中国科学: 技术科学 2018 年 第 48 卷 第 1 期: 2 ~ 16
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

4D打印形状记忆聚合物材料的研究现状与应用前景

魏洪秋[1], 万雪[1], 刘彦菊[2], 冷劲松[1*]

1. 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150080;
2. 哈尔滨工业大学航天工程与力学系, 哈尔滨 150080
* 联系人, E-mail: lengjs@hit.edu.cn

收稿日期: 2017-05-24; 接受日期: 2017-09-04; 网络出版日期: 2017-10-18
国家自然科学基金(批准号: 11632005, 11672086)和国家自然科学基金创新群体科学基金(批准号: 11421091)资助项目

摘要 形状记忆聚合物材料是一种在外界环境刺激下可发生主动形状变化的智能材料. 基于这种智能材料的可变形结构在航空航天/生物医学等诸多领域显示出了巨大的应用潜力. 但传统加工工艺限制了这种智能结构设计的复杂性和灵活性. 4D打印技术作为智能材料的增材制造技术为形状记忆聚合物材料的进一步发展提供了新的契机. 同时, 4D打印形状记忆聚合物材料结构的实现为柔性电子/智能机器人/微创医学等高科技产业带来了全新的, 更具智能化的发展方向. 本文首先综述了4D打印形状记忆聚合物材料近年来的国内外研究进展, 总结了4D打印形状记忆聚合物的实现方式及材料性能, 然后介绍了基于形状记忆聚合物材料4D结构在各领域的应用研究, 最后指出了4D打印形状记忆聚合物材料存在的问题及未来发展方向.

关键词 形状记忆聚合物材料, 4D打印, 可变形结构, 应用

1 引言

形状记忆聚合物材料(shape memory polymer, SMP)是一种刺激响应型材料. 在外部刺激, 诸如温度、光、电场、磁场、酸碱度、特定离子和酶等作用下, 它们能够从临时形状变为初始形状[1,2]. 图1所示为SMP的一个变形循环, 主要包括以下步骤: (1) 升温赋形. 将所制备的具有原始形状的SMP加热至其热转变温度以上, 施加外力将其变成所需的临时形状. (2) 降温定形. 保持外力降温, 待温度降低至材料的热转变温度以下时卸载, 临时形状可得以固定. (3) 再升温变形. 将获得的具有临时形状的SMP再次升温至其热转变温度以上, 材料即可自发地从临时形状回复至初始形状, 至此完成形状转变[3~5]. 与形状记忆合金及形状记忆陶瓷相比, SMP具有大变形, 玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)可调, 驱动方式可设计, 质轻, 价廉等诸多优点[6~8]. 加之其独特的形状记忆效应及变形能力, SMP及其可变形结构在众多领域显示出了巨大的应用潜力与实用价值, 如在航天航空变形结构、生物医疗器械、智能纺织业、微光学领域、电子器件、温度指示、防伪指示以及微流体混合器等[9~13]. 然而, SMP的传统制造工艺通常只能将其加工成简易

引用格式: 魏洪秋, 万雪, 刘彦菊, 等. 4D打印形状记忆聚合物材料的研究现状与应用前景. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 2–16
Wei H Q, Wan X, Liu Y J, et al. 4D printing of shape memory polymers: Research status and application prospects (in Chinese). Sci Sin Tech, 2018, 48: 2–16, doi: 10.1360/N092017-00156

© 2017 《中国科学》杂志社

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

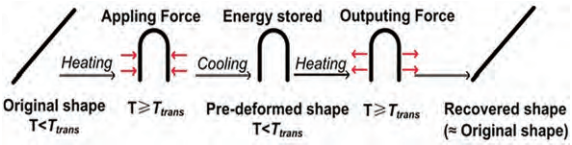

图 1　(网络版彩图) SMP的一个热变形循环示意图[3]

的可变形智能结构, 难以进一步满足诸如机器人、微创医学、柔性电子等高科技领域对智能结构复杂性的需求[14,15]. 因此, SMP的传统制备方法在极大程度上影响并制约了SMP可变形结构的应用与发展.

来自麻省理工学院的Tibbits在2013年的TED会议上提出了4D打印(four-dimensional printing)的概念[16,17]. 所谓4D打印即是指采用3D打印(three-dimensional printing)加工所得的三维物体, 在特定的环境和激励下(如电、光、磁、水、热及声音等), 其物理特性及功能(结构、形态、尺寸等)可以随时间的变化而发生自我转变[18,19]. 4D打印是3D打印的进一步发展和完善. 3D打印所加工出的物体是静止的, 无生命的. 而4D打印在3D打印的基础上增加了时间的维度, 所得到的物体不再是静止的、无生命的, 其形态和结构是随时间发生动态变化的[20,21]. 在图2中, 4D打印的一维绳状物在水环境的刺激下可自动折叠成复杂的三维结构[16], 4D打印的三维花朵同样在水环境的刺激下自动卷曲为风车状[22]. 可以看出, 4D打印不仅使制备复杂的三维立体结构成为可能, 并且所获得的结构是智能的、可以随外界环境变化发生刺激响应从而实现结构及功能的转变. 可以说, 4D打印即为智能材料的增材制造技术. SMP作为具有智能可变形能力材料的一种, 近年来, 基于该种材料的4D打印研究掀起了学术界和工程界广泛的研究热潮. 这为SMP及其结构的进一步发展提供了无限的空间和可能性, 同时也牵动了诸多高科技领域的发展. 为了推进4D打印SMP的进一步发展与应用, 本文将首先概述4D打印SMP的实现方式, 并分析比较各种实现方式的技术特点和相应材料性能. 然后, 总结基于SMP的4D结构在各领域的应用前景. 最后, 讨论目前4D打印SMP存在的问题并对未来的研究进行展望.

2　4D打印SMP的实现方式

众所周知, 4D打印是3D打印与智能材料的结合. 因此, 4D打印SMP是以常用的3D打印技术为基础而实现的. 目前常用于4D打印SMP的方法主要有熔融沉积技术, 立体光刻成型技术, 聚合物喷射技术及直写打印技术. 本小节将结合各打印方式的技术特点, 详细介绍其所适用的SMP材料种类及相应 4D打印的实现方式.

2.1　熔融沉积技术打印SMP

熔融沉积技术(fused deposition modeling, FDM)是一种常见的3D打印技术, 这种打印技术是将热塑性丝状材料从加热的喷嘴中熔融, 并按照预定的轨迹挤出以构建3D物理模型[23~25]. 基于其技术特点, FDM技术可直接用于热塑性SMP及其复合材料的4D打印.

香港理工大学Yang等人[26]以热塑性形状记忆聚氨酯(SMPU)粒料为原材料, 通过熔融挤出方法将其制备

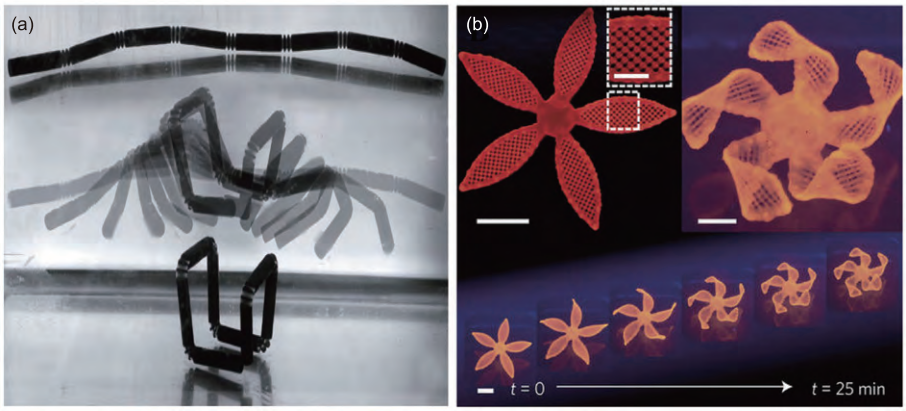

图 2　(网络版彩图)4D打印实例. (a) 4D打印绳状结构的形状演变过程; (b) 4D打印花型结构的形状演变过程[17,22]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

成可用于FDM打印技术的丝状材料. 随后将所得到的SMPU丝材通过FDM打印成花朵/飞机等复杂三维结构. 他们将所获得的花朵三维结构加热至其T_g以上时, 其可主动地折叠成花蕾结构, 打印结构展示出了热刺激下的变形行为, 以此实现了热塑性SMPU的4D打印.

