



DOI: 10.12086/oe.2021.210137

增材制造高性能聚合物及其应用研究进展

谢文迪¹, 穆宵宵¹, 郭玉雄^{2*},
冯利邦^{1*}, 张晓琴², 王晓龙²

¹兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070;

²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

摘要: 增材制造(AM), 通俗称作 3D 打印, 由于其“控形控性”的优点, 已在航空航天、光电工程、微电子等领域受到广泛关注和迅速发展。在各领域的实际应用中, 开发 3D 打印材料是直接决定其应用和发展的关键。因此, 本文就目前高性能聚合物 3D 打印材料及先进智造技术进行综述, 重点介绍聚合物 3D 打印技术、3D 打印高性能聚合物材料及其相关应用, 为其研究及应用发展提供新的方向和思路。

关键词: 增材制造; 高性能聚合物; 3D 打印

中图分类号: TG14; TP391.73

文献标志码: A

谢文迪, 穆宵宵, 郭玉雄, 等. 增材制造高性能聚合物及其应用研究进展[J]. 光电工程, 2021, 48(9): 210137

Xie W D, Mu X X, Guo Y X, et al. Research progress of additive manufacturing of high-performance polymers and the applications[J]. *Opto-Electron Eng.*, 2021, 48(9): 210137

Research progress of additive manufacturing of high-performance polymers and the applications

Xie Wendi¹, Mu Xiaoxiao¹, Guo Yuxiong^{2*}, Feng Libang^{1*}, Zhang Xiaoqin², Wang Xiaolong²

¹School of Material Science and Engineering, Lanzhou Jiao Tong University, Lanzhou, Gansu 730070, China;

²State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China

Abstract: Additive manufacturing (AM), also known as 3D printing, has been attracted extensive attention and developed rapidly in aerospace, optoelectronic engineering, microelectronics, and other fields due to its unique characteristic of "shape and performance control". Developing 3D printing materials is critical for the practical applications in various fields. Therefore, this article reviews the current high-performance polymeric materials for 3D printing and the advanced intelligent manufacturing technologies. It focuses on the 3D printing technologies of polymers, the high-performance polymeric materials for 3D printing, and the related applications, which can provide new directions and ideas for its research, development and application.

Keywords: additive manufacturing; high-performance polymer; 3D printing

收稿日期: 2021-04-26; 收到修改稿日期: 2021-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51775538); 中国科学院“西部之光”交叉团队项目; 甘肃省科技计划项目(20JR5RA558)

作者简介: 谢文迪(1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事增材制造高性能聚合物及其摩擦学性能的研究。E-mail: 1435128538@qq.com

通信作者: 冯利邦(1971-), 男, 博士, 教授, 主要从事轨道交通新材料、功能纳米界面材料、先进高分子及其复合材料以及特种碳素新材料的研究。E-mail: fenglb@mail.lzjtu.cn

郭玉雄(1991-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事高性能 3D 打印材料及其应用的研究。E-mail: guoyuxiong91@163.com

版权所有©2021 中国科学院光电技术研究所

1 引言

3D 打印, 又称增材制造(additive manufacturing, AM), 通过逐点、逐线、逐层制造的成型方式来构建聚合物、金属和陶瓷等复杂零部件, 从设计和制造方式上减少了小批量产品的制造周期和成本^[1-2]。根据所用材料的形态、物理化学性质及成型方式, 分为片材叠加成型、线材叠加成型、颗粒叠加成型、粉体粘结成型。目前, 已发展起来的高性能聚合物 3D 打印材料有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚酰胺(PA)环氧树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮等, 可实现复杂构件的快速制造及其应用。然而, 在高耐热、高强度等复杂零部件直接制造及应用方面仍存在很多限制因素, 导致 3D 打印聚合物复杂制件仍处于概念原型和功能设计阶段。因此, 开发新型高强度、耐高温、功能化 3D 打印材料及其制造技术是推动其发展及应用的关键。3D 打印优异的制造工艺特点和“控形控性”优势为高性能聚合物材料的加工制造、应用及发展提供了新的机遇。近年来, 研究人员已经开发了多种可 3D 打印的高性能聚合物材料, 如聚醚醚酮(PEEK)、聚酰亚胺(PI)、聚砜(PSU)等, 鉴于高耐热、高强度以及生物相容等功能特性, 这些材料已在航天航空、光电工程、微电子制造以及生物医疗等领域得到广泛关注, 并已逐渐成为 3D 打印及其高技术应用领域的研究热点。本文介绍了高性能聚合物 3D 打印成型技术种类及特点, 综述几种典型高性能聚合物 3D 打印材料研究概况及发展, 为今后高性能聚合物 3D 打印材料及制造技术研究发展提供新的思路和研究依据。

2 聚合物 3D 打印技术

3D 打印技术是一种可以对打印材料结构设计进行精确控制的新型制造技术^[3]。针对高性能聚合物材料的成型及制件的制造方式, 3D 打印技术分为挤出打印^[4-6]、光固化快速成型^[7-8]和选择性激光烧结^[9-11]等主要几种方式。

挤出打印技术是喷嘴在二维平面上沿着设定路线进行逐点或逐线移动, 分为熔融沉积技术(FDM)(图 1(a))^[12]和直书写 3D 打印技术(DIW)^[13]。其中, FDM 通过加热的喷嘴挤出热塑性线材, 实现热塑性聚合物材料的高温熔融打印^[14-16]。但是在逐层制造过程中残余应力会累积, 导致零件发生翘曲变形和层间分层, 严重影响制件最终的尺寸精度和机械性能。DIW 技术由自动注浆技术延伸而来, 主要分为高粘度浆料直书

写和基于液滴的喷墨打印(图 1(b))^[17], 通过油墨的流变特性控制其层层堆积后的形状, 实现三维复杂结构的打印制造, 材料也仅限于那些符合剪切变稀的聚合物材料。因此, 为了拓展直写打印技术的精度和材料限度, 美国哈佛大学 Lewis 团队相继开发了可用于纤维复合材料的旋转式直书写 3D 打印^[18]和用于热塑型树脂的热辅助挤出直书写 3D 打印^[19]。这项技术目前可用于水凝胶、离子凝胶、硅橡胶和聚合物纳米复合材料, 通过直书写打印进行材料功能的体现, 使得 DIW 技术更具制造特性和应用广泛性。

光固化 3D 打印技术是由美国科学家 Hull 教授于 1983 年提出的立体光固化(stereo lithography, SLA)衍生而来的一类技术。因其较快的成型速度与较高的成型精度, 从而在光聚合成型方法被广泛应用于光敏聚合物的增材制造^[20-21], 其基本原理为光敏材料在紫外光照射下聚合^[22], 然后逐层堆积成三维复杂零部件(图 1(c))^[23]。但是 SLA 技术耗时长以及打印的聚合物制件力学性能和耐热性等不足, 从而限制其进一步的发展和应用。之后为了增加材料的适用性和功能性^[24], 研究人员开发了数字光处理技术(DLP)(图 1(d))^[23]和连续液体界面提取技术(CLIP)(图 1(e))^[25]等, 与 SLA 不同的是, 这两项技术是利用面曝光的成型方式, 成型速度较快。但这些成型技术由于其打印精度、尺寸以及综合性能不足等, 需进一步开发新型高性能光敏聚合物材料, 为光固化 3D 打印技术的发展及产品的应用开辟新的路径。另外, 采用激光的打印技术为选择性激光烧结技术(SLS), 原理同 SLA 技术相同(图 1(f))^[12], 区别在于所用光源为红外光。成型构件是由粉体熔化然后逐层粘结而成, 因此表面质量较低, 且 Z 轴方向强度较弱, 但无需后处理过程。表 1 展示了高性能聚合物 3D 打印制造技术的成型特点及其优缺点。

除此之外, 3D 打印发展至今, 一系列新型构型的可 3D 打印聚合物, 包括嵌段共聚物、接枝共聚物、星形聚合物、超支化聚合物等相继被开发, 使得 3D 打印聚合物材料的应用更加广泛。目前, 3D 打印技术可以实现高性能聚合物材料的复杂智能精加工, 与传统制造技术相比, 3D 打印聚合物制造技术具有成型时间短、成型设备简化、材料按需分配、制件设计自由等优点, 并可以有效控制制件结构以达到性能的最优化, 为特殊领域的精密部件的轻量化、微型化等设计提供无限可能, 使其能够应用于航天航空、光电工程、微电子等关键制造领域并提供技术保障。

