

3D 直书写打印聚合物及其复合材料

张晓琴¹ 秦世煜² 姬忠莹¹ 郭玉雄^{1,3} 王晓龙^{1,2,3} 周峰¹

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 石河子大学 化学化工学院, 新疆 石河子 832003; 3. 中国科学院 兰州化物所功能材料中心(义乌), 浙江 义乌 322000)

摘要 墨水直书写(Direct Ink Writing, DIW)3D打印是一种重要的增材制造技术. 近年来, 由于其在打印具有优异分辨率和尺寸可控性的周期性结构方面的优势, 且无需昂贵设备并适用于胶体、聚合物及其复合物等材料, 直书写3D打印在电子器件, 生物医学, 组织工程支架等领域的应用越来越广泛. 重点综述聚合物及其复合材料直书写3D打印, 及其在电子器件, 生物医药等领域的应用, 并提出与之相关的机遇和挑战, 为直书写3D打印功能材料的开发和应用提供指导.

关键词 直书写3D打印; 聚合物及其复合材料; 电子器件; 生物医疗; 增材制造

中图分类号 TQ322.4

文献标识码 A

0 引言

3D打印是利用数字化模型通过逐层堆积的方式构筑三维复杂客体的一种新型先进制造技术, 又称增材制造. 相比传统“减材制造”方式的加工技术, 3D打印运用一种“自下而上”的一体化制造方式实现个性化定制化的三维复杂客体^[1-8]. 3D打印技术具有节省材料、定制化设计、复杂客体制造、快速制造以及易批量化生产等优点, 被称为“具有工业革命意义的制造技术”, 已经被广泛应用于航天航空、先进制造、汽车制造、微电子制造、医疗健康以及化工等领域^[9-12]. 然而, 由于3D打印材料受限、工业化程度低以及产品价格昂贵等缺点, 一定程度限制其大范围的应用. 目前, 针对不用应用领域的需求和打印材料特性, 已经发展出几种较为成熟的3D打印技术, 主要包括光固化成型技术(SLA和DLP)、选择性激光烧结技术(SLS)、熔融沉积快速成型技术(FDM)、三维粉末粘结技术(3DP)等四种技术^[13]; 材料主要包含光敏树脂材料、陶瓷粉末、高分子粉末、石蜡粉末、高分子熔丝线材以及金属粉末等材料种类, 其具体使用需要根据具体目的和原理来选择. 然而, 随着信息技术的发展和应用的亟待需求, 使其能够实现多种材料、形态、快速及功能化器件的增材制造, 研究人员发展出连续液体界面提取技术(CLIP)、三维打印快速成型技术(3DP)、聚合物喷射技术(Polyjet)、激光熔覆成型技术(LMD)以及直书写技术(DIW)等^[14]. 重要的是, DIW 3D打印技术由于固有的材料通用性和成型方式受到研究人员的极大关注并很快发展起来, 在技术拓展和材料功能制造上取得较大的进步和应用.

1 直书写3D打印技术

直书写3D打印技术是一种快速制造高精度、多功能性构件的新型增材制造技术^[15, 16]. 追踪其历史发展过程, 最早由美国Sandia国家实验室J. Cesarano等在1998年提出的自动注浆成型技术, 主要用于陶瓷等固相材料的三维客体成型制造^[17]. 经过后期研究的拓展, 其称为直写挤出技术或直书写3D打印技术. 该技术原理(图1(a))是基于高粘态浆料经喷嘴连续挤出与计算机三维运动一体逐层堆积来完成复杂客体的三维

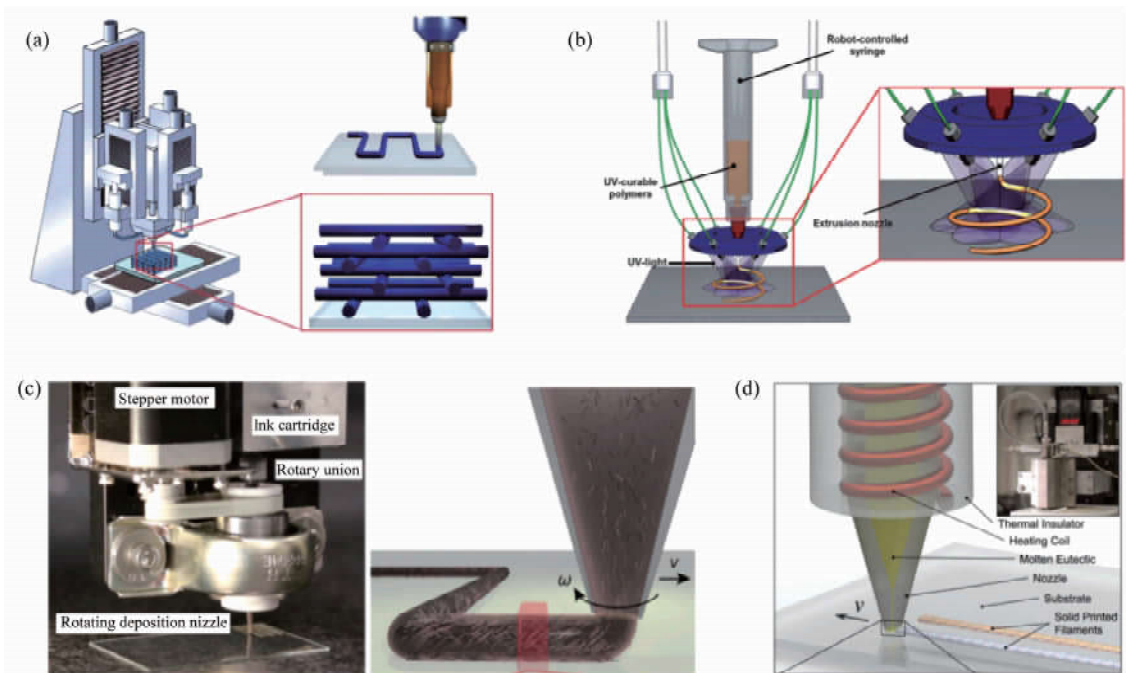
收稿日期: 2019-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51775538); 甘肃省科技重大专项国际合作类(18ZD2WA011); 甘肃省自然科学基金项目(17JR5RA318); 中国科学院“西部之光”人才培养计划资助; 义乌市创新创业项目资助

通讯作者: 周峰, 男, 汉族, 博士, 研究员, 研究方向: 湿滑材料与器件, E-mail: zhouf@licp. cas. cn. 王晓龙, 男, 汉族, 博士, 研究员, 研究方向: 3D打印材料与器材, E-mail: wangxl@licp. cas. cn.

