

3D 打印用光敏树脂的高性能化及功能化研究进展

崔可建^{1,3}, 朱才镇^{1*}, 轩 钦^{2,3}, 王晓露^{1,3}, 赵 宁³, 徐 坚^{2,3*}

(1. 深圳大学化学与环境工程学院, 深圳 518060; 2. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049;

3. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:3D 打印, 又称增材制造, 是一项新兴的智能制造技术。光固化 3D 打印技术是增材制造的主要方向之一, 具有成型精度高、打印速度快及工艺成熟等优点。处在高速发展之中的光固化 3D 打印技术对光敏树脂提出了越来越高的要求, 3D 打印用光敏树脂的高性能及功能化研究受到极大关注。本文综述了高性能光敏树脂的最新研究进展, 重点讨论了其用于构筑复杂结构导电导热聚合物、形状记忆聚合物、特殊浸润性聚合物、生物医用聚合物及凝胶材料的设计思路及相应构件所展示的优异功能性, 同时对光敏树脂基 3D 打印材料的发展趋势及应用前景进行了分析和展望。

关键词:光固化材料; 高性能; 功能化; 3D 打印

引言

3D 打印是一项新兴的快速成形技术, 被列为第三次工业革命的标志之一。经过多年的发展, 3D 打印技术已广泛应用于电子、医疗、航天等领域。3D 打印技术由硬件、软件、材料及成形工艺四大关键技术高度集成, 各组成技术之间既相互促进, 又相互制约。随着 3D 打印设备及工艺的不断发展和成熟, 3D 打印用原料的局限性已成为制约 3D 打印技术发展的重要因素。因此, 研发新型的 3D 打印用原料, 逐渐成为 3D 打印创新突破的关键, 也是拓展 3D 打印技术应用领域的必经之路。

目前, 3D 打印材料主要包括聚合物材料^[1]、金属材料^[2]、陶瓷材料^[3]等。光敏树脂属于聚合物材料中的一种重要类型, 它能够在光照(紫外或可见光)作用下由液态快速转化为固态而成形。以光敏树脂为原料的光固化 3D 打印技术主要有立体光刻技术(SLA)、数字光处理技术(DLP)、三维喷墨打印技术(3DP)和最近发展起来的直接墨水书写(DIW)技术。作为最早发展和商业化的 3D 打印技术之一, 光固化快速成形技术凭借成型精度高、打印速度快及工艺成熟等优点被广泛关注, 但由于光敏树脂本身化学及物理性能的局限, 使得光固化打印技术受限在模型制造、模具开发及个性化创意等领域, 阻碍了其应用发展。制备既具有很高的性能和特殊的功能, 又能满足 3D 打印要求的光敏树脂, 对光固化 3D 打印技术的应用可以起到极大促进推动作用。一般来讲, 除了实现光敏树脂的高性能和功能化, 调整材料体系粘度、聚合速度、固化收缩率等参数使其可高效、高精度打印是对 3D 打印光敏树脂最基本的要求。通过分子结构改造、组成配方优化以及功能材料复合等方法, 可以有效提高 3D 打印用光敏树脂的性能及实现功能化, 同时还可以满足光固化 3D 打印技术对材料性能的基本要求。本文综述了近年来 3D 打印用光敏树脂在增强性能及实现功能化方面的最新研究进展。

1 3D 打印用光敏树脂的高性能化

3D 打印聚合物较低的力学性能一直以来严重阻碍着其应用范围的扩展, 研发高性能 3D 打印材料是

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.004

收稿: 2017-07-07; 修回: 2017-09-29;

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1100800);

作者简介: 崔可建(1987-), 男, 在站博士后, 研究方向为高性能 3D 打印材料;

* 通讯联系人: 朱才镇(1983-), 研究员, 主要从事高性能纤维制备及应用研究。E-mail: czzhu@szu.edu.cn; 徐坚(1961-), 研究员, 主要从事高性能碳纤维、仿生材料及智能制造材料研究。E-mail: jxu@iccas.ac.cn.

解决这一问题的基本方法。材料复合、结构仿生及分子结构优化是增强聚合物性能最常用手段。

1.1 材料复合

树脂基复合材料因其比强度高、比模量大、耐疲劳性能好、可实现多种功能性而受到广泛关注和研究。增强体是复合材料的主要成分之一,用以提高基体力学性能及赋予材料功能化,对于光敏树脂基 3D 打印材料,常用的增强体主要包括各种无机粉体及纤维等。

无机纳米粉体一般具有较大的比表面积,可以和树脂基体形成良好结合,提高相容性。Weng 等^[4]研究了纳米二氧化硅、蒙脱土及凹凸棒石对 3D 打印光敏树脂的增强作用,结果显示 5% 含量的纳米二氧化硅使打印聚合物的拉伸强度增加 20.6%,模量增加 65.1%,且上述填料的加入不会对 3D 打印的精度造成影响。为提高纳米颗粒在液体树脂中的分散性,Yun 等^[5]用硅烷偶联剂对粒径为 40nm~50nm 的 Al_2O_3 颗粒进行了修饰,与商业化光敏树脂混合,制备了可用于 3D 打印光敏树脂基复合材料,如图 1 所示,对此复合材料的研究表明,15% 含量的有机修饰 Al_2O_3 颗粒使聚合物拉伸模量提高 37.8%,但同时增加了其脆性,降低了断裂伸长率。