俄罗斯国立科技大学Senatov等人[27]采用同样方法实现了热塑性羟基磷灰石(HA)/聚乳酸(PLA)形状记忆复合材料的4D打印. 他们通过双螺杆挤出机将PLA与HA进行熔融混合挤出, 制备了热塑性HA/PLA形状记忆复合材料丝材. 随后采用FDM打印了HA/PLA多孔支架. 在热机械循环测试中, 所制备的支架显示出了较好的变形能力. 当热刺激作用于压缩定型后的支架时, 支架可迅速回复至原来的形状, 其形状回复率可高达98%.

以上研究可以看出, FDM打印技术直接用于热塑性SMP及其复合材料4D打印的实现具有操作简便, 可行性高的优点. 但基于FDM的技术特点及热塑性SMP的材料特点, 该项技术仍存在一定的局限性. 一方面, FDM的打印原理决定了该技术所打印的三维物体是层层堆砌而成的, 且层与层之间界线明显, 这显著影响了所打印物体的机械性能. 另一方面, 热塑性SMP的化学结构为物理交联型, 该类SMP的形状回复能力相对较差, 这在极大程度上影响了打印结构在外界激励下的变形行为. 为了解决以上问题, 近年来, 研究者们尝试将FDM打印技术与后交联[28]及“牺牲材料”[29]等技术手段结合, 用于实现某些非热塑性SMP的4D打印, 以此来提高所打印4D结构的机械性能及可变形行为.

德克萨斯大学达拉斯分校的Shaffer等人[28]将PLA与辐射敏化剂三烯丙基三聚异氰酸酯(TAIC)混合加工成丝状材料, 并采用FDM打印技术将其制备成所需的复杂结构. 随后, 将所得的结构采用γ射线照射以引发材料内部的辐射交联反应形成热固性形状记忆PLA. 实验结果表明, 经过交联后结构的力学性能和变形能力较未交联时得到了显著的提高. 乔治华盛顿大学的Miao等人[29]采用FDM打印技术将PLA丝材打印成三维骨架, 然后将所得的三维骨架用热固性SMP溶液填充. 待SMP溶液完全固化后, 将所得结构置于二氯甲烷中以使PLA骨架全部溶解, 即可得到具有优异变形能力的热固性SMP的4D多孔支架. 图3(a)所示为该4D打印过程的示意图, 图3(b)为所得4D支架的微观形貌. 在热驱动下, 该支架可显示出主动的形状变化行为, 如图3(c)所示. 这种4D打印可用于多种可注入型热固性SMP的4D打印.

FDM打印技术是实现4D打印SMP中较简单的一种. 后续的研究重点可集中于继续研发可直接用于FDM打印技术的, 具有较好变形能力的热塑性SMP, 以及将FDM打印技术与其他可能的技术手段结合以增加该项打印技术对热固性SMP的适用性.

2.2 立体光刻成型技术打印SMP

立体光刻成型(stereo lithography apparatus, SLA)是现如今被广泛应用的一种3D打印技术, 这种打印技术以液体光敏型材料为打印基础. 根据成型机理不同, 该成型技术可分为光扫描型SLA和数字光投影型SLA[30,31]. 光扫描型SLA技术出现较早, 该技术是通过将一定强度与波长的激光聚焦到打印材料表面, 由点及线再由线到面的顺序逐层描绘物体, 每个被照射到的材料表面会发生固化反应形成固态, 进而层层叠加达到三维造型的目的[32,33]. 目前, 光扫描型SLA打印技术已经成功应用于4D打印SMP中. 基于其技术特点, 光扫描型SLA多用于具有快速成型能力的光固化型SMP的4D打印.

中国科学院大学Yu等人[34]采用光扫描型SLA技术实现了4D打印环氧与丙烯酸混合光敏性聚合物. 采用该种材料所打印的结构具有优异的形状固定率, 形状回复性能和耐疲劳性. 所打印的条状样品在10次弯曲-展开实验后, 其形状固定率和回复率均在99%以上. Yu等人[34]设计并成功打印了埃菲尔铁塔4D结构, 并在温度的驱动下成功演示了该结构形状的动态演变过程, 如图4B所示.

数字光投影型SLA技术是在光扫描型SLA技术上置入数字光投影技术. 数字光投影型SLA技术主要利用数字光投影设备, 投影过程中将整个面的激光聚焦到打印材料表面, 整个材料的表面发生固化进而达到三维造型的目的. 与光扫描型SLA技术相同, 数字光投影SLA主要应用于具有快速成型能力的光固化型SMP的4D打印. 但相比于光扫描型SLA打印技术由点及线再由线及面的打印原理, 数字光投影型SLA打印具有更快的成型速度[35,36]

以色列卡萨利应用化学中心Zarek等人[37]将聚己内酯多元醇与甲基丙烯酸异氰酸乙酯结合, 制备了光敏型聚己内酯丙烯酸酯. 通过将商用的数字光投影型

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

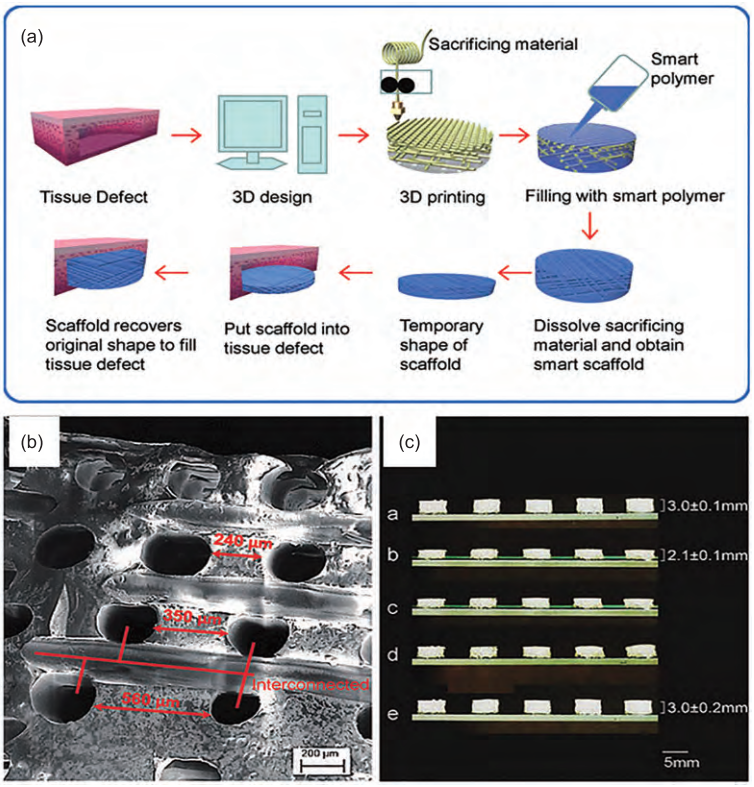

图 3　(网络版彩图)FDM与“牺牲材料”结合制备SMP可变形生物支架. (a) 制备过程示意图; (b) 所得基于SMP的4D支架微观形貌图; (c) 支架在热驱动下的主动变形行为[29]

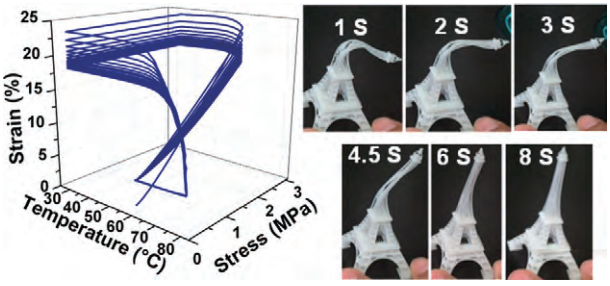

图 4　(网络版彩图)光扫描型SLA打印环氧-丙烯酸酯形状记忆共混物的形状回复性能及可变形“埃菲尔铁塔”[34]

SLA打印仪器与定制的可加热树脂浴结合, 他们实现了对光敏型聚己内酯甲基丙烯酸酯熔体(非液体树脂)的3D打印. 打印过程中的紫外光会引发光敏型聚己内酯甲基丙烯酸酯熔体发生交联反应生成具有形状记忆效应的三维网络结构, 进而赋予打印结构可变形性. Zarek等人[37]成功制备了埃菲尔铁塔/支架/鹰等多种复杂4D结构, 并验证了所打印结构在热刺激下的形状演变过程, 如图5A所示. Zarek等人[37]表示这项打印技术可用于多种具有柔性链段的光交联型且熔融黏度可控的形状记忆聚合物的打印.