制造^[18]. 成型构件的精度取决于打印浆料固有化学特性、流变性、喷嘴直径及控制平台精度等. 直书写 3D 打印的构件可以通过其材料的特性对其进行后处理获得具有特定功能的构件, 如溶剂挥发、热处理、烧结以及浸泡等方式. 然而, 就使用的打印材料种类而言, 传统材料符合剪切变稀原理的材料种类依然受限, 为了扩展材料制造种类, 研究人员基于外场作用辅助其直书写 3D 打印, 增加其材料的使用性、功能性及种类. 加拿大多尺度力学实验室 Therriault 等发展紫外辅助直书写 3D 打印技术(UV-assisted DIW)^[16], 通过紫外固化实现低粘度光敏浆料打印保形性和支撑性, 完成最终的结构制造(图 1(b)). 另外, 外场辅助可以拓展到用激光、热、湿气以及磁场等外场辅助直书写 3D 打印技术. 哈佛大学 Lewis 团队为解决短切纤维增强复合材料取向打印制造, 发展出旋转式直书写 3D 打印(Rotational-assisted DIW) 纤维复合材料制备技术(图 1(c))^[19]. 其团队为进一步解决热塑性结晶材料的挤出打印, 发展出热辅助直书写技术(Hot-assisted DIW)^[20](图 1(d)).

因此, 相比其它 3D 打印技术, DIW 3D 打印技术对材料苛刻要求较少, 金属、陶瓷、聚合物等形成的浆料都能够进行直书写 3D 打印, 其中聚合物及其复合材料在 DIW 3D 打印技术中的研究和应用颇受关注. 因此, 本文将重点介绍直书写 3D 打印聚合物及其复合材料相关应用研究进展. 本综述从直书写 3D 打印技术原理和材料的应用出发, 分别详细介绍了国内外关于直书写 3D 打印聚合物领域的重要研究和应用进展, 主要从直书写 3D 打印聚合物微电子器件(打印导电聚合物、储能领域、超级电容器以及纳米摩擦发电机等)、生物医药(骨修复、支架打印以及软骨器官修复等)、高性能工程聚合物打印(聚酰亚胺、双马来酰亚胺以及环氧树脂等)以及软机器系统(弯曲、扭转及刺激等响应的智能软体机器人等)等重要领域研究和应用进行综述. 同时, 本文的焦点为直书写 3D 打印技术及聚合物基复合材料的应用研究进展, 着重介绍直书写 3D 打印技术的分类和发展, 以及聚合物基复合材料直书写 3D 打印技术在相关领域的研究状况及应用领域拓展, 以此为直书写 3D 打印的功能材料开发和应用提供理论和技术指导.



注:(a) 气压式直书写技术^[21]; (b) 紫外辅助直书写技术^[16]; (c) 旋转式纤维复合直书写技术^[19]; (d) 热辅助直书写技术^[20].

图 1 直书写 3D 打印示意图

2 直书写 3D 打印聚合物及相关应用

2.1 直书写 3D 打印聚合物及其在微电子器件应用

随着智能信息化技术的快速发展和推动, DIW 3D 打印技术在电学材料的制造和应用具有巨大潜力. 目前, 导电聚合物及其复合材料用于直书写 3D 打印受到越来越多的关注, 如高导电性聚苯胺(PANI)、聚吡

略、碳纳米管、石墨烯、纳米碳纤维、纳米纤维素、纳米银及其复合材料^[3, 22-30],其打印器件主要应用于超级电容器、微纳摩擦发电机、储能电池和电子电路等领域取得较大的进展^[5, 31-33]。

Xing 等^[34]基于物理和化学双重交联网络制备具有优异力学和导电性能的可愈合的水凝胶,如图 2(a),其可自愈性 2 min 回复 100%力学性能以及独特的压敏性。Ziaie 等^[35]利用 CO₂ 激光辅助直书写 3D 打印技术在聚酰亚胺薄膜上制备多孔碳/纳米银复合导电电路,如图 2(b),其具有优异的柔韧弯折性(弯折 > 15000 次)和机械强度。

在储能电池领域,Zhu 和 Chen 等^[36]通过纳米纤维素复合材料打印金属锂电池,如图 2(c),其利用 CNF 浆料作为增稠剂和铃酸铁锂作为正极材料,实现高离子导电特性的金属锂电池 3D 打印。Hu 等^[37]以聚偏氟乙烯(PVDF)作为增稠剂,碳纳米管(CNT)作为导电剂,磷酸铁锂(LFP)和钛酸锂(LTO)分别作为正极和负极的电极活性材料配制 DIW 3D 打印用高粘度“墨水”,如图 2(d),实现纤维型类固态锂离子柔性电池的增材制造。

超级电容器作为未来能量存储装置,具有非常快速充电和上万次充电循环保持其存储能量的优点,从而发展更优异的再生制动系统。然而,传统制造方法对于超级电容器等柔性电子的设计、制造及功能等不能够完美实现,直书写 3D 打印由于其在微米甚至纳米尺度的精确控制制造及其复杂性设计,为其柔性电子领域的发展提供新的挑战和发展机遇。Yao 等^[38]利用石墨烯气凝胶作电极和 MnO₂ 作赝电容材料,通过打印周期性孔结构电极,如图 2(e),开发一种新型直书写 3D 打印超级电容器该电容器,循环充放电 20000 次以上其电容保持初始值的 90%。Ma 等^[39]通过 3D 打印技术,将摩擦纳米发电机和氧化锰/石墨烯气凝胶柔性超级电容器共同组装,制造出摩擦纳米发电机和 3D 打印柔性超级电容器的集成系统并研究了系统的电学性能及简单应用。当这种 3D 打印的 TENG 被人的手指按下时,3D 打印氧化锰/石墨烯气凝胶超级电容器在 60 秒内充电 1.0V,随后电压稳定在 0.8 V,为其它电子设备的运行提供了可靠的电源支持。

纳米摩擦发电机(TENG)是由佐治亚理工学院王中林院士于近年提出的将环境机械能高效转化为电能的技术。这种新兴的技术为利用生物机械能构建自驱动可穿戴电子设备提供了一种全新的解决方案。但是目前 TENG 的通常需要各部分分别制备然后组装,较难构筑不规则形状,限制了其应用。3D 打印技术的成熟发展和纳米摩擦发电机的特点有效结合,为生物机械能构筑自驱动可穿戴设备的发展提供机遇。Chen 等^[40]通过聚奎二酸酐油脂作为弹性基材和一种摩擦材料,并且用碳纳米管作为另外一种摩擦材料、盐粒作为致孔剂和粘结剂,直接打印实现了纳米摩擦机的一体化成型制造,如图 2(f)。该纳米摩擦发电机不仅具有高效的电能转化效率,还可以实现回收再利用的效果。再者,Wang 等^[41]首次研究了一种实用的超柔性三维摩擦纳米发电机(3D-TENG),它可以从低频的生物运动中获取能量并转化为电能,来驱动电子器件或为其充电;更加重要的是,该发电设备是通过独特的增材制造技术——混合 3D 打印实现的,实现了 TENG 的超柔性三维发电结构和高密度集成。它可以应用于生物力学的能量收集(如通常小于 3 Hz 的人体运动),在约 1.3 Hz 的低频下,瞬时峰值功率密度达到了 10.98 W/m³,转移电荷密度为 0.65 mC/m³。

总之,直书写 3D 打印高性能微电子器件的研究和发展将为微电子制造和应用提供良好的技术支持,同时为直书写 3D 打印技术发展提供新的材料种类和制备方法。然而,目前直书写 3D 打印技术及材料在微电子领域的应用和研究处于研究阶段,多数材料体系仅仅停留在多种材料体系的混合和性能调控方面,其直书写 3D 打印材料体系不够新颖并且对实际应用研究较少。今后的研究和材料开发重在发展具有高导电率、高精度及优异机械性能的导电聚合物材料制备方法和超高打印精度的微电子直书写墨水方面,重在发展直接一步成型具有高精度高敏感性及高综合性能微电子器件及传感器等。