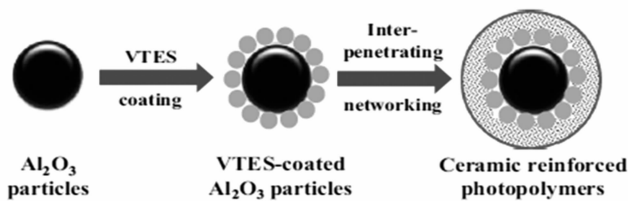


图 1 改性 Al_2O_3 颗粒增强树脂制备示意图^[5]

Figure 1 Schematic illustrations of preparation of ceramic reinforced photopolymers^[5]

同样,Sandoval 等^[6]发现 MWCNT 的加入可提高光敏树脂制品的拉伸强度,但也会带来一定的脆性,导致断裂伸长率减小。此后,Lin 等^[7]用氧化石墨烯(GO)代替 MWCNT 复合到光敏树脂中,并通过 SLA 成形技术打印出了标准样条,相应力学性能测试显示,含 0.2% 重量 GO 的样条与未添加氧化石墨烯的样条相比,拉伸强度提高了 62.2%,断裂伸长率提高了 12.8%,同时发现提高复合树脂的结晶度,可有效增加 3D 打印制品的柔韧性。Manapat 等^[8]在以 GO 作为树脂填料的基础上,增加了一步低温退火工艺,使 3D 打印聚合物的性能得到了进一步提升,甚至超过了相应注塑件的强度。作者认为其原因在于:(1)石墨烯和光敏树脂在弱酸催化下、高温时发生酯化交联;(2)较高的温度去除了石墨烯片层间的水分;(3)光敏树脂在高温下流动性的提高,使得固化后的孔洞缺陷减少。

纤维作为复合材料的典型增强体之一,具有很多其它填料无可比拟的性能。Griffini 等^[9]将光固化丙烯酸酯和热固化环氧树脂共混,形成了互穿网络结构,并用直径 $7.2\mu\text{m}$,长度 $100\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 的短切碳纤维(CF)对树脂基体进行增强。由于热固化环氧树脂的存在可带来光照边缘的暗反应,而碳纤维在静止树脂中容易沉降的原因,上述含 CF 的混合树脂材料不能通过 SLA 或 DLP 成型技术打印,作者采用了注射挤出同时加紫外光束固化的方法进行成型,所得制件表现出了良好的热稳定性和优异的力学性能,显示出极大工业应用潜力。同样在混合树脂中加入玻璃纤维,亦可以起到明显的力学增强效果^[10]。

直接将填料复合到树脂中,虽然能有效改善光固化 3D 打印聚合物的力学性能,但仍然存在一些问题,如填料分散性差造成树脂体系不均匀而不利于打印,混合过程产生的气泡导致聚合物裂纹,以及填料对光的吸收及散射影响打印效率及精度等。Chiappone 等^[11]指出在打印过程中通过溶胶-凝胶技术原位生成纳米颗粒可以改善这种状况,作者在光敏树脂中加入原硅酸四乙酯和三甲氧基硅基甲基丙烯酸酯,二者在打印过程中可发生水解和缩合反应生成纳米结构,起到增强材料力学性能的作用。

1.2 结构仿生

自然界中很多天然生物材料因具有特殊结构而表现出优异力学性能,很多研究学者通过仿照生物材料的结构来开发高性能材料。轻型木质材料具有特别突出的抗弯曲刚度和强度,可以与最好的工程材料

相当。受此启发,Compton 等^[12]研发了短切碳纤维增强的环氧光敏树脂基材料,并用油墨直接书写的方式制造了仿木材三维结构。如图 2 所示,在打印过程中杂乱分布的碳纤维在流体的剪切和拉伸作用下取向分布,从而使固化得到的聚合物在打印方向上有了很高的刚度。经测试,所打印的拉伸样条在碳纤维平行方向上的刚度,可比常规 3D 打印材料高出 10~20 倍。

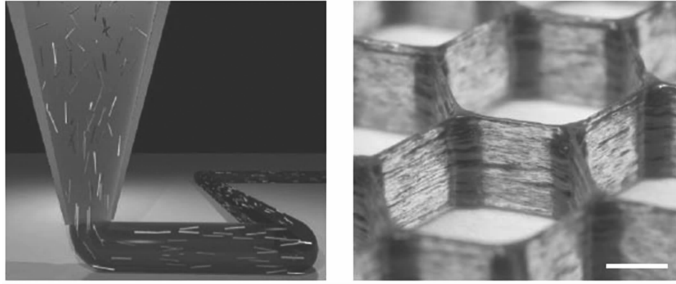


图 2 仿木质结构 3D 打印装备及制品^[12]

Figure 2 3D printing of wood-like lightweight cellular composites^[12]

Martin 等^[13]将片状填料复合到光敏树脂中,利用原创的“磁性 3D 打印”技术,制备了仿鲍鱼贝壳结构材料。作者在通用 DLP 打印机的树脂槽周边增加了三个电磁螺线管,在打印过程中产生不同方向磁场,诱导树脂中的片状填料按预期取向,同时固化其周围的树脂,从而使取向固定下来,效果如图 3 所示。取向增强聚合物与不定向增强聚合物相比,显示出更高的刚度(+29%)、硬度(+23%)和极限拉伸强度(+100%)。

