

## 基于光引发可逆加成断裂链转移自由基聚合的3D打印

李佳佳\*, 张翔俣, 袁智涵, 钱正阳, 朱健\*

苏州大学材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123

**摘要:** 针对高分子化学本科教学中“活性自由基聚合”知识点抽象, 学生难以理解的教学难题, 开展了光引发可逆加成断裂链转移(RAFT)自由基聚合3D打印实验。实验首先合成O-(乙基)-S-(2-丙酸乙酯基)黄原酸酯(EXEP), 随后使用商用光敏树脂, 进行添加/不添加EXEP条件下的3D打印。随后使用得到的打印体开展荧光功能后修饰与焊接对比实验。通过对比实验现象, 深入理解活性自由基聚合机理及其对产物后功能化能力的影响, 实现“活性自由基聚合”原理的“可视化”和实例化应用展示。本实验将基础理论有机融合到趣味实验中, 实验耗时合理, 操作简便, 效果明显, 符合本科教学实验基本要求, 有助于提升学生综合分析能力, 激发学生深入研究的兴趣, 培养其创新意识及拓展延伸的能力。

**关键词:** 活性自由基聚合; 可逆加成-断裂链转移(RAFT); 3D打印; 数字光处理技术(DLP)

**中图分类号:** G64; O6

## 3D Printing Based on Photo-Induced Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization

Jiajia Li\*, Xiangyu Zhang, Zhihan Yuan, Zhengyang Qian, Jian Zhu\*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu Province, China.

**Abstract:** This experiment addresses the challenge of understanding the abstract concept of “living” in living radical polymerization within the undergraduate teaching of polymer chemistry course. We conducted a 3D printing experiment using photo-induced reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Initially, we synthesized O-(ethyl)-S-(2-propyl ethanoate thio) xanthate (EXEP) under optimized conditions. Subsequently, 3D printing was performed with commercial photosensitive resin under conditions with and without EXEP. The printed structures were then subjected to post-modification with a fluorescent monomer, and a comparative experiment on polymer welding was conducted. By analyzing and comparing the experimental results, we aimed to visually demonstrate the mechanism of living radical polymerization and its impact on post-functionalization. This experiment seamlessly integrates foundational theory into an engaging practical context. It is characterized by its reasonable duration, simplicity in operation, significant outcomes, and alignment with basic requirements for undergraduate teaching experiments. Furthermore, it contributes to enhancing students' comprehensive analytical abilities, sparking their interest in deeper research, and cultivating their innovative awareness and extension capabilities.

**Key Words:** Living radical polymerization; Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT); 3D Printing; Digital light processing (DLP) technology

新型聚合方法的开发一直是高分子化学的研究热点。1956年, Szwarc<sup>[1]</sup>首次报道了活性阴离子聚合, 开创了高分子合成的新时代。通过“活性聚合”可以对高分子化合物的结构进行调控, 制备具有可控分子量与明确端基结构的高分子, 实现高分子的结构设计<sup>[2]</sup>。随后, 开发更多的活性聚合技术成为高分子化学研究的核心。20世纪90年代, 活性可控自由基聚合取得了重大进展, 高分子科学家相继提出了氮氧稳定自由基聚合(NMP)<sup>[3]</sup>、原子转移自由基聚合(ATRP)<sup>[4,5]</sup>、可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合<sup>[6]</sup>等方法。其中, RAFT聚合由于其可控单体范围广、聚合条件温和等特点, 已发展成为最通用的活性自由基聚合技术之一<sup>[7]</sup>。RAFT聚合通过在传统自由基聚合中加入具有特殊结构的链转移试剂, 利用增长链自由基与链转移试剂间的快速链转移反应构建活性链与休眠链之间的平衡, 从而实现了对聚合物端基、组成、结构和分子量的控制<sup>[8]</sup>。

