型为

$$K(l_i, t') = K_0(l_0, t') + \cos(\gamma) \times (K_1(l_1, t') + K_2(l_2, t') + \cdots + K_N(l_N, t')) \quad (38)$$

式中: 第一项是主脉的弯曲贡献; 第二项是侧脉弯曲贡献; $K_i(l_i, t') = \theta_i(l_i, t')/l_i$ 为各叶脉的曲率。

Momeni 等^[71] 在智能太阳能聚光器的研究中也使用了式 (35) 描述了聚光器最终的弯曲角度。结果表明, Timoshenko 理论在由松弛造成的复合双层弯曲结构中具有较好的预测效果。

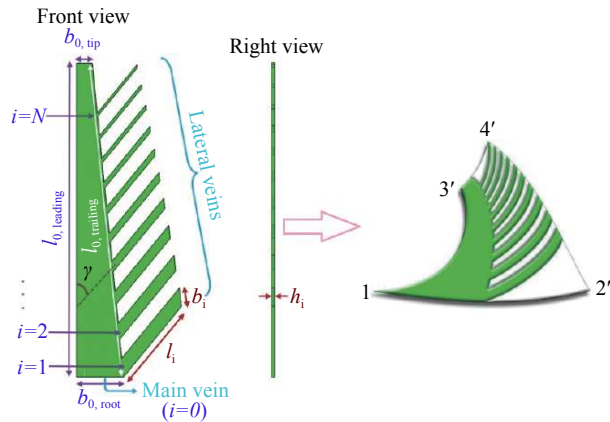


图 19 叶片主脉与侧脉之间的角度图解^[70]

Fig. 19 Diagram of the angle between the main vein and the lateral vein of the leaf^[70]

2.3 复合材料力学的应用

在复合材料力学中, 经典层合板理论可以很好地描述层合板的力学问题, 被广泛应用于复合材料的结构设计中^[72]。Hoa 等^[73] 在对影响 4D 打印碳/环氧材料性能的因素研究中, 将不同纤维取向的单层叠加成不对称层合板, 在加热粘接冷却固化后, 会发生弯曲现象, 如图 20 所示。层合板在加热粘接冷却固化后会发生的弯曲现象, 主要是由于两种机制导致 (假设材料的刚度足够高): 一种是树脂中分子之间的化学反应导致的树脂收缩, 另一种是由于从固化温度冷却到室温时, 层合板不同层间沿不同方向的热收缩系数不匹配^[74]。Hoa 等^[73] 通过对经典层合板模型进行了重构, 得出了冷却固化后弯曲的曲率。

经典层合板理论可以简写为

$$(R) = [S](\varepsilon) \quad (39)$$

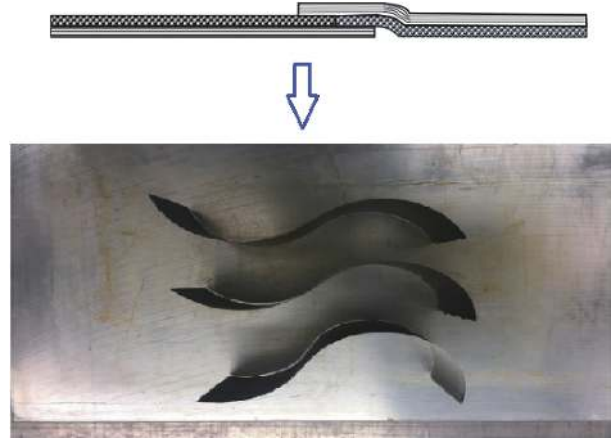


图 20 不对称层合板冷却固化后引发的变形^[73]

Fig. 20 Deformation of unsymmetrical laminates after heat bonding and cooling^[73]