2.2 直书写 3D 打印聚合物在生物医药应用

直书写 3D 打印技术在生物医疗方面的研究和应用,主要包括人工支架打印、人工组织打印、人工器官替代修复以及药物载体治疗等方面^[14, 24, 42]。医用天然大分子、可降解支架材料以及医用水凝胶在直书写 3D 打印中的运用具有普遍性,用于构筑组织修复、器官打印、药物载体及支架等^[43, 44]。Stuart 等^[45]通过微细菌在复杂结构上的锚固和繁殖,如图 3(a),实现两种细菌活体(可降解污染物和繁殖纤维素)混合直书写 3D 打印,此方法有望在新一代生物合成功能材料的生物 3D 打印中得到应用。Zenobi-Wong 等^[46]利用 FDA 多糖、

结冷胶、藻酸盐以及生物软骨细胞外基质等混合制备出一种新型的软骨移植生物墨水,如图 3(b),其具有优异的成型精度和柔韧性,打印器官(鼻子、耳朵等)经过八天的细胞培养能够实现软骨细胞增殖和软骨基质蛋白沉积.再者,Khademhosseini 等^[45]利用海藻酸盐和甲基甲酰胺.

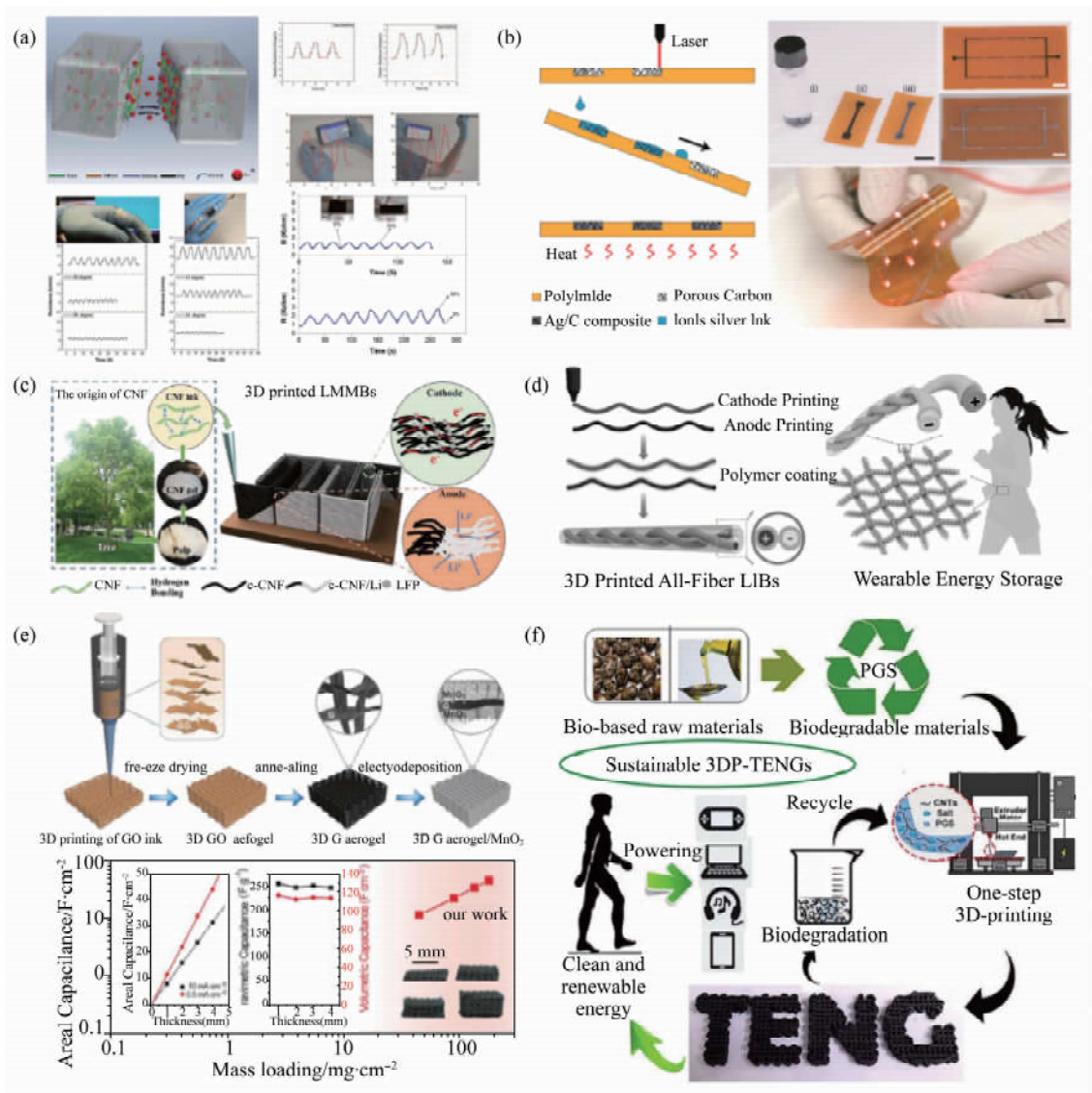


图 2 (a) 受皮肤启发,制备可直书写 3D 打印的可拉伸自愈合压敏性本征导电聚合物水凝胶,以及导电性和压敏性测试^[34]; (b) 激光直写多孔碳/纳米银复合材料电路机理^[35]; (c) 纤维素复合高性能金属锂电池直书写 3D 打印制备^[36]; (d) 直书写 3D 打印用于可穿戴能量存储纤维锂离子电池机理^[37]; (e) 一种具有 20000 次循环以上保持 90% 原始电容超级电容器制备原理及电容储存性能测试^[38]; (f) 具有弹性和可持续利用性穿戴纳米摩擦发电机直书写打印机理^[40]

胶混合制备具有一定流变性的生物直书写 3D 打印墨水,如图 3(c),该生物墨水不仅具有优异的机械性能和成型精度,还具有优异的纤维细胞增殖性和迁移.高度多孔材料或微球对于细胞的粘附、增殖和分化具有促进作用.结合直书写 3D 打印技术,Shu 等^[48]制备出一种多孔微支架打印生物墨水,如图 3(d),其由负载细胞的聚(D, L-乳酸-葡萄糖酸)(PLGA)多孔微球和薄层包裹的琼脂糖-胶原复合水凝胶(AC 水凝胶)组成.生物性能测试结果表明,AC 水凝胶在室温培养过程中形成胶原纤维,能够增强细胞安全性和扩散能力;打印细胞支架具有细胞增殖和分化特性.

