

引用格式: 胡飞洋, 李昊丁, 栾书杨, 等. 光固化型 3D 打印聚合物材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2025, 45(1): 26-43.
HU Feiyang, LI Haoding, LUAN Shuyang, et al. Research progress of light-curing 3D printing polymer materials[J].
Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(1): 26-43.

光固化型 3D 打印聚合物材料研究进展

胡飞洋¹, 李昊丁¹, 栾书杨¹, 毛财旺¹, 陈稼淼¹, 范豪^{1*},
师建军^{2*}, 宋江选^{1*}

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 光固化 3D 打印是增材制造领域中发展历史最为悠久, 也是目前发展速度最快、应用最为广泛的技术之一。这项技术利用紫外光或其他形式的光源实现液态光敏聚合物的快速固化, 制造出传统加工方法难以实现的具有复杂几何结构的产品。本文总结 3D 打印光固化聚合物材料的最新研究进展, 涵盖不同类型的光固化聚合物材料, 包括具有高重塑能力的热塑性聚合物、结构稳定性良好的热固性聚合物以及具有亲水性网络交联结构的水凝胶。此外, 详细介绍光固化 3D 打印聚合物在生物医疗、柔性电子器件、软机器人、能源存储和航空航天等领域的研究与应用; 还探讨光固化技术在 4D 打印中的应用, 突出 4D 打印在动态材料和智能制造方面的潜力。未来, 光固化 3D 打印技术将朝着高性能聚合物复合材料的研发、智能化与自动化打印系统的集成, 以及与人工智能等前沿技术深度结合等方向迈进, 不断推动其在高精尖领域和制造业中的应用与变革。

关键词: 3D 打印; 光固化; 聚合物材料; 研究应用

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2024.000036

中图分类号: V255

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)01-0026-18

Research progress of light-curing 3D printing polymer materials

HU Feiyang¹, LI Haoding¹, LUAN Shuyang¹, MAO Caiwang¹, CHEN Jiamiao¹, FAN Hao^{1*},
SHI Jianjun^{2*}, SONG Jiangxuan^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Light-curing 3D printing technology stands out as one of the oldest, fastest-growing and most widely used technologies in the field of 3D printing. This technology utilizes ultraviolet or other light sources to rapidly solidify liquid photosensitive polymers, creating products with complex geometrical structures that are difficult to achieve with traditional manufacturing methods. This paper summarizes the latest research progress in photocurable polymer materials for 3D printing, covering various types of photocurable polymers including thermoplastics with high remoldability, thermosets with good structural stability, and hydrogels with hygroscopic network cross-linking structures. Additionally, the applications of photocurable 3D printing polymers in various fields such as biomedical, flexible electronic devices, soft robotics, energy storage, and aerospace are discussed in detail. This review also explores the application of photocuring technology in 4D printing, highlighting the potential of 4D printing in dynamic materials and smart manufacturing. In the future, light-curing 3D printing technology is expected to advance toward the development of high-performance polymer composites, the integration of intelligent and automated printing systems, and the deep integration with cutting-edge technologies such as artificial intelligence, continually driving its applications and innovations in high-tech fields and advanced manufacturing.

Key words: 3D printing; light curing; polymer materials; research applications

3D 打印是一种基于材料逐层叠加原理快速形成 3D 构件的新兴加工成型技术,具有低成本、高效率且能制备出传统加工方法无法加工的构件等优势而受到人们的广泛关注^[1-3]。迄今为止,已相继报道数十种 3D 打印技术,目前应用较为成熟的 3D 打印技术主要有立体光刻技术(stereo lithography apparatus, SLA)、熔融沉积成型技术(fused deposition modelling, FDM)、选择性激光烧结成型技术(selective laser sintering, SLS)、选择性激光熔化成型技术(selective laser melting, SLM)、三维打印黏结成型技术(three dimensional printing, 3DP)、数字光处理技术(digital light processing, DLP)、液晶显示技术(liquid crystal display, LCD)和连续液面制造技术(continuous liquid interface production, CLIP)等^[4-5]。

在众多成型方法中,基于光敏聚合物的光固化 3D 打印技术具有速率快、能耗小、精度高等优势,能够高效地制造具有更高几何复杂度和更高分辨率的 3D 样品,是目前 3D 打印技术的重要发展方向^[6]。光固化 3D 打印通常通过数字信号控制光的照射引发墨水的选择性固化,从而逐层、精确地进行 3D 结构的制造,直至形成完整的 3D 器件^[7]。这使得光固化 3D 打印具有精细的时空控制,可以制造出用传统加工方法难以制备的具有任何复杂几何形状的原型器件。目前发展成熟的光固化 3D 打印技术包括 SLA、DLP、LCD、CLIP 等方法^[8-11]。聚合物材料具有良好流动性和瞬间光固化特性,是光固化 3D 打印的主要物质基础。用于光固化 3D 打印的聚合物墨水一般包括聚合物单体或低聚物、活性稀释剂、光引发剂和助剂等组分。在光引发剂和紫外光的共同作用下,光敏性聚合物单体或预聚体可以立刻引发聚合反应,完成固化^[12-14]。当前,光固化 3D 打印聚合物材料种类主要包括热塑性聚合物、热固性聚合物和水凝胶等^[15-16]。这些材料广泛应用于生物医疗、柔性器件、软机器人、能源存储等多个领域,展现出巨大的潜力^[1,17-20]。虽然光固化 3D 打印聚合物在打印技术、表面质量、多材料打印等方面取得了重要进展,但仍面临一些挑战,如打印速度慢、材料性能单一、后处理复杂等。针对这些挑战,目前的解决方案主要包括开发新材料、优化打印参数、自动化后处理和设计优化等措施。最近,光固化技术原理也被应用于 4D 打印,其打印的对象能够随时间改变形状或功能,为创新设计和智能制造开辟了新的可能。本文总结光固化 3D 打印聚合物材料的最新研究进展,详细介绍其新兴应用领域,分析现阶段仍

存在的挑战,并对其未来发展方向进行展望。

1 光固化型 3D 打印聚合物材料

1.1 光固化型 3D 打印聚合物基体材料

光固化 3D 打印聚合物基体按照加工表现出的性质可分为热塑性聚合物和热固性聚合物。热塑性聚合物是一种常用的聚合物,其在加热时变软,易于成型,而在冷却时又重新凝固。这种特性赋予了材料良好的重塑性能,有助于提高制造效率并克服尺寸限制。由于自身不易交联的化学结构,热塑性聚合物并不适用于光固化 3D 打印。然而,部分光敏型热塑性聚合物通过特定的设计和工艺,可在光照下实现快速聚合,在加热或溶剂作用下能够变形或重新溶解,使得聚合物基质和高价值的功能填料能够分离和重复使用,适用于制备可回收的复合材料^[21]。

Buratti 等^[22]采用无溶剂热缩聚法将二酰脲二醇(DAD)、香草酸和伊康酸合成二脲二醇基聚酯酰胺(PEA),并与适当的光聚合引发剂、终止剂和染料混合,得到一种新型的可生物降解的聚合物树脂。该材料具有良好的光敏特性,是一种有潜力的可持续的 3D 打印材料(图 1)。脂肪酸乙基丙烯酰胺(POFA-EA)是一种紫外线固化乙烯基单体,含有极性酰胺基团、酯基和长脂肪族链。其中的酰胺基团容易形成强氢键,使其成为光固化 3D 打印制备热塑性塑料的理想原材料。Wu 等^[23]采用丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MA)、N-乙基-2-吡咯烷酮(NVP)和甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA)作为共聚单体与 POFA-EA 充分混合,生成含强氢键的“墨水”。通过在棕榈油(palm oil, PO)单体中的酰胺结构与极性单体(包括 NVP 和 AA)形成氢键,成功制备出具有高拉伸性和自修复能力等的打印 3D 物体(图 2(a)、(b))。此外,Wu 等^[24]还采用丙烯酸(AA)作共聚单体,与 POFA-EA 充分混合,并添加了 ZnO 和 ZnCl₂,形成 Zn²⁺和羧酸基团之间的金属配体配位。研究结果显示,在较低的应变速率下,动态交联不断分离和重组,表现出类似流体的行为。这是因为 PO 弹性体中的非共价相互作用(H 键和金属配位作用),形成了双重物理网络,能够在光固化 3D 打印过程中快速实现固液分离。除此之外,这种双重动态网络提高了材料的拉伸性能,并赋予了形状编程和自我修复能力(图 2(c)、(d))。

不同于热塑性聚合物,热固性聚合物能够在热

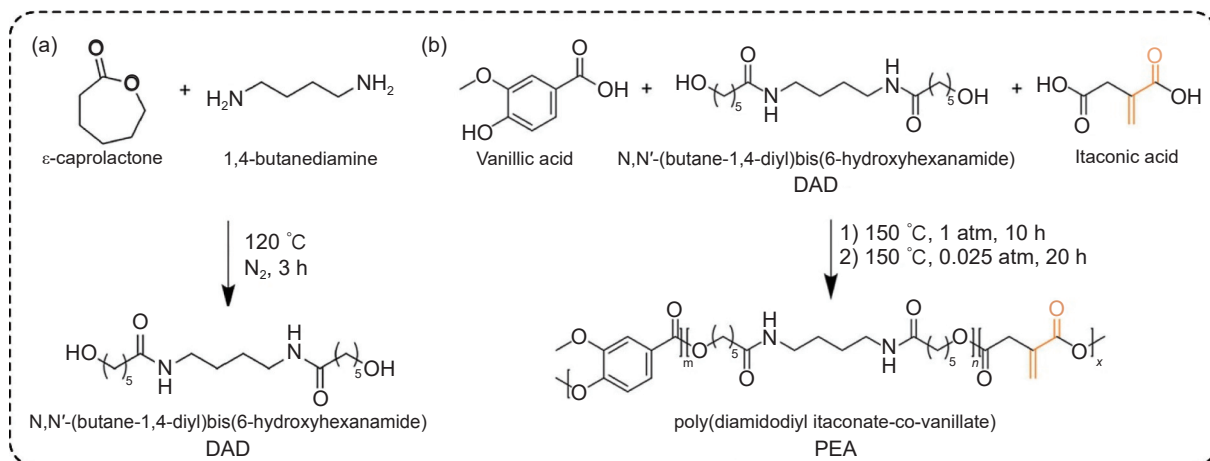


图1 可降解3D打印聚合物基体材料的制备^[22] (a)合成二酰胺二醇的化学反应;(b)二酰胺二醇基聚酯酰胺的合成路线
Fig. 1 Preparation of degradable polymer matrices for 3D printing^[22] (a) chemical reaction for the synthesis of diamidine glycol; (b) synthesis route of diamidinodiyl-based polyesteramide

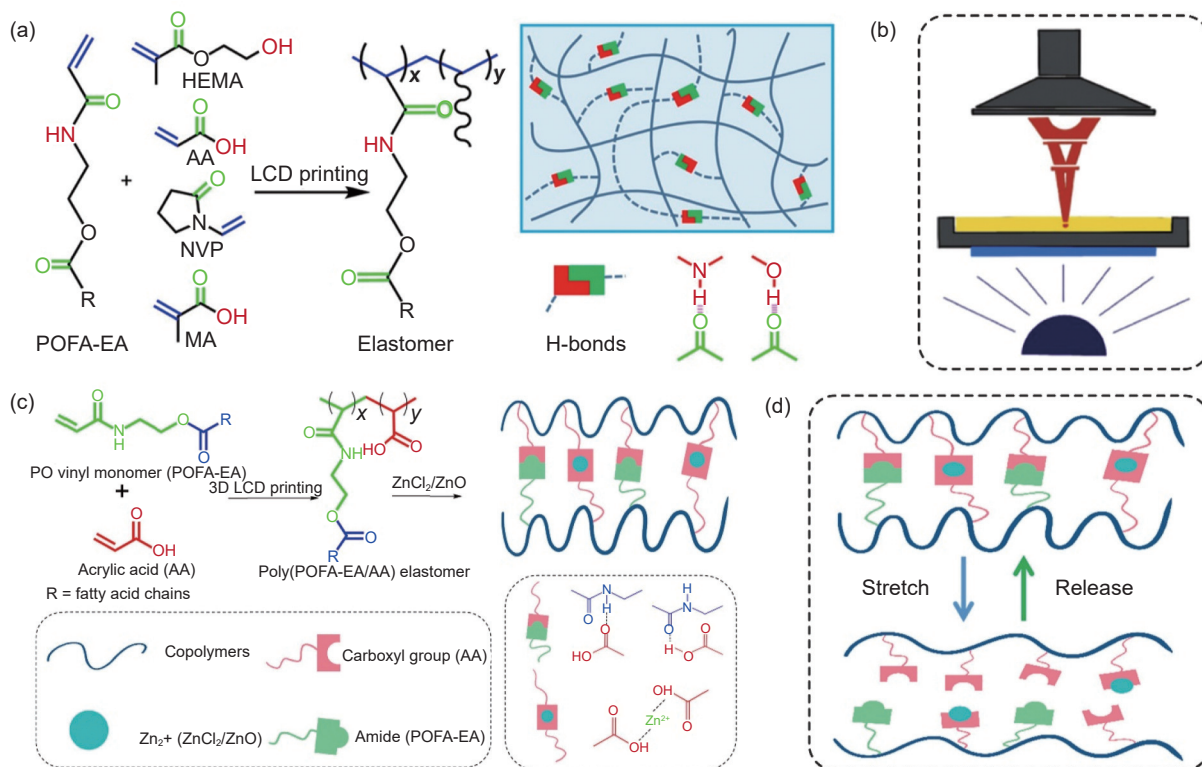


图2 3D打印聚合物基体材料自修复机理 (a)使用POFA-EA和共聚单体(HEMA、AA、NVP或MA)形成的PO基弹性体的反应机理^[23]; (b)自下而上的LCD 3D打印设置和打印配方^[23]; (c)PO基弹性体中POFA-EA和AA的相互作用^[24]; (d)拉伸过程中弹性体中键断裂和重整的机理^[24]