式中, $[S]$ 是刚度矩阵, 故有:

$$(\varepsilon) = [C](R) \quad (40)$$

式中, $[C] = [S]^{-1}$, (ε) 和 (R) 可表示为

$$[C] = \begin{bmatrix} A & B \\ B & D \end{bmatrix}^{-1} \quad (41)$$

$$(\varepsilon) = [\varepsilon_x^0 \varepsilon_y^0 \kappa_x \kappa_y]^T \quad (42)$$

$$(R) = [N_x^T + N_x^s N_y^T + N_y^s M_x^T + M_x^s M_y^T + M_y^s]^T \quad (43)$$

式中: $D_{ij} = \int \overline{Q}_{ij} z^2 dz$; N_x^T 和 N_y^T 是层合板热膨胀面内力; N_x^s 和 N_y^s 是层合板收缩面内力, 计算如下所示:

$$\begin{aligned} N_x^T &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{11} \alpha_x^T + \overline{Q}_{12} \alpha_y^T + \overline{Q}_{16} \alpha_{xy}^T) \Delta T dz \\ N_x^s &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{11} \varepsilon_x^s + \overline{Q}_{12} \varepsilon_y^s + \overline{Q}_{16} \varepsilon_{xy}^s) dz \\ N_y^T &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{12} \alpha_x^T + \overline{Q}_{22} \alpha_y^T + \overline{Q}_{26} \alpha_{xy}^T) \Delta T dz \\ N_y^s &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{12} \varepsilon_x^s + \overline{Q}_{22} \varepsilon_y^s + \overline{Q}_{26} \varepsilon_{xy}^s) dz \\ M_x^s &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{11} \varepsilon_x^s + \overline{Q}_{12} \varepsilon_y^s + \overline{Q}_{16} \varepsilon_{xy}^s) z dz \\ M_y^s &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{12} \varepsilon_x^s + \overline{Q}_{22} \varepsilon_y^s + \overline{Q}_{26} \varepsilon_{xy}^s) z dz \\ M_x^T &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{11} \alpha_x^T + \overline{Q}_{12} \alpha_y^T + \overline{Q}_{16} \alpha_{xy}^T) \Delta T z dz \\ M_y^T &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} (\overline{Q}_{12} \alpha_x^T + \overline{Q}_{22} \alpha_y^T + \overline{Q}_{26} \alpha_{xy}^T) \Delta T z dz \end{aligned} \quad (44)$$

$$\alpha_x = \alpha_1 m^2 + \alpha_2 n^2 \alpha_y = \alpha_1 n^2 + \alpha_2 m^2 \alpha_{xy} = 2(\alpha_1 - \alpha_2) mn \quad (45)$$

$$\varepsilon_x^s = \beta_1 m^2 + \beta_2 n^2 \varepsilon_y^s = \beta_1 n^2 + \beta_2 m^2 \varepsilon_{xy}^s = 2(\beta_1 - \beta_2) mn \quad (46)$$

式中: θ 是层中纤维方向与层压板 x 坐标轴之间的角度; α_1 和 α_2 是单层热膨胀系数; β_1 和 β_2 是单层固化收缩系数。

Wang 等^[75] 在线性纤维控制复合材料变形的研究中, 制备了材料由均相树脂底层和顶层纤维增强的复合双层结构 (图 21(b)~21(c)), 其工艺流程如图 21(a) 所示, 工艺流程中的加热处理是为了去除残余应力。复合材料结构的变形是由连续纤维与柔性基体的热膨胀系数的差异引起的。上下层具有不同的热力学性质, 各区域的非均匀热膨胀系数矢量取决于纤维的局部取向。由于复合材料的纤维均匀分布时, 可以直接分析截面的一部分, Wang 等^[75] 假设弯曲后的截面仍然是平面的, 并且与变形轴正交, 如图 22 所示, 利用受力平衡条件得出了纤维单独存在时的温度曲率预测模型为

$$K = \frac{6(T - T_0)(\alpha_C - \alpha_P)H_P H_C (H_P + H_C)}{\frac{BE_P}{bE_C} H_P^4 + 4H_P^3 H_C + 6H_P^2 H_C^2 + 4H_P H_C^3 + \frac{BE_C}{bE_P} H_C^4} \quad (47)$$

式中: H_i 、 E_i 和 α_i 是每层的厚度、模量和热膨胀系数 (下标 C 代表纤维; P 代表树脂); b 和 B 是纤维束宽度和纤维束间距; T_0 是曲率为零时的温度 (图 21(c))。该曲率模型表明, 当树脂层厚度和纤维束尺寸均匀时, 复合材料双层结构的曲率只与