生物 3D 打印水凝胶一直存有机械强度差的缺陷.为解决这一难题,Wang 等^[49]利用直书写打印的方法制备了一种新型的高强度打印医用水凝胶,如图 3(e),其主要由卡拉胶(κ -CA)和聚乙烯醇(PVA)混合,在冷冻-解冻循环下形成高强度物理交联水凝胶,具有优异的生物相容性、机械强度(~ 300 KPa)以及成型精度.另外,直书写 3D 打印技术对于制造任意方向的全向网络构筑具有特有的优势,Lewis 等^[50]在水凝胶基质中构筑了三维仿生微血管网络,通过调控生物打印墨水与光聚合水凝胶存储器和流体填料之间的流变性

和化学特性,实现高精度复杂血管的仿生打印制造. Andrew 等^[51]通过高精度 3D 打印技术把胶原蛋白做成了心脏支架,然后向支架中植入心肌细胞和毛细血管,再转移到 37 °C 下把胶原蛋白支架去掉,就获得了人造心脏. 该人造心脏具有一定的收缩功能和定向动作电位传播功能,该研究使得人造心脏应用又近了一步,如图 3(f).

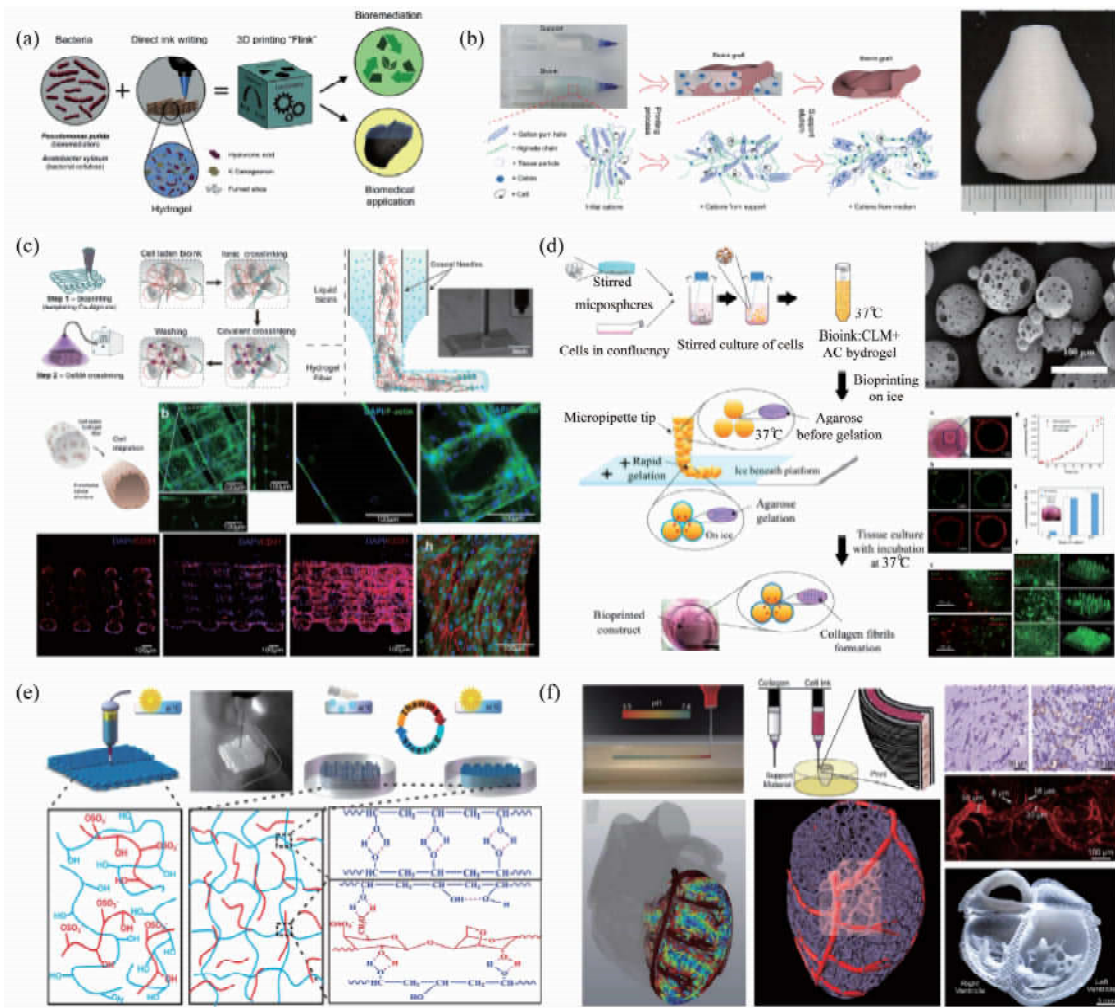


图 3 (a) 直书写 3D 打印细菌载体复合材料制备研究机理^[45]; (b) 一种新型复合临床医学标准的直书写 3D 打印生物软组织生物材料制备机理及器官替代打印^[46]; (c) 一种直书写 3D 打印制造非均质三维生物组织结构的低粘度生物墨水制备成型机理,及其通过 F-肌动蛋白和 DAPI 染色分析测试人脐静脉内皮细胞在打印组织结构中的增殖分化形态^[47]; (d) 一种新型高抗压强度多细胞三维支架材料制备及混合微支架 3D 打印制造及其生物学性能评价^[48]; (e) 一种直书写 3D 打印高强度耐溶胀生物医用物理水凝胶制备机理^[49]; (f) 生物 3D 打印胶原蛋白人工心脏机理和人工心脏设计思想,及其生物学评价^[51]

综上所述,目前针对直书写 3D 打印技术在支架打印、组织器官仿生打印、组织结构修复以及高强度生物水凝胶等领域的研究,其主要的研究方法和思想依然是获得具有高生物相容性、高机械强度和刚细胞繁殖降解能力的直书写 3D 打印墨水材料,大多数材料的体系依然针对直书写 3D 打印生物墨水的生物相容性、细胞增殖性以及机械强度等进行改善和调控,从而发展一些适合于直书写 3D 打印的生物材料,但大多数材料体系依然从天然高分子凝胶化角度出发制备一系列的生物打印材料. 未来,人工合成低成本新型生物聚合物打印材料和打印高强度水凝胶材料将是未来发展的重点,并且研究打印组织器官的细胞增殖性、安全性以及细胞分化等理论也是具有重要意义的.

2.3 直书写 3D 打印高性能工程材料及其应用

相比 FDM、SLA 以及 DLP 等打印技术,直书写 3D 打印技术对于传统高性能工程材料的制造具有普遍性和更广泛的适用性,成型构件的机械性能、耐高温性以及功能性等相比传统成型方式更为接近^[3]. 根据国内外相关文献报道,直书写 3D 打印技术已经被应用于聚酰亚胺、环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、聚醚醚酮以及

纤维增强复合材料等高性能工程材料的打印制造。

Hegde 等^[52]通过高粘度聚酰亚胺浆料实现 Kapton 聚酰亚胺的直书写 3D 打印制造,如图 4(a),但成型结构在热酰亚胺化后尺寸收缩率达到 50%。中科院兰州化学物理研究所王晓龙研究员团队在 DLP 光固化 3D 打印聚酰亚胺墨水的基础上,为改善 3D 打印聚酰亚胺构件的力学性能和热性能,如图 4(b)^[53]。通过在聚酰胺酸分子接枝光敏链段调控聚酰亚胺墨水的光敏性和力学性能,能够实现高性能聚酰亚胺的直书写 3D 打印成型制造,其机械性能可达到聚酰亚胺薄膜的 80%以上,并且具有超低的体积收缩率($<6\%$)^[54]。近日,团队通过先光固化后热固化的两步法,利用紫外辅助直书写 3D 打印技术实现高性能双马来酰亚胺树脂的打印制造,如图 4(c)^[55],其打印构件经过热处理工艺后机械强度达到 100 MPa 以上,并且具有优异的成型精度和极低的尺寸收缩特性。