高分子化学课程是化学和材料等相关专业的专业基础课。我国高分子化学本科课程教学中, 自2002年前后便设有活性可控自由基聚合的理论教学内容。但学生在学习该章节时, 仅凭书本上的简单介绍很难清晰理解活性自由基聚合的原理, 更难以对活性自由基聚合在分子合成中的开创性地位与广阔的研究前景产生深刻的认识<sup>[9]</sup>。解决这一教学难题, 需要从以下几个角度进行思考: 第一, 如何将活性自由基聚合的微观抽象概念在宏观层面上具象化和可视化; 第二, 如何充分利用现有科研成果增加实验教学中的趣味程度与探索空间, 调动学生学习理论知识与进行创新创造的热情。

3D打印技术自20世纪80年代成功商业化以来<sup>[10]</sup>, 在工程、汽车制造、医疗保健等领域得到了广泛应用, 被称为“第四代工业革命”的一个重要标志。光聚合3D打印技术由于其打印精度高、打印速度快、绿色环保等优势, 已成为多个领域增材制造的通用方法<sup>[11]</sup>。光聚合3D打印通过光照条件下光引发剂引发树脂单体聚合固化, 从而完成模型打印。在此过程中, 由液态的单体树脂通过聚合反应产生固态的聚合物, 实现了“聚合”的“可视化”。

在常见的光聚合3D打印中, 传统自由基聚合和阳离子聚合是最常用的化学机制。受限于聚合方法的限制, 这些方法对最终产品的性能缺乏有效的控制; 同时, 其化学机制决定了所得打印体缺乏继续活化的基团, 无法进一步功能化修饰, 因此也无法体现“活性”的概念。2020年, Boyer与Jin等人首次报道了基于RAFT聚合的3D打印技术<sup>[12]</sup>。近年来, 朱健教授课题组在活性自由基/阳离子聚合3D打印方向取得了一系列突破, 使得该技术在创造可再加工/活性3D材料领域得到了快速发展<sup>[13-15]</sup>。根据研究表明, 将活性自由基聚合应用在3D打印技术中, 可以创制出具有更均匀的聚合物网络结构与可功能化的活性材料<sup>[16]</sup>。利用这一特性, 将基于RAFT聚合的3D打印物体进行具有可视化效果的后修饰(例如荧光修饰, 聚合物焊接等), 同时与普通3D打印物体的修饰效果进行对比, 即可实现“活性”的“可视化”。

为了契合本科实验教学要求, 根据科研团队前期研究成果进行实验条件的探索, 设计了8学时的“基于光引发可逆加成断裂链转移自由基聚合的3D打印实验”。本实验结合朱健教授课题组开发的黄原酸酯(*O*-(乙基)-*S*-(2-丙酸乙酯基)黄原酸酯, EXEP)调控的光引发RAFT聚合, 实现耐氧和快速活性3D打印体系<sup>[15]</sup>。实验过程中首先进行EXEP的合成, 继而使用DLP-3D打印机与商用树脂体系进行打印, 分别在体系中不添加或添加EXEP, 开展普通3D打印与基于RAFT的3D打印。对比两种条件下所得打印体的后功能化——荧光单体修饰与焊接。通过实验现象对比, 分析EXEP的存在对3D打印物体后功能化能力的影响。

## 1 实验目的

本实验对本科阶段高分子化学基础教学内容中“活性聚合”这一概念进行了从微观到宏观的可视化诠释, 与前沿科学研究紧密结合。通过实验背景知识介绍、实验操作和结果分析三个实验教学流程, 可以达到以下教学目的:

- 1) 通过实验操作了解与熟悉3D打印技术, 让材料创制的快乐激发学生探索与创造的热情。

2) 通过RAFT聚合与3D打印技术相结合, 将本科教学中“活性聚合”这一微观抽象概念在宏观层面上可视化, 帮助学生清晰理解“活性聚合”的原理与广阔的应用前景。

3) 有效加深学生对结构-性质-功能关系的理解, 提高学生综合分析能力, 激发学生深入研究的兴趣, 培养其创新意识与拓展延伸的能力。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与材料

