

3D打印高强度水凝胶实验的创新实验教学设计

周强^{1,2}, 朱平平^{1,2}, 邵伟^{1,2}, 胡万群^{1,2}, 雷璇^{1,2}, 杨海洋^{1,*}

¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

² 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

摘要: 目前3D打印教学实验的内容大都是利用商业化聚合物让学生初步了解3D打印的基本流程。这种基础实验难以让学生接触到前沿的新型材料, 对于新材料如何与3D打印技术结合这些底层科学问题也往往被忽略。高分子凝胶具有富溶剂特性和良好的生物相容性, 在组织工程、药物输送、柔性电子等诸多领域都有着广泛的应用前景。本实验结合了作者近期的科研成果, 在给学生指定新型凝胶基材料之后(水凝胶/有机凝胶), 引导学生探索调控凝胶基材料的流变学性能和溶胀性能, 并将凝胶基材料和3D打印技术有效地结合起来, 从而对这种先进材料的加工方式有更加具体的了解。本实验的教学设计, 强化了学生对诺贝尔奖成果的深入理解, 并增强了学生运用所学专业知

关键词: 3D打印; 水凝胶; 有机凝胶; 溶剂置换; 诺贝尔奖成果

中图分类号: G64; O6

Innovative Experimental Teaching Design for 3D Printing High-Strength Hydrogel Experiments

Qiang Zhou^{1,2}, Pingping Zhu^{1,2}, Wei Shao^{1,2}, Wanqun Hu^{1,2}, Xuan Lei^{1,2}, Haiyang Yang^{1,*}

¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

Abstract: Currently, the content of 3D printing teaching experiments mostly focuses on introducing students to the basic workflow of 3D printing using commercially available polymers. However, these basic experiments often fail to expose students to cutting-edge new materials and overlook the underlying scientific questions of how these new materials can be combined with 3D printing technology. High-strength hydrogels, with their solvent-rich properties and excellent biocompatibility, have extensive prospects in various fields such as tissue engineering, drug delivery, and flexible electronics. This experiment integrates the author's recent scientific research achievements and instructs students to explore the rheological properties and swelling behavior of designated novel gel-based materials (hydrogels/organogels), effectively combining these gel-based materials with 3D printing technology, thereby gaining a more specific understanding of the processing methods of these advanced materials. The instructional design of this experiment enhances students' in-depth understanding of Nobel Prize achievements, strengthens their awareness of applying their professional knowledge to serve national development needs, and cultivates their innovative spirit and teamwork consciousness in the face of exploration.

收稿: 2023-10-16; 录用: 2023-12-18; 网络发表: 2023-01-02

*通讯作者, Email: yhy@ustc.edu.cn

基金资助: 安徽省质量工程项目(2021kcszsfkc469); 2023年度中国科学技术大学校级本科质量工程项目(2023xkcszkc01); 教育部首批虚拟教研室(大学化学实验课程群虚拟教研室)建设项目

Key Words: 3D printing; Hydrogel; Organogel; Solvent replacement; Nobel Prize achievements

1 引言

3D打印, 又称“增材制造”, 是快速成形技术的一种, 其以数字模型文件为基础, 将材料通过打印机进行逐层累加来制造物体, 借助其高自由度成型优势及“增材制造”特性, 3D打印技术已经在航空航天、汽车、生物医药、文化创意领域被广泛用来生产复杂三维结构^[1-3]。3D打印技术具有高度交叉学科特性, 对学生的物理、化学、机械、计算机等综合能力有着一定的训练, 非常适合本科阶段的实验实训。然而目前大部分3D打印教学实验的重点都是利用商业化的3D打印聚合物(聚乳酸、ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂)、光固化树脂前驱体等), 让学生初步了解不同3D打印技术的区别和3D打印的基本流程^[4,5]。学生往往只需要设计搜集3D打印模型而无需设计新型材料, 这让同学们难以接触到前沿的新型材料, 对于新材料如何与3D打印技术结合这些底层科学问题也往往被忽略。高分子水凝胶具有富溶剂特性和良好的生物相容性, 在组织工程、药物输送、柔性电子等诸多领域都有着广泛的应用前景。水凝胶与3D打印技术的结合既可以有很多激动人心的科技成果, 比如基于水凝胶材料3D打印出的“类肺器官”结构, 可以在体外模拟肺气囊的生理学功能, 实现了往周围血管输送氧气的功能^[6]; 也可以与日常生活相结合, 以新鲜蔬菜为原料, 利用食品亲水胶体进行新鲜蔬菜的3D食品打印, 为吞咽困难的人群开发饮食个性化的供应链^[7]。