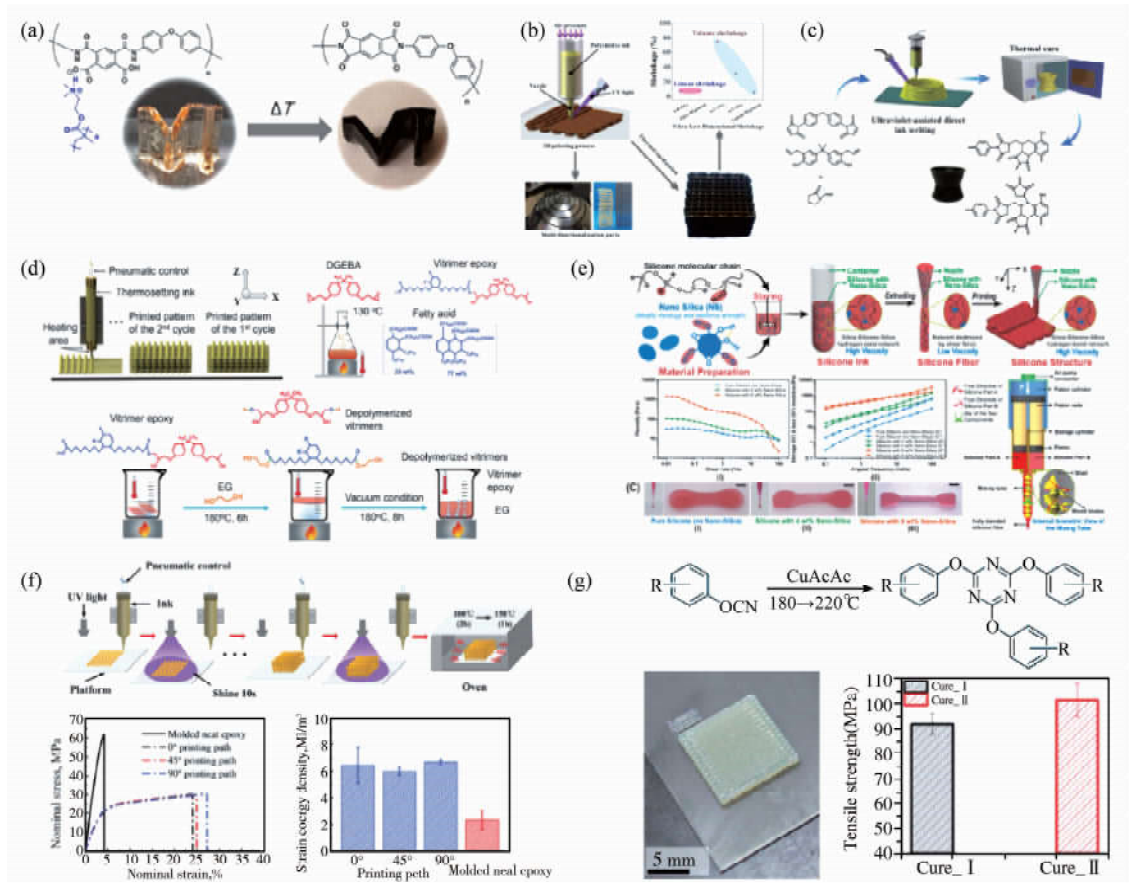


图 4 (a) 直书写聚酰亚胺溶液制备及结构打印^[52]; (b) 紫外辅助直书写 3D 打印超低收缩率高强度聚酰亚胺机理^[54]; (c) 两步法制备直书写 3D 打印双马来酰亚胺树脂制备机理^[55]; (d) 可热塑性热固循环使用热辅助直书写 3D 打印环氧树脂材料设计及复杂构件制造^[56]; (e) 纳米二氧化硅复合增粘硅树脂直书写 3D 打印制备机理^[57]; (f) 一种两步固化直书写 3D 打印环氧墨水制备方法及打印成型,及其机械性能测试^[58]; (g) 一种用于直书写 3D 打印高性能耐高温乙酰胺树脂制备及成型制造^[59]

另外,Shi 等^[56]开发出一种新型可循环利用的直书写 3D 打印热固环氧树脂墨水,如图 4(d),其通过可塑性热固环氧树脂(vitrimer epoxy)、双酚 A 二缩水甘油醚、乙二醇以及纳米黏土(增稠剂)混合制备高粘度浆料,利用热辅助进行构件打印,最后进行高温 180 °C 热处理进一步与乙二醇反应形成高强度、可循环利用的可塑性热固环氧树脂结构部件,其成型部件循环使用次数达到 4 次以上。Chen 等^[57]利用紫外辅助直书写 3D 打印技术结合两步热固化机理发展了一种新型的热固环氧墨水,如图 4(f),其原理是通过将丙烯酸封端的环氧低聚物与热固化环氧树脂按一定比例混合制备高粘度挤出浆料,在紫外辅助作用下实现复杂部件的预成型,再经过二次热固化反应,最终产生具有双重网络结构的环氧构件。其它工程材料直书写 3D 打印研究方面,He 等^[58]发展出一种新型直书写 3D 打印硅胶树脂,如图 4(e),其利用纳米 SiO₂ 对基体硅胶树脂的增稠作用制备出可控挤出的直书写 3D 打印墨水,从而实现高精度硅胶复杂器件的打印制造,如人工肌肉和柔性电路等。Chandrasekaran 等^[59]报道了一种直书写 3D 打印新型热固性氰酸酯树脂,如图 4(g),其制备方法依

然纳米 SiO_2 的增稠作用,将其掺入到异氰酸酯树脂中进行流变性调控,经过直书写 3D 打印获得预成型部件,再利用后热处理得到高机械强度(~ 100 MPa)及优异耐高温性的定制制品。

直书写 3D 打印技术与高性能工程聚合物材料的结合,在一定程度上拓展增材制造高性能工程聚合物材料的应用和发展.综合国内外研究进展,高性能工程塑料的直书写 3D 打印大多数停留在基础研究阶段,其普遍的制备方法是通过对增稠剂调控打印树脂的流变学进而实行复杂构件的成型,而对于基体树脂的合成制备方面依然还是采用传统的制备方法,主要的聚焦点在打印构件的综合性能提升.另外,高性能工程塑料的直书写 3D 打印的精度和构件收缩性依然存在很多问题,这些缺陷不仅取决于墨水的制备方法和特性还取决于直书写 3D 打印装备的发展和精度的提升.未来会对于直书写 3D 打印高性能工程塑料的研究会越来越多,在不利用增稠剂的作用下,直接一步合成和制备具有流变特性的高黏度墨水;另外,高性能工程塑料与碳纤维、纳米粒子以及纤维素等复合材料的直书写 3D 打印也将会成为研究热点,以此发展负载定制化功能化高性能结构部件,使其能够在汽车制造、微电子、航天航空等尖端领域的实际应用。