Fig. 2 Self-healing mechanism of polymer matrix materials for 3D printing (a) reaction mechanism of PO-based elastomers formed using POFA-EA and comonomers (HEMA, AA, NVP, or MA)^[23]; (b) bottom-up LCD 3D printing setup and printing recipes^[23]; (c) interaction of POFA-EA and AA in PO-based elastomers^[24]; (d) mechanism of bond breakage and reforming in elastomers during tensile process^[24]

或光(通常是紫外光)的作用下通过聚合物链内的活性反应位点与相邻的链进行反应,形成紧密交联的聚合物网络^[17]。上述经过化学交联形成的三维网络结构可赋予材料出色的稳定性和机械强度。因此,光敏热固性聚合物常被用作光固化3D打印

的基体材料。

作为一种热固性聚合物,聚酰亚胺具有出色的热稳定性、抗试剂性、耐腐蚀性以及优越的力学和电气性能,因此常用于光固化3D打印墨水材料。Guo等^[15]以接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯基团的马

来酸酐封端聚酰亚胺低聚物为基体, 搭配乙烯基吡咯烷酮(NVP)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)作为活性稀释剂, 以IRGACURE 819为光引发剂, 成功开发了一种新型DLP 3D打印聚酰亚胺。该材料的分解温度达到444.7 °C, 硬度和弹性模量分别为180 MPa和3.2 GPa, 可直接用于制备一些对热稳定性、力学性能和耐溶剂性要求较高的特殊零件(图3(a)、(b))。

CLIP是一种基于氧抑制效应的创新型光固化3D打印技术, 它能突破传统逐层固化的局限, 实现高速高分辨率的3D打印。在CLIP工艺中, 3D打印是自下而上地在透氧窗口上进行的, 而光固化墨水只在没有暴露于氧气的区域固化。在透明窗口和固化部分之间, 存在一个非固化的液态区域, 墨水无法在此固化, 这使得3D打印过程可以连续进行, 并提高了打印速度和分辨率。然而, 大多数CLIP打印机使用的是紫外线光源, 紫外线光源不仅成本高、技术难, 而且还可能对光固化树脂造成色泽变化、力学性能下降、体积收缩等聚合物降解的不利影响。相比之下, 可见光具有成本低、操作简单、对油墨无害的优点。Huang等^[25]开发了一

种由氧化石墨烯和聚乙二醇二丙烯酸酯组成的新型光固化墨水(GO/PEGDA), 并利用可见光CLIP技术成功制造了超弹性微晶格。该墨水在可见光下能够快速固化, 其中的GO能降低投射光在油墨中的穿透深度, 有效减少打印过程中的光散射和折射, 提高打印分辨率。并且GO表面含有大量的含氧官能团, 能够通过氢键和范德瓦尔斯力增强GO和PEGDA链之间的界面相互作用, 打印出的微晶格在2000次疲劳压缩实验中可以承受90%的压缩应变并保持结构完整性, 显示出优异的超弹性性能(图3(c)、(d))。

在各种光敏聚合物中, 丙烯酸酯基聚合物(如丙烯酸酯聚酯、丙烯酸酯有机硅和丙烯酸酯聚氨酯等)因其聚合速率快而常被用作光固化基体材料^[26], 见图4。Pelin等^[27]以季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)为基础制备了一种可用于光固化3D打印的墨水。在紫外线照射下, 苯基(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐(LAP)吸收光子后分解成两个自由基, 自由基与PETA分子和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)中的丙烯酸酯基团发生加成反应, 同时NVP和PETA上的羟基通过氢键相互作用, 使墨水固化(图4(a))。接着在墨水加入了铁磁颗粒,

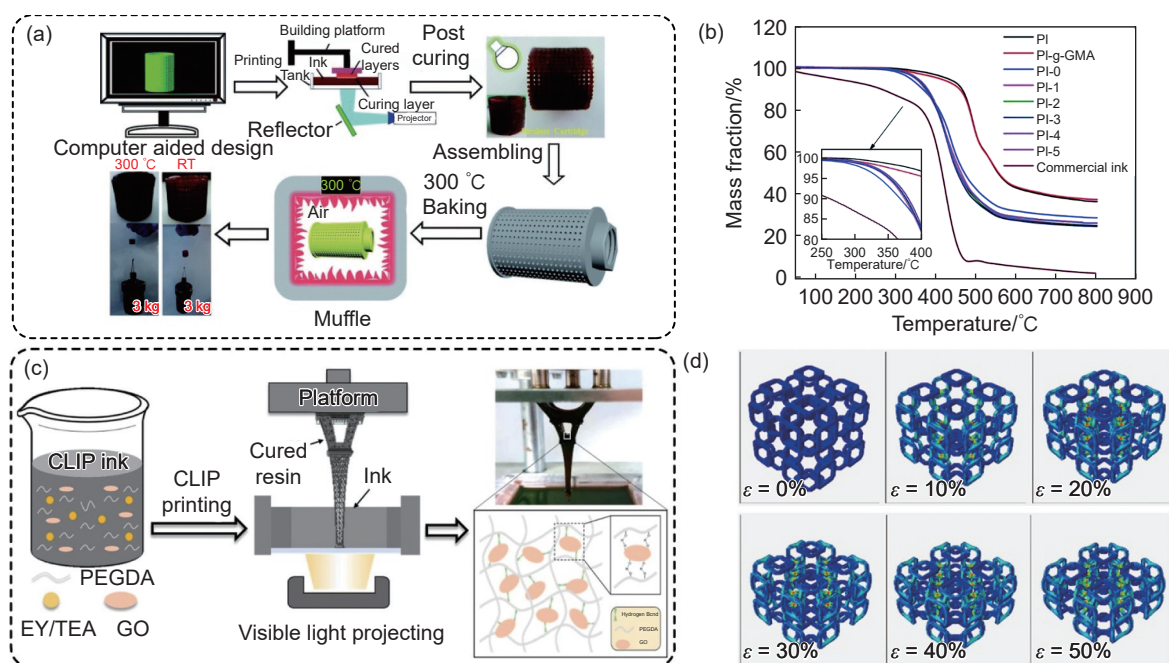


图 3 热固性 3D 打印聚合物基体材料 (a)光敏聚酰亚胺低聚物 PI-g-GMA 的合成^[15]; (b)用 PI 墨水 3D 打印聚酰亚胺滤油器, 并在 300 °C 下在马弗炉中烘烤 3 h^[15]; (c)使用已开发的光固化墨水进行 CLIP 印刷示意图^[25]; (d)压缩到不同应变(0%~50%)的微晶格的有限元分析预测结果^[25]

Fig. 3 Thermosetting polymer matrix materials for 3D printing (a) synthesis of photosensitive polyimide oligomer PI-g-GMA^[15]; (b) polyimide oil filters were 3D printed with PI ink and baked in a muffle furnace at 300 °C for 3 h^[15]; (c) schematic diagram of CLIP printing using developed light-curing inks^[25]; (d) finite element analysis prediction results of microlattices compressed to different strains (0%-50%)^[25]

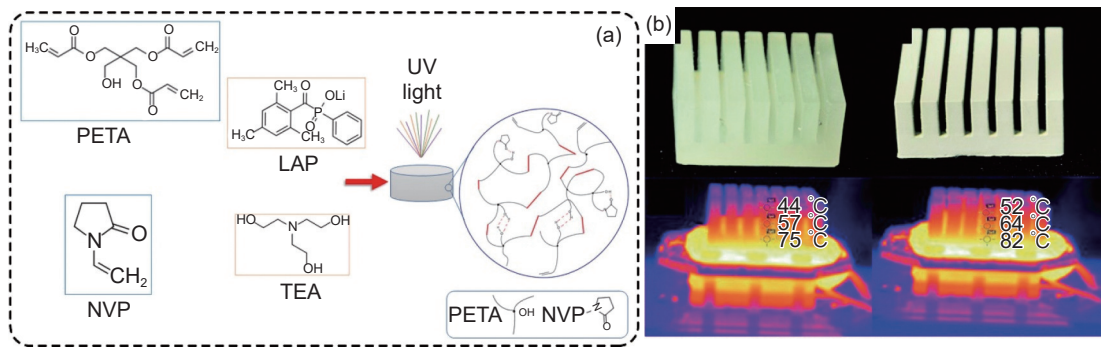


图 4 丙烯酸酯基聚合物基体材料 (a)PETA 预聚物溶液合成示意图^[27]; (b)使用商用丙烯酸酯树脂和 30% 复合材料的 3D 打印散热器以及在 100 °C 下加热 10 min 的散热器的红外图像^[28]

Fig. 4 Acrylate-based polymer matrix materials (a) schematic diagram of the synthesis of PETA prepolymer solution^[27]; (b) infrared image of a 3D printed heat sink using a commercial acrylic resin and a 30% composite material and a heat sink heated at 100 °C for 10 min^[28]

并用 Fe 薄片打印了环形结构,证明了 PETA 可以作为基于挤出的 3D 打印技术中磁性纳米颗粒的载体。Kalsoom 等^[28] 利用 SLA 技术在丙烯酸酯树脂中掺入微金刚石颗粒制备了一种复合散热器,在相同温度下加热时,与纯丙烯酸树脂散热器相比,复合散热器的 3 个区域(即顶部、中部和底部)的温度都高出近 5~8 °C,表明其具有优良的传热性能(图 4(b))。这是因为当金刚石颗粒的浓度超过临界值时,这些颗粒会形成絮状的聚集体,构成一个高度连接的网络,提高了材料的导热性。而且金刚石微粒以分散的形式存在于树脂中,不会显著改变树脂的化学结构,也不会降低树脂的热稳定性。

1.2 光固化 3D 打印水凝胶材料

水凝胶是一种含有亲水性三维网络结构的聚合物材料,它具有可调节的物理化学性质以及良好

的生物相容性和离子传输能力,在组织工程、柔性器件等领域有着广泛的应用,同时也是最具前景的 3D 打印聚合物材料之一。目前,已有大量研究将 3D 打印技术应用于水凝胶材料,以进一步开发其在更多应用领域的潜能^[29]。在所有 3D 打印技术中,基于直接挤压墨水形成 3D 结构的直写式(direct ink writing, DIW)技术是 3D 打印水凝胶材料最常用的方法,但它存在着打印速度慢、打印分辨率低等缺点^[30]。相比之下,逐层打印的 DLP 通过数字化紫外线照射诱导局部光聚合,将液态聚合物树脂直接转变为固体 3D 结构,具有更高的打印效率和打印精度,是制造高分辨率、复杂 3D 结构水凝胶的理想技术^[31-33]。