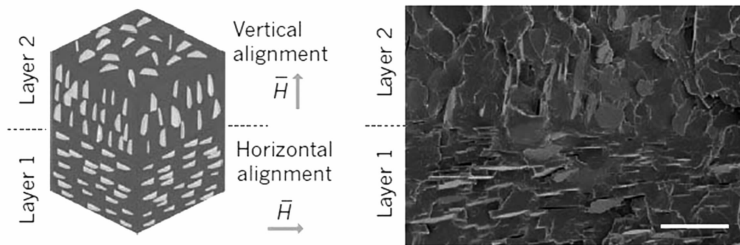


图 3 磁场辅助仿鲍鱼贝壳结构 3D 打印机理及制品部分形貌^[13]

Figure 3 3D magnetic printing of bioinspired composites with microstructured architectures^[13]

牡蛎鱼鳞和螃蟹爪子中的 Bouligand 结构中分布着一层层按照特定顺序排列的胶原蛋白纤维或者甲壳素纤维,可以非常有效地阻止裂纹生长, Yang 等^[14]利用 3D 打印的方式对此结构进行了仿生构筑。作者采用表面改性的多壁碳纳米管作为增强填料加入到光敏树脂中,在打印过程中利用外加电场诱导其取向,并通过树脂槽旋转获得层与层之间的取向角度差,如图 4 所示。经测试,所打印半月板结构模型的力学性能大大高出了人体中的半月板结构,由此可用来修复生物体内半月板缺陷及其它纤维组织。

1.3 分子结构优化

在分子层面上对材料组成进行优化可获得高性能树脂基体, Patel 等^[15]报道了一系列具有高拉伸性能的光敏树脂材料,其中起主要作用的是一种兼具软段和硬段的脂肪族聚氨酯丙烯酸酯低聚物(如图 5a 所示),在不加其它稀释性单体的情况下,其断裂伸长率可达 1100%,是商业常用材料的 5 倍以上,可用于打印柔软以及可变形结构,进一步拓展了 3D 打印技术的应用范围。

Guo 等^[16]通过聚酰亚胺分子结构设计,制备了具有优异溶解性能的可快速光固化聚酰亚胺树脂,其主要成分为甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA)接枝改性的聚酰亚胺低聚物(如图 5b 所示),由此材料所打印的聚酰亚胺聚合物玻璃化转变温度大于 200℃,在 300℃下处理不发生断裂和弯曲变形,仍保持较好的机械性能,表明其具有优异耐高温性,可用于制备结构复杂的机械零部件,应用于航空航天、汽车制造及微

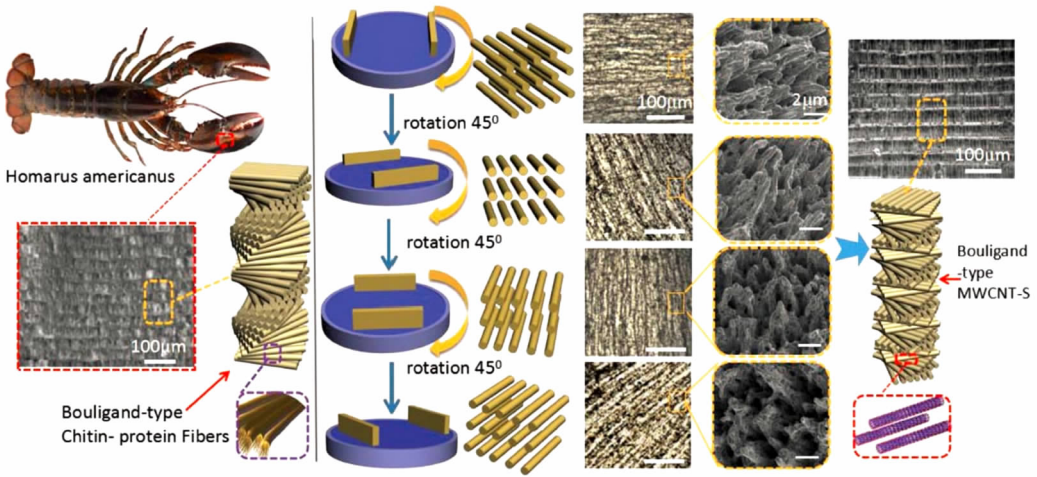


图 4 电场辅助仿 Bouligand 结构 3D 打印^[14]

Figure 4 Electrical assisted nanocomposite 3D printing of Bouligand structure^[14]

电子等领域。

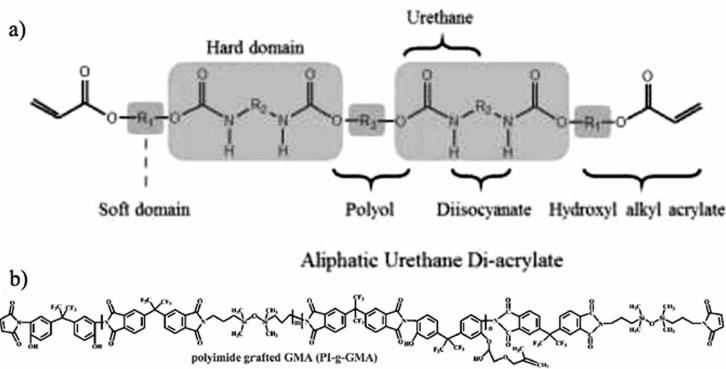


图 5 (a)脂肪族聚氨酯丙烯酸酯^[15]和(b)丙烯酸酯改性聚酰亚胺^[16]结构式

Figure 5 Structures of (a) aliphatic urethane di-acrylate^[15] and (b) polyimide grafted GMA^[16]