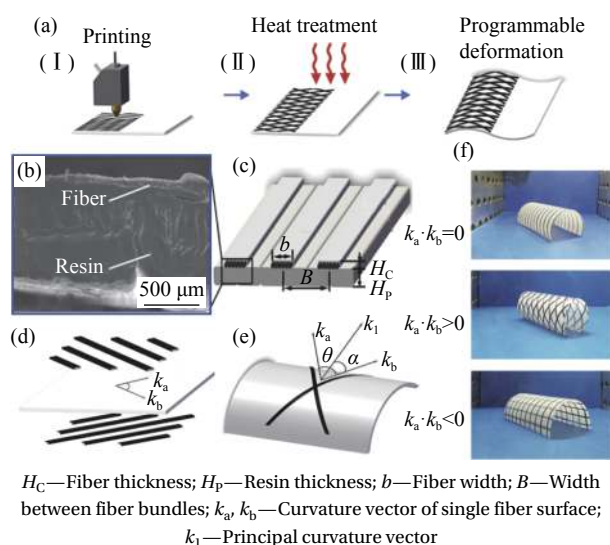


图 21 嵌入连续纤维复合材料可编程变形^[75]

Fig. 21 Programmable deformation of embedded continuous fiber composite material^[75]

((a) Printing process; ((b)-(c)) Cross-section of the double-layer fiber; ((d)-(f)) Relationship between the curvature and the fiber bundle)

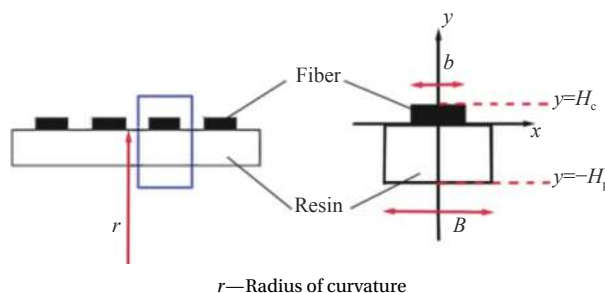


图 22 连续纤维复合材料的横截面^[75]

Fig. 22 Cross section of continuous fiber composite^[75]

纤维束间距和环境温度有关。当两纤维束位于树脂的两侧时, 曲面的非零主曲率 k_1 始终与其中一根纤维束垂直 (图 21(d))。当两纤维束位于树脂平面的同一侧时, 非零主曲率向量 k_1 的方向分别沿锐角/钝角的角平分线上 (图 21(e))。用两纤维单独存在时的表面曲率向量 k_a 、 k_b 数量积的大小对曲面的形状进行控制, 不同大小的 k_a 、 k_b 数量积控制的形状如图 21(f) 所示。

Lee 等^[76] 为了探寻双层结构 4D 打印编程可逆的研究, 使用 polyjet 技术打印了顶层材料为 Tango-Black Plus^[77] 的弹性体和底层材料为 VeroWhite-Plus^[77] 组成的矩形双层结构板 (图 23), 该程序设计阶段的激励介质由乙醇和热来实现的, 热和弹性体的膨胀用于编程阶段, 形状的恢复通过再次加热实现。通过改进 Flory-Rehner 方程, Peppas 模型和复合材料力学建立了弯曲曲率预测模型:

$$k = \frac{w_T h_T \left(\frac{E_T}{E_e} \right) + w_e h_e}{n_{aT} w_T h_T \left(\frac{E_T}{E_e} \right) + n_{ae} w_e h_e} \left\{ \left[\frac{S_\infty}{h_e} \left[\frac{t D_0}{\pi} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \right]^n + 1 \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right\} \quad (48)$$

式中: w_T 、 h_T 为弹性体的长度和厚度; w_e 、 h_e 为过渡材料的长度和宽度; n_{aT} 为弹性体中性轴; n_{ae} 为底层材料中性轴, 如图 23 所示; S_∞ 为膨胀量; E_T 、 E_e 是顶层材料和底层材料在 60 的弹性模量; D_0 为起始扩散系数; n 为溶剂的扩散指数。该曲率模型表明结构的厚度越大, 曲率就越小, 实验证明该模型可以在温度不高于 55℃ 且 Vero-WhitePlus 厚度不大于 2.5 mm 下可以进行精确预测。Lee 等^[76] 将该结构视为双层复合材料, 类似 Wang 等^[75] 的方法, 在该复合材料中, 假设弯曲后的截面仍然是平面的, 并且与变形轴正交。利