新加坡科技大学Ge等人[38]制备了一系列具有优异形状记忆性能且T_g和热机械性能可调的光固化型甲基丙烯酸酯共聚物. 在进一步的研究中, 他们以数字光投影型微光刻立体成型技术为基础, 通过向该种加工技术中引入自动材料转换模块, 成功实现了多重SMP的4D打印. 采用打印多重形状记忆聚合物制备的花型结构在温度驱动下实现了逐层绽放. 4D打印多重SMP的实现会使结构由此产生新的动态力学性质及功能, 提高结构的可变形性和可控性, 对4D打印的进一步发展至关重要.

浙江大学Huang等人[39]以数字光投影型SLA技术为基础实现了SMP的快速4D打印, 成型时间仅需20 s. 他们采用疏水性月桂基丙烯酸酯和1,6-己二醇二丙烯酸酯为反应原材料, 通过投影仪的可见光照射可引发二者之间的交联反应. 通过调整投影仪对不同区域的曝光时间, 会导致各区域材料的转化率与网络交联密

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度不同. 因此, 将打印所得的平面结构浸入熔融的石蜡中时将发生区域化不均匀溶胀, 从而在二维平面产生应力, 变形为可控三维形状, 如图5B和C所示. 将所得形状加热至高温时由于石蜡的熔化所形成的三维结构可被再次赋予新的形状, 冷却降温时由于石蜡的凝固可使新形状固定, 再次加热至高温时会回复至初始结构, 实现4D打印. 图5D和E显示了所得三维螺旋和花苞形状的演变过程.

新加坡南洋理工大学的Choong等人[40,41]对两种SLA打印过程中形状记忆聚合物的固化特性进行了研究. 结果表明, 在相同的能量密度下, 由于曝光时间的增加, 数字光投影型SLA技术的固化深度要比光扫描型SLA技术深很多. 因此, 数字光投影型SLA技术所打印的结构易出现不正常的收缩行为. 同时, 增加交联剂的含量会增加打印过程中的固化深度, 但会使材料的形状记忆性能下降. 这项研究给出了能量密度和固化深度的关系, 这对开发新型可用于SLA技术的SMP具有指导意义.

2.3 聚合物喷射技术打印SMP

聚合物喷射PolyJet技术是以色列Objet公司于2000年初推出的一种专利技术. 这种技术采用的是喷射头, 其工作原理与喷墨打印机类似. 几百个至数千个喷射头将光敏聚合物喷射到工作台上后, UV紫外灯将对所喷射的光敏聚合物进行固化, 其运动方向与喷头运动方向相同. 当一层的喷射和固化完成后, 工作台会自动地降低至下一个成型层. 喷射头将继续喷射光敏聚合物进行该层的打印和成型. 以此类推, 直至整个样品打印完成[42,43]. PolyJet技术是当前较为先进的3D打印技术, 其可打印的材料主要为Stratasys公司所提供的具有形状记忆行为的光固化型“数字材料”.

佐治亚理工大学的Ge等人[44]率先采用PolyJet技术实现了4D打印SMP. 他们采用PolyJet技术成功打印了一种可变形的“活性复合材料”. 这种“活性材料”是由作为基体材料的弹性体和作为增强相的聚合物纤维所组成的. 其中, 作为增强相的聚合物纤维具有优异的形状记忆性能. 通过在打印过程中对增强相的聚合物纤维的铺层及方向等进行设计, 并在材料成型后对其进行适当的热机械处理, 这种“活性材料”可自动发生弯曲/折叠/缠绕等变形以形成复杂的三维结构, 如

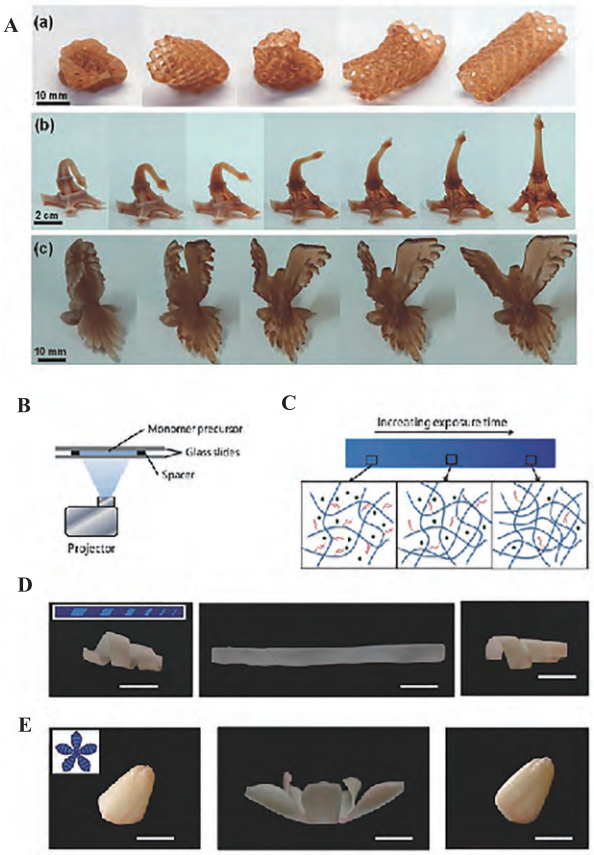

图 5 (网络版彩图)数字光投影SLA打印SMP. A, 支架/埃菲尔铁塔/鹰在热刺激下的形变过程; B, SMP快速4D打印装置示意图; C, 通过数字曝光控制交联反应的图示; D,E, 所打印三维螺旋和花苞形状的变形过程[37,39]

图6A所示[44]. Ge等人[44,45]将这种“活性材料”设计成智能铰链与折纸术结合, 实现了结构的主动折叠, 如图6B所示.

在此研究基础上, Wu等人[46]成功打印制备了可实现多次变形的“活性材料”. 其主要是由位于中间层的无形状记忆行为的弹性体层和位于两侧的具有不同T_g的形状记忆聚合物纤维层所构成的. 首先对所打印的长条结构进行高温预拉伸变形, 低温冷却定型, 然后再次阶段性升温变形的过程中可以发现, 当升温至某一温度T_1时, 结构开始发生弯曲变形; 继续升温至温度T_2时, 结构可发生最大变形; 当温度升温到变形温度T_H时, 结构回复初始形状, 如图7A所示. 利用该种“活性材料”, Wu等人[46]设计了昆虫及钩子等模型. 在温度场的刺激下, 昆虫可实现自主站立, 钩子可实现对重物的提起和释放, 如图7B和C所示. 在进一步的

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

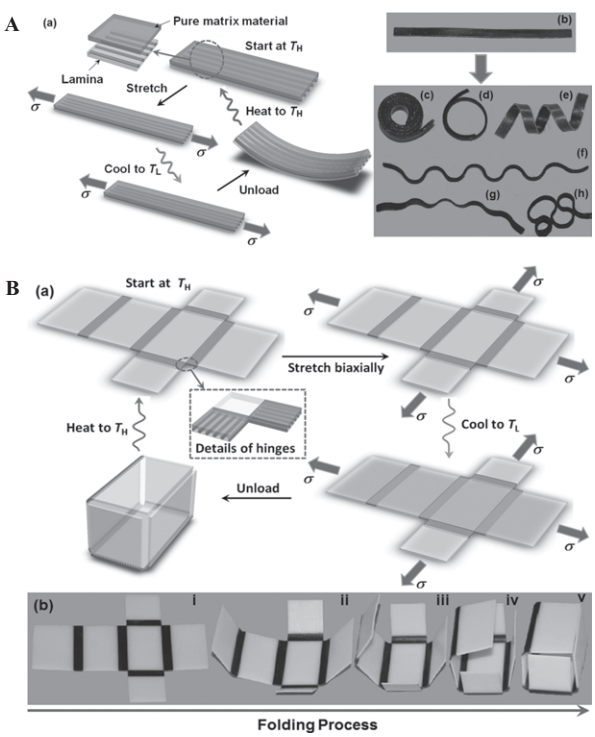

图 6　PolyJet技术打印基于SMP的单向“活性材料”. A, “活性材料”示意及打印案例; B, 以“活性材料”为铰链的自折叠结构[44]

研究中, Mao等人[47]通过调整VeroWhite和TangoBlack的配比, 获得了一系列具有不同的T_g, 热机械性能和形状记忆性能的“数字材料”. 随后, 他们采用PolyJet技术将配比不同的“数字材料”分别打印在同一结构的不同部位作为铰链. 当把该种结构置于均一的温度场时, 聚合物热机械行为的时间依赖性致使T_g不同的各铰链的形状记忆行为被激活的时间不同, 从而使结构发生顺序自折叠行为(如图7D所示).