本案例结合作者最近的科研论文^[8], 通过对3D打印材料进行一定的拓展、3D打印设备进行简单的改造, 在给学生们指定新型凝胶基材料之后(水凝胶/有机凝胶), 引导学生探索调控凝胶基材料的流变学性能和溶胀性能, 并将凝胶基材料和3D打印技术有效地结合起来, 从而对这种先进的材料加工方式有更加具体的了解, 对3D打印技术目前需要解决的重点问题和前沿方向有一个更加全面的认识。同时, 3D打印技术作为“十四五”国家重点研发计划的重点发展方向之一, 也是未来材料加工的一个重要方向, 将会在航空航天、国防建设、数字医疗等重大领域有着重要的应用, 本教学设计实践也能增强学生运用所学专业知​​识服务国家发展需求的意识, 培养学生分工合作的团队意识和勇于探索的创新精神。

2 课程教学案例的设计与实施

2.1 案例的导入

3D打印技术的基础就是3D打印材料, 高分子生物材料作为非常重要的一类材料得到了广泛的关注。其中, 高分子水凝胶是具有较高水含量的聚合物网络, 能够吸收大量的水分但不溶于水的高分子或大分子聚集体, 同时具有固体和液体的性质, 水凝胶的富水性使其能够广泛应用于驱动器^[9,10]、智能传感器^[11,12]、人造软骨^[13]和生物组织^[14]等领域, 是非常适用于生物体的一类高分子生物材料, 但与此同时大量水环境的存在也使得3D打印水凝胶力学性能较差, 加工难度较大(加工温度需要远低于水沸点)。

目前3D打印水凝胶的报道按照其设计的方案可以分为以下两大类: 光固化3D打印技术^[15,16]和墨水直写3D打印技术^[17]。光固化3D打印技术是利用水凝胶前驱体中含有光敏基团, 被特定光束照到的部分会发生聚合反应或交联反应从而固化, 未被光照的部位则会保持液体状态, 水凝胶随着光线的移动层层固化, 最终得到实体结构。墨水直写3D打印技术将水凝胶前驱体通过各种手段从喷头挤出, 逐层堆砌, 最终形成三维结构。墨水直写3D打印技术的精度和打印速度往往小于前者, 但是其对于凝胶体系的选择更加灵活, 而且可以利用多喷头同时打印多种水凝胶。

传统的3D打印水凝胶体系为了保证打印结构的精确可控, 往往将目光聚焦在水凝胶本体材料上, 直接对水凝胶本体进行加工, 一步成型。大量水环境的存在也使得3D打印水凝胶力学性能较差, 加工难度较大(加工温度需要远低于水沸点)。到目前为止, 3D打印高强度水凝胶的报道依旧比较少, 而且其中大部分水凝胶的力学性能也无法到达人体内部分组织(软骨)的强度及韧性。通过合理的设

计, 在水凝胶的制备过程中添加多重的作用力将是制备3D打印高强度水凝胶的一个重要思路。

2.2 案例的研讨

2.2.1 走近诺贝尔奖: 理解水凝胶和有机凝胶的“软物质”特征

Pierre Gilles de Gennes (皮埃尔·德让纳) “因发现从简单系统的有序现象中发展起来的研究方法能够推广至更复杂形态的物质(特别是液晶和聚合物)”而获得1991年的诺贝尔物理学奖。德让纳在诺贝尔物理学获奖演讲中提出“软物质”的概念。水凝胶和有机凝胶都是典型的软物质。

2.2.2 运用逆向推理思维模式, 采用“先破坏作用、加工成型, 再恢复作用、加固体系”的思路

本教学案例中, 我们拟通过有机溶剂破坏部分超分子作用, 再利用溶剂置换的过程恢复超分子作用, 在3D打印凝胶体系中引入有机凝胶这样一个过渡产物, 不仅可以利用高沸点有机溶剂提升打印结构的保存性, 更是可以通过改变有机凝胶的强度来改变3D打印材料本身的性能, 并引入多种作用力来提高3D打印水凝胶的强度和应用范围。