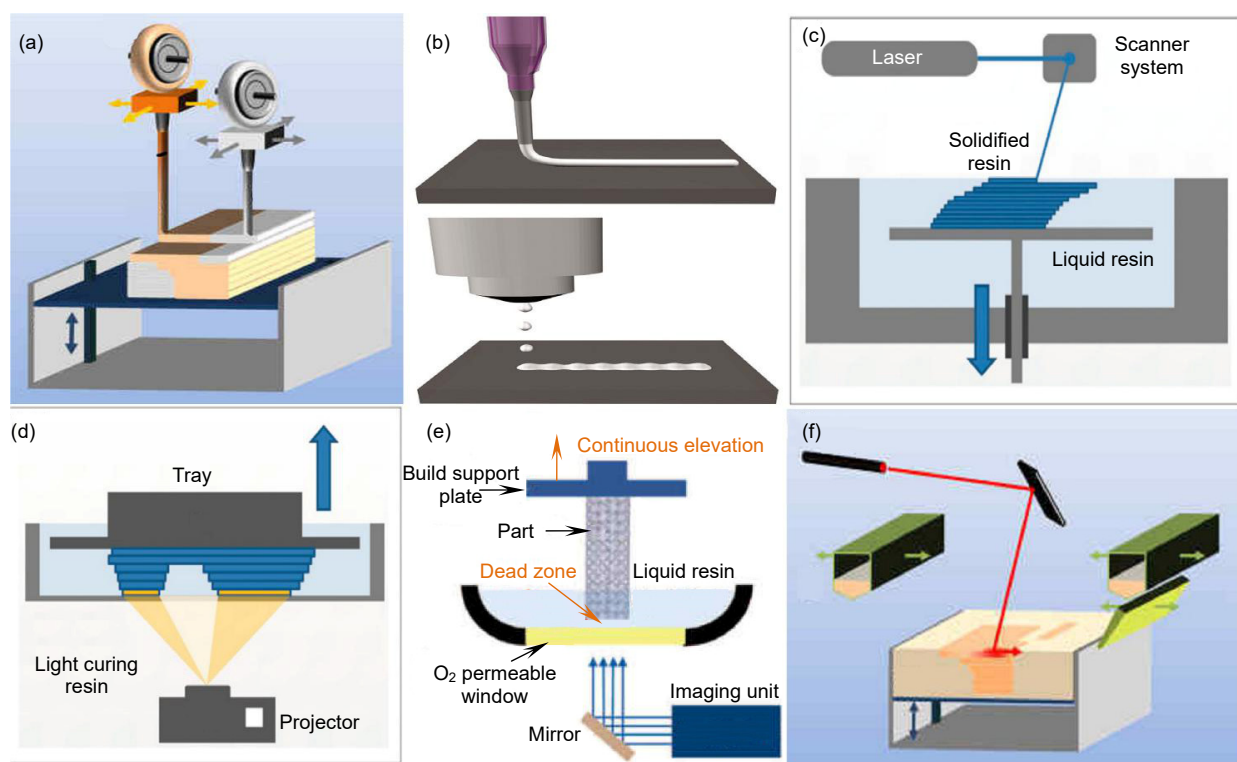


图 1 增材制造技术原理图。(a) 熔融沉积型 3D 打印(FDM)^[12]; (b) 墨水直写(DIW)^[17]; (c) 立体光刻技术(SLA)^[23]; (d) 数字光处理技术(DLP)^[23]; (e) 连续液体界面提取技术(CLIP)^[25]; (f) 选择性激光烧结技术(SLS)^[12]

Fig. 1 Schematic diagram of additive manufacturing technology. (a) Fused deposition modeling (FDM)^[12]; (b) Direct ink writing (DIW)^[17]; (c) Stereo lithography (SLA)^[23]; (d) Digital light processing technology (DLP)^[23]; (e) Continuous liquid interface production technology (CLIP)^[25]; (f) Selective laser sintering (SLS)^[12]

表 1 各类聚合物 3D 打印技术优缺点及性能参数对比

Table 1 Comparison of parameters of 3D printing technologies based on polymer

技术类别	成型方式	成型精度/ μm	成型尺寸	成型速度	适用材料	优点	缺点
SLA	激光扫描固化下成型技术	50~100	大	慢	光敏聚合物	成型精度高、成型尺寸大、表面质量佳	光敏树脂强度差
DLP	面曝光上成型技术	20~100	小	快	光敏聚合物	成型精度高、无溶剂体系且成型速度快	成型制件综合性能差、材料受限、应用受限
SLS	激光熔覆下成型技术	100~200	中	慢	热熔型聚合物	成型制件强度等综合性能优异, 材料多	成型制件表面质量差、成本高、成型速度慢
FDM	热熔挤出堆积成型技术	200~500	小~大	较慢	热熔型聚合物	成熟度高、材料种类多、成型尺寸较灵活	表面精度差、性能不足、高端应用性欠缺
CLIP	连续面曝光上提拉成型技术	50~100	小	较快	光敏聚合物	高精度、高速度、高表面质量	稳定性差、材料受限、应用面窄、设备昂贵
DIW	流变控制直写堆积成型技术	100~500	小~大	中等	聚合物胶料或凝胶	材料要求低、性能优异、设备简易	制件表面质量差、处在研究阶段、应用性差

3 高性能 3D 打印聚合物材料

高性能 3D 打印聚合物是一类具有耐高温(>100 °C)、高机械强度、高硬度、高模量等综合性能处于聚合物材料金字塔顶端的聚合物,如聚酰亚胺(PI)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚苯硫醚(PPS)、高性能环氧树脂等^[26]。这些高性能聚合物具有刚硬的分子结构、结晶性及高分子量,赋予其极高的耐热性、高硬度、高机械性及高模量,被广泛用于航天航空、光电工程、微电子制造、工业制造及医疗等领域。

然而,由于其刚硬的分子结构,致使其难加工、难熔融,传统的加工方法仅能够产生薄膜、棒材、板材等原始型材,再经过机加工使其产生终端应用的零部件,加工耗时、耗材及设计性差,在高精密、高复杂、轻量化及微型化关键零部件的制造及应用领域深受限制。3D 打印制造技术具有“控形控性”及一步直接成型获得高精度复杂零部件的能力,能够实现高精密、高复杂、微型化以及轻量化等终端零部件的制造及应用,所以如何实现超高性能聚合物的 3D 打印制备已经成为该领域的研究热点和亟待解决的难题。发展高性能可 3D 打印的聚合物材料是首先要解决的问题,下文重点介绍几种典型高性能聚合物 3D 打印研究及其部件制造的研究进展。

3.1 聚醚醚酮

高性能聚醚醚酮(PEEK)是一种性能优异的特种工程塑料,与其他特种工程塑料相比具有诸多显著优势,耐高温、机械性能优异、自润滑性好、耐化学品腐蚀、阻燃、耐剥离性、耐辐照性、绝缘性稳定、耐水解和易加工等,在航空航天、汽车制造、电子电气、医疗和食品加工等领域得到广泛应用^[27]。

PEEK 具有与皮质骨相似的弹性模量、生物相容性、化学稳定性和放射线透过性,已经成为骨科替代物的最佳候选者。Elhatab 等^[28]通过 FDM 技术实现了均匀等孔支架的制造,有效促进了植入物与周围组织的相互作用,从而表现出最佳的细胞粘附性和增殖性。由于其表面生物活性不足,导致细胞反应不理想,使得植入物与周围软组织之间的整合性很差,尚不能满足临床需求。

为了改善支架与成骨细胞的粘附和增殖能力,Feng 等^[29]在聚醚醚酮粉末中添加 PLLA 和 β -TCP,通过选择性激光烧结(SLS)实现孔径约 450 μm 的多孔材料支架打印制造,实现了支架的生物功能特性。由于

第二项的引入,导致 PEEK 支架与细胞组织间键合较弱,植入后会产生机械性能与稳定性不足的问题。

再者,Su 等^[30]采用熔融沉积(FDM)打印技术和磺化表面后处理相结合,以此在 PEEK 网格支架上产生均匀的微孔结构,从而增强细胞的反应性和软组织的整合性(图 2(a)),但微孔结构会导致低的抗压强度以及表面处理带来的溶剂残留。Deng 等^[31]人通过 FDM 3D 打印实现了分层多孔聚醚醚酮(PEEK)支架,通过表面设计 pDA-Ag-pDA 夹心结构涂层(如图 2(b)),从而赋予细菌触发的 pH 响应离子释放性能。这种打印复合支架在严重感染的骨缺损中具有优异的体内抗菌功效、骨向内生长性以及骨整合性,“智能”pH 触发的促骨性 PEEK 植入物对于治疗复杂感染性骨疾病具有良好的应用前景。

另外,3D 打印聚醚醚酮(PEEK)作为高强度、耐高温、高绝缘的聚合物的代表在机械零部件制造加工等领域应用也正在迅速发展^[32]。

然而,高温 FDM 3D 打印 PEEK 构件打印存在层层之间附着力差、成型温度高、工艺参数复杂等问题,导致打印件的机械性能较差、表面精度不足、尺寸收缩大等缺陷,限制其进一步的应用。近年来,研究人员重在解决其 PEEK 的高精度打印成型及工程应用。Yang 等^[33]通过分析 FDM 打印 PEEK 过程中各种工艺条件(例如环境温度、喷嘴温度和热处理方法)对其结晶度和机械性能的影响,结果表明,3D 打印过程中的温度控制对不同结晶度的 PEEK 复杂零件(即使在同一 PEEK 零件的不同区域中)的制造具有重要作用,图 2(c)展示了打印的不同结晶度的可植入骨骼。Hu 等^[34]通过在打印喷嘴处增加集热器,减少喷嘴周围的热损失,在降低零件收缩的同时加强层间粘合,改善了打印制件的翘曲、内部应力和分层等缺陷,最终获得具有复杂几何形状的 PEEK 零件(图 2(d))。

研究人员通过复合改性的方法解决打印 PEEK 的综合性能和成型稳定性,Zheng 等^[35]通过与羟基磷灰石(HA)的复合,随着 HA 的增加,其机械强度和模量大幅增加,并具有优异的成型稳定性。Yaragalla 等^[36]采用石墨烯与 PEEK 的复合制备打印复合材料,石墨烯的加入使其机械性能、模量及断裂伸长率等增加 30%左右,大大提高了 PEEK 制件的综合性能和尺寸稳定性。总之,基于上文所述的 PEEK 打印材料的研究,为其在生物医疗、机械部件制造等领域应用奠定了基础和技术支持,为高性能 PEEK 3D 打印材料的研究和发展提供技术思路。