在另一项研究中, Mao等人[48]采用PolyJet打印了一种新型无需外力的具有可逆变形行为的“活性材料”. 该材料结构主要由打印在顶层的SMP, 打印在下表面和连接柱的弹性体及空隙部位填充的水凝胶组成. 其中, 水凝胶吸水膨胀可以作为结构变形的驱动力, 而SMP模量的温度依赖性及弹性体的弹性可以起到调节形变及形态的作用. 因此, 当所打印的结构置于不同的温度和湿度中, 即S1(0℃、水浴), S2(高温、水浴), S3, S4, S5(25℃、风干), S2(高温、水浴)→S1(0℃、水浴), 该结构可以产生明显的可逆变形, 如图7E所示. 该项技术实现了SMP与其他智能材料的混合打印. Mao等人[48]以该种“活性复合材料”作为铰链, 成功设计并打印了可逆变形的梯子等模型, 在室温下该梯子可承重50 g, 如图7F所示.

来自南洋理工的Teoh等人[49]同样采用PolyJet技术打印了可在室温下分层展开的花朵结构. 他们以Stratasys公司提供的VeroWhitePlus和TangoBlackPlus为基础材料, 制备了具有不同T_g的SMP, 并分别将其混合打印到花瓣的不同部位. 当热风枪作用于花朵时, 花朵可同时实现局部和整体绽放.

采用PolyJet技术, 研究者们已经实现了基于SMP的混合/复合等多种打印方式, 同时也实现了打印结构的单重/多重/可逆/顺序/分层等变形方式. 但由于PolyJet技术是Stratasys公司的专利, 目前打印材料均为该公司提供, 可打印的SMP的可设计性相对较差. 因此, 开发多种可用于PolyJet打印技术的SMP及其复合材料对实现4D打印的可设计/可编程性至关重要.

2.4　直写技术打印SMP

直写打印(direct-writing, DW)技术是3D打印的一个重要分支. 直写技术打印复杂结构的实现是通过计算机软件控制可移动的三维平台设备, 将所采用打印的“墨水”按照预先设定的轨迹在压力下挤出进行逐层打印而达到三维造型目的[50,51]. 直写打印技术是开放式的, 可用于多种材料的三维成型. 直写打印的实现更多地依赖于打印“墨水”, 通过对“墨水”的流变性能进行调控, 该项打印技术可用于固化前具有剪切稀化行为, 可溶于快速挥发性溶剂及可“后交联”的SMP的4D打印.

劳伦斯利福尔摩斯国家实验室Rodriguez等人[52]采用直写打印技术, 以环氧大豆油为软段, 双酚A二缩水甘油醚为硬段, 碳纳米纤维为功能性颗粒成功打印了电驱动型4D结构. 他们通过调节材料配比获得了一种同时满足打印要求且使打印后的结构具有较好变形性能的“墨水”. 此“墨水”打印的结构经预固化, 后处理(折叠等), 完全固化后即可得到具有变形能力的复杂形状记忆结构. Rodriguez等人[52]验证了所打印结构电驱动下的变形行为, 图8A中的结构在20 V的电压下180 s内完全形状回复.

哈尔滨工业大学的Wei等人[53]采用直写打印技术成功制备了磁响应型4D结构. 他们将PLA、二苯甲酮(BP)、四氧化三铁(Fe_3O_4)纳米粒子溶解于二氯甲烷溶

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

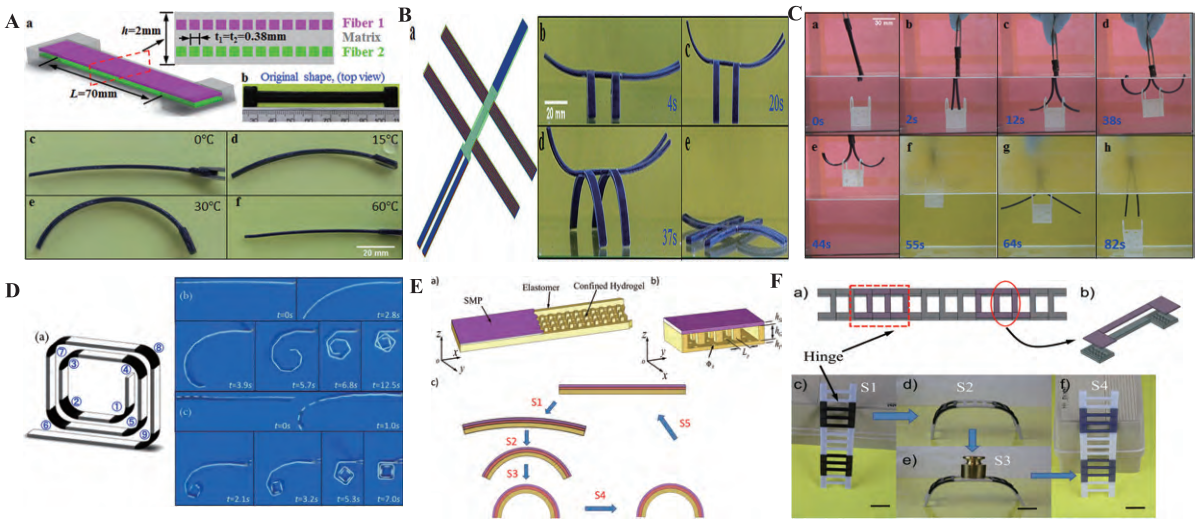

图 7 (网络版彩图)PolyJet技术打印基于SMP的多向/可逆“活性复合材料”及其应用. A, 多向“活性材料”; B, 可站立昆虫模型; C, 可抓取钩子模型; D, 顺序自折叠结构; E, 可逆 “活性材料”; F, 可逆变形梯子模型[46~48]

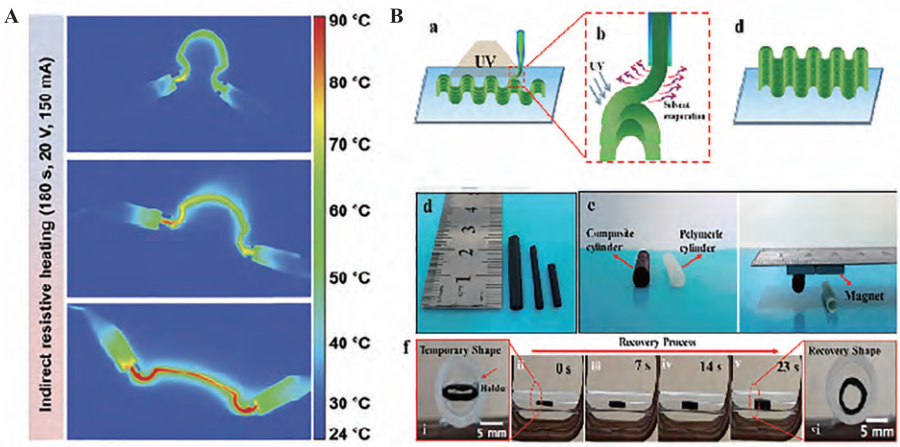

图 8 (网络版彩图)直写技术打印形状记忆聚合物纳米复合材料. A, 形状记忆聚合物结构的电驱动行为; B, 形状记忆聚合物结构的磁驱动行为[52,53]

剂中制成可打印的“墨水”. 打印过程中溶剂的快速挥发及紫外光照可使“墨水”迅速转化成固体并形成形状记忆所需的交联网络结构, 如此逐层操作可构建出4D变形结构. Leng等打印了磁驱动型圆管结构(图8B). 该结构的运动不仅可以在恒定磁场的作用下可控, 同时可在交变磁场中显示出主动的自扩张行为, 实现了结构的远程控制和驱动.