药品: 2-溴丙酸乙酯(98%)、乙醇(AR)、氢氧化钠(AR)、二硫化碳(AR)、乙酸乙酯(AR)、聚乙二醇二丙烯酸酯(AR, 源叶)、丙烯酸四苯基乙烯酯(99%, 西安齐岳生物科技有限公司)、打印树脂(ANYCUBIC)。

材料: 50 mL圆底烧瓶、回流冷凝管、恒压滴液漏斗、分液漏斗、锥形瓶等。

### 2.2 设备与表征

#### 2.2.1 设备

搅拌器(德国IKA)、天平(北京赛多利斯)、旋转蒸发仪(郑州科泰)、DLP3D打印机(深圳ANYCUBIC)、核磁共振仪(德国Bruker 300 MHz)。

#### 2.2.2 表征方法

EXEP的氢谱核磁在核磁共振仪上以 $\text{CDCl}_3$ 为溶剂, TMS为内标测定, 样品浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 2.3 实验原理

#### 2.3.1 EXEP的合成

EXEP的合成如图1所示: 在50 mL的圆底烧瓶里将氢氧化钠(0.5 g, 12.5 mmol)溶于10 mL乙醇。搅拌至完全溶解后滴加二硫化碳(1.51 mL, 25 mmol), 反应15 min后滴加2-溴丙酸乙酯(2 g, 11.1 mmol), 继续搅拌0.5 h。停反应, 用50 mL乙酸乙酯稀释后水洗分液, 收集有机相, 加入无水硫酸钠干燥。干燥完过滤, 滤液用旋转蒸发仪除去乙酸乙酯后得淡黄色产物。

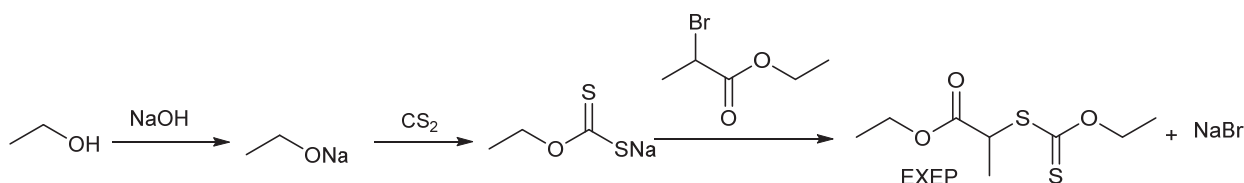


图1 EXEP合成步骤

#### 2.3.2 数字光处理(DLP) 3D打印技术

数字光处理(DLP)技术是通过分层显示打印体图像逐层固化光敏树脂, 从而创建出3D打印对象的一种快速成型技术。该技术首先利用软件把打印模型切片建模, 由投影仪依次播放每一层“幻灯片”, 在每一薄层图像区域, 打印树脂通过光聚合固化, 形成零件的一个薄层。然后可移动平台向上移动一层, 投影仪播放下一张幻灯片, 进行下一层树脂固化, 如此循环, 直至打印结束。DLP技术具有打印速度快、打印精度高等特点。DLP-3D打印机组成如图2所示。

#### 2.3.3 商用树脂固化原理

商用树脂的主要成分为树脂单体与光引发剂。当3D打印体系中不含有EXEP时, 光固化机理为传统自由基聚合机制, 如图3所示。

#### 2.3.4 EXEP调控的树脂固化原理

当3D打印体系中含有EXEP时, 光固化机理为RAFT聚合机制, 如图4所示。

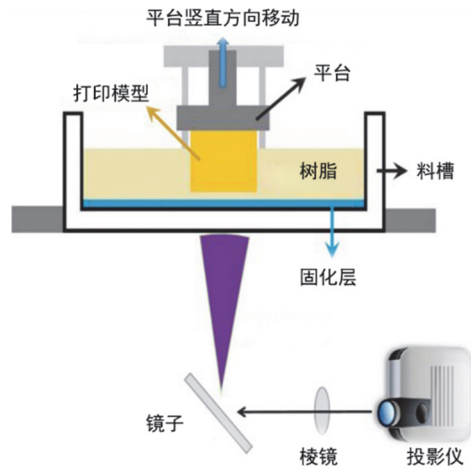
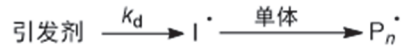
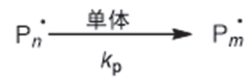