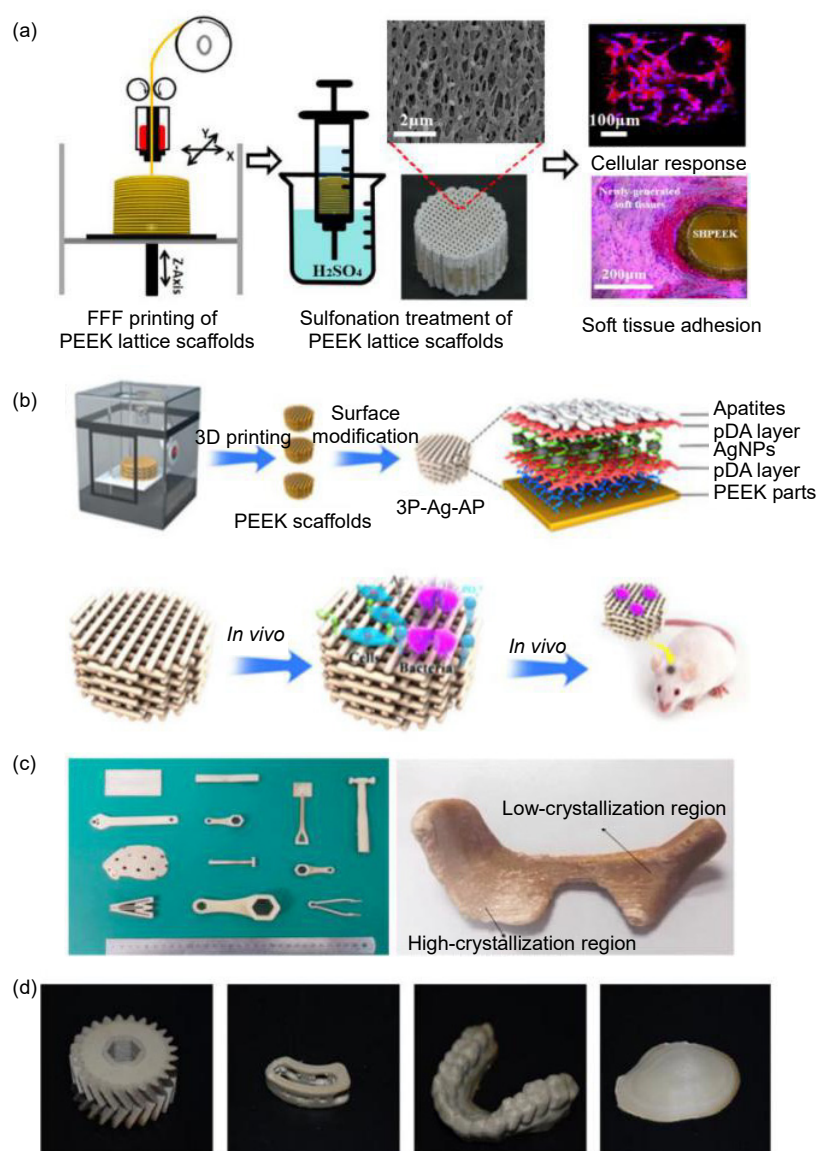


图 2 (a) FFF 打印制造 PEEK 微孔结构晶格支架机制^[30]; (b) pH 触发促骨型 3P-Ag-AP-PEEK 支架的 3D 打印制造机理^[31]; (c) 3D 打印制造不同结晶度的可植入骨骼^[33]; (d) 改进高温 FDM 3D 打印系统成型的 PEEK 零件^[34]

Fig. 2 (a) FFF printing and manufacturing mechanism of PEEK microporous lattice scaffold^[30]; (b) pH triggers the 3D printing manufacturing mechanism of the bone-promoting 3P-Ag-AP-PEEK scaffold^[31]; (c) 3D printing to manufacture implantable bones with different crystallinity^[33]; (d) Improve the PEEK parts formed by the high temperature FDM 3D printing system^[34]

3.2 聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)由于其优异的耐蚀性、耐热性、机械性能以及电学性能,可以适用于-269 °C到 400 °C的极端工况温度应用范围,被称为聚合物材料中的“黑黄金”。然而,由于其刚性的芳香分子结构,致使其难熔难溶,限制其进一步的应用。因此,聚酰亚胺融合增材制造技术的优势解决其难加工、难成型等难题具有重要的工程应用意义。

聚酰亚胺光固化 3D 打印研究由中国科学院兰州

化学物理研究所王晓龙研究员团队首次报道^[37],通过设计制备具有高溶解性的聚酰亚胺光敏低聚物,与稀释剂、光交联剂及引发剂等互溶形成最终的 DLP 打印成型光敏树脂,打印的聚酰亚胺复杂结构具有优异的机械性能、耐热性(图 3(a))。随后,美国弗吉尼亚理工大学(VT)的高分子创新研究所报道了掩模投影光固化 3D 打印 PI 技术^[38],其利用“可光交联丙烯酸酯基团”的可溶性,前驱体聚合物在凝胶状态下发生“光诱导化学交联”再进行热处理实现聚酰亚胺 Kpton 的

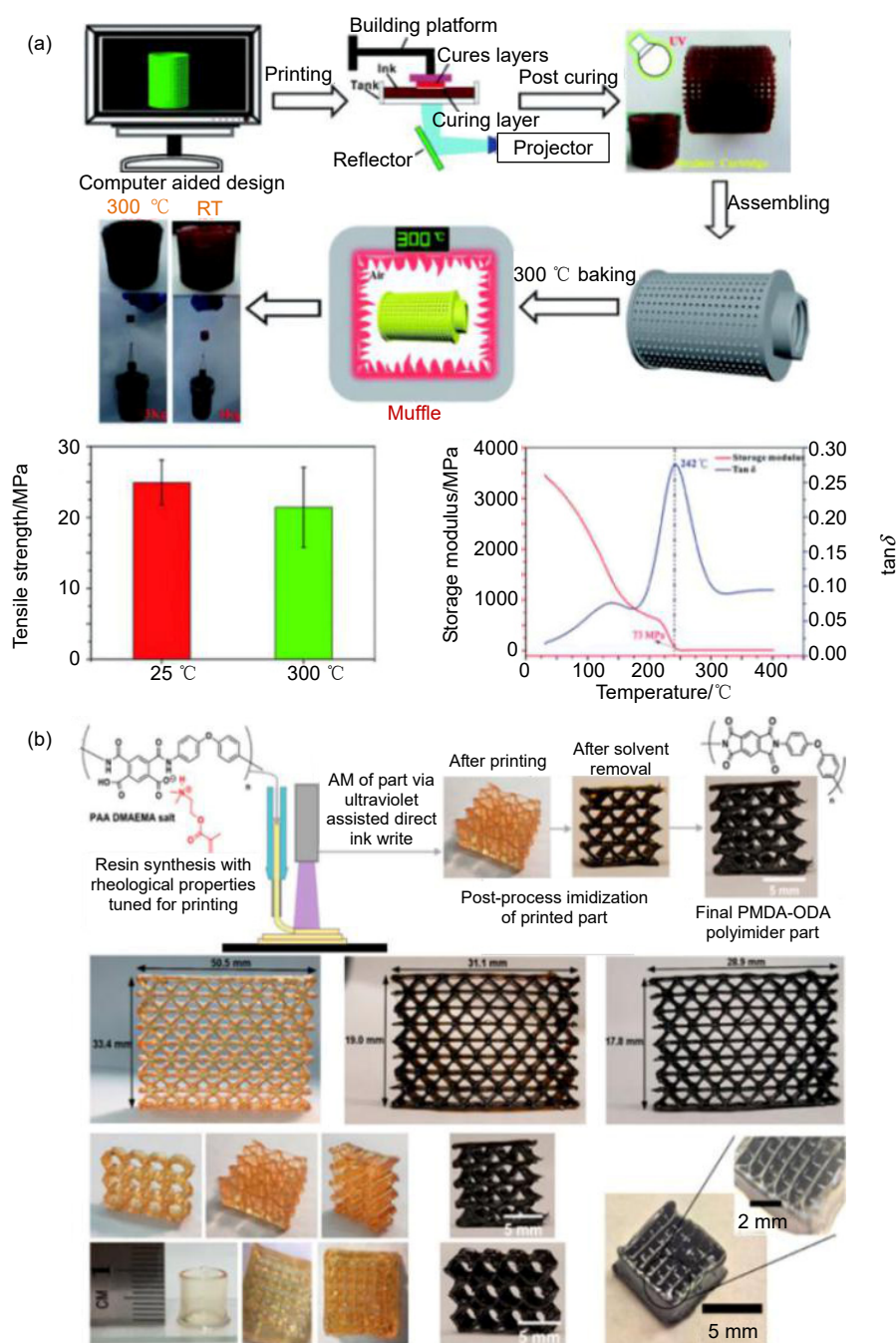


图3 (a) 通过立体光刻(SLA)技术打印滤油器并在 300 °C 下进行热固化^[37];
(b) DIW 技术制造了包括 PAA 盐溶液在内的复杂桁架结构^[39-40]

Fig. 3 (a) The oil filter is printed by stereo lithography (SLA) technology and thermally cured at 300 °C^[37];
(b) DIW technology has produced complex truss structures including PAA salt solution^[39-40]