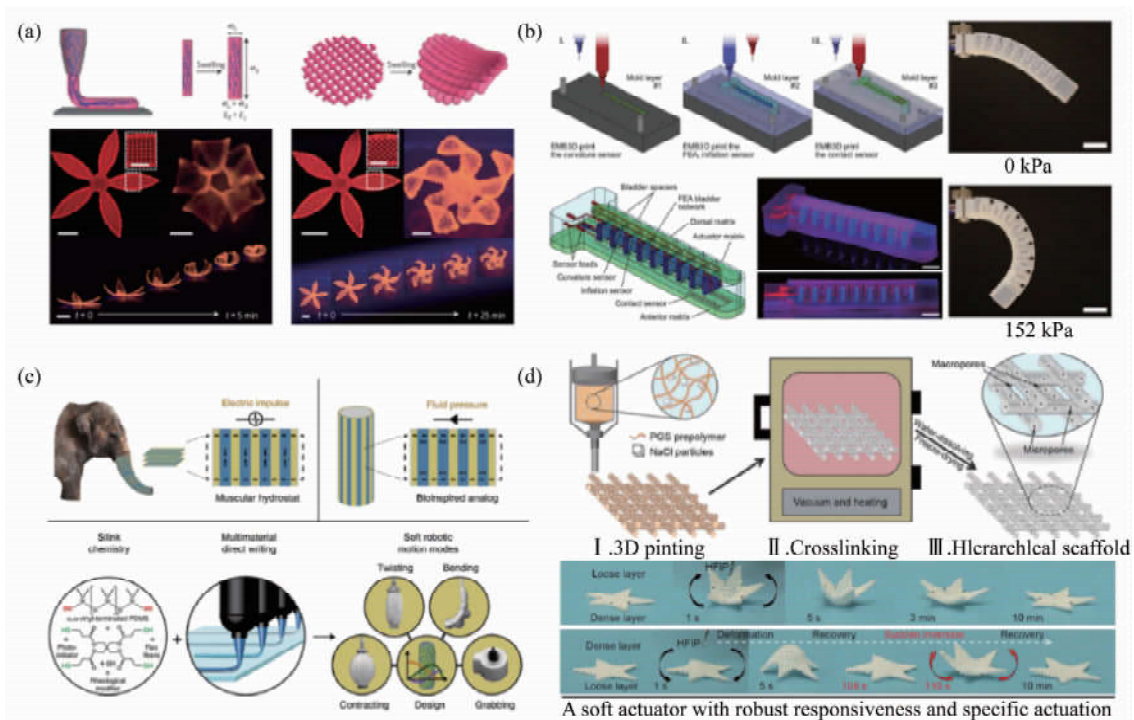


图 5 (a) 纤维素复合直书写 3D 打印各向异性仿生结构(也称 4D 打印)机理及其仿生花结构制造^[61]; (b) 直书写嵌入式 3D 打印软体力学敏感制动器设计^[63]; (c) 生物仿生直书写 3D 打印可编程软机器人设计及驱动器打印^[64]; (d) 一种新型热固材料的直书写 3D 打印材料设计及软驱动器制造^[65]

2.4 直书写 3D 打印聚合物在软机器系统应用

随着 3D 打印技术和新型智能材料的快速发展和应用,通过智能结构的打印制造,实现了智能软体机器人的大幅度弯曲、扭转和伸缩等功能性和敏感性,从而以便满足安全人机交互的追求^[60-62]。

哈佛大学 Lewis 团队受自然界生物各向异性刺激响应性结构的启发,如图 5(a),国际首次提出生物仿生 4D 打印概念(4D printing)^[61].其原理是利用轻质亲水高分子和纤维复合以及嵌入定向性纳米纤维素制备可打印的水凝胶“墨水”,通过编程式的设计模型,使其打印结构按照设计的构想变幻出动态的美感.紧接着该团队又发展出嵌入式直书写 3D 打印构筑软体敏感致动器(SSA)的打印制造方法,如图 5(b)^[63],该方法能够完成在弹性体中多种导电离子和流体特征的无缝集结,以此实现制动器敏感因子的集成和功能拓展.Schaffner 等^[64]受人体肌肉工作原理的启发,仿生制造出一种内部含有可充气增强管的硅树脂弹性气动柔性驱动器,通过改变充气量来完成拉伸、收缩、扭转等运动来完成智能抓取。

3D 打印软机器系统材料的研究不仅局限于柔软聚合物材料的变形控制研究,硬性热固聚合物材料在软机器人应用也被发展.近期,You^[65]等发展出一种多功能化直书写 3D 打印热固性墨水及智能驱动器,如图 5(d),该墨水将具有增稠、致孔作用的盐粒与热固性材料预聚物结合获得可直书写 3D 打印的“复合墨水”,通

过调控打印结构的孔隙性和力分布特性,以此发展出一种智能驱动器.该策略具有良好的通用性,可以实现多种热固性材料例如交联聚酯、聚氨酯、环氧树脂等热固性材料在直书写 3D 打印材料在软体机器人方面的应用.除此之外,形状记忆聚合物及其复合材料在软体机器系统打印材料中的应用也被广泛研究,Kuang 等^[66]报道了一种高度可拉伸、形状记忆和自愈弹性体的功能化紫外光辅助 DIW 3D 打印墨水,其制备方法是通过脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯和线性半结晶聚合物混合直接紫外辅助打印成型构件,嵌入的相转变热塑性半结晶聚合物赋予打印结构形状记忆和自愈合双重作用.

因此,随着柔性机器人和先进智能驱动器的逐渐应用和发展,具有可控变形能力的柔性驱动器的设计、功能化、结构化及智能化对材料的性能要求和 3D 打印技术将提出严格的要求.在软体机器系统的直书写 3D 打印聚合物研究方面,聚合物材料的制备方法、可打印性以及功能性的设计研究较更为重要,重在通过聚合物软材料和硬材料对光、热、力以及刺激性行为的敏感性的设计会是研究和应用的焦点.未来,直书写 3D 打印聚合物及其复合材料的不断发展和应用,将为软体机器人结构设计、性能优化及智能性等提供完善的理论和技术支持,将在这一新的领域起到不可替代的作用.

3 展望

直书写 3D 打印技术及其聚合物材料的研究和发展对于其在微电子、储能电池、生物医疗、智能驱动器以及高性能工程塑料的发展具有重要作用.综合国内外研究进展,直书写 3D 打印聚合物及其复合材料的研究及其应用已经向多领域开展.材料研究研究发面,从单一的聚合物直书写浆料向功能性、智能化以及复合化等发展,制备方法也从材料的混合调控流变特性面向一步法制备高粘度直书写聚合物浆料开展,材料的种类从单一功能性高分子聚合物向天然高分子以及高性能聚合物等方向发展.直书写 3D 打印技术方面,该打印技术的精度和成型控制还存有很多问题,装备的整体设计、硬件及软件的功能性还需进一步细化研究.未来,直书写 3D 打印装备研究将成为一部分,结合现有材料制备技术,成型装备更趋向于精度的提高和打印软件的自主设计研发;另外,直书写 3D 打印聚合物及其复合材料体系的研究,更倾向从材料功能出发原位的合成和设计新的聚合物及其复合材料,旨在将制造技术和材料完美契合去发展能够实际应用的材料制备系统,同时针对高性能、功能化及生物性的聚合物及其复合材料体系的研究也是具有良好的发展前景.最后,随着直书写 3D 打印功能性聚合物新材料体系研究推广,其在微电子、航天航空、先进制造以及生物医学等领域将得到充分认可和实际应用.