与其他几种打印技术相比, 直写打印技术除可用于4D打印SMP外, 还可以用于4D打印形状记忆功能性微纳米复合材料, 打破了4D打印形状记忆结构热驱动的限制, 这对真正意义上实现4D打印及4D结构的应用十分重要.

3 4D打印SMP的应用前景

4D打印SMP的实现不仅使复杂三维立体结构的成型成为了可能, 同时还赋予了所打印结构激励响应行为, 成型后的三维结构在外界激励的作用下可主动实现形状及结构等的转变, 这项技术将具有广泛的应用前景. 本小节将介绍4D打印SMP在诸多领域的应用研究.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

机器人领域是对结构复杂性及结构自动化高度需求的领域. 4D打印SMP实现了结构和功能的一体化成型, 简化了复杂结构的成型工艺并增加了结构的智能性, 这对机器人领域的进一步发展是十分必要的. 因此, 4D打印SMP首先在机器人领域显示出巨大的应用潜力及实用价值. 西安交通大学Yang等人[54]改进了FDM技术, 打印制造了双层薄膜智能材料-碳纤维增强聚乳酸(CF/PLA)和碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK), 该结构可以由温度直接驱动或由电路间接驱动. 电热变形试验中发现, 这种低成本制造的活性复合材料在弯曲行为过程中展示了巨大的变形值和变形力, 在生物仿生器、驱动器、传感器和人造肌肉方面展示了应用前景. 香港理工大学的Yang等人[26]采用FDM技术以形状记忆PLA为原材料打印了抓手结构, 在温度驱动下, 该结构可成功抓起一个笔帽. 同时, 新加坡科技大学Zhou等人[35]通过4D打印多重SMP制备了多种仿生机械手结构, 在热驱动下, 机械手可成功实现螺丝钉的抓取和释放, 如图9所示. 香港大学Yang等人[55]制造了一种变刚度机器人手指, 将软气动执行器和加热器嵌入SMP基体中. SMP在其T_g附近表现出巨大的弹性模量变化, 通过选择性区域加热, 使其具有变刚度性能, 该智能结构可作为钳子或机械手实现抓取重物的功能. 该团队又研制出由两个完全相同的变刚度机器人手指组成的机械手, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)作为手指的骨架部分, SMP作为手指关节. 每个手指具有3个可转动的自由度, 通过温度的驱动, 可实现矿泉水瓶的抓取[56].

在电子领域, 受传统加工方式的限制, 电子元件通常仅能印刷于平面基板上或被加工成静态二维结构, 这限制了其进一步发展及应用. 4D打印SMP复合材料的实现赋予了电子元件结构上的可设计性及变形性, 使电子元件更加智能化. 这项技术打破了电子元件传统的应用限制, 将电子领域带入了智能可变形电子的发展阶段, 使其在更为先进的高科技产业得到了应用. 以色列卡萨利应用化学中心Zarek等人[37]通过在打印的SMP结构表面喷墨打印导电银浆制备了智能可变形温度传感器. 这种传感器的临时形状是未闭合的电路, 当温度过高达到其热转变温度以上时, 形状回复会使电路闭合从而点亮连接的LED灯以警示温度. 通过在打印所得结构的表面涂覆碳纳米管, Zarek实现了结构的电驱动[37](如图10A所示). 劳伦斯利福尔摩斯

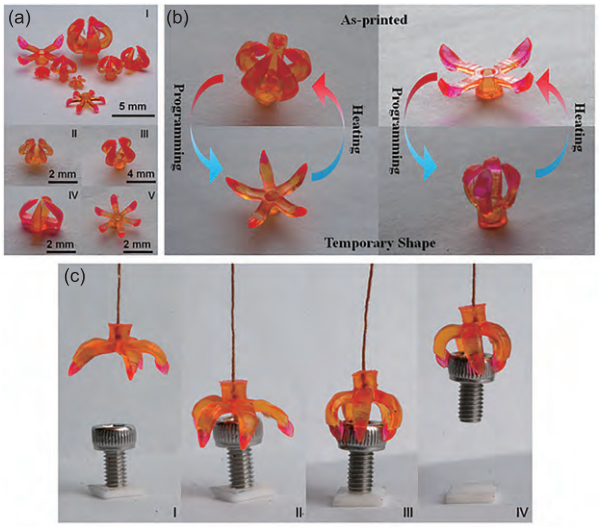

图 9　(网络版彩图)4D打印SMP用于仿生机械手[38]

国家实验室Rodriguez等人[52]通过向SMP中混杂碳纳米纤维打印了智能可变形导电器件. 图10B中, 所打印的导电元件形状回复后可成功点亮电路中的LED灯.

在生物医学领域, 尤其是在微创领域, 如何减小植入器件尺寸, 最大限度地减少患者伤口面积, 是医疗界一直关心的话题. 4D打印的SMP器件不仅结构可设计, 而且可在应用前对器件进行变形处理, 预先将其体积减小到最小值. 待植入后, 对变形器件施加激励使其主动地回复至所需尺寸进而发挥功能. 这项技术为微创医学领域提供了新的技术方案, 同时也为实现人体植入器件智能化和个性化定制带来了新的可能性. 哈尔滨工业大学Wei等人[53]通过直写技术打印了Fe_3O_4/PLA形状记忆纳米复合材料支架. 这种支架可在使用前进行折叠以减小尺寸, 当其置于交变磁场中时, 折叠的支架可展示出自扩张行为, 整个过程仅需10 s, 如图11A所示. 这种4D支架结构实现了非接触控制和远程驱动, 在微创血管支架领域具有很大的应用前景. 以色列卡萨利应用化学中心Cohn等人[57]以甲基丙烯酸酯化的聚己内酯为材料紫外光固化成型打印了一种形状记忆气管支架, 个性化气管支架如图11B所示. 支架可通过居里调节感应加热驱动形状回复, 展开过程只需14 s, 保证了患者安全和展开效率. 乔治华盛顿大学的Miao等人[58]采用环氧大豆油丙烯酸酯为原材料打印了智能可变形组织培养支架并将其成功应用于细胞培养, 这在生物组织工程领域显出了巨

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

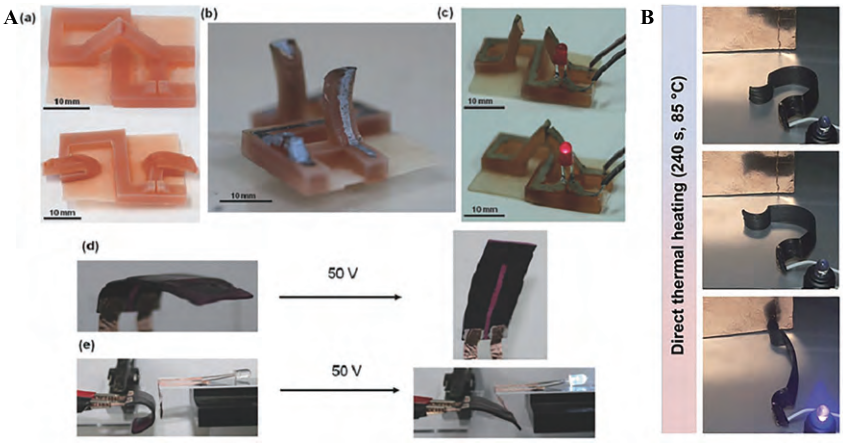

图 10 (网络版彩图)4D打印SMP在可变形电子领域的应用前景. A, 温度传感器及电驱动器; B, 可变形导电元件[37,52]

