

3D 打印聚酰亚胺研究进展

郭玉雄¹, 秦世煜^{1,2}, 姜 宇², 贾 鑫², 王晓龙^{1,3*}

(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, 兰州 730000; 2. 石河子大学化学化工学院, 石河子 832003; 3. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 烟台 264006)

摘要:聚酰亚胺(PI)是一种综合性能优异的特种工程塑料,已经被广泛应用于航天航空、汽车制造、微电子等重要技术领域;因其难溶难熔特性,PI加工成形尤其是复杂结构件的制造严重受限。然而,3D打印技术(也称“增材制造”)是一种以数字模型文件为基础,通过逐层打印的方式来构造复杂物体的技术,具有控形控性的特点,为PI智能制造的发展和应用提供新的技术路径。因此,本文就近年来国内外针对PI的3D打印研究现状,综述PI材料3D打印制造的研究进展和发展趋势,重点介绍了熔融成型3D打印热塑性PI和热固性PI、光固化3D打印PI及直写挤出3D打印PI的研究进展。

关键词:聚酰亚胺; 3D打印; 热塑性; 热固性; 光固化

引言

聚酰亚胺(PI)是一种综合性能优异的特种工程塑料,因其具有优异的机械性能、热稳定性、耐化学腐蚀性以及独特的介电性能,被称为“解决问题的能手”和工程塑料界的“黑黄金”,已广泛应用于航空航天、能源化工、先进制造、化学化工、微电子等领域^[1~4]。随着传统技术行业的发展和新兴技术的涌现,对PI的应用需求不断增长,同时,对于PI的性能尤其对具有复杂形状、微型化以及轻量化的构件的加工成型提出强烈需求。尽管PI固有的分子间和分子内作用力较强,赋予其优异的机械性能、耐热性及其它综合性能,但同时增加了材料的难溶性和难熔性,致使其难设计、难加工及难成型,进而限制PI的应用领域和规模发展^[5,6]。

聚酰亚胺的传统成形工艺主要包括热模压成型^[7]、热压罐成型^[8]和冷压烧结成型^[9],以上方法通常需要在高压、高温、模具辅助等繁琐的工艺和条件下进行,存在着能耗大、危险性高、成本高、工艺复杂以及耗材等技术壁垒,并且难以成型具有可设计性和自由度的复杂结构器件。因此,如何借助新型智能制造技术和材料制备技术解决PI的加工难题,成为近年来PI研究和应用的趋势。值得关注的是,具有“控形控性”特点的3D打印技术的飞速发展吸引了许多研究学者的目光,3D打印技术用于解决PI加工难的问题而成为新的研究热点,其研究方法主要体现在新材料制备和3D打印制造成型方法等方面。

尽管利用3D打印技术能够很好地解决PI复杂结构成形困难的问题,但其综合性能和实际工程应用因3D打印材料牺牲而受限。因此,需结合3D打印技术的特性与PI的制备完美契合,将可实现高性能PI复杂构件的智能制造和应用。目前,依据PI物理化学特性和制备方法,已经发展的3D打印PI材料与技术主要包括热塑性PI(TPI)的熔融挤出成型(FDM)技术、选择性激光烧结(SLS)技术等,光固化成型PI(PSPI)的数字光处理(DLP)技术、立体光刻(SLA)技术、紫外辅助直书写打印(UV-DIW)技术等。所涉及的材料形态由3D打印技术的打印原理决定,主要包括线材^[10]、粉末^[11]、液体^[12]、凝胶^[13]等。下

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.002

收稿:2021-05-18;修回:2021-10-21;

基金项目:国家自然科学基金项目(51775538,51935012),中国科学院“西部之光”交叉创新团队项目,兰州市卫生健康科技发展项目(2019-034);

作者简介:郭玉雄(1991-),男,硕士,助理研究员,主要从事3D打印高性能聚合物研究;

* 通讯联系人:王晓龙(1976-),男,博士,研究员,主要从事3D打印新材料与功能器件研究。E-mail: wangxl@licp.cas.cn.