本案例拟采用“破坏作用加工成型-恢复作用加固体系”的思路, 设计“3D打印有机凝胶-溶剂置换得到水凝胶”的两步打印方法, 先利用合适的溶剂来破坏强韧水凝胶之间的超分子作用力使前驱体呈现一个较低的黏度, 通过光固化或者墨水直写的方式将前驱体加工成型后再通过溶剂置换除掉溶剂, 恢复超分子作用以得到高强度3D打印水凝胶体系。此种方法得到的水凝胶不仅拥有较高的强度, 多种作用力的引入也为制备具有特异响应性的4D打印水凝胶提供了有力的条件(4D打印: “可编程物质”的3D打印技术, 物体通过3D打印方式制造出来以后, 其形状或性能可以在特定刺激下自我变换)。在这样一个大致的思路下, 通过引导学生查阅相关的论文, 对3D打印材料进行一定的拓展, 3D打印设备进行简单的改造, 让学生们自主设计合成新型凝胶基材料(水凝胶/有机凝胶), 引导学生探索调控凝胶基材料的流变学性能和溶胀性能, 并将凝胶基材料和3D打印技术有效地结合起来, 从而实现3D打印高强度水凝胶的一个重要思路。

2.3 实验方案的设计: 鼓励学生自主探究

2.3.1 鼓励学生自己选择聚合物合成路线

新材料能否用于墨水直写3D打印, 最重要的就是其流变学性能是否满足条件。在实际开展实验前, 教师结合作者最近的科研论文, 给学生们指定凝胶基材料(共聚高分子有机凝胶), 学生根据指定的凝胶体系查找共聚单体的比例、凝胶固含量、溶剂种类对有机凝胶流变学性能的影响, 讨论后形成自己团队的实验方案。合成路线的选择需要考虑多种因素, 这一过程的实施不仅可以调动学生的主观能动性, 更可以培养学生查阅分析文献、总结归纳科学问题的能力。根据学生提交的方案, 指导教师验证实验方案的可行性并缩小学生的选择范围, 进一步指导学生思考实验方案的细节及实施流程, 让学生在此过程中对聚合物的流变学性能与3D打印技术的结合有一个新的认识。

2.3.2 鼓励学生自己选择3D打印路线

在确定聚合物体系之后, 通过改变共聚单体的比例、凝胶固含量、溶剂种类等参数调控有机凝胶的流变学性能, 使有机凝胶的流变学性能在不同条件下能够分别满足墨水直写3D打印或者光固化打印的条件, 在此过程中, 学生可以自由选择光固化打印或者墨水直写打印的方式。此外, 由于本体系拟用“破坏作用加工成型-恢复作用加固体系”的思路, 设计“3D打印有机凝胶-溶剂置换得到水凝胶”的两步打印方法, 因此将前驱体加工成型后再通过溶剂置换除掉溶剂, 恢复超分子作用以得到高强度3D打印水凝胶体系。这与传统工业化材料只能用于固定打印方式有明显的区别, 也能让学生更好地理解不同种类3D打印技术对于材料的要求。

2.4 案例的实施

通过上述路线分析(图1), 指导教师需要在实验课前两周布置实验任务, 要求学生根据已发表的论文和其他相关文献调研结果设计实验方案:

- (1) 对所选用的聚合物凝胶体系, 如果选用墨水直写打印的方式, 哪些参数(共聚单体的比例、

凝胶固含量、溶剂种类)是调控有机凝胶流变学性能的关键参数,如何去设置?

(2) 对所选用的聚合物凝胶体系,如果选用光固化打印的方式,有机凝胶前驱体的黏度和光固化能力需要怎么调控?共聚单体的比例、凝胶固含量、溶剂种类等参数与墨水直写打印方法有何不同?

(3) 如何设计相关的打印方式,不同打印方式需要对现有的3D打印设备进行怎样的改造?