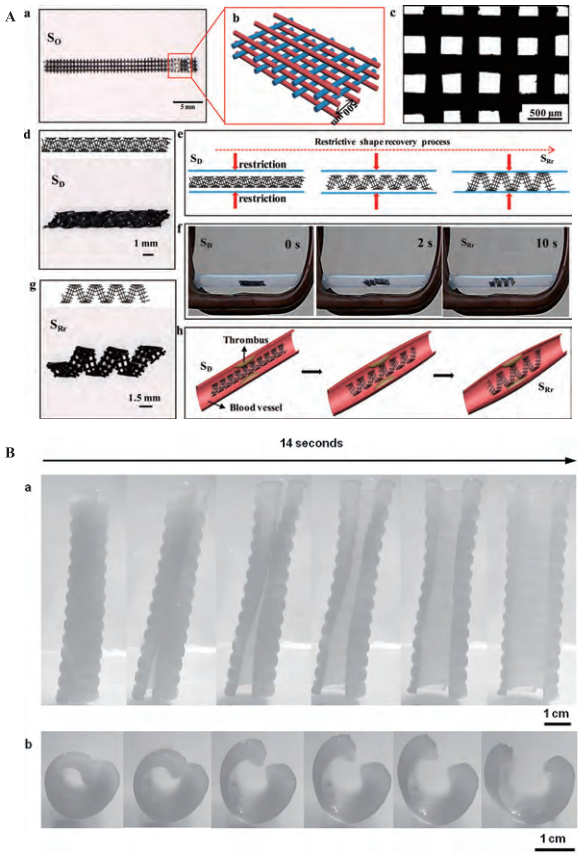

图 11 (网络版彩图)4D打印SMP在生物医学领域的应用前景. A, 自扩张血管支架; B, 形状记忆气管支架[53,57]

大的应用潜力.

4D打印SMP的实现使所打印的物体“活”了起来, 这为时尚娱乐界带来了全新的“趣味性”. 佐治亚理工大学Ge等人[44,45]将4D打印SMP与折纸术结合, 设计了“自折叠飞机”等多种结构, 以展现出复杂外形变化, 实现了娱乐与功能一体化设计. 同时, 自4D打印SMP结构研究以来, “可变形花朵”/“自折叠盒子”/“可变形埃菲尔铁塔”等有趣智能结构不断涌现, 如图12A和B所示[34,37,47,49], 为时尚娱乐界带来了进一步的可设计空间.

4 4D打印SMP存在问题及未来发展方向

4D打印SMP的实现为智能可变形器件的制造和应用提供了巨大的发展前景. 本文全面综述了近年来4D打印SMP的实现方式及应用前景. 其中, 表1总结了4D打印SMP的各种实现方式及其适应的SMP材料类型, 驱动模式, 变形方式及应用前景等. 表2具体总结了4D打印SMP的实例, 材料性能及其应用实例. 目前, 可4D打印的SMP种类已实现多样化, 其T_g可设计, 力学性能可调节, 且形状记忆性能优异. 除此之外, 采用SMP所打印的4D结构已充分具备复杂性及可设计性, 应用已实现多元化. 针对不同的应用目标, 确定SMP种类, 再根据所选SMP材料的性能确定适宜的打印方式, 进而完成4D器件的制备及应用已经成为可能. 例如, 生物医学领域所使用的4D器件通常要求具有可降解性, 生物相容性, 且器件的激励环境应与人体环境相适宜, 因此, 生物相容性热塑性SMP及FDM技术即为制造该领域4D器件的理想材料和技术; 机器人领域要求4D结构具有优异的机械性能, 高度自动化及驱动方式简单易行. 因此, 具有高T_g的电驱动型SMP复合材

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

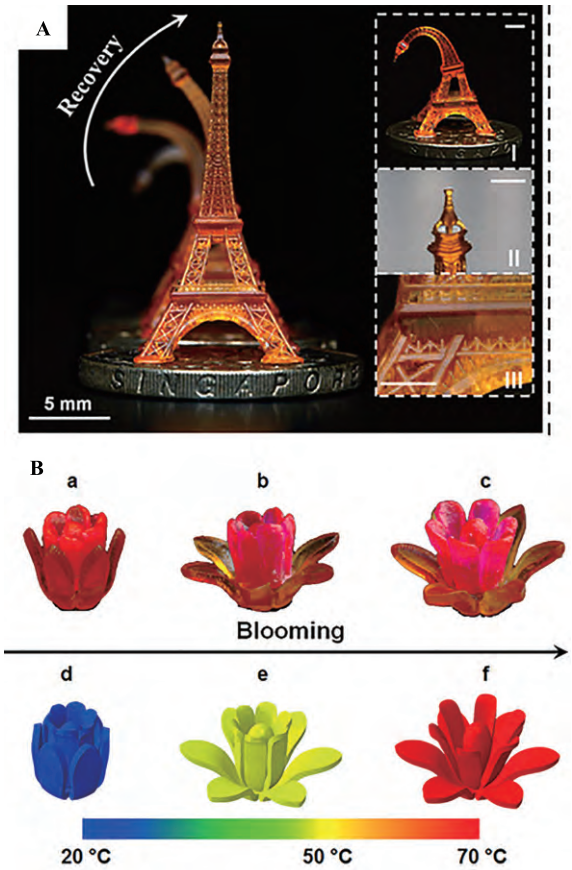

图 12　(网络版彩图)4D打印SMP在时尚娱乐界的应用前景. A, 可变形埃菲尔铁塔模型; B, 自展开花朵模型[38]

料及开放式的DW型打印方式是应用于该领域的理想选择. 时尚娱乐领域所要求的4D结构要具有复杂趣味性, 且激励方式简便易行. 因此, 较成熟的SLA型打印技术及具有低T_g的SMP材料对这一领域来说是必不可少的. 可以看出, 4D打印SMP已初步实现可定制化.

尽管4D打印SMP 的研究已经取得了阶段性的研究成果, 但其进一步发展及应用仍存在很大挑战. 从材料角度, 目前, 可直接4D打印的SMP均为单向的, 可逆/多重等4D结构仍需通过结构设计和复合打印实现, 这增加了基于SMP 4D结构打印的复杂性和对设备的高需求性, 限制了该类结构的实际应用性; 同时, 可4D打印的SMP多为热驱动型, 所获得的4D结构需置于热环境中才可发生主动变形, 这就要求整个物体乃至物体所置的周围环境均需被加热, 这在实际应用过程中是极为不便的. 从打印技术角度, 各打印技术自身的技术特点及缺陷在很大程度上限制了可打印的SMP种类及所4D打印物体的性能. 例如, FDM所打印的SMP材料在打印过程中需经历高温熔融的过程, 且所打印的物体之前层与层分界明显, 这会对所打印4D结构的机械性能造成很大影响; SLA虽是一种较成熟且打印精度较高的打印技术, 但其仅可实现对光固化型SMP的4D打印; PolyJet可实现SMP材料的复合打印, 赋予所打印的结构多向及可逆等特性, 但该种打印技术不是开放式的, 所打印的材料限制于Stratasys公司的光

表 1　4D打印SMP的打印技术及其适应的SMP材料类型、驱动模式、变形方式及应用前景总结

打印方法	打印材料种类	变形模式	驱动方法	应用领域
熔融沉积技术(FDM)	热塑性SMP及其复合材料; 以热塑性聚合物为基础的“后交联”型SMP材料; 可注入型热固性SMP材料	单向, 双向	热驱动, 电驱动	机器人, 生物医学, 时尚娱乐[26~29,54]
立体光刻成型技术(SLA)	光固化型SMP材料	单向, 多重	热驱动	机器人, 生物医学, 可变形电子, 时尚娱乐[34,36~39,57,58]
聚合物喷射技术(PolyJet)	具有显著形状记忆行为的光固化型“数字材料”	单向, 双向, 多重	热驱动	机器人, 时尚娱乐[44~49]
直写打印技术(DW)	固化前具有剪切稀化行为的可常温预固化或固化的热固性SMP及其复合材料; 可溶于快速挥发性溶剂中的SMP及其复合材料; 以热塑性聚合物为基础的“后交联”型SMP材料	单向	热驱动, 电驱动, 磁驱动	可变形电子, 生物医学[52,53]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 4D打印SMP的材料性能及应用实例总结