2 3D 打印用光敏树脂的功能化

利用光固化 3D 打印技术制备具有复杂结构的功能性聚合物,可以大大扩展其应用领域,因此开发带有功能性的新型光敏树脂基 3D 打印材料成为了近年来的研究热点。

2.1 3D 打印导电/导热聚合物

导电/导热聚合物一般是由导电/导热填料与聚合物基体复合得到,因其具有强度高、质量轻、成本低及易于批量生产等优点,被广泛应用于电子集成及电器组装等领域。开发可用于 3D 打印的高性能光敏树脂基导电/导热材料具有重要的意义, Lu 等^[17]将碳纳米管(CNTs)与光敏树脂复合制成导电材料,利用自制的 DWC/P μ SL 3D 打印机打印了内嵌导电线路的三维器件,虽然导电效果不佳,但却示范了一种具备前景的导电器件制作思路。类似地, Vatani 等^[18]将 MWCNT 与具有良好弹性的光敏树脂基体复合制成 3D 打印材料,构筑了可用做触觉传感器的三维结构。Gonzalez 等^[19]将 CNTs 分散到丙烯酸酯中,并通过配方的调节获得了粘度及分散性良好的 3D 打印材料,用此材料打印了立方体、薄膜和电路模型。

除使用碳材料外,He 等^[20]将一种热电材料 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 与光敏树脂基体复合后进行 3D 打印,得到了具有超低导热性能的三维结构,如图 6 所示。但由于所选用热电材料的导电率较差,所打印三维结构的导电性并不是很好,作者认为增加此热电材料在基体中的添加比例可有效提高结构的导电性能。相似地,Kalsoom 等^[21]将导热微晶体加入到丙烯酸酯,打印出的三维结构表现出了良好的导热及一定的导电性。微晶体含量在 25% 以内时,复合物导电性随其微晶体含量的增加只有小幅上升,当微晶体含量上升到 30% 时,其在基体中相互接触形成连续网络,复合物导电性急剧升高,所打印三维结构有望应用于电子器件。

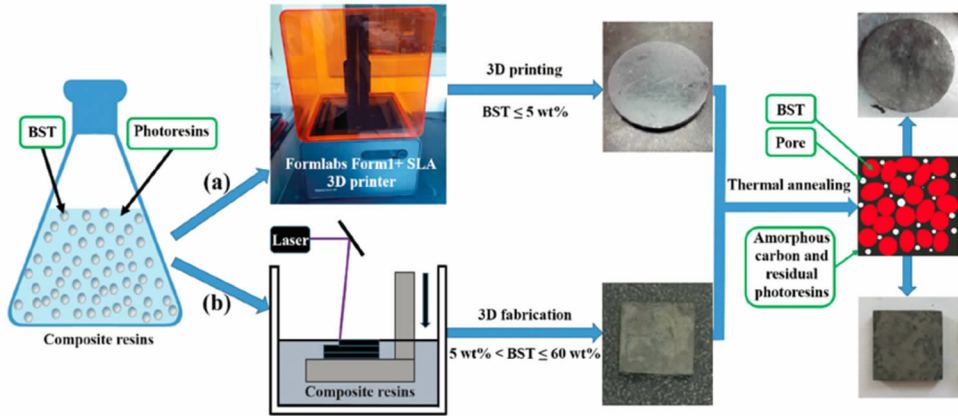


图 6 热电材料复合光敏树脂 3D 打印流程图^[21]

Figure 6 Schematic illustrations of 3D printing of amorphous thermoelectric materials^[21]

将导热/导电填料与基体直接复合,通常会导致材料体系粘度急剧增加,在某种程度上限制了导电/导热填料的可添加量。为避免这个问题,Cooperstein 等^[22]设计了一种先打印聚合物网络后负载导电填料的方式。作者制备了一种可在紫外光下快速固化的水包油乳液,利用 3D 打印的方式将材料成型,后将其中的水相蒸发形成多孔结构,其孔径的大小及分布通过控制乳液液滴大小和油水比例进行调节。将此多孔结构聚合物浸入银纳米颗粒分散液中,之后再在室温下进行短时间的烧结,得到了具有良好导电性的三维结构,可用作电气线路的连接头装置。此外,作者指出,在 3D 打印出的多孔结构中还可以填充其它功能材料,以实现特定的性能。

Fantino 等^[23]设计出一种更为简单高效的方法,即在光固化 3D 打印中原位还原银纳米颗粒,后经光照处理完成表面改性,避免了复杂的后处理过程,其流程如图 7 所示。文中光敏树脂打印材料的主要特点在于其中包含了两种光引发剂组分和一种金属盐组分,其中一种光引发剂主要用来引发树脂聚合,另一种光引发剂将金属盐还原成金属沉积在表面,打印完成后继续光照可使还原过程进行的更完全,生成的金属表面更致密。通过上述方法制备的复杂结构金属表面聚合物材料,在电子器件等领域具有极大的应用潜力。