办法是改变打印的填充方式、强化材料(包括添加颗粒物和刚性材料粘结复合)的使用。改变填充图案几何设计可以带来灵活多样的结构性能,不同的填充图案会在弹性、黏弹性和形状记忆效应方面表现各不相同,为4D打印实际应用开辟了更多的可能性。在变形的过程中,通过增加强化材料,可有效提高结构的刚度,但强化材料增加过多,会对智能软材料的变形产生较大影响,此时需要对结构的弹性模量进行有效的预测,以此控制复合结构的刚度。颗粒物增强材料的方法具有固化性能高、分散性好、力学性能和形状记忆性能好等优点,是一种先进的改善4D打印的材料性能方法。由智能软材料和刚性材料复合的双层结构这种方法是解决4D打印智能材料刚度不足最简单的方法,被应用于大量的4D打印结构设计中。

相对膨胀/收缩是几乎所有的4D打印弯曲行为的起源,而它是通过编码活性和刚性材料之间应变差来实现的。其他层次的变形,如卷曲、扭曲及弯扭组合等复杂变形形式,事实上都取决于局部弯曲的数量及分布的方式,因此,可以认为弯曲是设计复杂变形的基础,即弯曲曲率模型也可以作为卷曲、扭曲及弯扭组合等复杂变形的理论模型。

综合现有的4D打印复合软材料等效模量和曲率预测模型来看,目前主要存在以下几个问题:

(1) 部分复合结构的静态弹性模量的预测模型缺少对结构致密化的考虑。FDM/DIW技术打印的纤维间会存在间隙,这些间隙也是导致其结构呈现各向异性的主要原因。不同的层厚及不同的填充率将会导致不同的间隙,并会表现出不同的力学性能,本文认为FDM/DIW成型结构预测模型还应增加致密化的因素。

(2) 动态等效模量所用的黏弹性模型,人为因素较多。在4D打印技术中,常将多个弹性单元和黏性单元按不同的形式进行串联或并联,用于描述高分子应力松弛过程的黏弹性行为(如广义Maxwell模型和广义Voigt模型等)。但是,这些模型人为选择因素较多,所用参数的物理意义不清楚,且不能与具体的分子图像相对应^[83]。过多的人为因素将会给等效模量的预测带来误差,需要根据实际应用的场合,结合其他先进黏弹性模型(如瞬态网络模型,管子模型等^[83])进行有效的

选择,对变化过程的弹性模量进行预测。

(3) 从现有的双层弯曲曲率模型上看,都需要提供双层结构弹性模量之比,4D打印结构在变化的过程中,智能软材料的弹性模量是动态变化的,但大部分模型的都以某一定值弹性模量进行了计算。无疑当以一个定值弹性模量计算整个变形过程曲率时,会给结构曲率的预测带来误差。因此,在预测变化过程中的曲率的变化时,首先需要计算或测量出变化过程中的弹性模量,再对模型的曲率进行预测。

(4) 时变曲率预测模型较少。当前的研究中缺少的是对4D打印复合结构曲率的时间变化行为的建模,时间变化行为是4D打印材料的关键表现,含有时间变化的曲率模型可以提供构件变形的速度,并能了解构件实时变化情况。然而,大量的4D打印研究中,使用Timoshenko双层金属模型来分析其实验的弯曲曲率。事实上,原始的Timoshenko双层金属模型只能描述4D打印结构瞬时变化行为,而无法对4D打印的结构随时间变化的行为进行描述,因此需要对理论进行重构,将时间加入预测模型中,如Zhang等^[67]的预测模型。

结合目前的研究进展,本文将4D打印复合软材料等效模量和弯曲曲率预测模型的主要发展方向进行了归纳,主要分为以下几个方面:

(1) 健全和完善不同填充层的复合结构弹性模量预测模型。目前已经建立了直线、三角形和六边形填充层弹性模量预测模型,不同的填充图案会在弹性、黏弹性和形状记忆效应方面表现各不相同,然而还有许多其他形式的填充图案还没有弹性模量预测模型。未来可以预见,根据不同的应用场合,通过激励环境调整填充图案的参数,即可实现具有不同力学性能的结构变换。

(2) 针对不同的环境激励机制或编程方式,评价出结构通用的弯曲曲率预测模型。当前对于同一种激励机制的弯曲曲率预测模型过多,且不统一,在应用选择上容易造成极大的问题。无疑对每一种不同的激励机制或编程方式评价出通用的曲率预测模型,更便于设计者对4D打印的结构进行设计。

(3) 开发多材料(多激励响应材料)复合结构弯曲曲率预测模型。多材料结构能够使4D打印的驱动方式更多,结构的刚度更好,驱动力更大及可编程形状更多。显然目前的研究中,缺少这一

方面的研究。虽然经典层合板理论预测多层结构弯曲的曲率,但只局限于同一种材料且较薄的复合板,对于多种材料结构并不适用。多材料结构可以为 4D 打印提供无限的潜在可能性^[8],它需要更多的学者进行深入的研究,探讨多材料结构力学性能设计的方法。

4 结论与展望

4D 打印可以定制具有不同属性和形状的智能复合结构,使 4D 打印在智能化结构的发展中显示出巨大的潜力。在静态等效模量预测上,已经建立了不同填充方式及颗粒物增强材料的弹性模量预测模型。在热场作用下,聚合物松弛过程的模量会呈现指数形式下降,利用 Maxwell 模型可以有效的描述其黏弹性的行为。在软物质组成的复合双层结构弯曲形状预测上,不管是复杂溶胀,还是复杂应力松弛问题上, Timoshenko 理论和 Stoney 理论都具有较好的预测性和有效性,并且复合双层结构曲率预测模型的建模已经基本形成一套通用方法体系。

随着 4D 打印各种预测理论和仿真技术的完善,4D 打印未来发展的主要趋势是只需知道 4D 打印构件预期的材料组成,属性和形状数字模型,就能在计算机上自动实现对 4D 打印结构的设计。目前,4D 打印复合结构的研究还在初级阶段,需要更多的学者进行深入的研究,探讨更多 4D 打印复合结构设计的方法和准则。

参考文献:

- [1] LEWIS J A, AHN B Y. Device fabrication: Three-dimensional printed electronics[J]. *Nature*, 2015, 518(7537): 42.
- [2] SUN K, WEI T S, AHN B Y, et al. 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(33): 4539-4543.
- [3] GOYANES A, FINA F, MARTORANA A, et al. Development of modified release 3D printed tablets (print lets) with pharmaceutical excipients using additive manufacturing[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 527(1): 21.
- [4] MANNOOR M S, JIANG Z, JAMES T, et al. 3D printed bionic ears[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2634-2639.
- [5] LINAS J, DARIUS G, et al. Optically clear and resilient free-form optics 3D-printed via ultrafast laser lithography[J]. *Materials*, 2017, 10(1): 12.
- [6] ZHANG C, ANZALONE N C, FARIA R P, et al. Open-source 3D-printable optics equipment[J]. *Plos One*, 2013, 8(3): e59840.
- [7] HUANG W C, CHANG K P, WU P H, et al. 3D printing optical engine for controlling material microstructure[J]. *Physics Procedia*, 2016, 83: 847-853.
- [8] TIBBITS S. 4D printing: Multi-material shape change[J]. *Architectural Design*, 2014, 84(1): 116-121.
- [9] HUANG W, YANG B, AN L, et al. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(11): 114105.
- [10] LENDLEIN A, JIANG H, JUNGER O, et al. Light-induced shape-memory polymers[J]. *Nature*, 2005, 434(7035): 879.
- [11] BAKARICH S E, GORKIN R, PANHUIS M, et al. 4D Printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(12): 1211-1217.
- [12] LAN X, LIU Y, LV H, et al. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge[J]. *Smart Materials & Structures*, 2009, 18(2): 024002.
- [13] LIU Y, LV H, LAN X, et al. Review of electro-active shape-memory polymer composite[J]. *Composites Science & Technology*, 2009, 69(13): 2064-2068.
- [14] MOHR R, KRATZ K, WEIGEL T, et al. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(10): 3540-3545.
- [15] NADGORN M, XIAO Z, CHEN C, et al. Three-dimensional printing of pH-responsive and functional polymers on an affordable desktop printer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 28946-28954.
- [16] MENG H, LI G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites[J]. *Polymer*, 2013, 54: 2199-2221.
- [17] GURUNG D. Technological comparison of 3D and 4D printing[M]. Helsinki: Arcada University of Applied Sciences Press, 2017.
- [18] TRUBY R L, LEWIS J A. Printing soft matter in three dimensions[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 371.
- [19] WU H, LI D, TANG Y, et al. Rapid fabrication of alumina-based ceramic cores for gas turbine blades by stereolithography and gelcasting[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(18-19): 5886-5891.
- [20] CHUA C K, LEONG K F. 3D printing and additive manufacturing: Principles and applications: Fourth edition of rapid prototyping[M]. Singapore: World Scientific, 2015.
- [21] INVERNIZZI M, TURRI S, LEVI M, et al. 4D printed thermally activated self-healing and shape memory