Ge 等^[34] 研制了一种适用于光固化 3D 打印的水凝胶-聚合物复合材料,见图 5。该复合材料由高

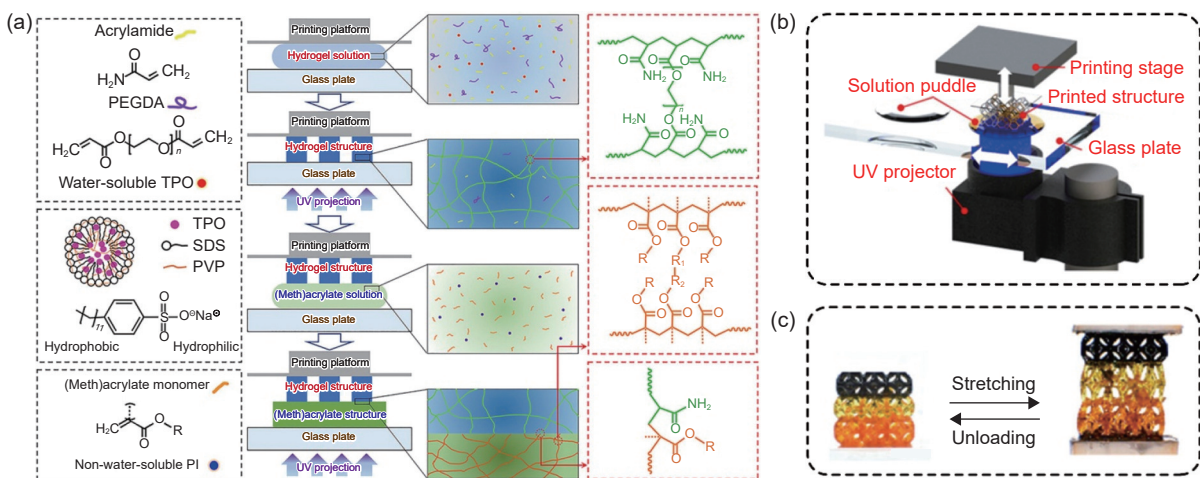


图 5 水凝胶-聚合物复合材料的制备与作用机制^[34] (a)AP 水凝胶-聚合物多材料结构打印过程和成键机理; (b)基于数字光处理技术的多材料 3D 打印系统示意图; (c)基于 AP 水凝胶-聚合物多材料打印的开尔文泡沫拉伸性能展示

Fig. 5 Preparation and mechanism of hydrogel-polymer composites^[34] (a)printing process and bonding mechanism of AP hydrogel-polymer multi-material structure; (b)schematic of a multi-material 3D printing system based on digital light processing technology; (c)demonstration of the tensile properties of Kelvin foam based on AP hydrogel-polymer multi-material printing

弹性和高含水率的丙烯酰胺-聚乙二醇二丙烯酸酯 (AP) 水凝胶与多种紫外光固化聚合物通过共价键连接而成。利用改性水溶性光引发剂 2, 4, 6-(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO)在 AP 水凝胶光聚合反应中的不完全性,使其能够与弹性体、刚性聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 类树脂、形状记忆高分子和其他(甲基)丙烯酸酯类树脂形成共价界面,显著提高了水凝胶-聚合物的界面结合强度(图 5(a))。更重要的是,Ge 及其团队利用自主开发的 DLP 多材料 3D 打印系统(图 5(b)),实现了这种水凝胶-高分子高精度多材料复杂混合三维结构的快速一步成型。如图 5(c)所示,该团队用刚性聚合物、AP 水凝胶和弹性体作为 3 个单元打印了一个开尔文泡沫结构,由于 AP 水凝胶与其他两种聚合物在界面处形成稳定的共价键,该结构能够承受大的变形拉伸而不会导致不同组分的分离,进一步验证了这类材料的高弹性和该打印方法的通用性。

Matteo 等^[35]制备了一种具有自修复能力的 3D 打印水凝胶材料,该材料由未改性的非交联聚乙烯醇(PVA)与丙烯酸(AAc)、交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)和基于 TPO 的水相容性光引发剂混合而成的光固化墨水通过 DLP 打印得到。基于半互穿聚合物网络(semi-interpenetrating polymer network, Semi-IPN),这种水凝胶材料在室温条件下无需任何外部刺激就能够实现打印物体的快速自我修复。图 6(a)展示了 Semi-IPN 的形成及自修复的过程:物理网络与光固化形成的化学网络前体进行共混,形成由均匀分布的 PVA 链和交联丙烯酸网络组成的水凝胶。由于所打印材料本身含有丰富的官能团,能够形成氢键。此外,水凝胶中含有大量的水,为 PVA 迁移提供了流动性,使其能够穿过断裂界面。一旦共价键被破坏,这种 Semi-IPN 使系统可以通过恢复断裂界面之间的可逆物

理交联来实现自修复过程。值得一提的是,这些次级力足够强,即使凝胶中有大量的水也能发挥作用。研究者通过实物演示进一步验证了该水凝胶材料的自修复功能,见图 6。如图 6(b)所示,将两种不同颜色 PVA 与 AAc 的质量比为 0.8 的打印样品(红色和绿色)切割并重新连接。样品结构在重新连接后立即发生粘合,修复后的水凝胶可以立即保持其质量并承受弯曲变形而不会断裂。Liu 等^[36]设计了一种力学性能可调的仿组织弹性双网(dual network, DN)水凝胶,该水凝胶由墨水和调控金属配位键的密度而形成,可用于 3D 打印。利用 DLP,这种水凝胶可以精确地制造出各种具有结构复杂性和保真度的机械可调仿生物器官结构。如图 7 所示, DN 水凝胶墨水由单体丙烯酰胺(AAm)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、化学交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)、水溶性光引发剂苯基-2, 4, 6 三甲基苯甲酰膦酸锂(LAP)和水溶性光吸收剂柠檬黄组成。将这些成分溶解在去离子水中形成均匀的水凝胶光敏墨水并暴露在紫外光源下,通过 AMPS 链和 AAm 链之间的自由基共聚形成共价交联水凝胶。然后,通过加入 Zr^{4+} 与 AMPS 链的磺酸基形成金属配位键。共价键和金属配位键共同构建弹性水凝胶网络,从而协同调节水凝胶的弹性和拉伸性能。因此,通过控制单体组成和金属配位密度,可以广泛调节和精确控制弹性水凝胶的力学性能。值得注意的是,水凝胶光敏墨水可以通过 DLP 打印出各种具有复杂形状和内部腔结构的大体积组织和器官模型,在生物医学领域极具应用前景。

2 光固化型 3D 打印聚合物材料应用领域

3D 打印,也称为增材制造,是一种革命性的快

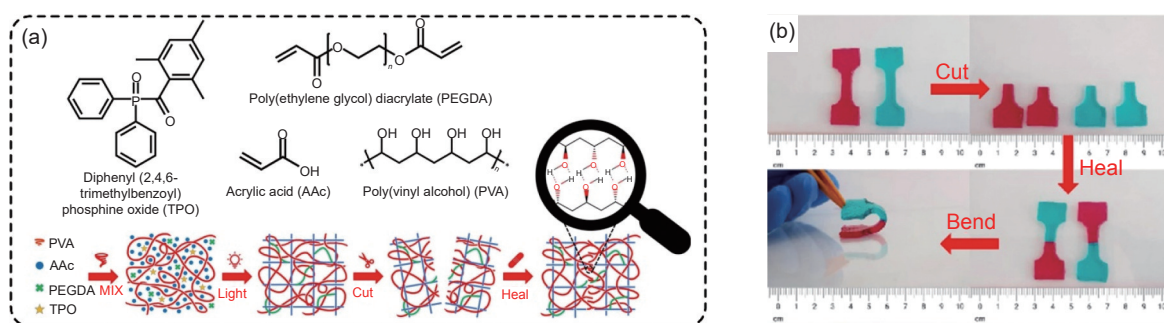


图 6 自修复 3D 打印水凝胶材料的制备与作用机制^[35] (a)Semi-IPN 形成和自修复过程示意图;
(b)打印构件切割和重新连接后的恢复过程, AAc/PVA 质量比为 0.8

Fig. 6 Design and mechanism of self-healing hydrogel materials for 3D printing^[35] (a)schematic diagram of formation and self-repair process of Semi-IPN; (b)restoration of cut and reconnected objects printed at a mass ratio of AAc/PVA 0.8

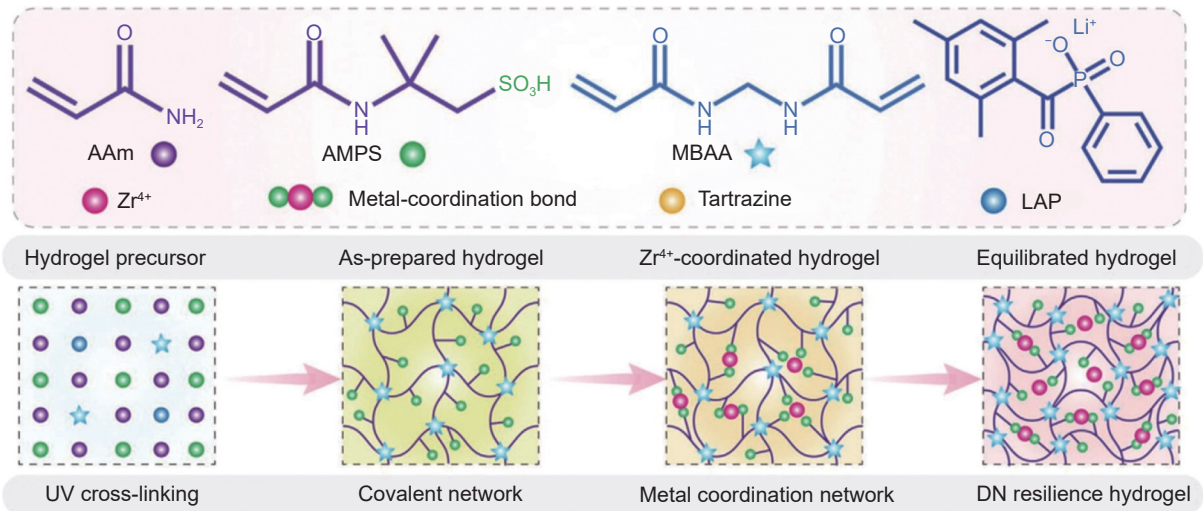


图 7 类组织柔软水凝胶墨水组成及反应机理^[36]

Fig. 7 Composition and reaction mechanism of tissue-like soft hydrogel ink^[36]

速成型技术。其中,光固化 3D 打印技术作为一种主流的成型方法,是该领域的关键发展趋势之一。它不仅是一种创新技术,更拥有巨大的发展潜力。研究人员利用光固化 3D 打印的原理,成功制备了一系列高度可定制和功能化的聚合物材料,包括有机硅、水凝胶、纳米复合材料和多孔材料。这些材料的独特属性使它们在生物医疗、柔性器件、软机器人和能源存储等多个领域得到了广泛应用。

2.1 生物医疗

在临床医学中,目前的组织或器官移植方法,如自体移植、异种移植和人工器官植入,面临着成本高昂、供体有限和免疫排斥等挑战。与传统非生物医学打印所用聚合物不同,3D 生物打印所需的聚合物须具备生物相容性,并且要有优良的力学性能和结构稳定性。光固化 3D 打印技术能够利用生物相容性聚合物,如聚(乙二醇)二丙烯酸酯(D, L-乳酸-共乙二醇酸)、聚己内酯(PCL)和聚乳酸(PLA),以及天然聚合物,如明胶甲基丙烯酸酯、藻酸盐和胶原蛋白,作为墨水材料,快速制造出满足特定医疗需求的组织和器官。这一技术的发展,为解决传统移植所面临的问题提供了新的可能性^[37]。

3D 打印的骨组织需要具备适宜的结构特性(如形状、孔径和孔隙率),合适的材料属性(生物相容性和可降解性),以及良好的力学性能和细胞相互作用能力。例如,Wang 等^[38]采用 SLA 制造了多孔羟基磷灰石生物陶瓷 3D 骨支架(如图 8(a)),其抗压强度介于 5.6~18.4 MPa,弹性模量为 2.4~5.9 GPa,孔径大约 500 μm,这些支架在力学和结构性能上与天然骨小梁相似。Eosoly 等^[39]进行的体

外研究显示,他们的材料能够有效促进细胞的附着、存活和增殖,这得益于骨支架的孔隙率梯度(如图 8(b)),不仅增强了材料的强度,还为细胞提供了适宜的增殖环境。3D 打印过程中使用的有机溶剂可能会引起炎症和产生有毒副产物。Kang 等^[40]使用天然高分子聚合物壳聚糖和生物可降解聚合物聚乳酸进行 3D 打印(如图 8(c)),制造出的导管在力学性能上与人体软组织相匹配(拉伸强度、杨氏模量和断裂应变),有潜力替代胰腺导管。Byambaa 等^[41]的研究表明,与传统的溶液浇铸和注射成型等方法不同,SLS 技术可以快速制造出复杂几何形状的支架,无需使用有机溶剂。这种方法制造的骨支架具有多孔圆柱结构,孔隙率在 70.31%~78.54%,且已用于兔子股骨缺损处的植入(如图 8(d)),表现出良好的力学性能(抗压强度为 1.98~3.17 MPa)和生物相容性。