2.2 3D 打印形状记忆聚合物

形状记忆聚合物是一类重要的形状记忆材料,在生物医疗、电子控制、航空航天、商业包装及防伪指示等领域具有广泛应用,利用 3D 打印技术构筑复杂结构形状记忆聚合物,可进一步拓展其应用范围。

Mao 等^[24]将两种商业化的软硬性质不同的光敏树脂(Objet 260 Connex, Stratasys)按照不同比例混合,打印出温度刺激下可连续性自折叠的三维结构。但 Mao 等所用的商业化光敏树脂的组成成分不详,同时所打印的形状记忆结构只是整体结构中的一部分,且只有单一路径上的记忆。Zarek 等^[25]弥补了以上不足,打印了具有复杂结构的形状记忆聚合物,其所用光敏树脂的主要成分为分子量约 1 万的丙烯酸酯改性半结晶聚己酸内酯。测试表明其应变固定率 R_f 和应变回复率 R_r 分别大于 93% 和 98%,具

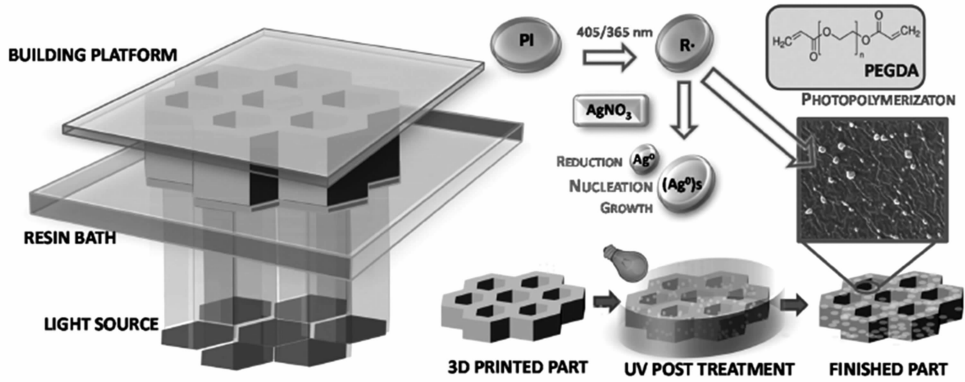
图 7 原位还原银纳米颗粒 3D 打印过程示意图^[23]

Figure 7 Schematic illustrations of 3D printing of conductive complex structures with in situ generation of silver nanoparticles^[23]

备良好的形状记忆性能。作者使用上述材料打印的心血管、埃菲尔铁塔等模型在温度刺激下均表现出优异的形状记忆行为,如图 8 所示。

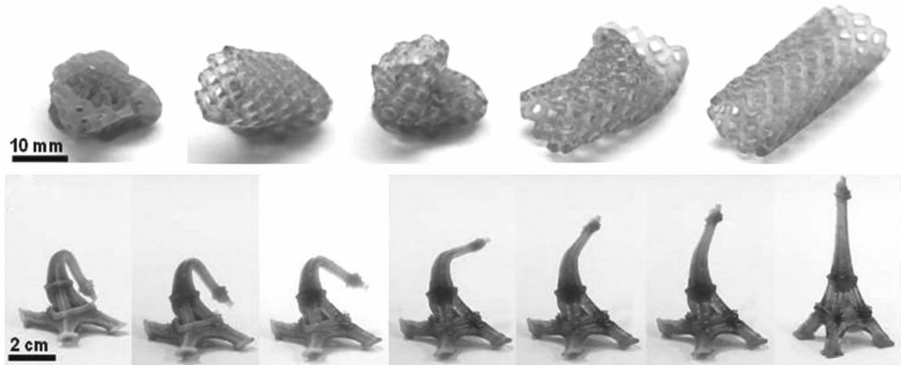
图 8 3D 打印复杂结构形状记忆聚合物的变形行为^[25]

Figure 8 Deformation behavior of 3D printed shape memory polymers^[25]

此外, Yu 等^[26]制备了一种具有形状记忆性质的热固性环氧-丙烯酸酯混合光敏树脂,其打印聚合物的玻璃态橡胶态转化模量比高达 600,十次以内循环记忆过程的应变固定率 R_f 和应变回复率 R_r 分别高达 99% 和 100%,同时其所打印的埃菲尔铁塔模型在测试温度下 8s 即恢复形状,表现出较快的形状恢复速率。为提高打印效率, Huang 等^[27]以“4D 打印”创新方式制备了具有形状记忆行为的聚合物,其所用光敏树脂分别采用了丙烯酸月桂酯和己二醇二丙烯酸酯作为单体和交联剂。其 4D 打印方式主要是利用了不同光照时间下聚合物交联度不同这一原理,打印效率较传统 3D 打印方式显著提高,但为了获得复杂结构,树脂基体不同位置的曝光时间需要前期进行大量的计算和模拟,且所能打印结构的多样性受到限制。

2.3 3D 打印特殊浸润性表面聚合物

Wang 等^[28]将光固化 3D 打印技术与表面修饰相结合,通过先 UV 引发聚合后表面自由基聚合改性的方法,分别获得了具有超亲水和超疏水表面的三维结构。作者在光敏树脂中加入了含溴基团的乙烯基单体,在 3D 打印的过程中单体的乙烯基参与聚合反应,与其它活性组分形成高度交联的聚合物网络,溴基保持游离状态。打印完成后,分布在三维结构表面的溴基团可以引发原子转移自由基聚合反应,形成具有各种特性的聚合物分子刷。作者选用超亲水聚乙二醇二丙烯酸酯和低表面能全氟癸烷甲基丙烯酸