打印实例	打印方法	材料性能	应用实例	单位及作者
热塑性SMPU	FDM	T_g: 45°C 室温σ_b: 55 MPa T_m: 205~215°C	可抓取机械手, 可展开花朵	香港理工大学Yang等人[26]
热塑性HA/PLA形状记忆复合材料	FDM	T_g: ~68°C E: ~2091 MPa R_r: ~98.2%	用于骨缺损的自适应支架	俄罗斯国立科技大学Senatov等人[27]
热塑性CF/PLA和CF/PEEK双层结构形状记忆复合材料	FDM	T_g CF/PLA: ~57℃ CF/PEEK: ~143°C	驱动器, 人工肌肉, 仿生传感器	西安交通大学Yang等人[54]
TAIC/PLA辐射后交联型SMP	FDM	T_g: 60~65°C 室温σ_b: ~55 MPa	医疗器械	德克萨斯大学达拉斯分校的Shaffer等人[28]
蓖麻油/聚己内酯三元醇/六亚甲基二异氰酸酯热固性SMP体系	FDM	T_g: −8~35°C 压缩模量: 625~1300 MPa R_f: 92%~100% R_r: ~100%	自适应组织工程培养支架	乔治华盛顿大学的Miao等人[29]
光交联型聚己内酯甲基丙烯酸酯基SMP		T_g: ~55°C E: 110~230 MPa R_f: >93% R_r: >98%	可变形结构(埃菲尔铁塔, 鹰及支架模型), 智能温度传感器, 驱动器	以色列卡萨利应用化学中心Zarek等人[37]
光固化型甲基丙烯酸酯基SMP		T_g: ~−50°C至~180°C E: 110~230 MPa R_f: >93% R_r: >98%	可变形结构(埃菲尔铁塔, 花朵及支架模型), 可抓取机械手	新加坡科技大学Ge等人[38]
光固化型环氧-丙烯酸共混SMP	光扫描型SLA	T_g: ~82°C E: ~2200 MPa R_f: >97% R_r: ~100%	可变形埃菲尔铁塔	中国科学院大学Yu等人[34]
光固化型大豆油环氧化丙烯酸酯基SMP	光扫描型SLA	T_g: ~20°C 压缩模量: ~500至~800 MPa R_f: >92% Rr: ~100%	可变形细胞培养支架	乔治华盛顿大学的Miao等人[58]
光固化型疏水性月桂基丙烯酸酯/1,6-己二醇二丙烯酸酯/石蜡SMP体系	数字光投影型SLA	T_r: ~65°C R_f: >100% R_r: 95%	可变形结构(花朵, 螺旋)	浙江大学Huang等人[39]
单一光固化型SMP纤维及橡胶弹性体基体	PolyJet	T_g: ~35°C E: ~50 MPa R_f: ~80% R_r: ~100%	单向“活性材料”, 自折叠盒子的铰链	佐治亚理工学院的Ge等人[44,45]
光敏性“数字材料”Tangoblack, DM8530和DM9895	PolyJet	T_g TangoBlack: ~2°C DM 8530, DM 9895: ~57°C, ~38°C 室温σ_b DM 8530 : 29~38 MPa DM 9895 : 8.5~10 MPa	多向“活性材料”, 可站立昆虫模型, 可抓取及释放钩子	佐治亚理工学院的Wu等人[46]

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

续表2

打印实例	打印方法	材料性能	应用实例	单位及作者
光敏性“数字材料”VeroWhite和Tangoblack的混合物	PolyJet	T_g: 32~65°C E: ~50 MPa R_f: ~100% R_r: ~98%	顺序自折叠结构的铰链, 可逐步绽放花朵模型	佐治亚理工学院的Mao等人[47], 南洋理工的Teoh等人[49]
光敏性“数字材料”Grey60, Tangoblack及水凝胶	PolyJet	T_g TangoBlack: ~−5°C Grey60: 48°C	双向“活性材料”, 可逆变形梯子模型, 花朵模型及蜂窝结构	佐治亚理工学院的Mao等人[48]
室温预固化型环氧大豆油/双酚A二缩水甘油醚为/碳纳米纤维SMP体系	DW	T_g: ~−30°C至~110°C E: 150~300 MPa R_f: ~98% R_r: ~95%	可变形电子器件, 可变形支架模型	劳伦斯利福尔摩斯国家实验室Rodriguez等人[52]
可溶于快速挥发性溶剂的PLA/BP/Fe_3O_4后交联型SMP体系	DW	T_g: ~66°C至~7°C R_f: >90% R_r: ~99%	可变形结构(波浪, 花朵及螺旋模型), 自扩张支架	哈尔滨工业大学Wei等人[53]

敏性“数字材料”; 直写打印技术虽是一种开放式的打印技术, 可实现对多种SMP的4D打印, 但这种打印技术却对“墨水”的流变性能及固化方式要求极高. 除此之外, 从表1和表2可以看出, 目前可实现4D打印的SMP多为热塑性、光敏型、后交联型及常温固化型. 而研究较成熟, 应用较广泛的SMP大多为热固化或热交联型, 由于打印技术的限制, 目前还难以实现对这类SMP的4D打印. 同时, 目前可4D打印的SMP材料的T_g相对较低, 力学性能相对薄弱, 这限制了4D打印SMP在航空航天, 驱动器及工程技术等高性能材料需求领域的应用.

针对以上问题, 本文认为4D打印SMP还需在以下几个方面进行深入研究.

(1) 研发可用于4D打印的本征型可逆/多重且具有多重激励方式的SMP, 对进一步增加基于SMP的4D结构的智能性, 提高其在使用过程中的实际应用性是十分必要的.

(2) 进一步研发对SMP材料适用性高且打印速度快、精度高的通用打印技术, 对打破打印方式对SMP材料的限制, 简化SMP的4D打印过程是十分必要的.

(3) 加强对热固性、热交联型、高性能等SMP及SMP复合材料4D打印的研究, 推进4D打印SMP及其复合材料在航空航天, 驱动器及工程技术等领域的应用.

(4) 研发开放式的多材料混合打印方式, 实现SMP与其他智/功能材料的结合, 是实现4D结构可编/可设计必不可少的研究方向.

除此之外, 开展4D打印SMP的理论研究, 深入了解其打印机理, 模拟打印所得结构的形状演变过程, 建立4D结构变形能力统一标准的评价方式, 是4D打印SMP的另一重要研究方向.

5 结论与展望

本文首先综述了4D打印SMP的国内外研究进展, 详细总结4D打印SMP的各种实现方法及相应材料特点. 然后介绍了基于SMP的4D结构在机器人/可变形电子/生物医学及时尚娱乐领域的应用研究. 最后指出了4D打印SMP存在的问题及未来发展方向. 4D打印SMP的实现打破了传统3D打印结构静止的约束, 增加了结构和功能的可设计性. 这不仅为SMP进一步发展带来了新的发展契机, 同时也为研发应用于柔性电子/软机器人/微创医学等高科技产业的自组装, 自传感, 自适应结构提供了解决方案.