- polycaprolactone-based polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 169-176.
- [22] GE L, DONG L, WANG D, et al. A digital light processing 3D printer for fast and high-precision fabrication of soft pneumatic actuators[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 273: 285-292.
- [23] LEWIS J A. Direct ink writing of 3D functional materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(17): 2193-2204.
- [24] SIDDHARTH J, KRISHNA R, KARUNAKA-RAN C, et al. 4D printing of materials for the future: Opportunities and challenges[J]. *Materials Today*, 2020, 18: 100490.
- [25] GAO B, YANG Q, ZHAO X, et al. 4D Bioprinting for biomedical applications[J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, 34(9): 746-756.
- [26] LI Y J, ZHANG F H, LIU Y J, et al. 4D printed shape memory polymers and their structures for biomedical applications[J]. *Science China (Technological Sciences)*, 2020, 63(04): 545-560.
- [27] KUANG X, CHEN K, DUNN C K, et al. 3D printing of highly stretchable, shape-memory and self-healing elastomer toward novel 4D printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(8): 7381-7388.
- [28] ZHANG K L, CHENG X D, ZHANG Y J, et al. Weather-manipulated smart broadband electromagnetic metamaterials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40815-40823.
- [29] BAKARICH S E, GORKIN R, PANHUIS M I H, et al. 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(12): 1211-1217.
- [30] MA S Q, ZHANG Y P, WANG M, et al. Recent progress in 4D printing of stimuli-responsive polymeric materials[J]. *Science China (Technological Sciences)*, 2020, 63(4): 532-544.
- [31] ZHONG X K, JOANNE E M T, YONG L. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2015, 10(3): 103-122.
- [32] 赵先锋, 汤鹏飞, 史红艳, 等. 4D打印技术研究与应用进展[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(3): 34-46, 54. ZHAO Xianfeng, TANG Pengfei, SHI Hongyan, et al. Research and application progress of 4D printing technology[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 49(3): 34-46, 54.
- [33] SUN L, HUANG W M, DING Z, et al. Stimulus responsive shape memory materials: A review[J]. *Materials & Design*, 2012, 33: 577-640.
- [34] MOMENI F, SEYED M H N, LIU X, et al. A review of 4D printing[J]. *Materials & design*, 2017, 122(15): 42-79.
- [35] LIU T Z, LIU L W, ZENG C J, et al. 4D printed anisotropic structures with tailored mechanical behaviors and shape memory effects[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 186: 107935.
- [36] 沈观林, 胡更开. 复合材料力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010. SHEN Guanlin, HU Gengkai. *Composite mechanics*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010(in Chinese).
- [37] CHEN X F, ZHANG Y P. Research about the ways to control the error of FDM forming workpiece[J]. *Modern Manufacturing Engineering*, 2011, 31(11): 36-39.
- [38] BODAGHI M A, DAMANPACK R, LIAO W H. Adaptive metamaterials by functionally graded 4D printing[J]. *Materials & Design*, 2017, 135: 26-36.
- [39] ZHAO H M, HE Y, FU J Z, et al. Inclined layer printing for fused deposition modeling without assisted supporting structure[J]. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2018, 51: 1-13.
- [40] FU M H, YIN J R. Equivalent elastic parameters of the honeycomb core[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 1999, 15(1): 113-118.
- [41] CHOONG Y Y C, MALEKSAEDI S, ENG H, et al. High speed 4D printing of shape memory polymers with nanosilica[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100515.
- [42] AFFDL J C H, KARDOS J L. The Halpin-Tsai equations: A review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1976, 16(5): 344-352.
- [43] MORI T, TANAKA K. Average stress in a matrix and average elastic energy of materials with mistfitting inclusions[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1973, 42: 597-629.
- [44] LUO J J, DANIEL I M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites[J]. *Composites Science & Technology*, 2003, 63(11): 1607-1616.
- [45] YOUSUF M H, ABUZAIID W, ALKHADER M. 4D printed auxetic structures with tunable mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101364.
- [46] MASTERS I G, EVANS K E. Models for the elastic deformation of honeycombs[J]. *Composite Structures*, 1996, 35(4): 403-422.
- [47] LIU Y, ZHANG W, ZHANG F H, et al. Microstructural design for enhanced shape memory behavior of 4D printed composites based on carbon nanotube/polylactic acid filament[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107692.
- [48] WU L, ZHANG F, SUN B, et al. Finite element analyses on three-point low-cyclic bending fatigue of 3-D braided composite materials at microstructure level[J]. *International*