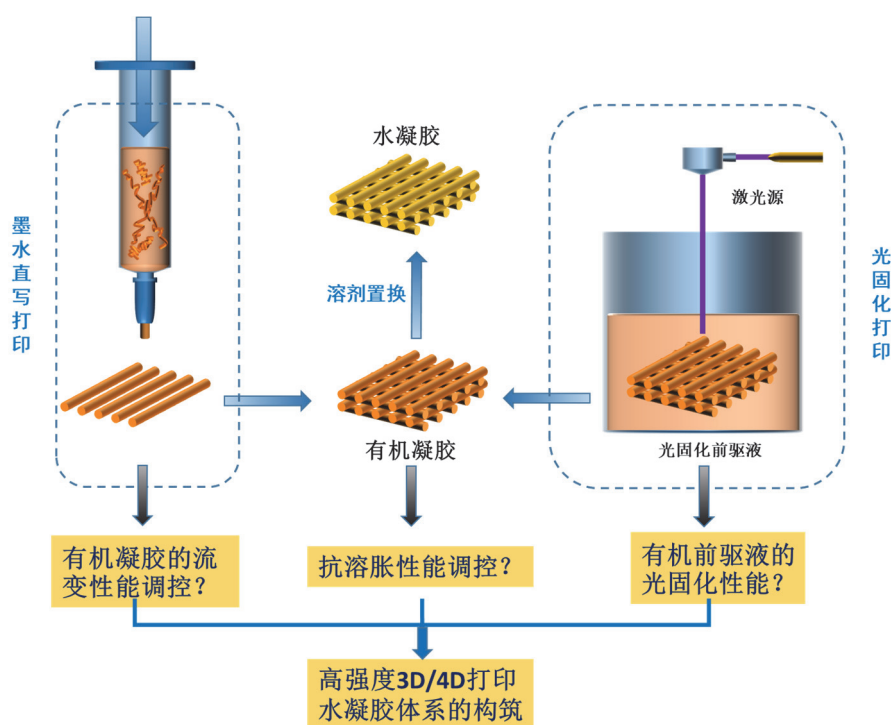


图1 基于3D打印-溶剂置换方法的高强度3D/4D水凝胶设计思路与总体研究框架

激发起学生兴趣后,结合指导教师预先布置的问题和学生文献调研结果,可以通过翻转课堂的形式,以学生为主导,讨论实验方案的可行性和具体细节。根据学生文献查阅情况,可将学生分成4-6人一组,每组学生结合自己的文献调研结果,与指导教师讨论确定具体的凝胶体系选择、3D打印实施条件、实验方案细节(全面评估方案的可行性;根据实验室条件,确定仪器、试剂的具体用量等细节)。图2a显示了有机凝胶网络通过墨水直写3D打印的制备过程。打印出来的有机凝胶在水中溶剂置换,将有机溶剂替换为水,恢复超分子作用就可以得到不同打印形状的高强度3D打印水凝胶体系(图2b)。虽然打印出来的水凝胶在外形上并没有传统商业化聚合物那么好看,但是整个实验从材料制备、性能调整、打印过程设计都是自主设计实现的,对于学生理解新材料如何与3D打印技术结合这些底层科学问题具有很好的启发作用。分组前教师可鼓励不同的小组选择不同的方向,以便每个小组的具体实验条件互补,这样有利于组间共享实验数据,形成可对比和讨论的数据结果,便于后续分析和使用。通过这一机制,培养了学生团队合作意识和组织协调能力,数据分析和合成路线及条件的综合评价能力,在分析、讨论中,提升学生的创新意识和合作思维。

实验过程中,学生以小组为单位分工协作,根据不同的设计路线分别设计聚合物体系和3D打印方式,最后通过测试打印材料的强度和模型精确度,来判断不同小组对3D打印实验的理解程度。教师在实验过程中指导学生完成实验,并巡查整个实验过程,评价学生操作的科学性和规范性。针对不同的3D打印设计思路,考核评价的重点也会有一定的差异:

(1) 对于选用墨水直写打印的同学,实验重心应该在调节有机凝胶的流变学性能上,评价重点

在于墨水直写打印结构的稳定性以及有机凝胶的流变性能(如果有升温的话,需要测试有机凝胶强度随温度变化的数据)。

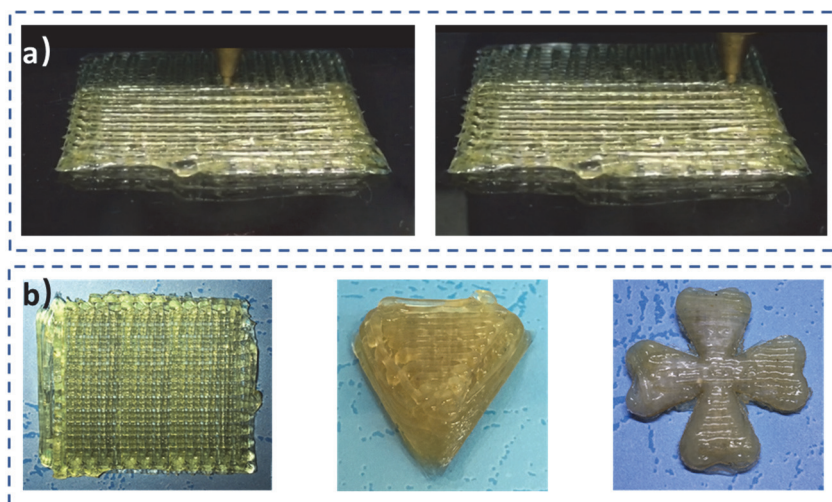


图2 (a) 有机凝胶的墨水直写3D打印过程; (b) 溶剂置换后得到的3D打印高强度水凝胶

(2) 对于选用光固化打印的同学,实验重心应该在调节有机凝胶前驱体的黏度和光固化能力上,评价重点在于墨水直写打印结构的稳定性以及有机凝胶前驱体的基础黏度、固化时间。

2.5 课后拓展

学生以小组为单位,围绕指导教师提出的几个问题,比较、分析本组和其他组别实验数据情况,挖掘本组设计的路线和方法的优势和不足,打印得到的模型是否具有较高的分辨率和精确度。分析成功的经验和未达成部分的原因。结合分析结果,对后续可能进一步优化的环节,给出合理的建议。课后讨论的形式可以线下分组讨论(PPT汇报)的模式。如果没有条件,也可在实验报告中总结和展现。讨论的主题可基于以下几个方面,指导教师在全过程中需要重点鼓励同学们发扬创新创造的精神:

(1) 哪些材料可以被用于3D打印技术,3D打印技术与材料的结合具有怎样的优势?(呼应课前问题)

(2) 对于不同的材料,怎么判断这个材料适用于哪种3D打印方式,材料性能需要满足哪些参数以满足不同3D打印方法?(呼应课前问题)

(3) 目前3D打印高强度水凝胶材料还具有哪些弊端,可以在哪些方面提出一些改良改进的思路?

3 实施建议与预期效果考核

教师通过对课前文献调研和方案设计情况、预习报告、实验报告、操作规范性、实验态度和团队合作情况等形式所体现的素质和能力进行考核,制订相关评价标准,根据“学生产出导向”的理念,重点考查学生基础操作规范性的提升和创新思维的形成,具体考核项目见表1。本实验开设对象为本科生,实验时长约6个学时,学时具体分配为:有机凝胶制备及性能调整,3学时;3D打印过程,3学时。可以分为两次实验课完成。

在实验过程中,也希望能够体现出诺贝尔奖、科技前沿、创新创业等教学元素目标:

(1) 应提前预做实验,确定比较适宜的实验条件,保证学生能够比较顺利地顺利完成相关实验操作。

(2) 对不同类型的3D打印方式和材料都要有详细的了解,且需要准备不同种类的3D打印材料。

(3) 该实验案例,也可拓展到生物医疗、智能穿戴、柔性电子等领域。

表1 创新实验教学元素目标和考核设计

创新实验教学元素及目标	考核形式	考核标准
实验设计：鼓励自主探索材料制备、性能调整、打印过程等创新实验设计	课前调研报告	通过调研文献，查找共聚单体的比例、凝胶固含量、溶剂种类对有机凝胶流变学性能的影响
传承经典知识，结合学科前沿：“软物质”（经典诺奖知识）凝胶材料与3D打印技术（前沿科技）的结合，确保教学内容的前瞻性	预习效果检查	了解水凝胶、有机凝胶的“软物质”特征，了解3D打印与凝胶基材料结合的最新进展与难点痛点
培养学生运用逆向推理思维解决问题的能力：“先破后立”，先破坏作用加工成型、后恢复作用加固体系	方案设计思路	采用“先破坏作用、加工成型，再恢复作用、加固体系”的思路，设计“3D打印弱有机凝胶-溶剂置换得到高强度水凝胶”的两步法
分工协作的团队精神	实验过程打分	分工协作合理；规范观察和记录实验现象和数据
探究3D打印实验与社会产业、国家战略的结合程度	课后总结报告	结合3D打印技术的发展史，与十四五国家战略需求结合，培养学生创新创业精神，激发学生科技报国的家国情怀和使命担当