图2 数字光处理(DLP) 3D打印机组成

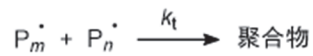
1. 链引发:



2. 链增长:



3. 链终止:



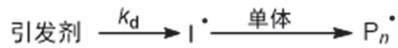
4. 链转移:



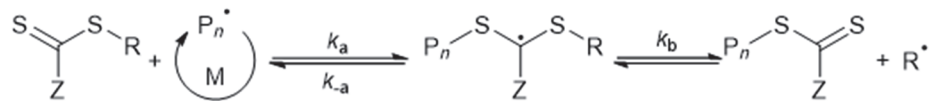
YS为单体、引发剂、溶剂或大分子, Y为其中一个原子

图3 传统自由基聚合机理

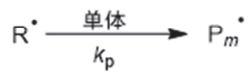
1. 链引发:



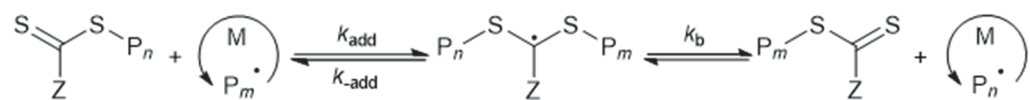
2. 链转移:



3. 链引发:



4. 链平衡:



5. 链终止:

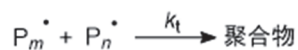


图4 RAFT聚合机理

### 2.3.5 荧光单体修饰实验

四苯基乙烯具有聚集诱导发光(AIE)效应,将其接枝在聚合物链上,可在紫外光照射下产生荧光效果。为了证明打印物体的活性,使用荧光单体丙烯酸四苯基乙烯酯(TPE-a)开展3D打印基板的表面修饰。其原理为聚合物末端RAFT试剂(EXEP)被重新活化,从而产生链增长自由基进行活性自由基聚合。反应结束后用紫外灯照射即可观察到清晰的荧光现象。反应表达式如图5所示。

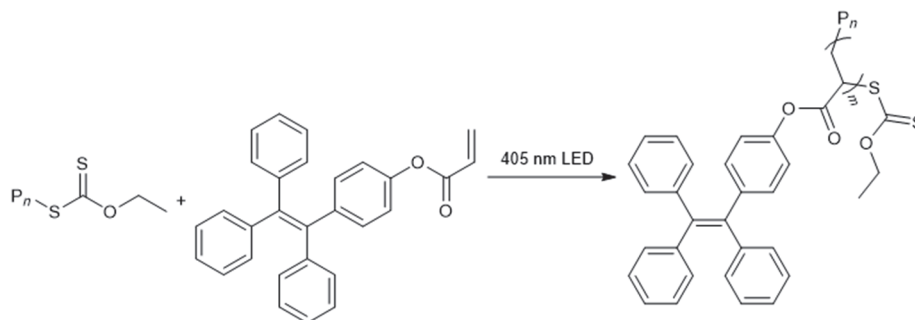


图5 3D打印物体荧光单体修饰原理

### 2.3.6 聚合物焊接实验

将EXEP调控的3D打印基板切断,在断面处涂抹一定量单体(聚乙二醇二丙烯酸酯, PEGDA),在紫外光照射下,断面处聚合物末端RAFT试剂(EXEP)被重新活化,从而产生链增长自由基进行活性自由基聚合,实现对断面的焊接。反应原理如图6所示。