参 考 文 献

- [1] Kruth J P,Leu M C,Nakagawa T. Progress in additive manufacturing and rapid prototyping [J]. CIRP Annals,1998,47(2):525-540.
- [2] Dimitrov D,Schreve K,de Beer N. Advances in three dimensional printing-state of the art and future perspectives [J]. Rapid Prototyping Journal,2006,12(3):136-147.
- [3] Wendel B,Rietzel D,Kühnlein F,et al. Additive processing of polymers [J]. Macromol Mater Eng,2008,293(10):799-809.
- [4] Kumar S,Kruth J P. Composites by rapid prototyping technology [J]. Mater Des,2010,31(2):850-856.
- [5] Espalin D,Muse D W,MacDonald E,et al. 3D Printing multifunctionality:structures with electronics [J]. Int J Adv Manuf Technol,2014,72(5-8):963-978.
- [6] Short D B,Volk D,Badger P D,et al. 3D printing (rapid prototyping) photopolymers:An emerging source of antimony to the environment [J]. 3D Print Addit Manuf,2014,1(1):24-33.
- [7] Alhnan M A,Okwuosa T C,Sadia M,et al. Emergence of 3D Printed Dosage Forms:Opportunities and Challenges [J]. Pharm Res,2016,33(8):1817-1832.
- [8] Ligon-Auer S C,Schwentenwein M,Gorsche C,et al. Toughening of photo-curable polymer networks:a review [J]. Polym Chem,2016,7(2):257-286.
- [9] Stansbury J W,Idacavage M J. 3D printing with polymers:Challenges among expanding options and opportunities [J]. Dent Mater,2016,32(1):54-64.
- [10] Wong J Y. 3D printing applications for space missions [J]. Aerosp Med Hum Perform,2016,87(6):580-582.
- [11] Wallin T J,Pikul J,Shepherd R F. 3D printing of soft robotic systems [J]. Nat Rev Mater,2018,3(6):84-100.

- [12] Yang Y, Song X, Li X, et al. Recent progress in biomimetic additive manufacturing technology: from materials to functional structures [J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706539.
- [13] Fu K, Yao Y, Dai J, et al. Progress in 3D printing of carbon materials for energy-related applications [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(9): 1603486.
- [14] Farahani R D, Chizari K, Therriault D. Three-dimensional printing of freeform helical microstructures: a review [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(18): 10470-10485.
- [15] Lewis J A, Smay J E, Stuecker J, et al. Direct ink writing of three-dimensional ceramic structures [J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(12): 3599-3609.
- [16] Lebel L L, Aissa B, El Khakani M A, et al. Ultraviolet-assisted direct-write fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite micro-coils [J]. *Adv Mater*, 2010, 22(5): 592-596.
- [17] Hribar K C, Soman P, Warner J, et al. Light-assisted direct-write of 3D functional biomaterials [J]. *Lab Chip*, 2014, 14(2): 268-275.
- [18] Hardin J O, Ober T J, Valentine A D, et al. Microfluidic printheads for multimaterial 3D printing of viscoelastic inks [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(21): 3279-3284.
- [19] Raney J R, Compton B G, Mueller J, et al. Rotational 3D printing of damage-tolerant composites with programmable mechanics [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115(6): 1198-1203.
- [20] Kotikian A, Truby R L, Boley J W, et al. 3D printing of liquid crystal elastomeric actuators with spatially programed nematic order [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(10): 1706164.
- [21] Roh S, Parekh D P, Bharti B, et al. 3D printing by multiphase silicone/water capillary inks [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(30): 1701554.
- [22] Goo Y, Lee Y, Kim N, et al. Ink-jet printing of Cu conductive ink on flexible substrate modified by oxygen plasma treatment [J]. *Surf Coat Technol*, 2010, 205: S369-S372.
- [23] Rengier F, Mehndiratta A, Tengg-Kobligh H, et al. 3D printing based on imaging data: review of medical applications [J]. *Int J Comput Assist Radiol Surg*, 2010, 5(4): 335-341.
- [24] Chimento J, Jason Highsmith M, Crane N. 3D printed tooling for thermoforming of medical devices [J]. *Rapid Prototyping J*, 2011, 17(5): 387-392.
- [25] Choi J-W, Kim H-C, Wicker R. Multi-material stereolithography [J]. *J Mater Process Technol*, 2011, 211(3): 318-328.
- [26] Leigh S J, Bradley R J, Pursell C P, et al. A simple, low-cost conductive composite material for 3D printing of electronic sensors [J]. *PLOS One*, 2012, 7(11): e49365.
- [27] Symes M D, Kitson P J, Yan J, et al. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis [J]. *Nat Chem*, 2012, 4(5): 349-354.
- [28] Wong K V, Hernandez A. A review of additive manufacturing [J]. *ISRN Mech Eng*, 2012, 2012: 1-10.
- [29] Ge Q, Qi H J, Dunn M L. Active materials by four-dimension printing [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(13): 131901.
- [30] Wang X, Cai X, Guo Q, et al. i3DP, A robust 3D printing approach enabling genetic post-printing surface modification [J]. *Chem Commun*, 2013, 49(86): 10064-10066.
- [31] Gross B C, Erkal J L, Lockwood S Y, et al. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences [J]. *Anal Chem*, 2014, 86(7): 3240-3253.
- [32] Lolur P, Dawes R. 3D printing of molecular potential energy surface models [J]. *J Chem Edu*, 2014, 91(8): 1181-1184.
- [33] Mackenzie J I, Jelínková H, Taira T, et al. Multiscale 3D manufacturing: combining thermal extrusion printing with additive and subtractive direct laser writing [J]. 2014, 9135: 91350T.
- [34] Darabi M A, Khosrozadeh A, Mbeleck R, et al. Skin-inspired multifunctional autonomic-intrinsic conductive self-healing hydrogels with pressure sensitivity, stretchability, and 3D printability [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(31): 87-92.
- [35] Rahimi R, Ochoa M, Ziaie B. Direct laser writing of porous-carbon/silver nanocomposite for flexible electronics [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(26): 16907-16913.
- [36] Cao D, Xing Y, Tantratian K, et al. 3D Printed high-performance lithium metal microbatteries enabled by nanocellulose [J]. *Adv Mater*, 2019, 31(14): e1807313.
- [37] Wang Y, Chen C, Xie H, et al. 3D-Printed all-fiber Li-Ion battery toward wearable energy storage [J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(43): 1703140.
- [38] Yao B, Chandrasekaran S, Zhang J, et al. Efficient 3D printed pseudocapacitive electrodes with ultrahigh MnO₂ loading [J]. *Joule*, 2019, 3(2): 459-470.
- [39] Ma C, Wang R, Tetik H, et al. Hybrid nanomanufacturing of mixed-dimensional manganese oxide/graphene aerogel macroporous hierarchy for ultralight efficient supercapacitor electrodes in self-powered ubiquitous nanosystems [J]. *Nano energy*, 2019, 66: 104124.
- [40] Chen S, Huang T, Zuo H, et al. A single integrated 3D printing process customizes elastic and sustainable triboelectric nanogenerators for