- [Journal of Mechanical Encees](#), 2014, 84: 41-53.
- [49] 王海雷, 高艳秋, 范雨娇. 三维编织复合材料研究及应用现状[J]. [新材料产业](#), 2017(3): 51-54.
- WANG Hailei, GAO Yanqiu, FAN Yujiao. Re search and application status of three-dimensional braided composite materials[J]. [New Materials Industry](#), 2017(3): 51-54(in Chinese).
- [50] 郝天泽, 肖华平, 刘书海, 等. 形状记忆聚合物在4D打印技术下的研究及应用[J]. [浙江大学学报\(工学版\)](#), 2020, 54(1): 1-16.
- HAO Tianze, XIAO Huaping, LIU Shuhai, et al. Research and application of shape memory polymers under 4D printing technology[J]. [Journal of Zhejiang University \(Engineering Science Edition\)](#), 2020, 54(1): 1-16(in Chinese).
- [51] GE Q, DUNN C K, QI H J, et al. Active origami by 4D printing[J]. [Smart Materials and Structures](#), 2014, 23(9): 094007.
- [52] MAXWELL J C. A dynamical theory of the electromagnetic field[J]. [Physics Bulletin](#), 1983, 34(12): 522.
- [53] MAO Y Q, KAI Y, MICHAEL S, et al. Sequential self-folding structures by 3D printed digital shape memory polymers[J]. [Scientific Reports](#), 2015, 5: 13616.
- [54] DING Z, YUAN C, PENG X, et al. Direct 4D printing via active composite materials[J]. [Science Advances](#), 2017, 3(4): e1602890.
- [55] YU K, GE Q, QI H J. Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers[J]. [Nature Communications](#), 2014, 5(1): 1-9.
- [56] ZHANG Q, YAN D, ZHANG K, et al. Pattern transformation of heat-shrinkable polymer by three-dimensional (3D) printing technique[J]. [Scientific Reports](#), 2015, 5: 8936.
- [57] STONEY G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis[J]. [Proceedings of the Royal Society of London](#), 1909, 82(553): 172-175.
- [58] TIMOSHENKO S. Analysis of Bi-metal thermostats[J]. [Journal of the Optical Society of America](#), 1925, 11(3): 233.
- [59] WANG W, YAO L, CHENG C Y, et al. Harnessing the hygroscopic and biofluorescent behaviors of genetically tractable microbial cells to design biohybrid wearables[J]. [Science Advances](#), 2017, 3(5): 1601984.
- [60] NA J H, EVANS A A, BAE J, et al. Programming reversibly self-folding origami with micropatterned photo-crosslinkable polymer trilayers[J]. [Advanced Materials](#), 2015, 27(1): 79.
- [61] JEONG H Y, WOO B H, KIM N, et al. Multicolor 4D printing of shape-memory polymers for light-induced selective heating and remote actuation[J]. [Scientific Reports](#), 2020, 10(1): 6258.
- [62] SU J W, TAO X, DENG H, et al. 4D printing of a self-morphing polymer driven by a swellable guest medium[J]. [Soft Matter](#), 2018, 14(5): 765-772.
- [63] CHOI W, KIM T Y, LEE Y G. Rolling of 3D printed dual-layer beam into a cylinder by ethanol absorption[J]. [Macromolecular Materials and Engineering](#), 2018, 303(6).
- [64] GLADMAN S A, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. [Nature Materials](#), 2016, 15(4): 413-418.
- [65] AHARONI H, SHARON E. KUPFERMAN R. Geometry of thin nematic elastomer sheets[J]. [Physical Review Letters](#), 2014, 113: 257801.