增材制造, 其耐热性可高达 600 °C, 但该方法制备的聚酰亚胺经过酰亚胺化后表现出的收缩率较高(体积收缩率>50%), 限制其进一步的应用。

Wildman 等^[39]利用喷墨打印技术制备 PI 层, 将高度稀释的聚酰亚胺(PAA)溶液打印到热的工作台上(约 168 °C)并直接转换为 PI。尽管避免了对前驱体的化学改性, 缩短了制造工艺, 但是尺寸收缩依旧严重。

随后采用双固化成型的方法, 将聚酰胺酸制备成可紫外光固化的 PAA 盐溶液^[40]进行凝胶直书写 3D 打印, 然后在 400 °C 的温度下热固化 PI 构件, 从而实现高性能的 PI 构件的制造(图 3(b))。采用这种方法不仅可以保持结构的完整性, 同时还可以制备出综合性能与商用 PI 媲美的聚酰亚胺结构体, 但尺寸收缩性及稳定性依然需要解决。

为了解决直书写 3D 打印聚酰亚胺的尺寸收缩率问题, Guo 等^[41]将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)接枝到 PAA 的分子链上, 得到了一种 PAA 墨水, 通过 UV-DIW 打印技术实现了高精度、高性能、低收缩率 PI 器件的 3D 打印。该方法制备的 PI 器件尺寸收缩率低于 6%, 克服了光固化打印 PI 普遍存在的收缩率大的问题, 其机械性能、耐热性和热机械性能首次达到了传统 PI 的 80% 以上。

为了进一步扩展聚酰亚胺的成型制造及其功能性, Qin 等^[42]提出了一种 DIW 打印水基多孔 PI 的方法, 将胺与 PAA 按照一定比例混合反应制备出 PAAS 水凝胶, 通过直书写 3D 打印技术实现了高隔热、耐高温及低密度的聚酰亚胺功能部件, 且该方法还具有通用性和普适性, 为 PI 气凝胶的打印制造提供新的技术方法。Wang 等^[43]人提出利用气体辅助固化直写 3D 打印 PAAS 水凝胶墨水的制备技术与方法, 采用在挤出打印过程中在喷嘴处通 60 °C 热风的方法让墨水迅速干燥形成刚性的干凝胶, 打印完成后通过程序升温热亚胺化来制备轻量化的 PI 打印件。最终得到的 PI 具有优异的机械性能和热稳定性, 展示出的蜂窝打印件具有低密度、低收缩率及各向异性收缩的特点。

聚酰亚胺(PEI)是一种高性能聚合物, 具有较高的玻璃化转变温度(T_g)、优异的阻燃性、低烟尘产生和良好的机械性能。Jiang 等^[44]首次将 PEI 应用于熔融沉积成型(FDM)打印, 从长丝挤出到打印的整个过程中, 结果显示, 长丝取向和喷嘴温度与印刷样品的机械性能密切相关。当喷嘴温度为 370 °C, FDM 打印部件的平均抗拉强度可达到 104 MPa, 仅比注塑成型部件低 7%。而且在室温下, 0°长丝取向制备的结构显示最高的储能模量(2492 MPa), 其次是 45°, 而 90°长丝取向的结构件显示出最小的储能模量(1420 MPa)。该技术不仅可以生产具有足够机械性能的零件, 而且不受生产模型和原型的限制。这项工作打破了传统 FDM 技术的局限, 并将 FDM 可用的材料类型扩展到了高温工程塑料。

双马来酰亚胺(BMI)作为一种高性能的热固性树脂, 已被广泛用于许多前沿领域, 但是它难于溶解以及复杂的后处理工艺阻碍在增材制造领域的应用。Wu 等^[45]制备了 BMI 树脂墨水, 该墨水具有理想的 UV 固化性能和流变特性, 可在室温下通过 UV 辅助直书写(UV-DIW)3D 打印各种复杂的三维结构。经热处理(图 4(a)), 可以使 BMI 体系结构的力学性能与传统方法成型的 BMI 相当。Gouzman 等^[46]制备了可紫外固化的低

粘度(10 mPa·s~20 mPa·s)墨水, 与喷墨打印结合制造了各种 3D 结构(图 4(b)), 然后采用同样的热固化过程发现制件的力学性能和耐热性能明显提高。这些性能优异的 3D 结构有望应用于微电子学、航空航天和汽车行业的各个领域。

近年来, 随着国内外研究人员对聚酰亚胺 3D 打印技术及其材料制备的研究, 聚酰亚胺 3D 打印材料逐渐趋于成熟, 部分技术成果在航天航空、光电工程及微电子制造等领域已得到商业化的应用。未来, 聚酰亚胺 3D 打印材料及技术的研究重点向高精度、高综合性能、高稳定性等发展, 重在提升聚酰亚胺打印材料的可应用性和成型件的精度等, 进一步拓展其在关键应用零部件的智能制造。

3.3 聚氨酯

聚氨酯由氨基甲酸酯结构组成, 在聚合物链之间形成丰富的强氢键并且赋予材料的耐热性、柔韧性、抗冲击性及耐水性等。目前, 3D 打印聚合物材料及制件普遍存在柔性、耐冲击性及机械强度不够等问题。四川大学夏和生教授团队将 TPU/SWCNTs 复合材料与 SLS 打印技术相结合, 通过构建导电隔离网络的微观结构和最小比表面多孔宏观结构^[47], 制备的柔性压阻传感器具有优异的机械强度, 可用于电子器件制造。在自修复领域, 该团队将动态共价键聚合物引入到巨物打印材料体系中, 设计制备一种基于卤代双酚 A 氨基甲酸酯的动态交联自修复的高性能聚氨酯粉体^[48], 利用动态共价键不仅增强打印层之间的粘连, 同时也能提高制件的机械性能, 而且可以进行自修复, 适用于工程制件的设计 3D 打印制造等领域。为了提高聚氨酯材料及其传感器的制造精度和设计性, Peng 等^[49]合成了一种基于聚氨酯丙烯酸酯的低粘度光固化树脂, 与 DLP 打印技术相结合, 制备了一种高强度(6 MPa)的压阻应变传感器和可穿戴的手指防护传感器(图 5(a))。

Joo 等^[50]通过调控聚苯胺(PANI)纳米材料和石墨烯片(GS)的含量, 成功制备了可用于 DLP 打印的聚氨酯复合材料, 并打印出具有不同形状且具有优异薄层电阻性的复杂结构零件(图 5(b)), 其拉伸强度明显优于原始材料, 3D 打印制造的导电复合 PU 在光电工程、微电子等领域中具有潜在应用工程价值。聚氨酯材料在隔热、保温及泡沫等领域具有重要应用, 传统聚氨酯成型结构受限, 结合增材制造的优势, 提升其设计性、功能性及制造性。

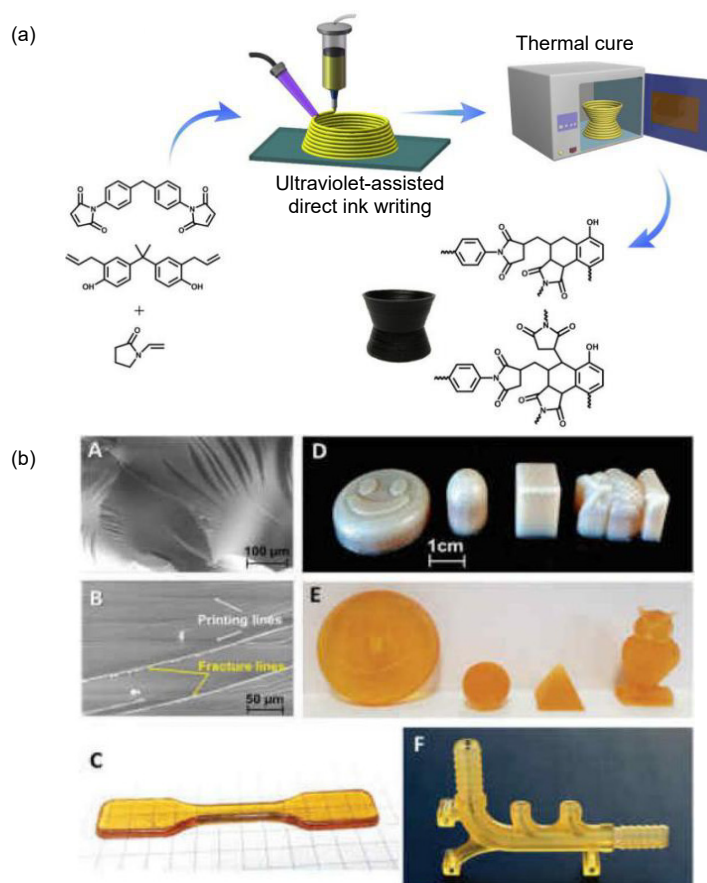


图 4 (a) 紫外线辅助 DIW 3D 打印 BMI 树脂原理示意图^[45];

(b) 喷墨 3D 打印低粘度 BMI 复杂结构展示^[46]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of UV-assisted DIW 3D printing BMI resin^[45];
(b) Inkjet 3D printing low viscosity BMI complex structure display^[46]