2.2 柔性器件

近年来,随着可穿戴和柔性电子设备的兴起兴趣日益增加,便携式电子设备对电子元件的小型化和定制化提出了更高的要求。光固化 3D 打印技术因其高打印精度和卓越的灵活性,能够根据使用需求制造出特定形状的多功能电子产品。软传感器的制造通常涉及光刻技术、平面印刷、嵌入式 3D 打印、微模制和涂层等方法,而在材料选择上则需考虑多种因素。这些传感器是通过挤压含有甘油、氯化钠和聚乙二醇的离子导电液体,并使用具有同轴对准喷嘴的硅酮弹性体制成。Lewis 等^[42]采用多核壳打印方法制备电容式软应变传感器,该技术的原理如图 9(a)所示。这些可定制的传感器可以

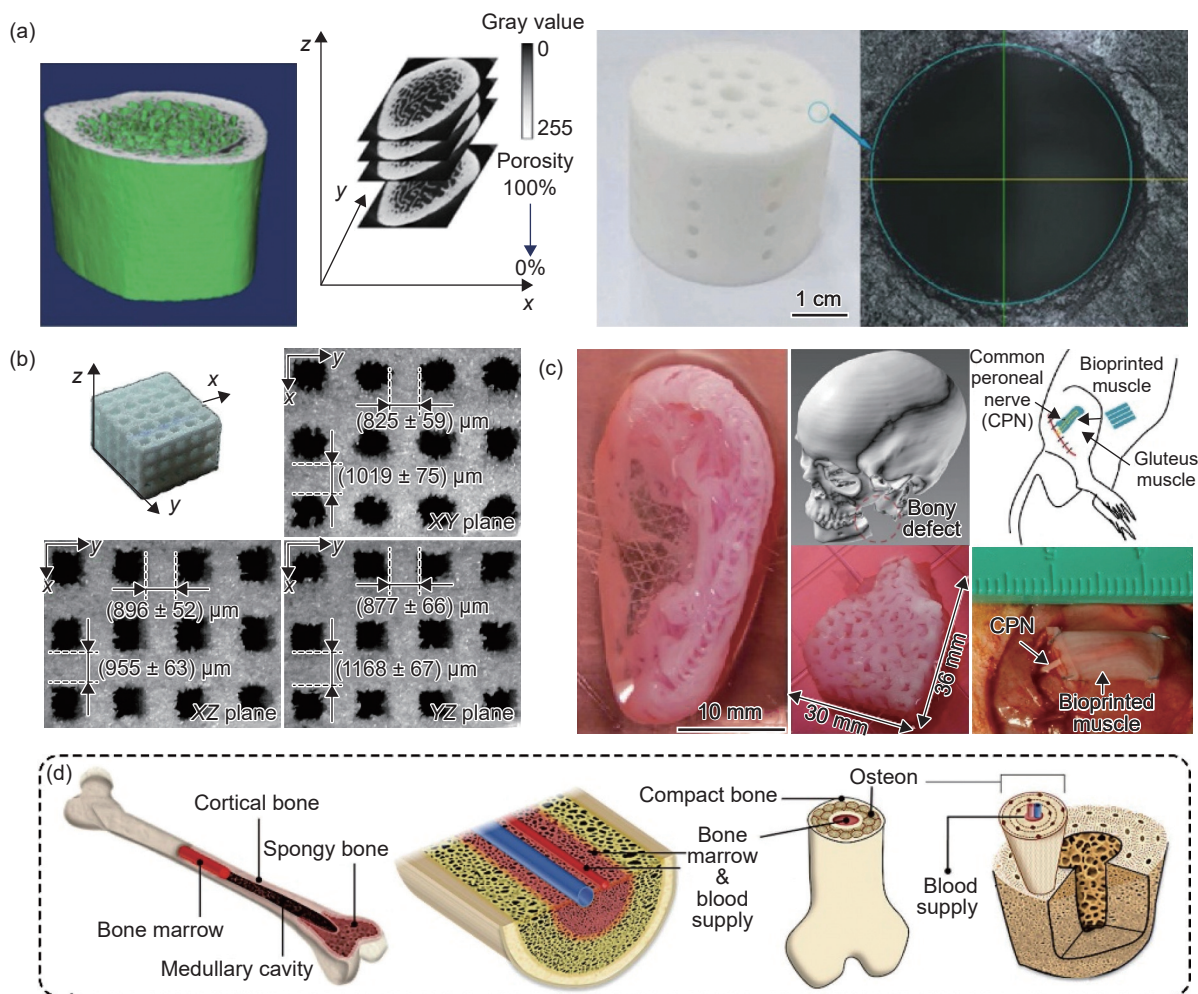


图 8 光固化 3D 打印聚合物在生物医学领域的应用 (a) 多孔羟基磷灰石生物陶瓷 3D 支架^[38]; (b) 具有空隙梯度的骨组织^[39]; (c) 生物打印产品的图像: 耳朵, 下颌骨和肌肉^[40]; (d) 激光烧结 (SLS) 快速成型复杂几何形状的支架^[41]

Fig. 8 Applications of light-curing 3D printing polymers in biomedicine (a) porous hydroxyapatite bioceramic 3D scaffold^[38]; (b) bone tissue with void gradients^[39]; (c) images of bioprinted products: ears, mandibles, and muscles^[40]; (d) laser sintering (SLS) rapid prototyping of scaffolds with complex geometries^[41]

轻松集成到纺织品中(图 9(b)),并在静态和动态条件下展现出精确且无滞后的性能,非常适合用于可穿戴电子设备、人机界面和软外套。此后,该团队还开发了一种混合 3D 打印技术,将导电和介电弹性材料的 3D 打印与平台内表面电子元件的自动拾取和贴装集成在一起。对该领域的 3D 打印技术进行了创新。

光固化 3D 打印技术不仅在软传感器领域得到广泛应用,在储能、催化和电子等多个领域同样展现出巨大潜力。高通量的光固化 3D 打印技术以其简便的操作、高成本效益、无需掩模制造以及能够使用包括聚合物、陶瓷和合金在内的多种材料而受到青睐。光学和光子学作为技术的支柱,支撑着从信息处理到国防等广泛领域的发展。然而,目前的制造工艺主要用于生产平面结构,这为多材料集成、非平面表面应用和离散芯片组装带来挑战。

Michael 等^[43]首次报道了通过 3D 挤压打印技术制造的半导体量子点发光二极管(图 9(c)),标志着 3D 打印技术在多材料集成和有源半导体电子器件制造方面迈出了重要一步。Wu 等^[44]展示了具有三维导电载流子传输网络的全 3D 打印柔性钠离子微型电池(图 9(d)),该电池展现了出色的面积/体积容量和倍率能力。此外,无需金属集流器和互连的离子凝胶钠离子微电池在串行和并行模块化方面表现出良好的兼容性,并在各种弯曲条件下保持了优异的灵活性(图 9(e))。George 等^[45]则首次报道了结合不同材料的三维打印聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)微图案,以解决机械稳定性问题(图 9(f))。他们还设计并 3D 打印了微结构生物形突起作为电生理学电极,并通过添加可聚合深共晶溶剂(polyDES)作为功能添加剂,提高了黏附性和离子导电性(图 9(g))。

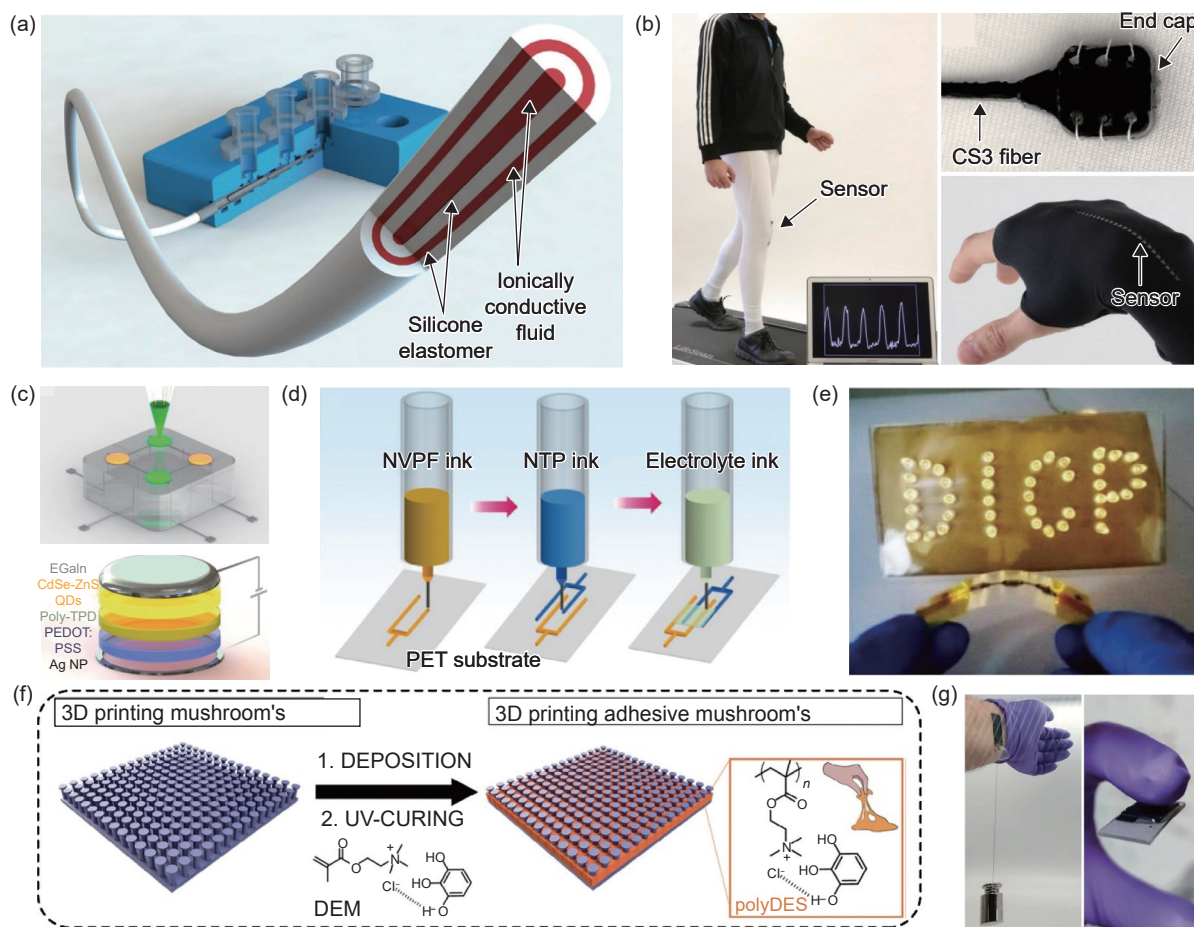


图 9 光固化 3D 打印聚合物在柔性器件领域的应用 (a)多核壳打印过程示意图^[42]; (b)连接在膝盖上的织物上的多核壳打印软传感器^[42]; (c)基板上直接 3D 打印基于量子点的发光二极管其组件的逐层示意图^[43]; (d)微电极墨水 and 离子凝胶电解质墨水示意图^[44]; (e)字母“DICP”由 42 个 led 组成,由 3 个连续连接的钠离子微电池弯曲状态的照片^[44]; (f)PEDOT 的 3D 打印形成示意图^[45]; (g)蘑菇状电极的承重与黏附性测试^[45]

Fig. 9 Application of light-curing 3D printing polymers in flexible devices (a)schematic diagram of the multi-core shell printing process^[42]; (b)multi-core shell printed soft sensor on fabric attached to the knee^[42]; (c)layer-by-layer schematic diagram of the components of a quantum dot-based light-emitting diode(LED)directly 3D printed on a substrate^[43]; (d)schematic diagram of microelectrode ink and ionic gel electrolyte ink^[44]; (e)photograph of the letters "DICP" consisting of 42 LEDs and 3 continuously connected sodium-ion microcells in a bent state^[44]; (f)schematic diagram of 3D printing formation of PEDOT^[45]; (g)load-bearing test and adhesion test of mushroom-shaped electrode^[45]