文将针对不同 3D 打印技术分别详述聚酰亚胺的 3D 打印制造研究进展。

1 熔融成型 3D 打印 TPI

热塑性聚酰亚胺(TPI)一般是指可熔的线型 PI,用于解决热固性 PI 加工性能差的一种高性能 PI^[14~16]。TPI 适用于热塑性塑料的成型工艺,可以通过加热至熔融态进行成型。基于熔融成型的 3D 打印技术是将线材或粉末加热至熔融然后成型,主要包括熔融挤出成型技术(FDM)、选择性激光烧结技术(SLS)等。

如图 1(a)所示,Polyakov 等^[17]使用市售产品 Ultem 1000® 型聚醚酰亚胺(PEI)和 VGCF 碳纳米纤维制备了用于 FDM 打印的细丝,发现经碳纳米纤维改性的 PEI 打印件与 Ultem 1000® 型 PEI 的注塑件的机械性能基本一致,对比 PEI 与改性后的 PEI 发现,改性后的 PEI 具有更优异的打印性能,打印质量更佳。该工作验证了 FDM 打印 PEI 的可行性,并通过改性的方法改善了 PEI 的打印性能。

如图 1(b)所示,Wu 等^[18]为解决 TPI 的 FDM 成型温度区间窄、打印过程中易变形、分层等问题;从 FDM 打印工艺入手,分析了 TPI 原材料和 TPI 打印线材的热稳定性,研究了线材的粘流温度与打印温度的关系、打印温度对层间结合力的影响,论证了 FDM 打印工艺参数对打印精度和性能的影响。该工作同样基于市售产品,使用的 TPI 为长春高崎聚酰亚胺材料有限公司的 M-200® 型 TPI,对 3D 打印 TPI 的研究、生产具有重要的指导意义。

如图 1(c)所示,Vaganov 等^[19]比较了化学亚胺化和热亚胺化制备的 TPI 粉末的形状、尺寸、堆积密度和粒径分布及其对 SLS 打印 TPI 薄膜性能的影响。发现由化学亚胺化制备的 TPI 粉末粒径分布窄、结晶度低,制备的薄膜也更加致密,机械性能更加优异。该工作首次基于 PI 粉末,实现了高性能 PI 薄膜的 SLS 打印增材制造。

总之,FDM、SLS 等技术打印的 TPI 器件综合性能优异,收缩率低,对打印材料和设备要求较高,打印精度受限于喷嘴直径。目前,一些研究工作报道的熔融成型 3D 打印 TPI 普遍存在打印精度较低,打印件表面台阶效应明显的问题。相比之下,光固化 3D 打印技术在高精度器件的成型方面具有独特的优势。