Gama 等^[51]通过将软木颗粒添加到热塑性聚氨酯 (TPU) 中, 然后进行 3D 打印(图 5(c)), 得到的硬质 PU 泡沫复合材料在隔热材料及隔热结构设计领域具有重要应用。此外, 由于软木的粘弹性, 产生的泡沫具有独特的弹性性能, 使其在阻尼材料结构器件领域具有应用价值。但是软木的加入会导致零件的杨氏模量降低, 并且由于泡沫的多孔特性而导致机械性能不足, 因此难以应用到载荷过大的结构部件设计制造领域。

近年来, 对聚氨酯 3D 打印的研究主要集中于热熔挤出机光固化 3D 打印的聚氨酯材料, 随着国内外研究人员的研究与发展, 高性能聚氨酯材料已经被商业化并得到良好的应用。尤其在弹性体领域, 聚氨酯 3D 打印材料在鞋底制造、工业密封垫等领域被广泛的认可。未来, 聚氨酯 3D 打印材料的研究和发展, 主要趋向于自修复性能、可回收性能、耐热性等研究热

点。

3.4 环氧树脂

环氧树脂具有优异的机械性能、电绝缘性能、耐腐蚀性、耐化学性以及耐疲劳性^[52], 已成为航空航天、汽车、航海等领域最常见的多功能粘合剂产品。然而, 环氧树脂的韧性和导热性差, 针对其复合改性和加工制造已成为研究热点。

增材制造技术与环氧树脂材料结合实现高性能复杂结构的快速增材制造是至关重要的, 基于环氧树脂良好的粘附性, 使得各种材料可以与环氧树脂结合以增强其机械性能和其它功能性。Nadim 等^[53]人通过将纳米黏土颗粒与环氧树脂混合制备浆料并实现直书写 3D 打印(图 6(a)), 研究结果发现复合材料的机械强度和热性能显著提高, 但纳米颗粒的引入降低其柔韧性

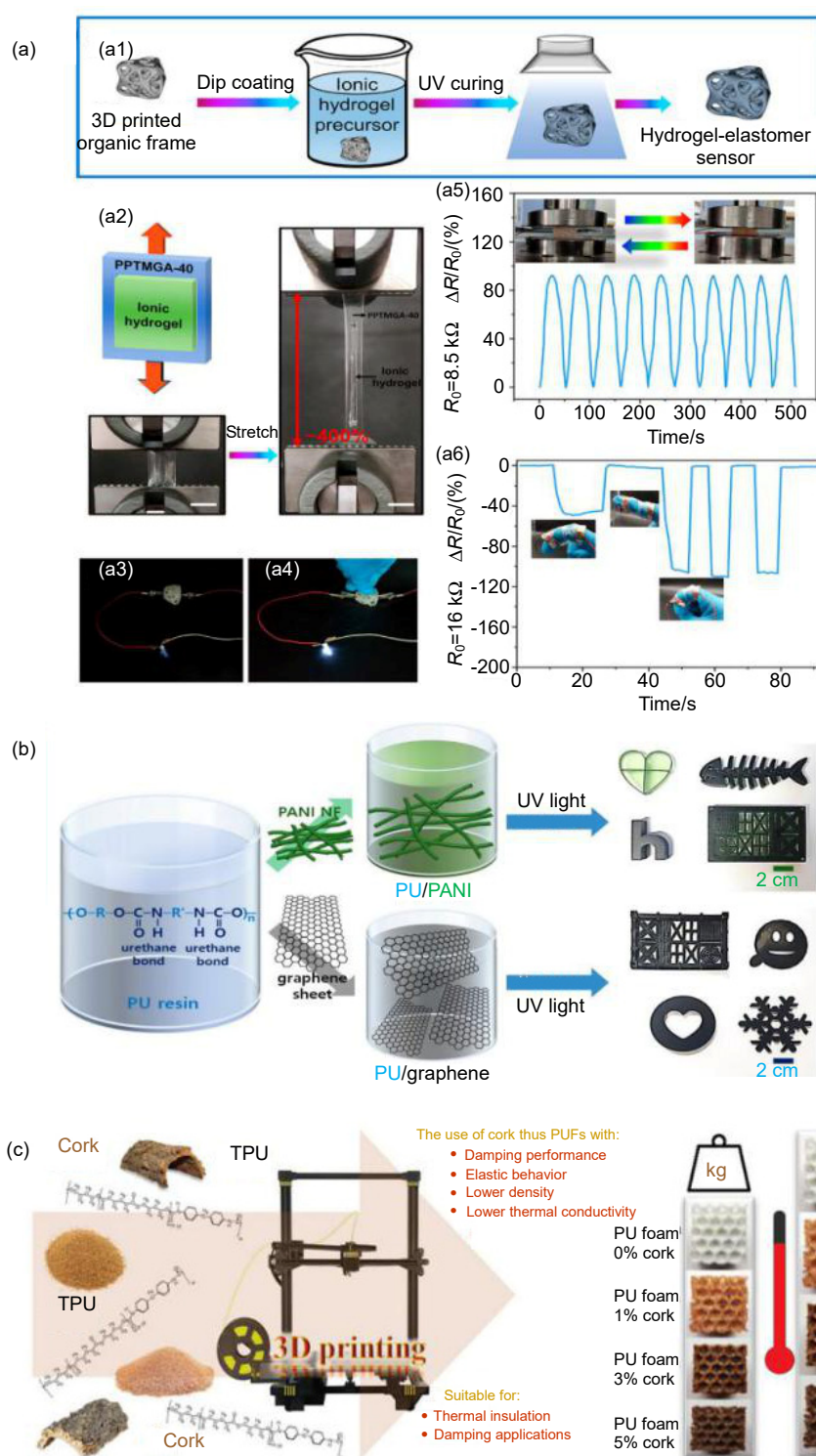


图5 (a) 压阻应变传感器和可穿戴的手指防护传感器^[49]; (b) DLP 打印具有不同形状的 PU 复合材料零件^[50]; (c) 3D 打印软木颗粒增强热塑性聚氨酯(TPU)复合材料示意图^[51]

Fig. 5 (a) Piezoresistive strain sensor and wearable finger protection sensor^[49];

(b) DLP printing PU composite parts with different shapes^[50];

(c) Schematic diagram of 3D printed cork particle reinforced thermoplastic polyurethane (TPU) composites^[51]

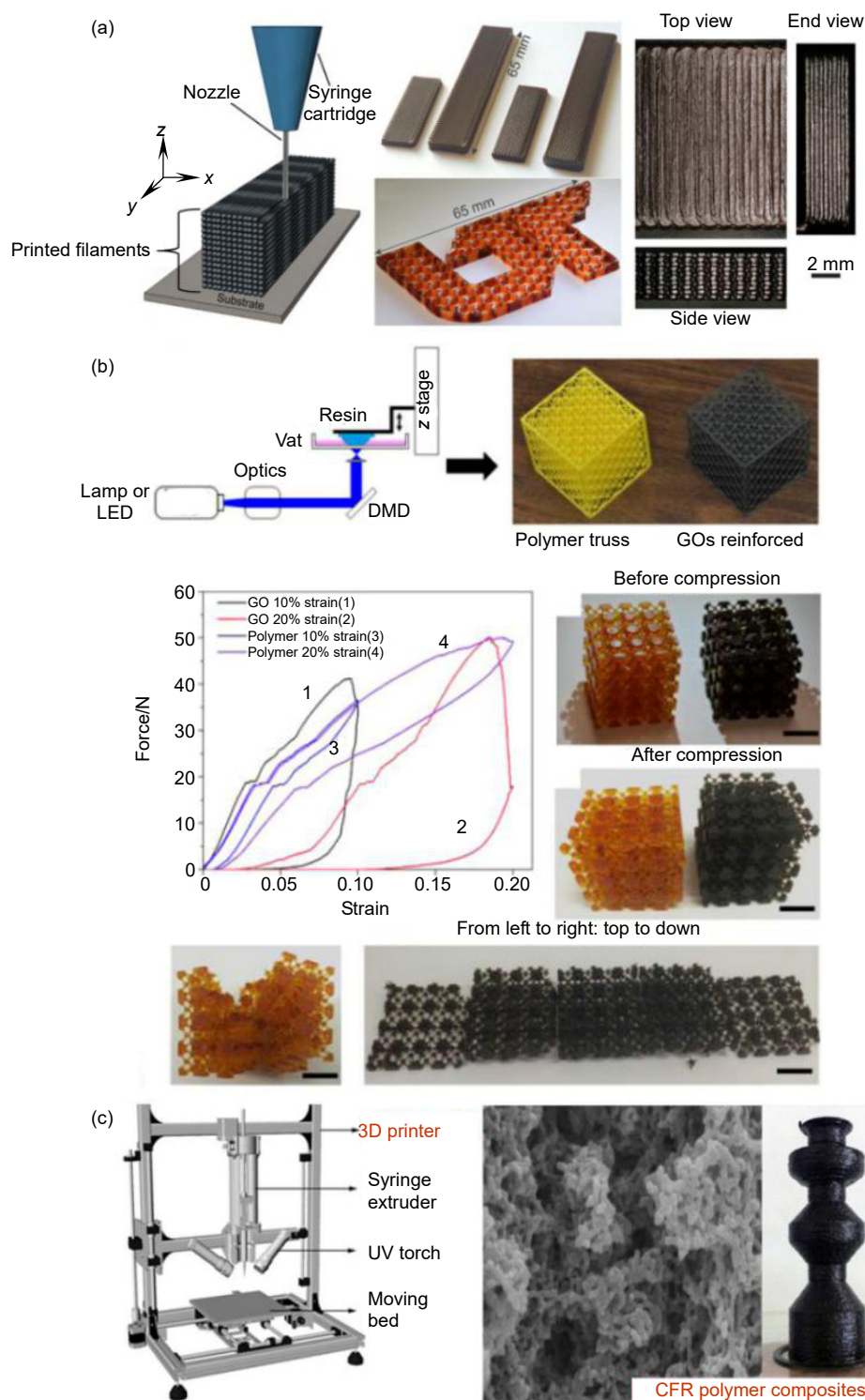


图 6 (a) 直接墨水打印矩形试样示意图及其使用 12.5 wt% 纳米粘土油墨配方打印的横向挠曲样品的俯视图, 侧视图和端视图的光学显微照片^[53]; (b) GO 增强聚合物的 3D 打印及其零件的压缩测试^[54]; (c) UV-3D 打印设备示意图及其打印的样品结构^[60]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of a rectangular sample printed with direct ink and optical micrographs of the horizontally flexed sample printed with a 12.5% by weight nanoclay ink formulation^[53]; (b) 3D printing of GO reinforced polymer and compression test of its parts^[54]; (c) Schematic diagram of UV-3D printing equipment and its printed sample structure^[60]