这项工作为在软、硬和/或柔性功能基底上打印 PEDOT: PSS 开辟了新的可能性,为生物电子学和可穿戴设备领域的导电多功能材料制造提供了新的范例。

2.3 软机器人

如上所述,光固化 3D 打印可以快速且经济高效地提供具有复杂几何形状的定制产品,同时能够提供多种材料选择,例如具有不同性能(强度、刚度、耐化学性等)的聚合物和复合材料。这些优势使得光固化 3D 打印满足当前机器人应用的需求。传统机器人技术受制造技术的限制,工艺复杂且成本较高,而 3D 打印技术消除了定制模具和多个组装步骤,是一种有效的应对措施。以机器人夹具制造为例,传统技术设计的夹具往往都是重质且非定

制的,而 3D 打印技术能够针对不同的工作环境和需求进行高度定制,制造出轻质、紧凑的部件,从而实现更快的移动和更高的负载能力。

软机器人技术,与传统的刚性机器人形成对比,通过整合生物学原理和机器人系统,使用低杨氏模量(通常小于 1 GPa)的材料,为恶劣或不确定环境中的使用提供了适应性,见图 10。Nicholas 等^[46]利用 MJ 3D 打印技术和模块化设计开发了一种燃烧动力的机器人,该机器人从刚性核心过渡到柔软外部,简化了原型设计(图 10(a))。进一步的测试表明,这种机器人能够执行无约束的跳跃,不仅提高了着陆时的生存能力,还展现了更强的整体鲁棒性(图 10(b))。另一个 3D 打印制备软机器人的典型例子是 Robert 等^[47]报道的章鱼机器人,该机器

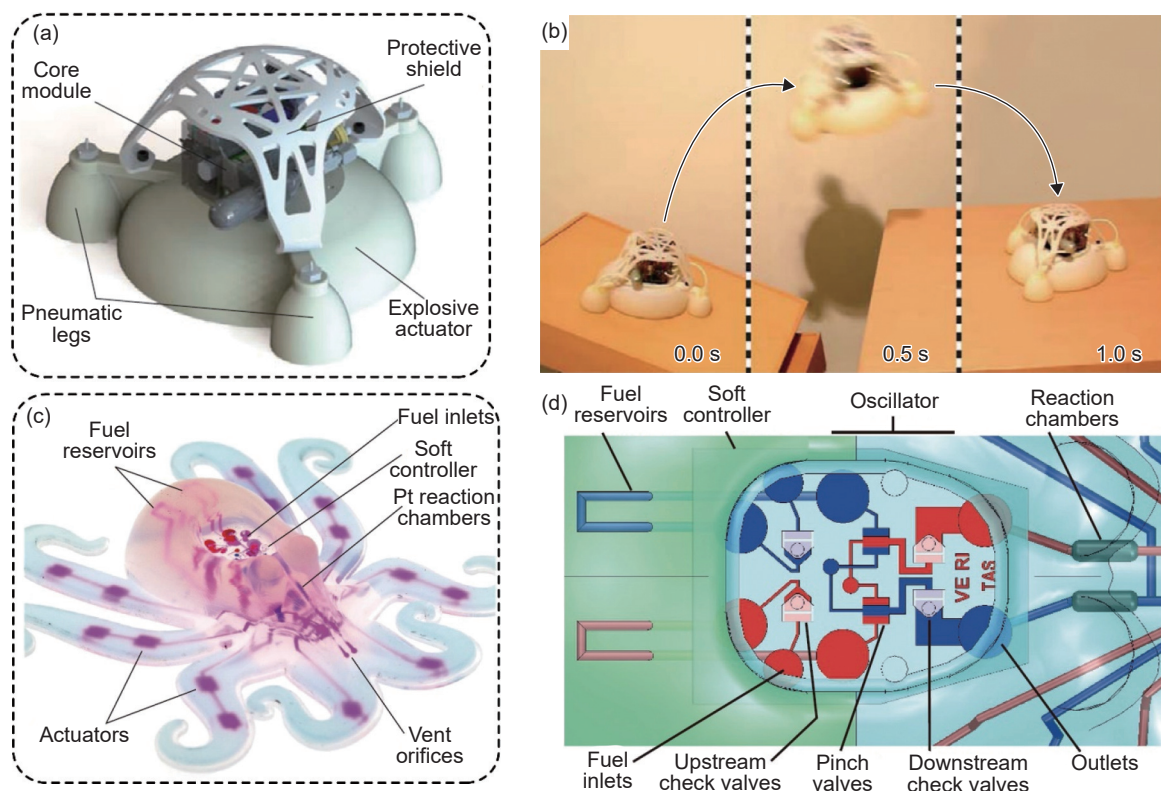


图 10 光固化 3D 打印聚合物在软机器人领域的应用 (a)由三个气动腿包围的执行器组成的机器人结构示意图^[46]；(b)机器人从一个有角度的表面跳到桌子上的表现照片^[46]；(c)完全软的、自主的八元机器人结构示意图^[47]；(d)软机器人内部控制系统示意图^[47]

Fig. 10 Application of light-curing 3D printing polymers in soft robotics (a)schematic diagram of the robot structure consisting of an actuator surrounded by three pneumatic legs^[46]; (b)photograph of a robot jumping from an angled surface to a table^[46]; (c)schematic diagram of the fully soft, autonomous eight-element robot structure^[47]; (d)schematic diagram of the soft robot's internal control system^[47]

人的关键组件由聚二甲基硅氧烷(PDMS)制成,它可以无缝集成软光刻、模压和 3D 打印技术,快速且可编程地制造出一系列功能材料,实现了软机器人的自主、无约束运行(图 10(c)、(d))。然而软机器人的柔软需要付出一定的“代价”,即气动驱动导致自身容易受到尖锐物体的切割、挤压和破坏。Bram 等^[48]针对这一问题,开发了一种自愈合软气动致动器,这种致动器可以用于软气动手、软抓手和人造肌肉。这些致动器利用自修复弹性体的特性,在受到损伤后可以通过温和的热处理来完全愈合,从而实现材料的回收利用(图 11(a))。此外,这种技术还使得机器人能够执行手势和抓取软物体,确保在动态任务环境中安全地与人类互动(图 11(b))。Zhang 等^[49]通过将动态硫代氨基甲酸酯键引入可光固化的甲基丙烯酸酯中,赋予了 3D 打印材料自修复的能力。这种材料的应用使得软机器人的抓手可以重新配置形状,从而实现多功能性(图 11(c)、(d))。Qiao 等^[50]设计并打印了一种花瓣状软机器人,这种机器人在光辐照下能够展现出

卓越的灵活性,不仅能够抓取和释放物品,还能控制旋转双稳态结构(图 11(e)),为开发下一代软机器人提供了新的设计思路。

2.4 能源存储

相比传统的电池制造技术,3D 打印技术在电池制造方面具有以下几个显著的优势^[51-53]:(1)能够制造出复杂且精确的电池架构;(2)能够精确控制电极的形状和厚度;(3)成本低、环保、操作简便;(4)能够实现电池和其他电子设备的直接集成,省去了设备组装和封装的步骤,提高了电池的兼容性和可靠性。

Ning 等^[54]采用全息光刻(holographic lithography, HL)和传统光刻技术相结合的方法,制备了高性能的锂离子电池(图 12(a))。HL 基于多光束干涉原理,无需复杂的光掩模或光学系统^[55]。首先,利用伞状排列的几束干涉激光,在涂有氧化铟锡(ITO)的玻璃表面生成 SU-8 三维晶格。然后,将另一种光刻胶(AZ9260)渗入 SU-8 晶格,并在三维晶格内固化,形成坚实的直壁结构(图 12(b))。接

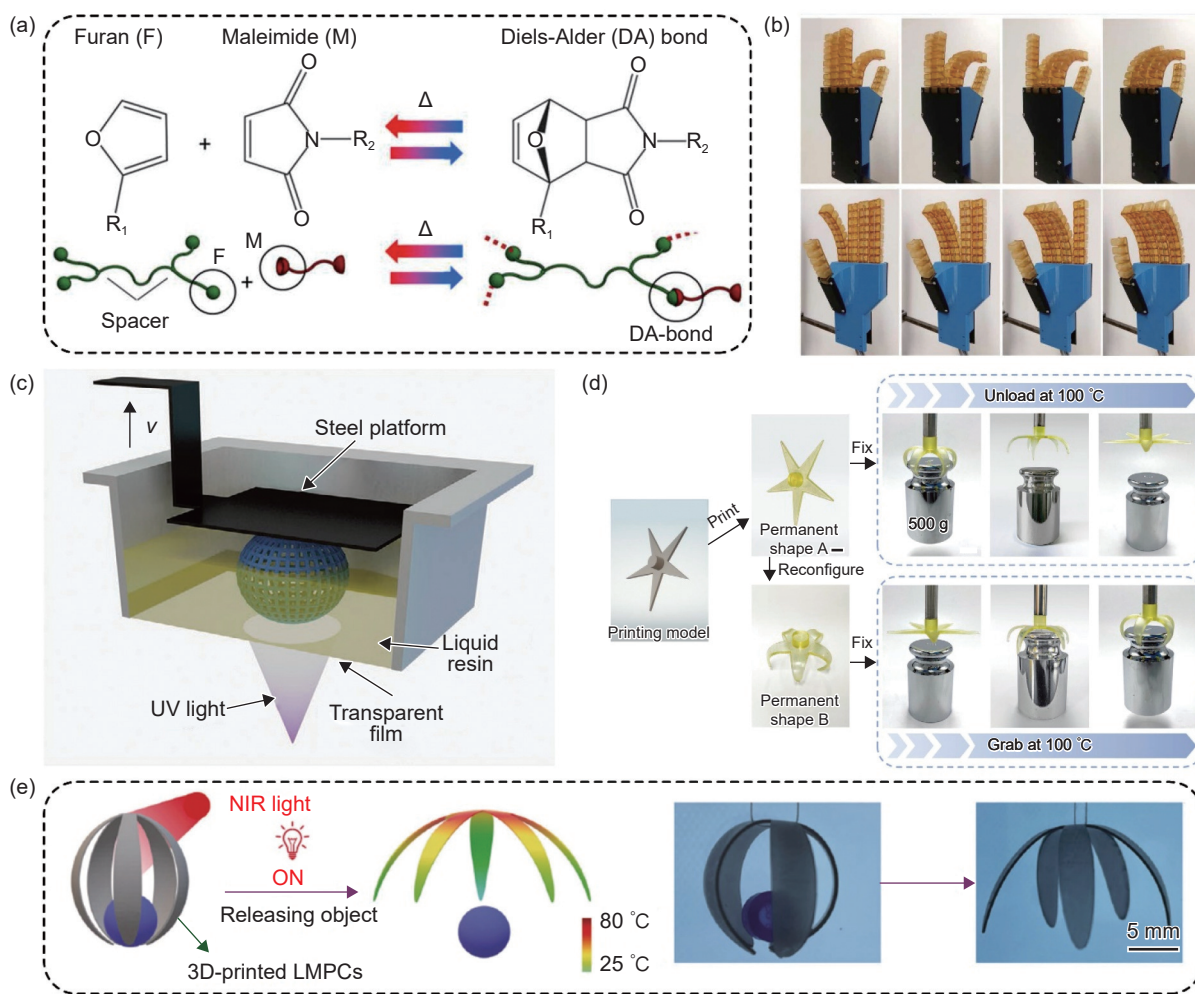


图 11 功能化的 3D 打印聚合物软机器人 (a) 聚合物热交联网络的形成机制^[48]; (b) 由 4 个弯曲软气动执行器集成的气动手模型^[48]; (c) 4D 打印自修复聚硫胺酯的 DLP 打印示意图^[49]; (d) 机器人夹具抓取与脱手机制图^[49]; (e) 近红外光响应 3D 打印夹具释放对象示意图^[50]

Fig. 11 Functionalized 3D printing polymer soft robots (a) formation mechanism of polymer thermal cross-linked network^[48]; (b) pneumatic hand model consisting of four curved soft pneumatic actuators^[48]; (c) schematic diagram of DLP printing of 4D printed polythiamine^[49]; (d) drawing of robot clamp grasping and mobile phone release^[49]; (e) schematic diagram of near-infrared light-responsive 3D printing fixture release object^[50]

下来, 在多孔 SU-8 晶格上部分电沉积镍, 再通过氧活性离子蚀刻移除光刻胶模板。最后, 得到了由交错的三维多孔镍支架构成的集流器(图 12(c)), 并在其上电镀活性材料 MnO_2 (厚度 ≈ 100 nm) 和 Ni-Sn (90% 锡, 厚度 ≈ 70 nm), 分别作为电池的阴极和阳极(图 12(d))。实验结果表明, 这种电池具有优异的功率密度和能量密度, 分别达到 $3600 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 和 $6.5 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 。Cohen 等^[56] 将 SLA 技术应用于多孔 3D 电池电极的制造, 制备了具有高表面积的穿孔球形、圆柱形和立方体聚合物基底, 然后结合电泳沉积(electrophoresis deposition, EPD)方法, 在石墨烯表面上沉积了磷酸铁锂(LFP)阴极、聚氧化乙烯(PEO)- LiAlO_2 (或 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LAGP)-聚乙烯亚胺(PEI))膜和基于 LiTiO_2 的阳