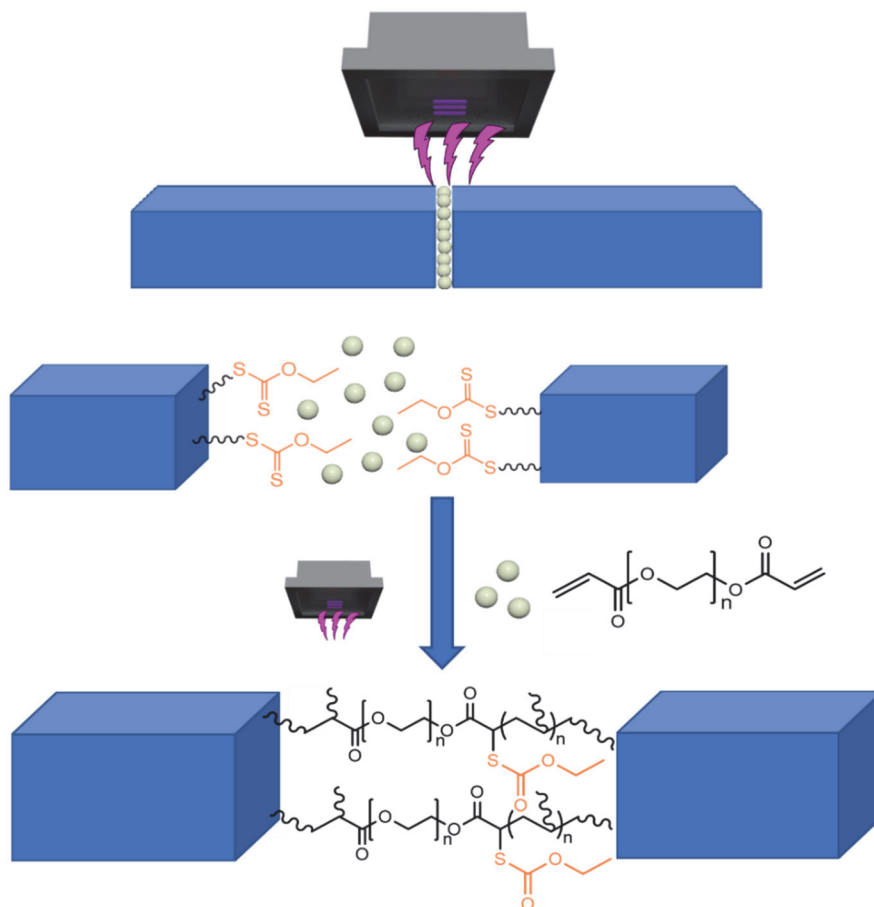


图6 3D打印产物焊接原理

### 3 结果与讨论

#### 3.1 EXEP的合成

本实验通过优化反应物配比，在反应结束后只需水洗除去过量的水溶性黄原酸盐等杂质，旋蒸除去溶剂即可获得纯净的EXEP，产率在90%以上。所得产物使用氘代氯仿溶解后进行核磁氢谱测试，结果如图7所示。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.66 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{C(O)CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.40 (q,  $J = 7.4$  Hz, 1H, CH), 4.23 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{C(S)OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.59 (d,  $J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.44 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{C(S)CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.31 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{C(O)CH}_2\text{CH}_3$ )。