酯,分别对打印出的三维结构表面进行了接枝改性,疏水改性得到的网格空心球表现出完美保水效果,如图 9 所示。

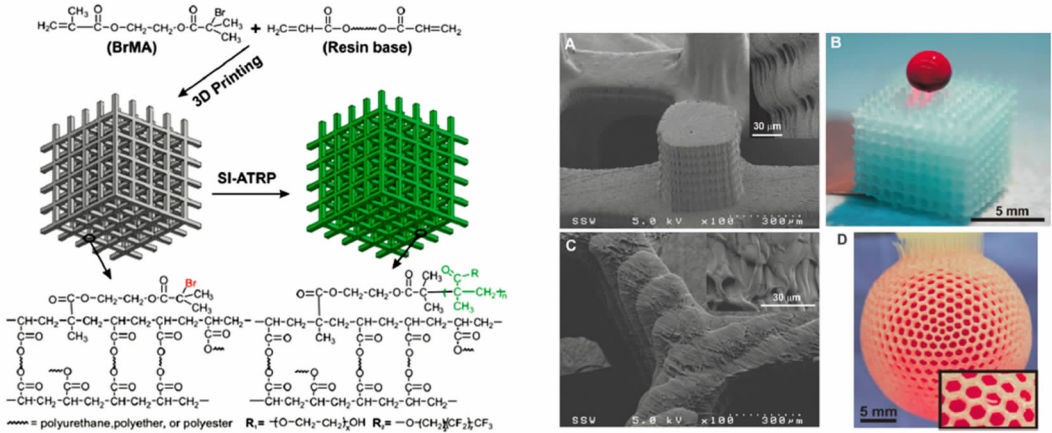


图 9 3D 打印超特殊浸润性表面聚合物^[28]

Figure 9 Schematic illustration of i3DP for special infiltrating surface materials^[28]

基于上述思路,作者对所打印复合物的表面进行了金属负载,制备了铜、镍表面的三维结构物体,进一步将树脂基体去除,作者还得到了复杂结构的超轻多孔金属材料^[29]。

2.4 3D 打印生物医用聚合物

随着先进制造技术在生物医学领域应用的不断探索和发展,光固化 3D 打印技术在制作术前模拟用器官模型、组织修复用生物植入体以及特殊功能生物响应材料方面日益受到关注,并成为新的研究热点^[30]。

开发与生物组织具有良好生物相容性的光敏材料,是光固化 3D 打印技术能够获得应用和推广的重要前提条件。Shepherd 等^[31]将聚 2-羟乙基甲基丙烯酸酯溶解在 2-羟乙基甲基丙烯酸酯单体中,加入光引发剂和水后制备了可光聚合形成水凝胶的光敏树脂,采用该树脂打印的微型组织支架表现出了与幼鼠海马神经元的相容性,神经元细胞可在所打印支架上逐渐生长形成分化的、复杂化的分支网络。这项工作为构建敏感类细胞体外研究用生物基平台提供了一种重要方法。光固化水凝胶同样可以作为一类重要的心血管软组织制备材料,Kang 等^[32]对于 3D 打印心脏瓣膜的光敏树脂基水凝胶材料进行了研究,系统考察了光引发剂的类型、浓度和光照强度对最终打印微囊细胞的影响,确定最优化的材料组成和制备工艺。

在利用 3D 打印技术进行骨修复或骨替代体植入的研究中,聚乳酸或聚(甲基)丙烯酸酯是常用的两种生物高分子材料,但上述聚合物表现出的生物刺激性及细胞毒性限制了其在某些敏感型组织结构中的应用。Russmueller 等^[33]研究发现,与(甲基)丙烯酸酯相比,用乙烯基酯或乙烯基碳酸酯单体作为原材料打印的三维结构,无论在体外还是体内都表现出了更好的生物适应性,这为利用 3D 打印技术制备生物体内用组织结构提供了更多、更优的材料选择。

3D 打印结构的表面性质影响着其与生物体的相互作用,是决定其能否真正应用的关键因素之一。Yue 等^[34]采用两种策略打印了具有表面抗菌性能的三维结构。在第一种策略中,作者将带有正电荷的甲基丙烯酸酯接枝季铵盐(QA-C_n)作为单体与亚乙基二尿烷二甲基丙烯酸酯(UDMA)和丙三醇二丙烯酸酯(GDMA)以及光引发剂混合制成光敏树脂,其中 QA-C_n 直接接枝在了聚合物网络中,如图 10a 所示。在另一种策略中,作者先将 QA-C_n 预聚成长链结构聚合物,再与 UDMA/GDMA 体系混合,最终形成了半互穿网络结构的聚合物,如图 10b 所示。以两种策略制备出的光敏树脂基材料进行打印,得到的三维结构均表现出良好的抗菌效果。