4 结语

本项目的课程教学设计希望通过水凝胶与3D打印技术的结合，进一步提升学生对先进材料、前沿技术的兴趣，提升学生的创新思维，加强高分子物理实验的育人作用。本实验设计兼顾基础操作规范性和合成路线多样性、创新性的重要意义，从学科前沿角度出发，体现了新方法和新手段对解决增材制造领域的重要价值，从诺贝尔奖、科技前沿、创新创业等教学元素维度出发，有望进一步加强学生对先进制造材料的认同感，提升学生基于科学创新契机，实践和解决实际合成问题的能力。

在分子物理及实验系列课程建设中，教师团队注重提升高阶性、突出创新性以及增加挑战度，强化创新实验建设。“高分子物理”获批为第二批国家级一流本科课程、2021年安徽省课程思政示范课程。“高分子物理实验”课程获批为2023年校级课程思政示范课程。系列课程建设在国内高校已产生良好的示范辐射作用。

参 考 文 献

- [1] Arefin, A. M. E.; Khatri, N. R.; Kulkarni, N.; Egan, P. F. *Polymers* **2021**, *13* (9), 1499.
- [2] Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. *Compos. Part B-Eng.* **2018**, *143*, 172.
- [3] 张亚莲, 常若寒, 姚草根, 张绪虎, 丁俊峰, 李启军. *宇航材料工艺*, **2022**, *52* (2), 67.
- [4] 郑红伟, 张艳蕊, 马玉琼, 李世杰, 戴士杰. *实验技术与管理*, **2015**, *32* (11), 159.
- [5] 谭跃刚, 陈章念, 张帆, 周祖德, 陈雅辉. *实验室研究与探索*, **2016**, *35* (9), 246.
- [6] Grigoryan, B.; Paulsen, S. J.; Corbett, D. C.; Sazer, D. W.; Fortin, C. L.; Zaita, A. J.; Greenfield, P. T.; Calafat, N. J.; Gounley, J. P.; Ta, A. H. *et al. Science* **2019**, *364* (6439), 458.
- [7] Pant, A.; Lee, A. Y.; Karyappa, R.; Lee, C. P.; An, J.; Hashimoto, M.; Tan, U.; Wong, G.; Chua, C. K.; Zhang, Y. *Food Hydrocolloid*. **2021**, *114*, 106546.
- [8] Zhou, Q.; Yang, K. X.; He, J. Q.; Yang, H. Y.; Zhang, X. Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (47), 14913.
- [9] Ma, C. X.; Li, T. F.; Zhao, Q.; Yang, X. X.; Wu, J. J.; Luo, Y. W.; Xie, T. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (32), 5665.
- [10] Ma, C. X.; Lu, W.; Yang, X. X.; He, J.; Le, X. X.; Wang, L.; Zhang, J. W.; Serpe, M. J.; Huang, Y. J.; Chen, T. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (7), 1704568.
- [11] Han, L.; Lu, X.; Wang, M. H.; Gan, D. L.; Deng, W. L.; Wang, K. F.; Fang, L. M.; Liu, K. Z.; Chan, C. W.; Tang, Y. H.; *et al. Small* **2017**, *13* (2),

1601916.

- [12] Han, L.; Yan, L. W.; Wang, M. H.; Wang, K. F.; Fang, L. M.; Zhou, J.; Fang, J.; Ren, F. Z.; Lu, X. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (16), 5561.
- [13] Xu, B.; Li, Y. M.; Gao, F.; Zhai, X. Y.; Sun, M. G.; Lu, W.; Cao, Z.; Liu, W. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (30), 16865.
- [14] Ghobril, C.; Grinstaff, M. W. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (7), 1820.
- [15] Billiet, T.; Vandehaute, M.; Schelfhout, J.; Vlierberghe, S. V.; Dubruel, P. *Biomaterials* **2012**, *33* (26), 6020.
- [16] Xing, J. F.; Zheng, M. L.; Duan, X. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5031.
- [17] Ambrosi, A.; Pumera, M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (10), 2740.