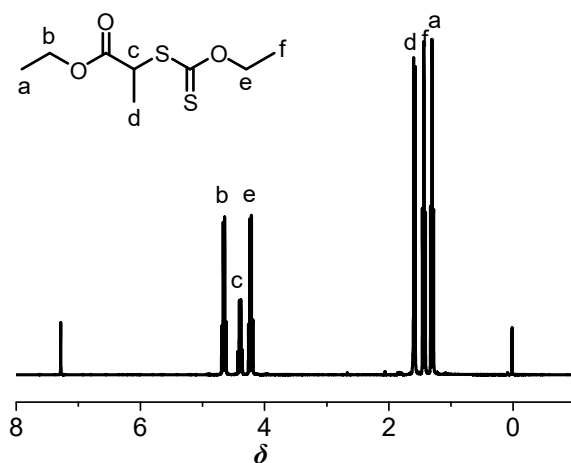


图7 EXEP的核磁共振氢谱图

#### 3.2 DLP-3D打印

根据实验步骤，分别利用含有EXEP的商用树脂与普通商用树脂进行3D打印。打印所得模型如图8所示，经过相同的打印条件和打印程序，两种树脂获得的打印体呈现相似外观。

为便于开展后修饰对比实验，分别利用两种树脂打印了平面基板，如图9所示，所得产品在外观上无显著差异。

#### 3.3 打印产物的后功能化

为了验证打印物体的活性特征，分别进行荧光单体修饰与焊接实验。

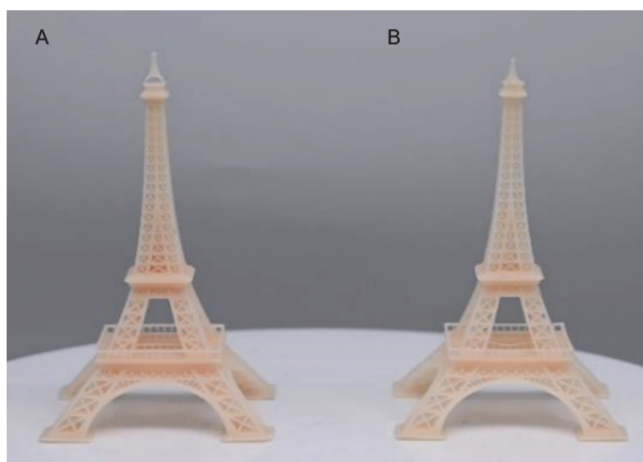


图8 打印的埃菲尔铁塔模型

(A) 普通商用树脂打印模型；(B) 含有EXEP的商用树脂打印模型

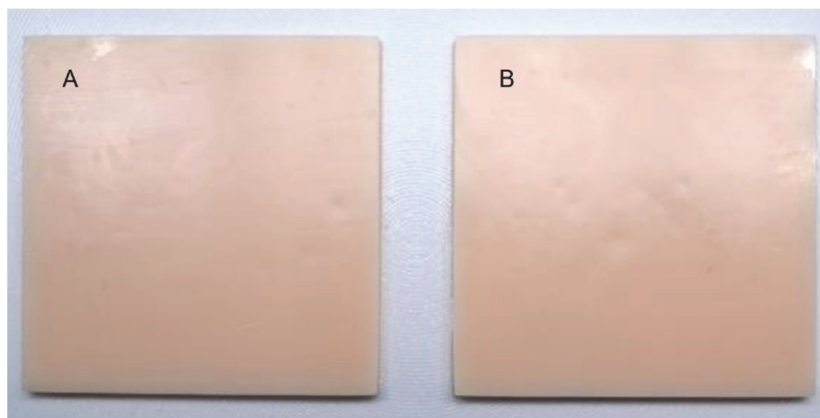


图9 打印的基板模型

(A) 普通商用树脂打印模型；(B) 含有EXEP的商用树脂打印模型

首先使用荧光单体四苯基乙烯-丙烯酸酯(TPE-a)对打印基板进行表面后修饰。利用3D打印机的数字光投影仪，将TPE-a (50 mg)溶解在DMSO (5 mL)中配制成打印单体溶液。将上述溶液放入打印机料槽，使用比赛logo图案进行打印。如图10B所示，光照45 min后，在紫外灯下可以观察到EXEP调控的3D打印基板表面呈现出清晰的修饰图案，而无EXEP参与的3D打印荧光修饰基板表面无荧光图案(图10 A)。该实验现象证明了EXEP调控的3D打印产品具有后功能化的能力，产品中聚合物链端基可被重新激活继而引发聚合反应。