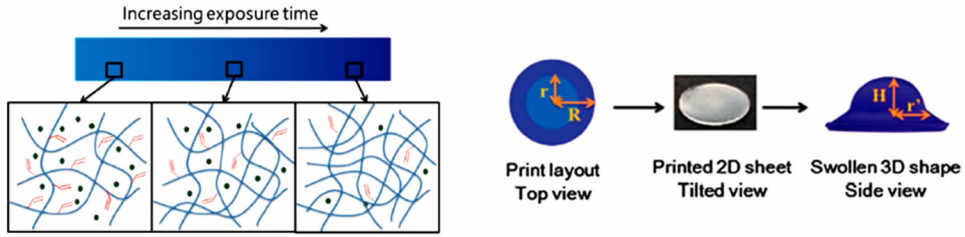


图 11 光固化水凝胶 3D 快速成型机理^[27]

Figure 11 Prototyping mechanism of the digital printing of 3D hydrogel structures^[27]

的交联硅气凝胶相媲美。作者分别制备了含有正硅酸四乙酯 (TEOS)、三甲氧基硅基甲基丙烯酸酯 (TMSM)、乙醇、水和三氯化铝的 A 溶液,和含有己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、染料曙红、乙醇和叔胺化合物的 B 溶液,将 A、B 溶液混合后激光照射几秒到 2min 的时间便可得到湿凝胶,湿凝胶经超临界干燥后形成其气凝胶,如图 12 所示,文中所用了光源为波长 532nm 的绿色激光。

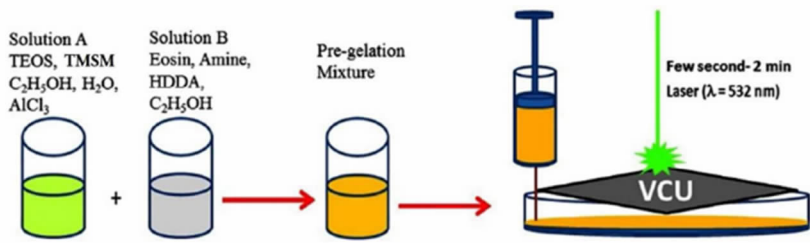


图 12 3D 打印硅气凝胶流程图^[39]

Figure 12 Schematic illustration of laser assisted 3D printing of aerogels^[39]

3 结论与展望

综上所述,以光敏树脂为基体,应用材料复合技术和结构仿生策略,可以构筑力学性能显著增强的 3D 打印结构。同时,通过光敏树脂组成配方改性及成型工艺优化,可以赋予 3D 打印结构各种功能性,如导电导热、形状记忆、生物相容及特殊表面等。光敏树脂基 3D 打印材料的力学增强及功能化,使光固化 3D 打印技术的应用逐步扩展到了零件制造、仿生材料、生物传感、组织修复、药物载体等领域。

目前,3D 打印结构的力学性能增强及功能化研究虽然已得到长足进步,但仍然不能满足大部分的工业生产需要,其性能及功能仍需要进一步加强和拓展,而从分子结构上对打印材料进行改性,可以从根本上增强光敏树脂基体的性能,以及赋予其特定功能,减少对复杂成型工艺的要求,是未来高性能及功能化材料研发的最佳思路。就光固化 3D 打印技术而言,实现高精度、高效率以及超大尺寸打印,同样需依赖光敏树脂的技术进步和创新发

参考文献:

[1] Stansbury J W, Idacavage M J. Dent Mater, 2016, 32 (1): 54~64.
 [2] Murr L E, Johnson W L. J Mater Res Tec, 2017, 6 (1): 77~89.
 [3] Travitzky N, Bonet A, Dermeik B, Fey T, Filbert-Demut I, Schlier L, Schlordt T, Greil P. Adv Eng Mater, 2014, 16 (6): 729~754.
 [4] Weng Z, Zhou Y, Lin W, Senthil T, Wu L. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 2016, 88: 234~242.
 [5] Yun J S, Park T W, Jeong Y H, Cho J H. Appl Phys A, 2016, 122 (6): 629~635.
 [6] Sandoval J H, Soto K F, Murr L E, Wicker R B. J Mater Sci, 2007, 42 (1): 156~165.
 [7] Lin D, Jin S, Zhang F, Wang C, Wang Y, Zhou C, Cheng G J. Nanotechnology, 2015, 26(43): 434003.