和脆性。为了避免纳米材料的引入对其柔韧性的影响, Lin 等^[54]实现石墨烯增强环氧树脂复合材料的 SLA 3D 打印(图 6(b)), 由于石墨烯可以提高聚合物的结晶度, 其制件的抗拉强度和延展性增加了 62.2%。Lee 等^[55]提出了一种基于包含石墨烯纳米板(GNP)作为红外吸收材料的高导热环氧复合材料的增材制造方法, 通过制备双酚 A(DGEBA)型环氧树脂的高散热树脂, 其包含具有散热作用的石墨烯纳米片(GNP)和 h-BN, 可以提高导热率并降低复合材料的电导率。与常规的紫外线固化树脂体系相比, 这种方法可适用于所有传统热固体系的环氧树脂的 3D 打印制造。Liu 等^[56]通过功能化 MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)成功制备 3D 打印环氧树脂复合材料, 并研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对环氧树脂机械和物理性能的影响。结果表明, 添加 0.2 wt% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 拉伸强度和弯曲强度分别提高了 51% 和 32%。同时, MXene($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 的引入提高了环氧树脂复合材料的导热性和导电性。Jiang 等^[57]通过添加 2.5% 碳纳米管制备光固化 3D 打印环氧树脂复合材料, 成型制件在热固化后, 具有优异的耐热性能、机械性能、耐腐蚀性及耐化学性。

纤维和晶须也可以显著改善高性能聚合物零件的力学性、耐热性等性能, 纤维的取向和孔隙对于聚合物制件的机械性能起着至关重要的作用^[58]。Lewis 等^[59]首次报道在环氧基树脂中添加碳化硅晶须和碳纤维制备了直书写 3D 打印环氧复合材料墨水, 通过取向设计和制造, 打印制件的抗张强度和机械性能被大大提高。Griffini 等^[60]发展一种用于 3D 打印的双固化体系的环氧复合体系(图 6(c)), 由可光固化的丙烯酸树脂和可热固化的环氧树脂组成。尽管复合材料中碳纤维的引入提高了打印制件的玻璃化转变温度和储能模量, 但碳纤维的引入也增加了光固化打印过程中的精度控制的难度。另外, 众多研究集中于纤维掺杂量对环氧树脂复合材料的机械性能改善的平衡问题上, 结果表明, 当纤维含量增加到一定极限可以有效地提高打印制件的机械性能。Hao 等^[61]用 FDM 技术制备了一种用连续碳纤维增强的环氧基复合材料, 所打印的螺母、蜂窝薄片和网格等不同部件的拉伸强度优于传统热塑性复合材料和短纤维增强复合材料。Sano 等^[62]研究连续和不连续玻璃纤维对 SLA 打印制件机械性能的影响, 当玻璃粉均匀分散至基体树脂中时, 可有效提高制件的拉伸强度和杨氏模量。其中连续纤维增强打印制件的拉伸强度虽然高于玻璃粉末增强的制件, 但是连续玻璃纤维无法在聚合物基质中均匀分散。

未来, 增材制造高性能环氧树脂主要对环氧树脂、

固化剂及引发剂等进行系统的研究, 通过纤维、晶须、二维纳米材料等填料的引入改善环氧树脂打印制件的机械强度、韧性及耐热性; 借助增材制造技术的优势, 实现环氧树脂及复合材料复杂部件的高精度制造、设计及优化, 拓展其在微电子、航空航天及化学化工等高端领域的应用。

3.5 其他高性能聚合物 3D 打印材料

除上文所述的常用高性能聚合物材料外, 高性能聚合物材料包括聚四氟乙烯(PTFE)、高性能异氰酸树脂(CE)及聚醚砜(PSU)等也被广泛用于 3D 打印。Jiang 等^[63]通过对 PTFE 纳米颗粒进行表面改性之后, 成功制备了适于直书写 3D 打印(DIW)的高粘性浆料(图 7(a))。所打印的构件机械和结构性能与模压技术制备的构件相当, 而且还可以通过结构的设计来优化性能。由于在打印过程中采用多阶段热处理, 实现打印结构中的 PTFE 纳米颗粒熔融、固化及添加剂去除, 不会产生不可回收的废物, 以此降低了 PTFE 的制造成本, 实现在工程、医学等领域的重要应用。为了获得更高精度 3D 打印 PTFE 结构制件, Zhang 等^[64]将 PTFE 纳米颗粒分散在聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)中, 制备了一种可用于数字光刻技术的 3D 微打印(μ -print)PTFE 油墨。当光固化完成之后, 通过高温烧结去除这种光固化聚合结构, 从而留下 PTFE 的微结构。图 7(b)所示的 PTFE 支撑的液滴激光器和具有超重承载能力的 PTFE 仿生水黾微结构表明这种微结构具有微型/柔性的制造能力和超疏水性能。该方法的提出, 有望将 PTFE 用于微纳结构及功能器件的开发及应用。

氰酸酯(CE)树脂是一类热固性聚合物网络, 具有高热稳定性、低吸湿性、高强度重量比, 常被用于制造极端环境下使用的结构部件。迄今为止, 针对具有极高玻璃化转变温度、热稳定性和机械强度的氰酸树脂的 3D 打印制造的研究较少。Chandrasekaran 等^[3]通过将 CE 树脂与二氧化硅混合, 使其适于直书写 3D 打印制造。该树脂体系中加入金属催化剂(乙酰丙酮铜(II)), 使得打印制件在后续的热处理过程中形成三嗪环网络, 以此来提高制件的力学性能, 但是无法做到同时兼顾其打印精度和耐热性。基于此, 中国科学院兰州化学物理研究所王晓龙研究员课题组设计了一种兼具优异光固化性能与热固化性能的异氰酸酯 3D 打印材料^[65], 通过先光固化成型再热固化, 实现了具有高精度、高强度、优异耐热性的热固性聚合物的 3D

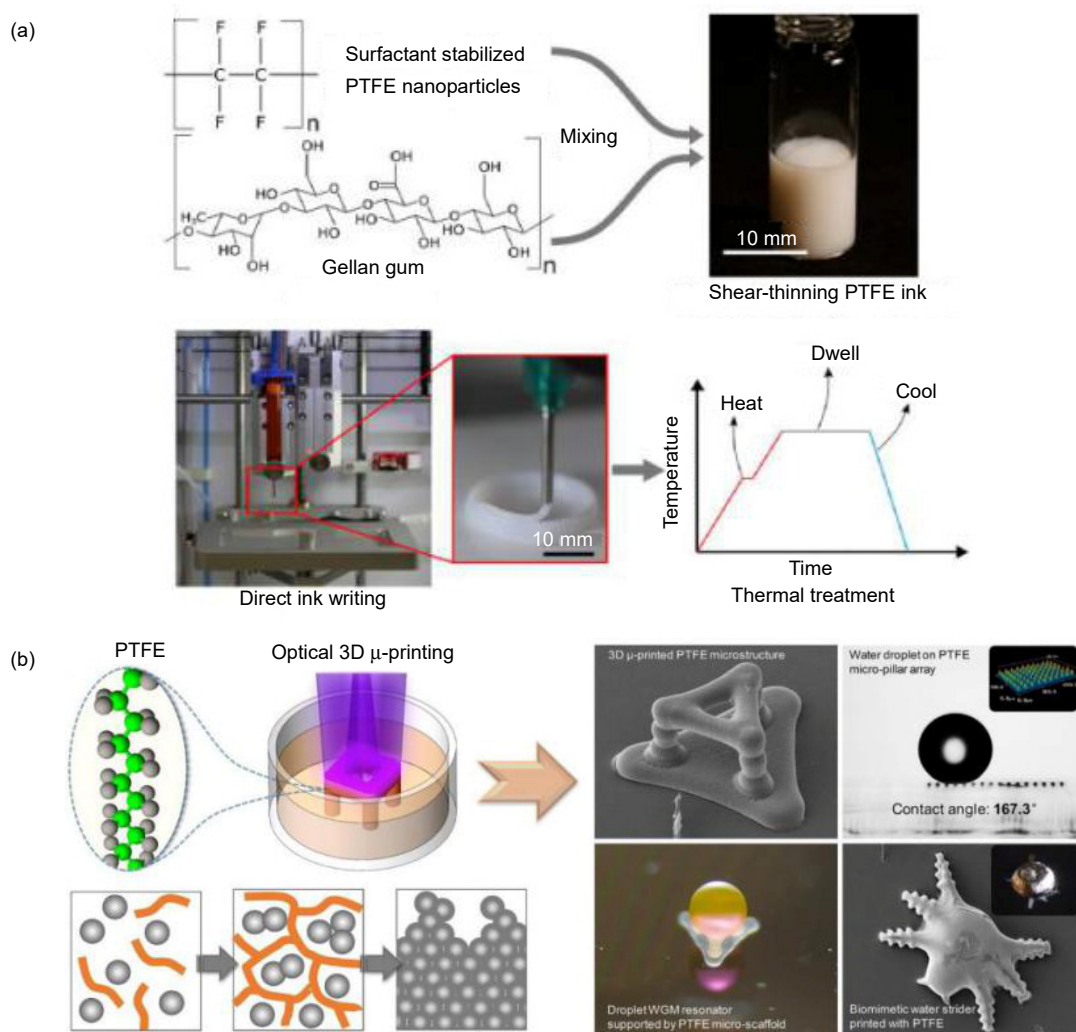


图 7 (a) PTFE 墨水的分子结构和打印过程示意图^[63]; (b) 3D 打印流程原理图和打印 PTFE 微结构的图片^[64]