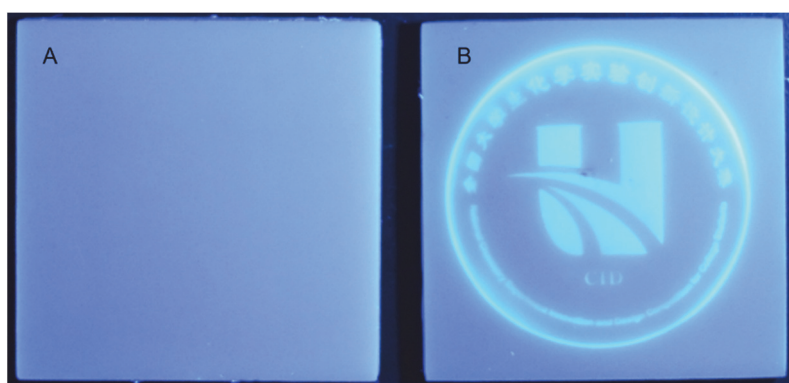


图10 修饰后的基板在紫外光下的照片

(A) 普通商用树脂3D打印基板；(B) 含有EXEP的商用树脂3D打印基板

接着进行化学焊接实验，其过程如图11所示。使用刀片分别切断无EXEP参与和EXEP调控的3D打印样条，在样条断面处涂抹少量聚乙二醇二丙烯酸酯，将断面对齐并置于玻璃板上，使用紫外灯照射45 min (图11A)。反应结束后，EXEP调控的3D打印样条断面已完全愈合，而无EXEP参与的3D打印样条未完成焊接(图11B)。将焊接完成的样条在乙酸乙酯中清洗。分别使用400、600、800、1000 g砝码进行拉力测试，可以发现焊接后样条至少可承受1000 g砝码的拉力(图11C)。该结果进一步证明了EXEP调控的3D打印产品具有后功能化能力，也表明活性3D打印可应用于可愈合或自愈合材料的创制。

### 3.4 教学建议

#### 3.4.1 实验安排建议

本实验全程共需8学时(表1)。其中课堂讲解需1学时；EXEP的合成及纯化共需3.5学时，建议该

部分内容由每位学生单独完成。打印树脂的配制及各种模型的3D打印需要2.5学时。荧光单体后修饰实验和焊接实验各需1学时，教师可将一个教学班内的学生(约20人)分为两组，每组学生进行一种后功能化实验即可。

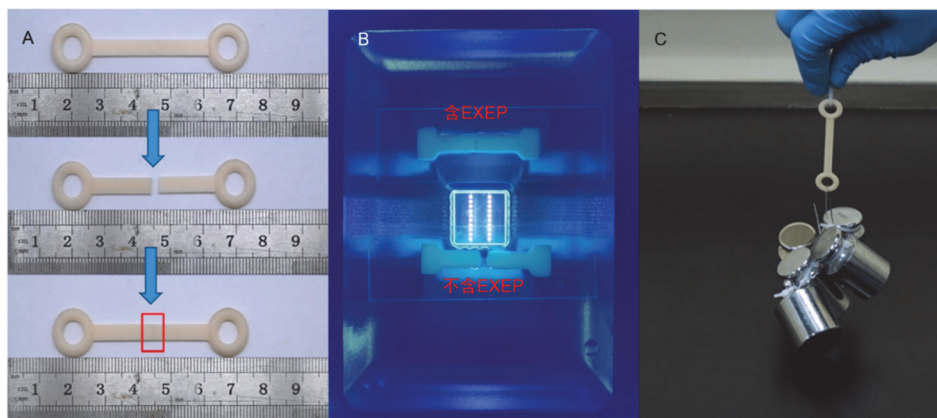


图11 (A) 含有EXEP树脂3D打印样条的焊接图; (B) 含有/不含有EXEP树脂的3D打印样条在紫外光下的焊接过程图; (C) 焊接后样条的拉力测试图

表1 实验课堂安排

序号	用时/min	操作步骤
1	70	EXEP的合成(详细步骤见2.3.1)
2	60	EXEP的水洗及萃取
3	50	EXEP溶液干燥及旋转蒸发
4	30	EXEP核磁表征
5	30	配制3D打印树脂: 称取1 g EXEP加入100 mL打印树脂中, 搅拌溶解
6	120	3D打印各种模型: 将树脂溶液加入打印机料槽, 导入打印模型文件, 运行打印机进行打印
7	60	荧光单体后修饰: 称取少量TPE-a溶于DMSO配制溶液涂抹于基板表面, 利用打印机光源进行图案后修饰
8	60	哑铃型样条焊接实验: 在切断的样条断面处涂抹少量聚乙二醇二丙烯酸酯, 利用紫外光照射进行焊接