极三层结构(图 12(e))。这种带有穿孔聚合物衬底的三维 LFP 电池在不同倍率下循环使用, 表现出 $400 \sim 500 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的良好面积放电容量。

利用 3D 打印技术, 电池的电解质也可以直接打印出来, 从而简化制造流程, 缩短制造时间, 降低制造成本^[57], 见图 13。Chen 等^[58] 采用投影微立体光固化(projection micro-stereolithography, P μ SL)技术, 直接打印出高分辨率的 3D 微电池(图 13(a))。P μ SL 是一种新型的 3D 制造技术, 它利用数字微显示技术作为动态掩模生成器, 产生虚拟光掩模, 然后用聚焦的紫外(UV)光斑在光固化树脂表面扫描^[59]。他们制备了基于紫外线固化聚乙二醇(PEG)的凝胶聚合物电解质(gel polymer electrolyte, GPE), 如图 13(a)所示。该电解质由两部分组成: 一部分是

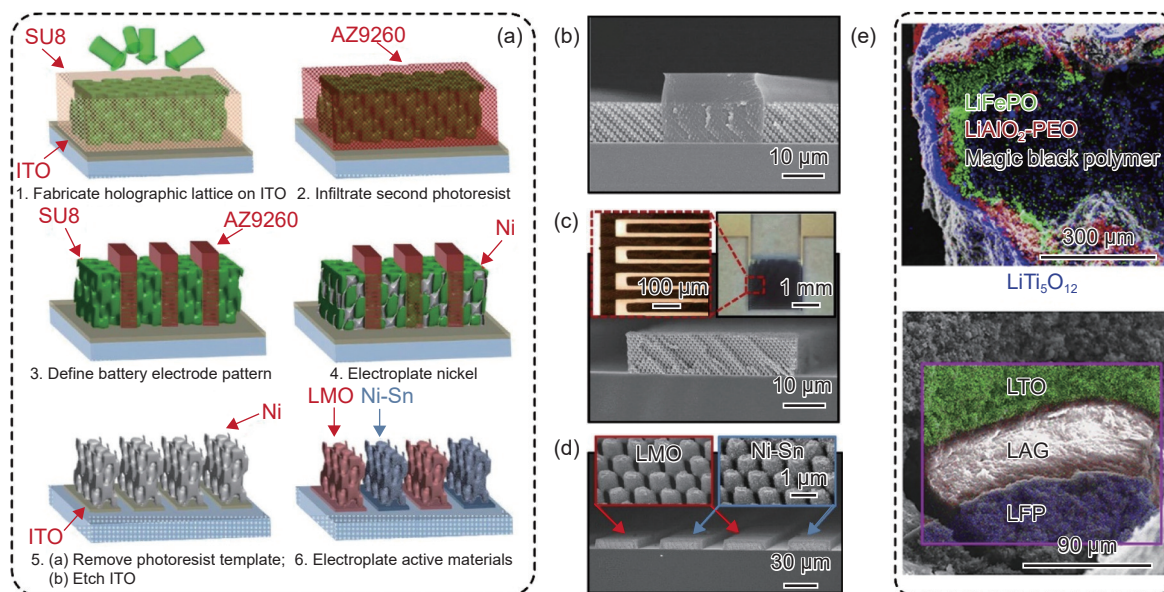


图 12 3D 打印电极材料 (a)三维微电池制造工艺^[54]; (b)嵌入 3D 全息晶格内的光图案化 AZ9260 光刻胶的显微横截面^[55]; (c)个位数的叉间镍支架扫描电子显微镜截面, 插图: 自上而下的光学显微照片(右)和叉指集流体的放大视图(左)^[55]; (d) MnO_2 阴极(左)和 Ni-Sn 阳极(右)之间交替的指间电极的横截面扫描电子显微镜图像^[55]; (e)沉积在石墨烯 3D 聚合物基底上的三层电池结构的横截面元素分布图: LFP-LAO: PEO-LTO(上); LFP-LAGP: PEI-LTO(下)^[56]

Fig. 12 3D printing electrode materials (a)3D microcell manufacturing process^[54]; (b)microscopic cross-section of a photopatterned AZ9260 photoresist embedded in a 3D holographic lattice^[55]; (c)scanning electron microscope section of a single-digit inter-fork nickel support, inset: top-down optical micrograph(right) and magnified view of the cross-fingered nickel current collector(left)^[55]; (d)cross-sectional scanning electron microscope image of an interdigital electrode alternating between the LMO cathode(left)and the Ni-Sn anode(right)^[55]; (e)cross-sectional EDS of three-layer cell structures deposited on graphene 3D polymer substrates: LFP-LAO: PEO-LTO(top); LFP-LAGP: PEI-LTO(bottom)^[56]

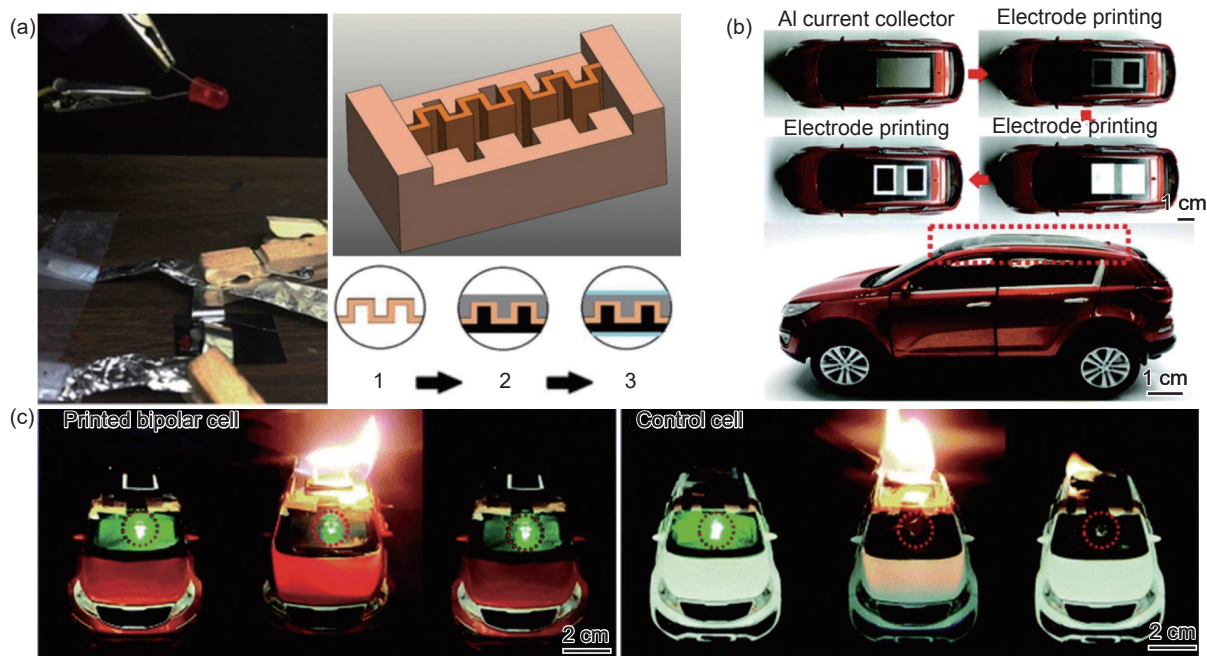


图 13 3D 打印电解液材料 (a)左图: GPE 三维结构; 右图: 微型电池装配过程俯视图^[58]; (b)在微型玩具车的弧形车顶上逐步打印的双极双层电池照片^[60]; (c)打印双极双层电池和对照电池的不燃性实验照片^[60]

Fig. 13 3D printing electrolyte materials (a)left: 3D structure of GPE; right: top view of the assembly process of a miniature battery^[58]; (b)photographs of printed bipolar double-layer batteries progressively manufactured on the curved roof of a miniature toy car^[60]; (c)non-flammability test of printed bipolar double-layer cell and control cell^[60]

用于容纳集流体和电极材料的沟槽, 另一部分是作为电池凝胶电解质的锯齿形中心膜。由于 GPE 具

有高离子电导率, 微电池的充放电平台均在 3.4 V 和 3.5 V(Li/Li^+)附近, 与 $LiFePO_4$ 的理论平台值相

近。Kim 等^[60]开发了一种新型的全固态锂离子电池,该电池采用了凝胶复合电解质,该电解质由 Semi-IPN 骨架前驱体和(1 mol/L LiBF₄ 在癸碱腈)电解质按照质量比为 15:85 的比例混合而成。他们使用多级打印工艺,在微型玩具车的弧形车顶上打印出了一个双极双层电池,该电池在充满电后被置于火焰中,打印电池在点亮 LED 灯的同时没有发生爆炸或结构破坏,而对照电池则立刻着火,显示出打印电池的良好安全性(图 13(b)、(c))。

2.5 其他领域

除上述领域,光固化 3D 打印聚合物在航空航天、建筑材料以及聚合物转换陶瓷材料等领域同样存在广泛应用。目前,大多数的航空航天部件都具有复杂的几何形状,传统制造流程复杂且成本高昂。相比于传统制造工艺,光固化 3D 打印技术在制造轻量化零部件、定制化部件、复杂结构构件等方面具有独特优势,为提高制造效率、降低成本和提高产品性能带来了巨大的发展潜力^[61]。Pham 等^[62]提出了一种设计模拟晶体微观结构的中尺度晶格特征的方法,将冶金强化原理(晶粒尺寸效应和多相强化)应用到材料的开发中,并借助 SLA 技术实现了特定微观结构的制造,从而产生了高度耐损伤的材料。上述方法不同于过去通过改变化学成分来进行材料的改良,而是通过微观结构的设计得到具有所需性能的材料,为航空航天和建筑材料的发展开拓了新方向。

借助光固化 3D 打印聚合物还可实现高性能陶瓷材料的制备。传统的陶瓷材料在加工过程中存在成型困难、易产生缺陷、难以实现复杂结构等问题。相对于传统的陶瓷制备工艺,利用光固化 3D 打印技术制备的聚合物转化陶瓷材料具有以下优势:(1)陶瓷的性能设计可以在微观进行;(2)加工性能良好,成型性能良好,可以制造复杂形状的陶瓷;(3)陶瓷的组分均匀化好,耐高温,抗氧化。Kotz 等^[63]将二氧化硅纳米颗粒分散入甲基丙烯酸羟乙酯中制得二氧化硅纳米复合材料,使用 SLA 把上述可光固化的二氧化硅纳米复合材料打印成三维结构,经过热处理转变为石英玻璃,得到的石英玻璃为无孔且具有类似商业熔融石英玻璃的光学透明度,表面粗糙度仅为纳米级别。

3 超越 3D 的光固化型 4D 打印聚合物

智能材料或可编程材料的突破性革新,使其能够对外部刺激做出自适应响应并实现形态的转

换,为 3D 打印技术开辟了前所未有的创新机遇。这种材料与技术的融合催生了被称为 4D(four dimensions)打印的新学科领域。4D 打印是一种先进的增材制造技术,将 3D 打印的加工方法与对特定刺激具有一定响应的材料相结合。通过引入“时间”作为第四维度,使得打印出的物体能够在特定的化学(如 pH 值、湿度)、物理(如光、超声波、磁、电、温度)或生物(如酶)刺激下,按照预设程序改变其结构、属性和功能^[64-68]。作为 3D 打印技术的延伸,4D 打印继承了其技术优势,并在其基础上进一步赋予了新的功能。其中,光固化 3D 打印因其高精度和细节处理能力强的特点,在 4D 打印中发挥着重要作用。

刺激是实现 3D 打印形状、特性和功能转变的关键影响因素。常见的刺激类型有温度(通常是加热)、光(如紫外线、近红外)、液体环境(如水、溶剂、pH 值、离子)、机械力(如气动压力、压缩应变)、磁场和电场等。液体环境的变化通常是溶剂(例如水、丙酮、乙酸乙酯、正戊烷、异丙醇)、pH 值或某些离子的改变。Liu 等^[69]利用双光子聚合(two-photon polymerization lithography, TPL)打印技术,成功将丙烯酸单体制造成微观尺度的蝴蝶结构(图 14(a))。每个微观片段(蝴蝶翼)都由两部分组成,这两部分具有不同的交联密度(图 14(a))。因此,当结构被置于表面张力大的溶剂中时,翅膀间的毛细作用力会大于翅膀与基底之间的毛细作用力,从而使翅膀自组装为折叠状态。而将结构转移到表面张力小的溶剂中时,翅膀间的毛细作用力会小于翅膀与基底之间的毛细作用力,从而使翅膀自组织为展开状态。这种 4D 打印微结构的自组装可为生物学的微胶囊化和微型机器人的动态驱动提供新的思路。