Fig. 7 (a) Schematic diagram of the molecular structure and printing process of PTFE ink^[63],
(b) Schematic diagram of 3D printing process and the printed PTFE microstructure image^[64]

打印。聚苯并恶嗪(Polybenzoxazines, PBZs), 是一类高性能热固性酚醛塑料。因其优异的热稳定性、力学性能、高的残碳率、优异的阻燃性、低吸水率、几乎为零的体积收缩率, 使得 PBZs 在众多领域都有广泛的应用。南洋理工大学胡晓课题组设计并合成了低粘度的可光固化苯并恶嗪(Benzoxazine, BZs)^[66], 并使用 PμSL 3D 打印技术实现了三维复杂结构的成型。初步研究表明, 制备所得的双固化 PBZs 具有很高的玻璃化转变温度 $T_g(264\text{ }^{\circ}\text{C})$ 和弯曲模量(4.91 GPa), 有利地推动了可光固化 3D 打印 BZ 材料的设计, 并为高效制造高性能热固性材料以满足各种高要求的工程应用提供了一种新途径。

4 展 望

随着近年来 3D 打印高性能聚合物的研究和发展, 聚合物 3D 打印技术种类及材料逐渐增多, 高性能工程材料的 3D 打印技术及其材料制备和应用已成为研究热点, 重点旨在解决聚合物 3D 打印的成型精度、机械性能、耐热性及功能性。同时, 聚合物 3D 打印技术及材料功能性已经从工程材料和零部件制造领域向能源、生物工程以及光电工程等领域发展。未来, 高性能聚合物 3D 打印、材料制备及其应用的研究发展趋势为:

1) 光固化 3D 打印高性能聚合物材料的制备研

究、装备及应用仍是研究的热点,重点解决光固化 3D 打印聚合物材料的机械强度、耐热性及其应用性,主要涉及的材料为聚醚醚酮、聚酰亚胺、聚氨酯及其环氧树脂等高性能材料的光固化打印成型;

2) 直书写 3D 打印高性能聚合物的制备及成型,重点聚焦于直书写 3D 打印高性能聚合物材料的成型精度,研究发展高精度高尺寸稳定性的高性能聚合物 3D 打印材料及成型技术;

3) 高性能聚合物 3D 打印成型件的后处理工艺研究,旨在解决聚合物成型件精度差和表面质量差难题,发展应用于聚合物成型件表面抛光处理的物理化学方法及装备。

4) 3D 打印高性能聚合物材料及其成性制件的功能开发,旨在发展具有可回收、自修复、生物相容性等 3D 打印聚合物材料及其应用。

参考文献

- [1] Herzberger J, Sirrine J M, Williams C B, *et al.* Polymer design for 3D printing elastomers: recent advances in structure, properties, and printing[J]. *Prog Polym Sci*, 2019, **97**: 101144.
- [2] Paolini A, Kollmannsberger S, Rank E. Additive manufacturing in construction: A review on processes, applications, and digital planning methods[J]. *Addit Manuf*, 2019, **30**: 100894.
- [3] 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.
- [4] Turner B N, Gold S A. A review of melt extrusion additive manufacturing processes: II. Materials, dimensional accuracy, and surface roughness[J]. *Rapid Prototyp J*, 2015, **21**(3): 250–261.
- [5] Guo N N, Leu M C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs[J]. *Front Mech Eng*, 2013, **8**(3): 215–243.
- [6] Frazier W E. Metal additive manufacturing: A review[J]. *J Mater Eng Perform*, 2014, **23**(6): 1917–1928.
- [7] Chia H N, Wu B M. Recent advances in 3D printing of biomaterials[J]. *J Biol Eng*, 2015, **9**: 4.
- [8] Melchels F P W, Feijen J, Grijpma D W. A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering[J]. *Biomaterials*, 2010, **31**(24): 6121–6130.
- [9] Gibson I, Shi D P. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process[J]. *Rapid Prototyp J*, 1997, **3**(4): 129–136.
- [10] Stansbury J W, Idacavage M J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities[J]. *Dent Mater*, 2016, **32**(1): 54–64.
- [11] Kruth J P, Wang X, Laoui T, *et al.* Lasers and materials in selective laser sintering[J]. *Assem Autom*, 2003, **23**(4): 357–371.
- [12] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, *et al.* Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chem Rev*, 2017, **117**(15): 10212–10290.
- [13] Narupai B, Nelson A. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: Macromolecular materials for additive manufacturing[J]. *ACS Macro Lett*, 2020, **9**(5): 627–638.
- [14] Ang T H, Sultana F S A, Huttmacher D W, *et al.* Fabrication of 3D chitosan-hydroxyapatite scaffolds using a robotic dispensing system[J]. *Mater Sci Eng*, 2002, **20**(1–2): 35–42.
- [15] Landers R, Hübner U, Schmelzeisen R, *et al.* Rapid prototyping of scaffolds derived from thermoreversible hydrogels and tailored for applications in tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2002, **23**(23): 4437–4447.
- [16] Oh C H, Hong S J, Jeong I, *et al.* Development of robotic dispensed bioactive scaffolds and human adipose-derived stem cell culturing for bone tissue engineering[J]. *Tissue Eng Part C Methods*, 2010, **16**(4): 561–571.
- [17] Lewis J A. Direct-write assembly of ceramics from colloidal inks[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, **6**(3): 245–250.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Bagheri A, Jin J Y. Photopolymerization in 3D printing[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, **1**(4): 593–611.
- [21] Chatani S, Kloxin C J, Bowman C N, *et al.* The power of light in polymer science: Photochemical processes to manipulate polymer formation, structure, and properties[J]. *Polym Chem*, 2014, **5**(7): 2187–2201.
- [22] Jin J, Yang J F, Mao H C, *et al.* A vibration-assisted method to reduce separation force for stereolithography[J]. *J Manuf Process*, 2018, **34**: 793–801.
- [23] Kim G B, Lee S, Kim H, *et al.* Three-dimensional printing: Basic principles and applications in medicine and radiology[J]. *Korean J Radiol*, 2016, **17**(2): 182–197.
- [24] 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.
- [25] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. *Science*, 2015, **347**(6228): 1349–1352.
- [26] Liska R, Schuster M, Inführ R, *et al.* Photopolymers for rapid prototyping[J]. *J Coat Technol Res*, 2007, **4**(4): 505–510.
- [27] Fortney A, Fossum E. Soluble, semi-crystalline PEEK analogs based on 3, 5-difluorobenzophenone: Synthesis and characterization[J]. *Polymer*, 2012, **53**(12): 2327–2333.
- [28] Elhattab K, Sikder P, Walker J M, *et al.* Fabrication and evaluation of 3-D printed PEEK scaffolds containing Macropores by design[J]. *Mater Lett*, 2020, **263**: 127227.
- [29] Feng P, Wu P, Gao C D, *et al.* A multimaterial scaffold with tunable properties: toward bone tissue repair[J]. *Adv Sci*, 2018, **5**(6): 1700817.
- [30] Su Y W, He J K, Jiang N, *et al.* Additively-manufactured poly-ether-ether-ketone (PEEK) lattice scaffolds with uniform microporous architectures for enhanced cellular response and soft tissue adhesion[J]. *Mater Des*, 2020, **191**: 108671.
- [31] Deng Y, Shi X Y, Chen Y, *et al.* Bacteria-triggered pH-responsive osteopotentiating coating on 3D-printed polyetheretherketone scaffolds for infective bone defect repair[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(26): 12123–12135.
- [32] Zalaznik M, Kalin M, Novak S. Influence of the processing temperature on the tribological and mechanical properties of poly-ether-ether-ketone (PEEK) polymer[J]. *Tribol Int*, 2016, **94**: 92–97.