### 3.4.2 实验成本核算

本实验试剂的用量较少, 成本约为21.68元/人(表2), 成本低廉, 便于推广至本科实验教学。

表2 本实验涉及的主要试剂用量及成本

试剂名称	价格	用量	成本
乙醇	0.0112元/mL	10 mL	0.112元
氢氧化钠	0.084元/g	0.5 g	0.042元
二硫化碳	0.11元/mL	1.51 mL	0.166元
2-溴丙酸乙酯	0.294元/g	2 g	0.588元
乙酸乙酯	0.0144元/mL	50 mL	0.72元
打印树脂	0.12元/mL	100 mL	12元
聚乙二醇二丙烯酸酯	0.448元/mL	1 mL	0.448元
丙烯酸四苯基乙酯	7600元/g	1 mg	7.6元

### 3.4.3 实验危险预防措施及注意事项

- 1) 本实验涉及有机合成, 需在通风橱中进行, 同时需要佩戴防护手套并穿戴实验服与护目镜。
- 2) 本实验涉及紫外灯的使用, 应避免用眼睛直视光源, 条件允许时可佩戴滤光护目镜。
- 3) 打印树脂中含有机试剂, 应避免直接与皮肤接触。

### 3.4.4 实验教学效果

苏州大学材料与化学化工学部的二年级本科生对本实验的3D实验部分兴趣较浓, 激发了强烈的求知欲与探索欲。部分学生在课下联系指导教师进入科研实验室, 对本实验中3D打印所得哑铃型样条进行了拉伸测试, 对比活性打印与非活性打印对聚合物机械性能的影响。可以看出本实验在培养学生科研兴趣的同时也拓展了其实践能力。也有学生借此加入了指导教师团队, 进行了最新的文献调研, 在3D打印领域从事一些探索性的工作, 为后面申请大学生创新创业项目做准备。因此本实验具有良好的可拓展性, 可进一步激发学生的自主学习能力与创新精神。

## 4 结语

本实验利用合成得到的EXEP作为调控试剂, 用于普通商用树脂DLP-3D打印, 实现了赋予打印体丰富后修饰的“活性”功能。通过荧光单体后修饰实验与聚合物焊接实验对比了活性3D打印所得材料与普通3D打印所得材料的性能区别, 生动展示了活性聚合所制备聚合物材料具有活性端基这一特点, 达到了活性聚合可视化的教学要求。本实验包含化合物合成、产物结构分析、聚合物材料3D打印、后修饰、聚合物焊接等环节, 可充分锻炼学生操作能力, 加深理论学习并提高综合能力。

## 参 考 文 献

- [1] Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [2] Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 6979.
- [3] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Gordon, K. H. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987.
- [4] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721.
- [5] Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614.
- [6] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Tam, P. T. L.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; *et al.* *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559.
- [7] Perrier, S. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433.
- [8] 潘祖仁. 高分子化学. 第5版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 112–113.
- [9] 张普玉, 柴云. 高分子通报, **2020**, *252* (4), 76.
- [10] Ligon, S. C.; Liska, R.; Stampfl, J.; Gurr, M.; Mülhaupt, R. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (15), 10212.
- [11] Corrigan, N.; Yeow, J.; Judzewitsch, P.; Xu, J.; Boyer, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (16), 5170.
- [12] Bagheri, A.; Engel, K. E.; Bainbridge, C. M. A.; Xu, J. T.; Boyer, C.; Jin, J. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 641.
- [13] Zhao, B.; Li, J.; Li, G.; Yang, X.; Lu, S.; Pan, X.; Zhu, J. *Small* **2023**, 2207637.
- [14] Zhao, B.; Li, J.; Li, Z.; Lin, X.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhu, J. *Macromolecules* **2022**, *55* (16), 7181.
- [15] Zhao, B.; Li, J.; Xiu, Y.; Pan, X.; Zhang, Z.; Zhu, J. *Macromolecules* **2022**, *55* (5), 1620.
- [16] Bagheri, A. *Macromolecules* **2023**, *56* (5), 1778.