参考文献

1　Hu J L, Zhu Y, Huang H H, et al. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications.

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Prog Polym Sci, 2012, 37: 1720–1763
2 Zhao Q, Qi H J, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding. Prog Polym Sci, 2015, 49-50: 79–120
3 Leng J, Lan X, Liu Y, et al. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. Prog Mater Sci, 2011, 56: 1077–1135
4 Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers. Mater Today, 2007, 10: 20–28
5 Meng H, Li G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. Polymer, 2013, 54: 2199–2221
6 Tobushi H, Hara H, Yamada E, et al. Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series. Smart Mater Struct, 1996, 5: 483–491
7 Abrahamson E R, Lake M S, Munshi N A, et al. Shape memory mechanics of an elastic memory composite resin. J Intelligent Material Syst Struct, 2003, 14: 623–632
8 Hornbogen E. Comparison of shape memory metals and polymers. Adv Eng Mater, 2006, 8: 101–106
9 Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers as stimuli-sensitive implant materials. Clin Hemorheol Micro, 2005, 32: 105–116
10 胡金莲, 杨卓鸿. 形状记忆高分子材料的研究及应用. 印染, 2004, 30: 44–47
11 冷劲松, 兰鑫, 刘彦菊, 等. 形状记忆聚合物复合材料及其在空间可展开结构中的应用. 宇航学报, 2010, 31: 950–956
12 Lan X, Liu Y J, Lv H B, et al. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. Smart Mater Struct, 2009, 18: 024002
13 Lendlein A, Langer R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. Science, 2002, 296: 1673–1676
14 郑宁, 黄银, 赵骞, 等. 面向柔性电子的形状记忆聚合物. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 8–17
15 Yu Z B, Zhang Q W, Li L, et al. Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes. Adv Mater, 2011, 23: 664–668
16 Tibbits S. Printing products. 3D Print Add Manuf, 2016, 3: 135
17 Tibbits S. 4D printing: Multi-material shape change. Archit Des, 2014, 84: 116–121
18 李素丽, 刘伟, 赵峰. 4D打印——未来技术的先锋. 中国铸造装备与技术, 2015, 6: 4–6
19 Choi J, Kwon O C, Jo W, et al. 4D printing technology: A review. 3D Print Add Manuf, 2015, 2: 159–167
20 Momeni F, M.Mehdi Hassani.N S, Liu X, et al. A review of 4D printing. Mater Des, 2017, 122: 42–79
21 Ghi A, Rossetti F. 4D Printing: An emerging technology in manufacturing? In: Caporarello L, Cesaroni F, Giesecke R, et al., eds. Digitally Supported Innovation. Lecture Notes in Information Systems and Organisation, vol 18. Cham: Springer, 2015
22 Sydney Gladman A, Matsumoto E A, Nuzzo R G, et al. Biomimetic 4D printing. Nat Mater, 2016, 15: 413–418
23 Long J, Gholizadeh H, Lu J, et al. Review: Application of fused deposition modelling (FDM) method of 3D printing in drug delivery. Curr Pharm Des, 2017, 23: 433–439
24 吴涛, 倪荣华, 王广春. 熔融沉积快速成型技术研究进展. 科技视界, 2013, 34: 94
25 邹国林. 熔融沉积制造精度及快速模具制造技术的研究. 博士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2002
26 Yang Y, Chen Y H, Wei Y, et al. 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication. Int J Adv Manuf Technol, 2016, 84: 2079–2095
27 Senatov F S, Niaza K V, Zadorozhnyy M Y, et al. Mechanical properties and shape memory effect of 3D-printed PLA-based porous scaffolds. J Mech Behav Biomed Mater, 2016, 57: 139–148
28 Shaffer S, Yang K, Vargas J, et al. On reducing anisotropy in 3D printed polymers via ionizing radiation. Polymer, 2014, 55: 5969–5979
29 Miao S D, Zhu W, Castro N J, et al. Four-dimensional printing hierarchy scaffolds with highly biocompatible smart polymers for tissue engineering applications. Tissue Eng Part C-Methods, 2016, 22: 952–963
30 Holzer F, Fadel G. Design of a 3-degrees of freedom platform for the stereolithography apparatus. Rapid Protot J, 2002, 8: 100–115
31 黄笔武, 谢王付, 杨志宏. 一种3D打印立体光刻快速成型光敏树脂的制备及性能研究. 功能材料, 2014, 24: 24100–24104
32 章程斌, 莫健华, 黄树槐. 光固化成形系统激光束光斑的在线检测与位置补偿. 激光杂志, 2003, 24: 60–61
33 Habibi M, Shahmohamm H, Taraghi V, et al. A prototype two-axis laser scanning system used in stereolithography apparatus with new algorithms for computerized model slicing. Am J Appl Sci, 2009, 6: 1701–1707
34 Yu R, Yang X, Zhang Y, et al. Three-dimensional printing of shape memory composites with epoxy-acrylate hybrid photopolymer. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 1820–1829
35 Zhou C, Chen Y, Yang Z G, et al. Digital material fabrication using mask-image-projection-based stereolithography. Rapid Protot J, 2013, 19: 153–165

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

36 Sun C, Fang N, Wu D M, et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask. Sensors Actuat A-Phys, 2005, 121: 113–120
37 Zarek M, Layani M, Cooperstein I, et al. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices (Adv. Mater. 22/2016). Adv Mater, 2016, 28: 4166–4166
38 Ge Q, Sakhaei A H, Lee H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers. Sci Rep, 2016, 6: 31110
39 Huang L, Jiang R, Wu J, et al. Ultrafast digital printing toward 4D shape changing materials. Adv Mater, 2017, 29: 1605390
40 Choong Y Y C, Saeed M, Eng H, et al. Curing behaviour and characteristics of shape memory polymers by UV based 3D printing. In: Chua C K, Yeong W Y, Tan M J, et al., eds. Proceedings of the 2nd International Conference on Progress in Additive Manufacturing (Pro-AM 2016). Singapore: Research Publishing, 2016. 349–354
41 Choong Y Y C, Maleksaeedi S, Eng H, et al. Curing characteristics of shape memory polymers in 3D projection and laser stereolithography. Virtual Phys Protot, 2017, 12: 77–84
42 Singh R. Process capability study of polyjet printing for plastic components. J Mech Sci Technol, 2011, 25: 1011–1015
43 Tábi T, Kovács N K, Sajó I E, et al. Comparison of thermal, mechanical and thermomechanical properties of poly(lactic acid) injection-molded into epoxy-based Rapid Prototyped (PolyJet) and conventional steel mold. J Therm Anal Calorim, 2016, 123: 349–361
44 Ge Q, Qi H J, Dunn M L. Active materials by four-dimension printing. Appl Phys Lett, 2013, 103: 131901
45 Ge Q, Dunn C K, Qi H J, et al. Active origami by 4D printing. Smart Mater Struct, 2014, 23: 094007
46 Wu J T, Yuan C, Ding Z, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers. Sci Rep, 2016, 6: 24224
47 Mao Y Q, Yu K, Isakov M S, et al. Sequential self-folding structures by 3D printed digital shape memory polymers. Sci Rep, 2015, 5: 13616
48 Mao Y Q, Ding Z, Yuan C, et al. 3D printed reversible shape changing components with stimuli responsive materials. Sci Rep, 2016, 6: 24761
49 Teoh J E M, An J, Chua C K, et al. Hierarchically self-morphing structure through 4D printing. Virtual Phys Protot, 2017, 12: 61–68
50 Guo S Z, Gosselin F, Guerin N, et al. Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems. Small, 2013, 9: 4118–4122
51 Guo S Z, Heuzey M C, Therriault D. Properties of polylactide inks for solvent-cast printing of three-dimensional freeform microstructures. Langmuir, 2014, 30: 1142–1150
52 Rodriguez J N, Zhu C, Duoss E B, et al. Shape-morphing composites with designed micro-architectures. Sci Rep, 2016, 6: 27933
53 Wei H Q, Zhang Q W, Yao Y T, et al. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 876–883
54 Yang C C, Wang B J, Li D C, et al. Modelling and characterisation for the responsive performance of CF/PLA and CF/PEEK smart materials fabricated by 4D printing. Virtual Phys Protot, 2017, 12: 69–76
55 Yang Y, Chen Y H. In novel design and 3D printing of variable stiffness robotic fingers based on shape memory polymer. In: Proceedind of 6th IEEE International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics (BioRob). IEEE, 2016. 195–200
56 Yang Y, Chen Y, Wei Y, et al. Novel design and three-dimensional printing of variable stiffness robotic grippers. J Mech Robot, 2016, 8: 061010
57 Zarek M, Mansour N, Shapira S, et al. 4D printing of shape memory-based personalized endoluminal medical devices. Macromol Rapid Commun, 2017, 38: 1600628
58 Miao S D, Zhu W, Castro N J, et al. 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate. Sci Rep, 2016, 6: 27226

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4D printing of shape memory polymers: Research status and application prospects

WEI HongQiu[1], WAN Xue[1], LIU YanJu[2] & LENG JinSong[1]

[1] *Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology (HIT), Harbin 150080, China;*
[2] *Department of Astronautical Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology (HIT), Harbin 150080, China*

Shape memory polymers (SMPs) are a kind of smart material that can present active shape-changing behavior under external stimulus. Shape-changing structures based on SMPs have shown great potential to be applied in the areas ranging from aerospace to biomedicine. However, the design flexibility of such smart structures is restricted by conventional processing technique. 4D printing as the additive manufacturing technique for smart materials provides the new opportunities for the further development of SMPs. In this paper, we first reviewed the research progress about 4D printing of SMPs. Then, the investigation about the application of SMPs-based 4D structures was summarized. At last, we discussed the existing problems and further development of 4D printing of SMPs.

shape memory polymers, 4D printing, shape-changing structures, applications

doi: 10.1360/N092017-00156

?1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net