光是对形状记忆聚合物(shape memory polymers, SMP)和液晶弹性体(liquid crystal elastomers, LCE)材料的另一种常见刺激,但最终都会通过光热转换来产生热效应。Chen 等^[70]开发了一种可打印的光致变色钛基纳米晶体(titanium-based nanocrystal, TiNC)/LCE 复合油墨,该油墨能在单一打印结构中实现可重编程的光致变色和光致变形。在紫外线照射和氧气暴露的条件下,这种复合油墨能够实现白色与黑色之间的可逆颜色转换,并且在近红外光照射下能够实现光热驱动(图 14(b))。该研究证明了对 4D 打印的 TiNC/LCE 物体进行全局或局部编程、擦除和重编程的可能性。Zhang 等^[71]通过在金属基纳米填料表面引入活性官能团(如硫醇或

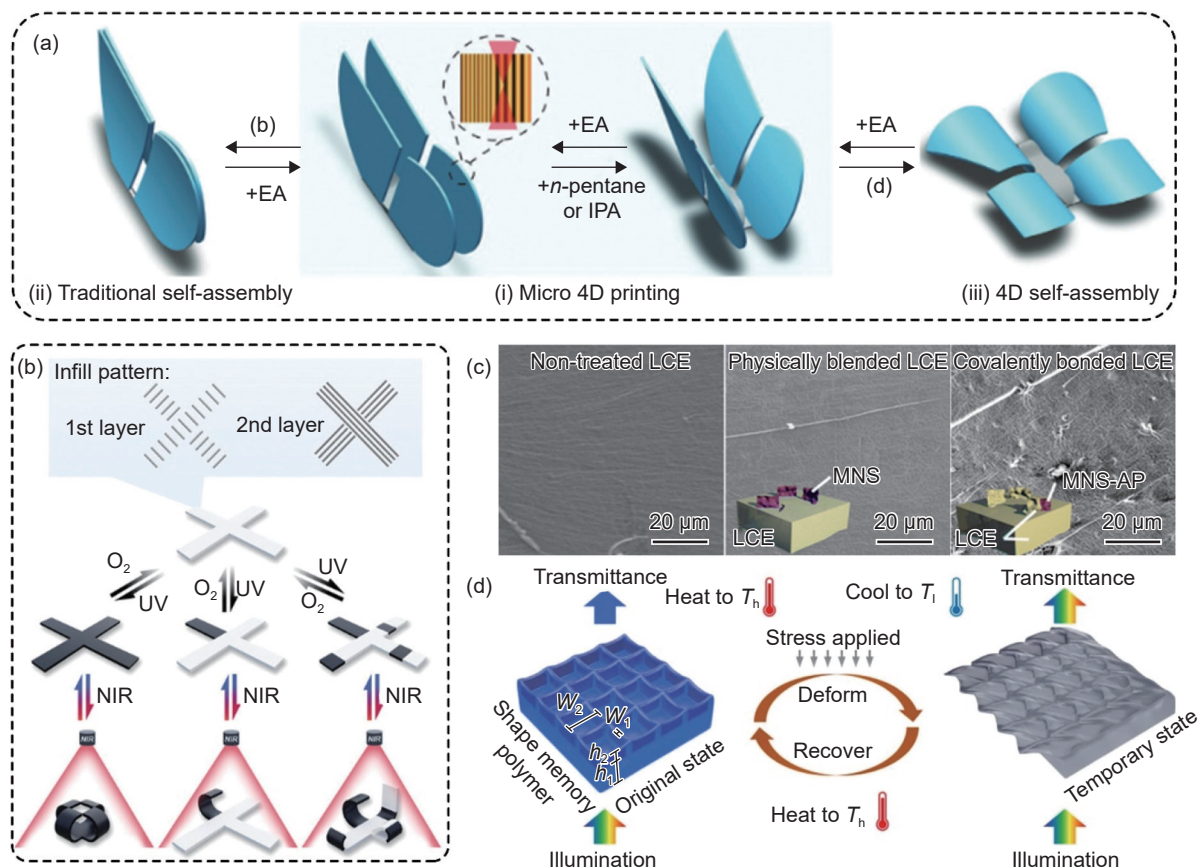


图 14 光固化型 4D 打印聚合物 (a)微型蝴蝶翅膀实现可控自组装的基本原理^[69]; (b)(TiNC)/LCE 复合油墨的光致变色和光致变形^[70]; (c)未经处理的 LCE、物理混合的纳米颗粒与 LCE 以及共价键合的纳米颗粒与 LCE 的扫描电子显微镜图像^[71]; (d)用 SMP 打印的纳米结构网格的颜色和形状变化示意图^[72]

Fig. 14 Light-curing polymers for 4D printing (a) fundamentals of controlled self-assembly achieved by miniature butterfly wings^[69]; (b) photochromic and photomorphic deformation of (TiNC)/LCE composite inks^[70]; (c) scanning electron microscope images of untreated LCE, physically mixed nanoparticles and LCE, and covalently bonded nanoparticles and LCE^[71]; (d) schematic of colour and shape change of a constituent nanostructure element of the “invisible ink” printed in SMP^[72]

有机硅烷)来实现与 LCE 基质的共价键合。如图 14(c)所示,未经处理的 LCE、物理混合的纳米颗粒与 LCE 以及共价键合的纳米颗粒与 LCE 之间的差异显而易见。这种方法生产的 4D 打印器件,能够为柔性智能系统(例如光学机械手、爬行机器人和太阳能收集系统)提供长期的循环稳定性。这项工作为开发高精度、复杂和智能系统所需的长期循环稳定性智能聚合物提供了巧妙的思路。

温度也是 4D 打印中常用的刺激之一。Zhang 等^[72]使用 TPL 将 SMP 打印成亚微米级别且具有结构色彩的光子器件并且可以通过调整 TPL 的写入速度、结构的标称高度和激光功率等打印参数,打印出不同的颜色(图 14(d))。由于颜色受结构变化控制的特性,纳米结构在压平后变得不可见,而在加热到玻璃化温度以上时又会恢复原来的表面形态和结构颜色。这种 SMP 的微观形貌和光学可逆性为温敏标签、防伪措施和可调光子设备提供了潜在应用。

尽管 4D 打印技术在对光固化聚合物进行精确形状控制方面展现出独特的优势,但它在实际应用过程中也面临着诸多挑战:

(1)智能材料是 4D 打印面临的关键挑战之一,需要开发新型智能材料,以进一步扩展 4D 打印。尽管各种类型的材料,包括 SMP、水凝胶和 LCE,已经成功地用于 4D 打印,但响应速度慢和效率低阻碍了进一步的发展。并且大多数现有材料仅对一种刺激做出反应,并且有可能出现对刺激无响应或响应存在误差的情况。因此,需要开发对多重刺激有精准反应的光固化材料,从而扩大其应用范围。

(2)需要进一步优化打印工艺和参数。4D 打印复杂且动态的打印过程要求对打印参数(如固化时间、层高和激光/光强度)进行精细调控,这些参数的微小变化都可能影响到打印结构的质量和性能,包括膨胀比、内部应力和力学性能。同时,材料的刺激响应性和可变形性要求也限制了加工选材

的多样性。针对上述问题,需要利用先进的打印参数控制技术和精准的材料特性测试和建模方法,提升打印效率和精度。

(3)在打印技术方面,仍需要解决多材料打印的难题。增材制造技术未来的发展趋势之一是实现多材料的一体化打印。然而,不同的打印技术各有优劣。目前,实现高分辨率和高效率的多材料打印仍然是一项具有挑战性的任务。为了克服这些挑战,需要在借鉴和吸收不同增材制造技术的优点的基础上,积极开发适用于4D打印的新技术。这些新技术的涌现将为4D打印领域带来更广阔的发展空间,推动其在各个领域的应用。

4 结束语

基于光固化反应的3D打印技术(如SLA、DLP和CLIP等)能够在无模具情况下快速、精确地制造各种结构复杂的构件,是最具发展前景的新一代先进制造技术之一。作为其发展的重要物质基础,光固化3D打印聚合物近年来取得了一系列进展,为生物医疗、柔性器件和能源存储等领域开辟了新的方向。虽然光固化3D打印正朝着成熟方向迈进,但在实际应用层面仍面临一些挑战:

(1)材料选择受限,性能缺乏稳定性。目前可用于光固化3D打印的聚合物材料类型相对有限,部分聚合物复合材料在打印过程中可能出现不稳定情况。此外,由于光固化反应速率较快,在形成交联网络时可能出现分布不均和交联密度过高的情况,导致成型器件的脆性增加,力学强度降低。因此,需要不断改进材料,提高其力学性能,以拓展其在工业制造等领域的应用。借助当前发展迅速的机器学习和人工智能等技术对墨水配方进行筛选和优化,辅助开发更高性能的聚合物材料是解决该问题可行方案之一。

(2)打印效率和产品质量有待提升。光固化3D打印的速度较慢,而提升打印速度往往会降低打印分辨率和产品的表面质量,如何在提升打印效率的同时实现更高分辨率和光滑的表面处理仍然是一个挑战。开发新兴的光固化3D打印技术,如体积增材制造技术(volumetric additive manufacturing, VAM),有望解决上述问题。此外,开发打印过程中的原位监测技术和完善产品性能测试方法对于产品质量的提升同样十分关键。

(3)可扩展的打印工艺尚待优化。光固化3D打印的工艺,如光源与光敏树脂选择、层高与分

辨率控制、支撑结构设计等,对产品质量具有重要影响。实际应用过程中,由于受到外界环境的影响,不同批次的打印产品性能一致性难以控制,阻碍了其规模化应用。为解决上述问题,可利用机器学习驱动的检测与反馈系统,以便在打印过程中对相关参数进行调整,在规模化制造中实现更好的可重复性。

(4)打印设备仍需改进。光固化3D打印设备开发较为成熟,但在建构平台稳定性、光学系统精度、自动化智能化集成以及多材料等方面仍存在改进空间。例如,对于多材料打印,需要考虑不同材料的固化速度、黏度和力学性能的差异性和材料之间的相互作用和兼容性,对设备的合理化设计和控制精度提出更高的要求。解决这些挑战需要持续进行技术创新和工艺优化,不断提高设备的性能和可靠性,以满足更多材料的打印需求。

(5)提升经济效益。部分用于光固化3D打印的聚合物材料较为昂贵,且目前光固化3D打印设备的制造和维护成本较高,无法适应工业规模生产的经济需求。因此,需要在不影响性能的条件下,开发成本更为低廉的聚合物材料配方。同时开发可行的商业模式,降低打印设备的初始投资成本。

(6)环境与生物安全问题。目前许多光固化打印制件为热固性材料,难以回收再利用,可能导致资源浪费和环境污染。此外,现有光固化3D打印过程中使用的光引发剂很难完全反应,制品中残留的引发剂可能会带来刺激性、毒性甚至致癌等生物安全隐患。因此,有必要提高光敏树脂的生物相容性和可降解性,以拓展其在生物医学工程领域的应用。

未来光固化3D打印的发展趋势之一是开发具有特定功能的聚合物复合材料,通过复合材料各部分功能的协同效应,以满足定制式医疗设备、轻质高强航空部件、智慧电源以及智能传感器等高精尖领域对于高性能和多功能材料的需求。与此同时,未来的3D打印系统可能会集成更多的智能功能,实现更高度的自动化。这包括提高打印速度、精度和稳定性,以及开发更智能的打印机和软件来提高生产效率,如实时监控打印过程、自动调整打印参数以优化打印质量,与物联网技术的结合,实现远程控制和数据收集等。总体而言,光固化3D打印聚合物材料及技术的发展前景十分广阔,随着材料、技术、工艺和设备的不断进步,以及与云计算、机器学习、人工智能等新兴技术的深度结合,光固化3D打印聚合物将在未来的制造业中扮演重要角色。

参考文献:

- [1] BAGHERI A, JIN J. Photopolymerization in 3D printing[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4): 593-611.
- [2] BOSE S, KE D, SAHASRABUDHE H, et al. Additive manufacturing of biomaterials[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 93: 45-111.
- [3] DEBROY T, WEI H L, ZUBACK J S, et al. Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.
- [4] KOTZ F, RISCH P, HELMER D, et al. High-performance materials for 3D printing in chemical synthesis applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(26) : 1805982.
- [5] LIGON S C, LISKA R, STAMPFL J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [6] LAYANI M, WANG X, MAGDASSI S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(41): 1706344.
- [7] QUAN H, ZHANG T, XU H, et al. Photo-curing 3D printing technique and its challenges[J]. *Bioactive Materials*, 2020, 5(1): 110-115.
- [8] WANG J, GOYANES A, GAISFORD S, et al. Stereolithographic (SLA) 3D printing of oral modified-release dosage forms[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, 503(1): 207-212.
- [9] FLORENCE J, YODER L. Display system architectures for digital micromirror device (DMD)-based projectors [M]. Bellingham; SPIE, Projection Displays II, 1996.
- [10] TUMBLESTON JR, SHIRVANYANTS D, ERMOSHKIN N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1349-1352.
- [11] BALLI J, KUMPATY S, ANEWENTER V. Continuous liquid interface production of 3D objects: An unconventional technology and its challenges and opportunities [C]//Proceedings of the ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Volume 5: Education and Globalization. Tampa, November 3-9, 2017. Florida: ASME, 2017.
- [12] GOODNER M D, BOWMAN C N. Development of a comprehensive free radical photopolymerization model incorporating heat and mass transfer effects in thick films[J]. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(5) : 887-900.
- [13] YOKOYAMA S, NAKAHAMA T, MIKI H, et al. Fabrication of three-dimensional microstructure in optical-gain medium using two-photon-induced photopolymerization technique[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 438: 452-456.
- [14] ITOGA K, YAMATO M, KOBAYASHI J, et al. Micropatterned surfaces prepared using a liquid crystal projector-modified photopolymerization device and microfluidics[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2004, 69(3): 391-397.
- [15] GUO Y, JI Z, ZHANG Y, et al. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(31): 16307-16314.
- [16] HE C F, SUN Y, LIU N, et al. Formation theory and printability of photocurable hydrogel for 3D bioprinting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(29) : 2301209.
- [17] PARK S, SHOU W, MAKATURA L, et al. 3D printing of polymer composites: materials, processes, and applications[J]. *Matter*, 2022, 5(1): 43-76.
- [18] ZHENG Z, EGLIN D, ALINI M, et al. Visible light-induced 3D bioprinting technologies and corresponding bioink materials for tissue engineering: a review[J]. *Engineering*, 2021, 7(7): 966-978.
- [19] WALLIN T J, PIKUL J, SHEPHERD R F. 3D printing of soft robotic systems[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3(6): 84-100.
- [20] ZHANG P, WANG H, WANG P, et al. Lightweight 3D bioprinting with point by point photocuring[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(5): 1402-1412.
- [21] ZHU G, HOU Y, XU J, et al. Reprintable polymers for digital light processing 3D printing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2007173.
- [22] BURATTI V V, SANZ D L A, MATURI M, et al. Itaconic-acid-based sustainable poly(ester amide) resin for stereolithography[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(8) : 3087-3095.
- [23] WU Y, FEI M, CHEN T, et al. Photocuring three-dimensional printing of thermoplastic polymers enabled by hydrogen bonds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(19): 22946-22954.
- [24] WU Y, FEI M, CHEN T, et al. H-bonds and metal-ligand and coordination-enabled manufacture of palm oil-based thermoplastic elastomers by photocuring 3D printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 47: 102268.
- [25] HUANG B, ZHOU Y, WEI L, et al. Visible light 3D printing of high-resolution superelastic microlattices of poly(ethylene glycol) diacrylate/graphene oxide nanocomposites via continuous liquid interface production[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(35): 13052-13062.
- [26] SHIRAI M, KOBAYASHI S, MÜLLEN K. Photoinitiated polymerization [M]. Heidelberg: Springer, 2015: 1579-1585.

- [27] ERKOC P, ODEH Y N, ALRIFAI N, et al. Photocurable pentaerythritol triacrylate/lithium phenyl-2, 4, 6-trimethylbenzoylphosphinate-based ink for extrusion-based 3D printing of magneto-responsive materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(35): 49043.
- [28] KALSOOM U, PERISTYY A, NESTERENKO P N, et al. A 3D printable diamond polymer composite: a novel material for fabrication of low cost thermally conducting devices[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(44): 38140-38147.
- [29] LI J, WU C, CHU P K, et al. 3D printing of hydrogels: Rational design strategies and emerging biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, 140: 100543.
- [30] KIM S H, YEON Y K, LEE J M, et al. Precisely printable and biocompatible silk fibroin bioink for digital light processing 3D printing[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1620.
- [31] MORONI L, BOLAND T, BURDICK J A, et al. Biofabrication: a guide to technology and terminology[J]. *Trends in Biotechnology*, 2018, 36(4): 384-402.
- [32] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(3): 2173-2210.
- [33] SCHWAB A, LEVATO R, D'ESTE M, et al. Printability and shape fidelity of bioinks in 3D bioprinting[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(19): 11028-11055.
- [34] GE Q, CHEN Z, CHENG J, et al. 3D printing of highly stretchable hydrogel with diverse UV curable polymers[J]. *Science Advances*, 2021, 7(2): eaba4261.
- [35] CAPRIOLI M, ROPPOLO I, CHIAPPONE A, et al. 3D-printed self-healing hydrogels *via* digital light processing[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 2462.
- [36] LIU D, JIANG P, WANG Y, et al. Engineering tridimensional hydrogel tissue and organ phantoms with tunable springiness[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(17): 2214885.
- [37] DO A-V, KHORSAND B, GEARY S M, et al. 3D printing of scaffolds for tissue regeneration applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4(12): 1742-1762.
- [38] WANG Z, HUANG C, WANG J, et al. Design and characterization of hydroxyapatite scaffolds fabricated by stereolithography for bone tissue engineering application[J]. *Procedia CIRP*, 2020, 89: 170-175.
- [39] EOSOLY S, BRABAZON D, LOHFELD S, et al. Selective laser sintering of hydroxyapatite/poly-ε-caprolactone scaffolds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(7): 2511-2517.
- [40] KANG H-W, LEE S J, KO I K, et al. A 3D bioprinting system to produce human-scale tissue constructs with structural integrity[J]. *Nature Biotechnology*, 2016, 34(3): 312-319.
- [41] BYAMBAA B, ANNABI N, YUE K, et al. Bioprinted osteogenic and vasculogenic patterns for engineering 3D bone tissue[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(16): 1700015.
- [42] FRUTIGER A, MUTH J T, VOGT D M, et al. Capacitive soft strain sensors *via* multicore-shell fiber printing [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(15): 2440-2446.
- [43] KONG Y L, TAMARGO I A, KIM H, et al. 3D printed quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 7017-7023.
- [44] MA J, ZHENG S, CHI L, et al. 3D printing flexible sodium-ion microbatteries with ultrahigh areal capacity and robust rate capability[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(39): 2205569.
- [45] DOMINGUEZ-ALFARO A, MITOUDI-VAGOURDI E, DIMOV I, et al. Light-based 3D multi-material printing of micro-structured bio-shaped, conducting and dry adhesive electrodes for bioelectronics [J]. *Advanced Science*, 2024, 11(27): 2306424.
- [46] BARTLETT N W, TOLLEY M T, OVERVELDE J T B, et al. A 3D-printed, functionally graded soft robot powered by combustion[J]. *Science*, 2015, 349(6244): 161-165.
- [47] WEHNER M, TRUBY R L, FITZGERALD D J, et al. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots[J]. *Nature*, 2016, 536(7617): 451-455.
- [48] TERRY S, BRANCART J, LEFEBER D, et al. Self-healing soft pneumatic robots[J]. *Science Robotics*, 2017, 2(9): eaan4268.
- [49] CUI C, AN L, ZHANG Z, et al. Reconfigurable 4D printing of reprocessable and mechanically strong polythiourethane covalent adaptable networks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(29): 2203720.
- [50] ZHANG L, HUANG X, COLE T, et al. 3D-printed liquid metal polymer composites as NIR-responsive 4D printing soft robot[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 7815.
- [51] AMBROSI A, PUMERA M. 3D-printing technologies for electrochemical applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(10): 2740-2755.
- [52] ZHANG F, WEI M, VISWANATHAN V V, et al. 3D printing technologies for electrochemical energy storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 418-431.
- [53] TIAN X, JIN J, YUAN S, et al. Emerging 3D-printed electrochemical energy storage devices: a critical review[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700127.

- [54] NING H, PIKUL J H, ZHANG R, et al. Holographic patterning of high-performance on-chip 3D lithium-ion microbatteries[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2015, 112(21): 6573-6578.
- [55] JEON T, KIM D-H, PARK S-G. Holographic fabrication of 3D nanostructures[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(18): 1800330.
- [56] COHEN E, MENKIN S, LIFSHITS M, et al. Novel rechargeable 3D-microbatteries on 3D-printed-polymer substrates: feasibility study[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 690-701.
- [57] MARCINEK M, SYZDEK J, MARCZEWSKI M, et al. Electrolytes for Li-ion transport—review[J]. *Solid State Ionics*, 2015, 276: 107-126.
- [58] CHEN Q, XU R, HE Z, et al. Printing 3D gel polymer electrolyte in lithium-ion microbattery using stereolithography[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): A1852.
- [59] WU Y, CHEN Y X, YAN J, et al. Fabrication of conductive polyaniline hydrogel using porogen leaching and projection microstereolithography[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(26): 5352-5360.
- [60] KIM S H, CHOI K H, CHO S J, et al. Flexible/shape-versatile, bipolar all-solid-state lithium-ion batteries prepared by multistage printing[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(2): 321-330.
- [61] NAJMON J C, RAEISI S, TOVAR A. Review of additive manufacturing technologies and applications in the aerospace industry[M]// *Additive Manufacturing for the Aerospace Industry*. Tacoma: Elsevier, 2019: 7-31.
- [62] PHAM M S, LIU C, TODD I, et al. Damage-tolerant architected materials inspired by crystal microstructure[J]. *Nature*, 2019, 565(7739): 305-311.
- [63] KOTZ F, ARNOLD K, BAUER W, et al. Three-dimensional printing of transparent fused silica glass[J]. *Nature*, 2017, 544(7650): 337-339.
- [64] WANG R, YUAN C, CHENG J, et al. Direct 4D printing of ceramics driven by hydrogel dehydration[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 758.
- [65] MOTA F, BRAGA L, ROCHA L, et al. 3D and 4D bio-printed human model patenting and the future of drug development[J]. *Nature Biotechnology*, 2020, 38(6): 689-694.
- [66] LYU Z, WANG J, CHEN Y. 4D printing: interdisciplinary integration of smart materials, structural design, and new functionality[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2023, 5(3): 032011.
- [67] GUO S B, CUI H T, AGARWAL T, et al. Nanomaterials in 4D printing: expanding the frontiers of advanced manufacturing [J]. *Small*, 2024, 20(30): 2307750.
- [68] SYDNEY G A, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 413-418.
- [69] LIU X, WEI M, WANG Q, et al. Capillary-force-driven self-assembly of 4D-printed microstructures[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(22): 2100332.
- [70] CHEN M, HOU Y, AN R, et al. 4D printing of reprogrammable liquid crystal elastomers with synergistic photochromism and photoactuation [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(34): 2303969.
- [71] ZHANG J, LIU S, WANG X, et al. 4D printable liquid crystal elastomers with restricted nanointerfacial slippage for long-term-cyclic-stability photothermal actuation[J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(10): 2483-2493.
- [72] ZHANG W, WANG H, WANG H, et al. Structural multi-colour invisible inks with submicron 4D printing of shape memory polymers[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 112.

收稿日期: 2024-03-04; 录用日期: 2024-04-26

基金项目: 国防科技基础加强计划技术资助项目(2021-JCJQ-JJ-0096)

通讯作者: 范豪(1988—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新型二次电池关键材料及技术, 联系地址: 陕西省西安市咸宁西路 28 号(710049), E-mail: fanh2018@xjtu.edu.cn; 师建军(1984—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为先进聚合物材料设计与应用, 联系地址: 北京市丰台区南大红门路 1 号(100076), E-mail: shijj2016@yeah.net; 宋江选(1981—), 男, 博士, 教授, 研究方向为高比特性电池关键材料及技术, 联系地址: 陕西省西安市咸宁西路 28 号(710049), E-mail: songjx@xjtu.edu.cn

(本文责编: 张 琴)