- [33] Yang C C, Tian X Y, Li D C, *et al.* Influence of thermal processing conditions in 3D printing on the crystallinity and mechanical properties of PEEK material[J]. *J Mater Process Technol*, 2017, **248**: 1–7.
- [34] Hu B, Duan X B, Xing Z H, *et al.* Improved design of fused deposition modeling equipment for 3D printing of high-performance PEEK parts[J]. *Mech Mater*, 2019, **137**: 103139.
- [35] Zheng J B, Kang J F, Sun C N, *et al.* Effects of printing path and material components on mechanical properties of 3D-printed polyether-ether-ketone/hydroxyapatite composites[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2021, **118**: 104475.
- [36] Yarangalla S, Zahid M, Panda J K, *et al.* Comprehensive enhancement in thermomechanical performance of melt-extruded PEEK filaments by Graphene incorporation[J]. *Polymers*, 2021, **13**(9): 1425.
- [37] Guo Y X, Ji Z Y, Zhang Y, *et al.* Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing[J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(31): 16307–16314.
- [38] Hegde M, Meenakshisundaram V, Chartrain N, *et al.* 3D printing all-aromatic polyimides using mask-projection stereolithography: processing the nonprocessable[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(31): 1701240.
- [39] Zhang F, Tuck C, Hague R, *et al.* Inkjet printing of polyimide insulators for the 3D printing of dielectric materials for microelectronic applications[J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, **133**(18): 43361.
- [40] 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.
- [41] Guo Y X, Xu J W, Yan C Y, *et al.* Direct ink writing of high performance architected polyimides with low dimensional shrinkage[J]. *Adv Eng Mater*, 2019, **21**(5): 1801314.
- [42] Qin S Y, Jiang Y, Ji Z Y, *et al.* Three-dimensional printing of high-performance polyimide by direct ink writing of hydrogel precursor[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, **138**(27): 50636.
- [43] Wang C Y, Ma S Q, Li D D, *et al.* 3D printing of lightweight polyimide honeycombs with the high specific strength and temperature resistance[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(13): 15690–15700.
- [44] Jiang S L, Liao G X, Xu D D, *et al.* Mechanical properties analysis of polyetherimide parts fabricated by fused deposition modeling[J]. *High Perform Polym*, 2019, **31**(1): 97–106.
- [45] Wu T, Jiang P, Zhang X Q, *et al.* Additively manufacturing high-performance bismaleimide architectures with ultraviolet-assisted direct ink writing[J]. *Mater Des*, 2019, **180**: 107947.
- [46] Gouzman I, Atar N, Grossman E, *et al.* 3D printing of bismaleimides: from new ink formulation to printed thermosetting polymer objects[J]. *Adv Mater Technol*, 2019, **4**(10): 1900368.
- [47] Gan X P, Wang J Z, Wang Z H, *et al.* Simultaneous realization of conductive segregation network microstructure and minimal surface porous macrostructure by SLS 3D printing[J]. *Mater Des*, 2019, **178**: 107874.
- [48] Sun S J, Gan X P, Wang Z H, *et al.* Dynamic healable polyurethane for selective laser sintering[J]. *Addit Manuf*, 2020, **33**: 101176.
- [49] Peng S Q, Li Y W, Wu L X, *et al.* 3D printing mechanically robust and transparent polyurethane elastomers for stretchable electronic sensors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, **12**(5): 6479–6488.
- [50] Joo H, Cho S. Comparative studies on polyurethane composites filled with polyaniline and graphene for DLP-Type 3D printing[J]. *Polymers*, 2020, **12**(1): 67.
- [51] Gama N, Ferreira A, Barros-Timmons A. 3D printed cork/polyurethane composite foams[J]. *Mater Des*, 2019, **179**: 107905.
- [52] Wang R M, Zheng S R, Zheng Y P. 3-Matrix materials[M]//Wang R M, Zheng S R, Zheng Y P. *Polymer Matrix Composites and Technology*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 101–548.
- [53] Hmeidat N S, Kemp J W, Compton B G. High-strength epoxy nanocomposites for 3D printing[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, **160**: 9–20.
- [54] Lin D, Jin S Y, Zhang F, *et al.* 3D stereolithography printing of graphene oxide reinforced complex architectures[J]. *Nanotechnology*, 2015, **26**(43): 434003.
- [55] Park G T, Lee S J, Kim B G, *et al.* High thermally conductive epoxy composite inks cured by infrared laser irradiation for two-dimensional/three-dimensional printing technology[J]. *J Compos Mater*, 2020, **54**(29): 4635–4643.
- [56] Liu L, Ying G B, Wen D, *et al.* Aqueous solution-processed MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) for non-hydrophilic epoxy resin-based composites with enhanced mechanical and physical properties[J]. *Mater Des*, 2021, **197**: 109276.
- [57] Jiang Q X, Zhang H G, Rusakov D, *et al.* Additive manufactured carbon nanotube/epoxy nanocomposites for heavy-duty applications[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, **3**(1): 93–97.
- [58] Mei H, Ali Z, Yan Y K, *et al.* Influence of mixed isotropic fiber angles and hot press on the mechanical properties of 3D printed composites[J]. *Addit Manuf*, 2019, **27**: 150–158.
- [59] Compton B G, Lewis J A. 3D-printing of lightweight cellular composites[J]. *Adv Mater*, 2014, **26**(34): 5930–5935.
- [60] Griffini G, Invernizzi M, Levi M, *et al.* 3D-printable CFR polymer composites with dual-cure sequential IPNs[J]. *Polymer*, 2016, **91**: 174–179.
- [61] Hao W F, Liu Y, Zhou H, *et al.* Preparation and characterization of 3D printed continuous carbon fiber reinforced thermosetting composites[J]. *Polym Test*, 2018, **65**: 29–34.
- [62] Sano Y, Matsuzaki R, Ueda M, *et al.* 3D printing of discontinuous and continuous fibre composites using stereolithography[J]. *Addit Manuf*, 2018, **24**: 521–527.
- [63] Jiang Z R, Erol O, Chatterjee D, *et al.* Direct ink writing of Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) with tunable mechanical properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(31): 28289–28295.
- [64] Zhang Y X, Yin M J, Ouyang X, *et al.* 3D μ -printing of polytetrafluoroethylene microstructures: A route to superhydrophobic surfaces and devices[J]. *Appl Mater Today*, 2020, **19**: 100580.
- [65] Wu T, Jiang P, Ji Z Y, *et al.* 3D printing of high-performance isocyanate ester thermosets[J]. *Macromol Mater Eng*, 2020, **305**: 2000397.
- [66] Lu Y, Ng K W J, Chen H, *et al.* The molecular design of photo-curable and high-strength benzoxazine for 3D printing[J]. *Chem Commun*, 2021, **57**(27): 3375–3378.

Research progress of additive manufacturing of high-performance polymers and the applications

Xie Wendi¹, Mu Xiaoxiao¹, Guo Yuxiong^{2*}, Feng Libang^{1*}, Zhang Xiaoqin², Wang Xiaolong²

¹School of Material Science and Engineering, Lanzhou Jiao Tong University, Lanzhou, Gansu 730070, China;

²Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China



Additive manufacturing of high-performance polymer materials and their applications

Overview: Additive manufacturing (AM) is a technology based on the principle of layer-by-layer manufacturing, which can be freely designed. Through point-by-point, line-by-line, and layer-by-layer manufacturing to construct complex parts such as polymers, metals, and ceramics, it is a new type of precise control of the microstructure of printing materials. Manufacturing technology, which reduces the product manufacturing cycle and cost from the design and manufacturing methods, has been rapidly developed and widely used in aerospace, optoelectronic engineering, microelectronics, and other fields. However, the 3D printed polymer complex products lack the strength and functions required by the bearing part, resulting in 3D printing technology and its polymer materials are still in the conceptual prototype and functional design stage. Therefore, this technology has limitations in the manufacturing technology and application fields of complex parts such as heat resistance and high strength. Then, high-performance 3D printing polymer materials with comprehensive properties such as high temperature resistance ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$), high mechanical strength, high hardness, and high modulus at the top of the polymer material pyramid is developed to promote the development and application of 3D printing technology. At present, 3D printing technology can achieve complex intelligent finishing high-performance polymer materials including polyimide (PI), polyetherimide (PEI), polyether ether ketone (PEEK), polyphenylene sulfide (PPS), High-performance epoxy, etc.

Because of their rigid molecular structure, crystallinity, and molecular weight, these high-performance polymers endow them with extremely high heat resistance, high hardness, high mechanical properties, and high modulus, which cannot be achieved by traditional processing methods. 3D printing can achieve high-precision, high-complexity, lightweight and miniaturized manufacturing and application of key components. The 3D printing manufacturing technology has "controllability" and the ability to directly form high-precision complex parts in one step, and has the advantages of short molding time, simplified molding equipment, material distribution on demand, and freedom of part design in the manufacture and application of high-precision, high-complexity, miniaturization and lightweight terminal parts. In addition, how to realize the 3D printing preparation and manufacturing of ultra-high-performance polymers has always been a research hotspot in this field and a problem need to be solved. Therefore, with regard to the current polymer 3D printing and application research, this article focuses on the polymer 3D printing technology and the 3D printing research and application of various high-performance polymer materials, and the preparation and application of 3D printing high-performance polymer materials. The development has been prospected, so as to provide new directions and ideas for the research, application and development of 3D printing high-performance polymer (HPP) materials.

Xie W D, Mu X X, Guo Y X, *et al.* Research progress of additive manufacturing of high-performance polymers and the applications[J]. *Opto-Electron Eng*, 2021, 48(9): 210137; DOI: 10.12086/oe.2021.210137

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51775538), "West Light" Cross-Team Foundation of the Chinese Academy of Sciences, and The Gansu Province Science and Technology Plan (20JR5RA558)

* E-mail: fenglb@mail.lzjtu.cn; guoyuxiong91@163.com