- [66] ARMON S, EFRATI E, KUPFERMAN R, et al. Geometry and mechanics in the opening of chiral seed pods[J]. [Science](#) 333, 2011: 1726-1730.
- [67] ZHANG Q, ZHANG K, HU G K. Smart three-dimensional lightweight structure triggered from a thin composite sheet via 3D printing technique[J]. [Scientific Reports](#), 2016, 6(1): 201700675.
- [68] TSCHOEGL N W. The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior[M]. Berlin: Springer Verlag, 1989.
- [69] TOBUSHI H, HASHIMOTO T, HAYASHI S, et al. Thermo-mechanical constitutive modeling in shape memory polymer of polyurethane series[J]. [Journal of Intelligent Material Systems and Structures](#), 1997, 8(8): 711-718.
- [70] MOMENI F, SABZPOUSHAN S, VALIZADEH R, et al. Plant leaf-mimetic smart wind turbine blades by 4D printing[J]. [Renewable Energy](#), 2019, 130: 329-351.
- [71] MOMENI F, NI J. Nature-inspired smart solar concentrators by 4D printing[J]. [Renewable Energy](#), 2018, 122: 35-44.
- [72] CASAVOLA C, CAZZATO A, MORAMARCO V, et al. Orthotropic mechanical properties of fused deposition modeling parts described by classical laminate theory[J]. [Materials & Design](#), 2016, 90: 453-458.
- [73] HOA S V. Factors affecting the properties of composites made by 4D printing (moldless composites manufacturing)[J]. [Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science](#), 2017, 3(3): 1-9.
- [74] BOGETTI T A, GILLESPIE J W. Process-induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates[J]. [Journal of Composite Materials](#), 1992, 26(5): 68.
- [75] WANG Q R, T X Y, HUANG L, et al. Programmable morphing composites with embedded continuous fibers by 4D printing[J]. [Materials & Design](#), 2018, 155: 404-413.
- [76] LEE A Y, AN J, CHUA C K, et al. Preliminary investigation of the reversible 4D printing of a dual-layer component[J]. [Engineering](#), 2019, 5(6): 1159-1170.
- [77] VERO F. Fullcure material[EB/OL]. [2019-1-13]. <https://>

- www.goengineer.com/products/vero-family/.
- [78] RITGER P L, PEPPAS N A. A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs[J]. *Journal of Controlled Release*, 1987, 5(1): 23-36.
- [79] FLORY P J, REHNER J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1943, 11(11): 512-520.
- [80] SOSSOU G, DEMOLY F, BELKEBIR H, et al. Design for 4D printing: A voxel-based modeling and simulation of smart materials[J]. *Materials & Design*, 2019, 175: 107798.
- [81] SOSSOU G, DEMOLY F, BELKEBIR H, et al. Design for 4D printing: Modeling and computation of smart materials distributions[J]. *Materials & Design*, 2019, 181: 108074.
- [82] KIM B, LAFLAMME K, PEPPAS N A. Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(6): 1606-1613.
- [83] 卢宇源, 安立佳, 王健. 高分子黏弹性的经典唯象模型[J]. *高分子学报*, 2016(6): 688-697.
- LU Yuyuan, AN Lijia, WANG Jian. Classical phenomenological model of polymer viscoelasticity[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(6): 688-697(in Chinese).