- wearable electronics [J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(46):1805108.
- [41] Chen B, Tang W, Jiang T, et al. Three-dimensional ultraflexible triboelectric nanogenerator made by 3D printing[J]. *Nano energy*, 2018, 45:380-389.
- [42] Huang T Q, Qu X, Liu J, et al. 3D printing of biomimetic microstructures for cancer cell migration [J]. *Biomed Microdevices*, 2014, 16(1): 127-132.
- [43] Mosadegh B, Xiong G, Dunham S, et al. Current progress in 3D printing for cardiovascular tissue engineering [J]. *Biomed Mater*, 2015, 10(3):034002.
- [44] Shirazi S F, Gharekhani S, Mehrali M, et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing [J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2015, 16(3):033502.
- [45] Schaffner M, Ruhs P A, Coulter F, et al. 3D printing of bacteria into functional complex materials[J]. *Science Advances*, 2017, 3(12): eaa06804.
- [46] Kesti M, Eberhardt C, Pagliccia G, et al. Bioprinting complex cartilaginous structures with clinically compliant biomaterials [J]. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(48):7406-7417.
- [47] Colosi C, Shin S R, Manoharan V, et al. Microfluidic bioprinting of heterogeneous 3D tissue constructs using low-viscosity bioink [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(4):677-684.
- [48] Tan Y J, Tan X, Yeong W Y, et al. Hybrid micro scaffold-based 3D bioprinting of multi-cellular constructs with high compressive strength: A new biofabrication strategy [J]. *Sci Rep*, 2016, 6:39140.
- [49] Jiang P, Yan C, Guo Y, et al. Direct ink writing with high-strength and swelling-resistant biocompatible physically crosslinked hydrogels [J]. *Biomater Sci*, 2019, 7(5):1805-1814.
- [50] Wu W, Deconinck A, Lewis J A. Omnidirectional printing of 3D microvascular networks [J]. *Adv Mater*, 2011, 23(24):178-183.
- [51] Lee A J, Hudson A R, Shiowski D J, et al. 3D bioprinting of collagen to rebuild components of the human heart [J]. *Science*, 2019, 365(6452):482-487.
- [52] Herzberger J, Meenakshisundaram V, Williams C B, et al. 3D printing all-aromatic polyimides using stereolithographic 3D printing of polyamic acid salts [J]. *ACS Macro Lett*, 2018, 7(4):493-497.
- [53] Guo Y, Ji Z, Zhang Y, et al. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(31):16307-16314.
- [54] Guo Y, Xu J, Yan C, et al. Direct ink writing of high performance architected polyimides with low dimensional shrinkage [J]. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(5):1801314.
- [55] Wu T, Jiang P, Zhang X, et al. Additively manufacturing high-performance bismaleimide architectures with ultraviolet-assisted direct ink writing [J]. *Mater Des*, 2019, 180:107947.
- [56] Shi Q, Yu K, Kuang X, et al. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy [J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(4):598-607.
- [57] Chen K, Kuang X, Li V, et al. Fabrication of tough epoxy with shape memory effects by UV-assisted direct-ink write printing [J]. *Soft Matter*, 2018, 14(10):1879-1886.
- [58] Zhou L Y, Gao Q, Fu J Z, et al. Multimaterial 3D printing of highly stretchable silicone elastomers [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(26):23573-23583.
- [59] Chandrasekaran S, Duoss E B, Worsley M A, et al. 3D printing of high performance cyanate ester thermoset polymers [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(3):853-858.
- [60] Ge Q, Sakhaei A H, Lee H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers [J]. *Sci Rep*, 2016, 6:31110.
- [61] Gladman A S, Matsumoto E A, Nuzzo R G, et al. Biomimetic 4D printing [J]. *Nat Mater*, 2016, 15(4):413-418.
- [62] Li Y C, Zhang Y S, Akpek A, et al. 4D bioprinting: the next-generation technology for biofabrication enabled by stimuli-responsive materials [J]. *Biofabrication*, 2016, 9(1):012001.
- [63] Truby R L, Wehner M, Grosskopf A K, et al. Soft somatosensitive actuators via embedded 3D printing [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(15): e1706383.
- [64] Schaffner M, Faber J A, Pianegonda L, et al. 3D printing of robotic soft actuators with programmable bioinspired architectures [J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1):878.
- [65] Lei D, Yang Y, Liu Z, et al. A general strategy of 3D printing thermosets for diverse applications [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(2):394-404.
- [66] 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 Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(8):7381-7388.

[21] 赵旺,周薇薇,刘淑河,等. $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4 : \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的发光特性与能量传递机理[J]. 发光学报, 2019, 40(5): 581-588.

Research on Multi-color Luminescence Properties of Phosphors Based on Energy Transfer of $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

MAO Yi-ni HU Shan-shan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract The $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12} : \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Tb}/\text{Eu}$) (BSF) phosphors were synthesized via a one-step hydrothermal method. The luminescence properties of the $\text{BSF} : \text{Tb}^{3+}$ and $\text{BSF} : \text{Eu}^{3+}$ were first investigated, and then the energy transfer behavior of Tb^{3+} to Eu^{3+} in $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ host as well as its mechanism was explored based on the phenomenon that the emission spectrum of Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$) and the excitation spectrum of Eu^{3+} ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{D}_{0,1,2}$) overlap. Finally, the multi-color luminescence phenomenon of the synthesized phosphors accompanying the energy transfer process was discussed. And the luminescence colors of the phosphors appear to be significantly different when the doping concentration of Eu^{3+} ions changed from 0% to 0.2%, it's probably varied from green to yellow-green, then turned into white through the yellow, and finally to red.

Key words phosphors; rare earth doping; energy transfer; multi-color luminescence

(上接第 50 页)

3D Direct Ink Writing of Polymers and Their Composites

ZHANG Xiao-qin¹ QIN Shi-Yu² JI Zhong-ying¹ GUO Yu-xiong^{1,3}
WANG Xiao-long^{1,2,3} ZHOU Feng¹

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of sciences, Lanzhou 730000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

3. Yiwu R&D Centre for Functional Materials, LICP, CAS, Yiwu 322000, China)

Abstract Direct Ink Writing (DIW) 3D printing has been proposed as a novel additive manufacturing technique to design and rapidly fabricate objects in complex 3D shapes without the need of expensive accessories. The printed periodic structures have excellent resolution and dimension controllability. These structures may find potential applications in electronic devices, biomedicines, tissue-engineering scaffolds, functional devices, and so on. Here, recent research and applications of DIW of polymers and their composites are reviewed with an emphasis on the electronic devices, biomedicines, photosensitive polymers. Opportunities and challenges associated with DIW will offer guidance for the development of functional materials.

Key words direct ink writing 3D printing; polymers and composites; electronic devices; biomedicines; additive manufacturing