- [8] Manapat J Z, Mangadlao J D, Tiu B D, Tritchler G C, Advincula R C. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9 (11): 10085~10093.
- [9] Griffini G, Invernizzi M, Levi M, Natale G, Postiglione G, Turri S. *Polymer*, 2016, 91: 174~179.
- [10] Invernizzi M, Natale G, Levi M, Turri S, Griffini G. *Materils*, 2016, 9 (7): 583.
- [11] Chiappone A, Fantino E, Roppolo I, Lorusso M, Manfredi D, Fino P, Pirri C F, Calignano F. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8 (8): 5627~5633.
- [12] Compton B G, Lewis J A. *Adv Mater*, 2014, 26 (34): 5930~5935.
- [13] Martin J J, Fiore B E, Erb R M. *Nat Comm*, 2015, 6: 86411.
- [14] Yang Y, Chen Z, Song X, Zhang Z, Zhang J, Shung K K, Zhou Q, Chen Y. *Adv Mater*, 2017, 29 (11):1605750.
- [15] Patel D K, Sakhaei A H, Layani M, Zhang B, Ge Q, Magdassi S. *Adv Mater*, 2017, 29 (15):1606000.
- [16] Guo Y, Ji Z, Zhang Y, Wang X, Zhou F. *J Mater Chem A*, 2017,5(31): 16307~16314.
- [17] Lu Y, Vatani M, Choi J W. *J Mech Sci Tech*, 2013, 27 (10): 2929~2934.
- [18] Vatani M, Lu Y, Engeberg E D, Choi J W. *Inter J Pre Eng Manuf*, 2015, 16 (7): 1375~1383.
- [19] Gonzalez G, Chiappone A, Roppolo I, Fantino E, Bertana V, Perrucci F, Scaltrito L, Pirri F, Sangermano M. *Polymer*, 2017, 109: 246~253.
- [20] He M, Zhao Y, Wang B, Xi Q, Zhou J, Liang Z. *Small*, 2015, 11 (44): 5889~5894.
- [21] Kalsoom U, Peristyy A, Nesterenko P N, Paull B. *RSC Adv*, 2016, 6 (44): 38140~38147.
- [22] Cooperstein I, Layani M, Magdassi S. *J Mater Chem C*, 2015, 3 (9): 2040~2044.
- [23] Fantino E, Chiappone A, Roppolo I, Manfredi D, Bongiovanni R, Pirri C F, Calignano F. *Adv Mater*, 2016, 28 (19): 3712~3717.
- [24] Mao Y, Yu K, Isakov M S, Wu J, Dunn M L, Jerry Qi H. *Sci Rep*, 2015, 5: 13616
- [25] Zarek M, Layani M, Cooperstein I, Sachyani E, Cohn D, Magdassi S. *Adv Mater*, 2016, 28 (22): 4449~4454.
- [26] Yu R, Yang X, Zhang Y, Zhao X, Wu X, Zhao T, Zhao Y, Huang W. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, 9 (2): 1820~1829.
- [27] Huang L, Jiang R, Wu J, Song J, Bai H, Li B, Zhao Q, Xie T. *Adv Mater*, 2017, 29 (7):1605390.
- [28] Wang X, Cai X, Guo Q, Zhang T, Kobe B, Yang J. *Chem Comm*, 2013, 49 (86): 10064~10066.
- [29] Wang X, Guo Q, Cai X, Zhou S, Kobe B, Yang J. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6 (4): 2583~2587.
- [30] Rengier F, Mehndiratta A, von Tengg-Kobligk H, Zechmann C M, Unterhinninghofen R, Kauczor H U, Giesel F L. *Int J Comput Assist Radiol Surg*, 2010, 5 (4): 335~341.
- [31] Hanson Shepherd J N, Parker S T, Shepherd R F, Gillette M U, Lewis J A, Nuzzo R G. *Adv Funct Mater*, 2011, 21 (1): 47~54.
- [32] Kang L H, Armstrong P A, Lee L J, Duan B, Kang K H, Butcher J T. *Ann Biomed Eng*, 2017, 45 (2): 360~377.
- [33] Russmueller G, Liska R, Stampfl J, Heller C, Mautner A, Macfelda K, Kapeller B, Lieber R, Haider A, Mika K, Schopper C, Perisanidis C, Seemann R, Moser D. *Materils*, 2015, 8 (6): 3685~3700.
- [34] Yue J, Zhao P, Gerasimov J Y, van de Lagemaat M, Grotenhuis A, Rustema-Abbing M, van der Mei H C, Busscher H J, Herrmann A, Ren Y. *Adv Funct Mater*, 2015, 25 (43): 6756~6767.
- [35] Wang J, Goyanes A, Gaisford S, Basit A W. *Int J Pharm*, 2016, 503 (1/2): 207~212.
- [36] Jungst T, Smolan W, Schacht K, Scheibel T, Groll J. *Chem Rev*, 2016, 116 (3): 1496~1539.
- [37] Abbadessa A, Blokzijl M M, Mouser V H, Marica P, Malda J, Hennink W E, Vermonden T. *Carbohydr Polym*, 2016, 149: 163~174.
- [38] Sayyar S, Gambhir S, Chung J, Officer D L, Wallace G G. *Nanoscale*, 2017, 9 (5): 2038~2050.
- [39] Saeed S, Al-Sobaihi R M, Bertino M F, White L S, Saoud K M. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (34): 17606~17611.

Research Developments on High Performance and Functional Photosensitive Resin for 3D Printing

CUI Ke-jian^{1,3}, ZHU Cai-zhen^{1*}, XUAN Qin^{2,3}, WANG Xiao-lu^{1,3}, ZHAO Ning³, XU Jian^{2,3*}

(1. *College of Chemistry and Environmental Engineering in Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)*

Abstract: 3D printing, which is more commonly referred to as additive manufacturing (AM), has dramatically developed in recent years as an emerging fabrication technology. As one of the earliest rapid prototyping technology, photosensitive resins based 3D printing is particularly attractive with the advantages of high building resolution, fast building rate, low utilization cost and good adhesion between layers. With the rapid development of photosensitive resins based 3D printing technology, the requirements for photosensitive resins are more and more critical. We have summarized the latest progresses on the excellent properties and sophisticated structures of the 3D printed materials based on conductive objects, shape memory polymers, polymers with special wettability, biopolymers and hydrogels, aerogels. Also, the application and development tendency of photosensitive resin for 3D printing have been presented.

Key words: Photo curable materials; High performance; Functionalization; 3D printing