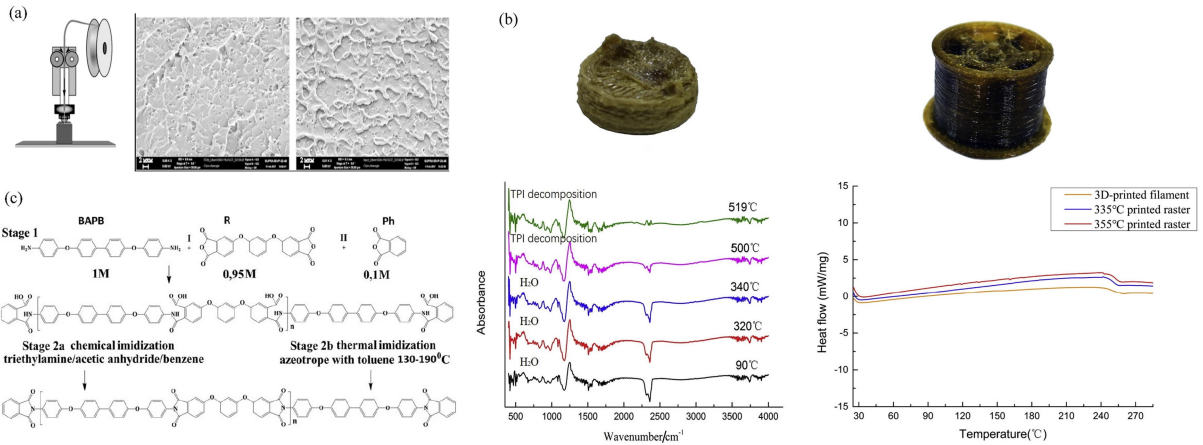


图 1 (a)FDM 打印纳米碳纤维改性聚醚酰亚胺及其断面形貌(2018 Springer Nature 版权许可)^[17]; (b)FDM 打印 TPI (2018 Elsevier 版权许可)^[18]; (c)SLS 打印化学亚胺化和热亚胺化 TPI 粉末(2019 Springer Nature 版权许可)^[19]
Figure 1 (a) FDM printing of carbon nanofibers modified polyetherimide(Reprinted with permission from Ref. [17]; Copyright 2018 Springer Nature); (b) FDM printing of TPI (Reprinted with permission from Ref. [18]; Copyright 2018 Elsevier); (c) SLS printing of TPI(Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2019 Springer Nature)

2 光固化 3D 打印 PSPI

光敏聚酰亚胺(PSPI)是一种具有感光性能的聚酰亚胺,可轻松获得高分辨率的微图案,且不需要复杂的光刻制造工艺,在众多领域具有重要应用^[20]。与其他 PI 相比,PSPI 同样具有优异的综合性能,机械性能有所下降,因其具有独特的感光性能,作为一种高性能电子封装材料(光刻胶、电子封装胶等),被广泛应用于微电子制造领域。

1986 年,美国科学家 Chales Hull 提出基于光敏树脂的快速光固化 3D 打印成型技术,基本原理是利用材料的光敏特性,以一定波长的光束扫描液态光敏树脂,使每层液态光敏树脂被扫描到的部分固化成型,而未被光束照射的地方仍为液态,最终各个层面累积成所需的目标零件,材料利用率可接近 100%。因此,结合 PSPI 的光敏特性,非常适合光固化 3D 打印技术的应用和制造,如 DLP(数字光处理技术)、SLA(立体光刻技术)、UV-DIW(紫外辅助直书写打印技术)等。

针对光固化 3D 打印 PI 的研究,Guo 等^[21]合成了一种适用于 DLP 打印的 PSPI 低聚物(如图 2 所示),该低聚物在活性稀释剂中具有良好的溶解性,从而制备出了无溶剂型 PSPI 墨水,并通过 DLP 打印制备出综合性能优异的 3D 器件。PSPI 虽然具有光敏特性,但在光固化 3D 打印领域鲜有成功案例。该工作首次报道了无溶剂型 PSPI 墨水的制备,成功完成了 PSPI 的高精度 DLP 打印。最终得到的 PI 器件具有优异的综合性能和高精度尺寸的复杂构件,在 300℃,该方法制备的 PI 形状完整,耐高温性能优异,而商用墨水已经出现明显变形。不足之处在于活性稀释剂在高温下会氧化造成明显色变和拉伸强度的略微下降。

随后,Hegde 等^[22]利用掩膜投影立体光刻(MPSL)技术打印 Kapton® 型 PSPI 的方法,如图 3 所示,其合成了一种具有光交联丙烯酸酯基团的前驱体聚合物墨水,通过光诱导化学交联使墨水凝胶化,基于此原理,最后通过热处理使前驱体转化为 PI,实现了 Kapton® 型 PI 的 3D 打印。该墨水具有优异的打印性能,通过 MPSL 实现了高精度打印,最终得到的 3D 打印 PI 器件具有优异的综合性能,与传统 Kapton® 型 PI 性能接近,以及优秀的形状保真度,但在热处理过程中打印件发生了较大的收缩,尺寸收缩率达到了 50%以上。

如图 4(a)所示,Rau 等^[23]用甲基丙烯酸二甲氨乙酯和 PAA 制备了 PAAS 墨水,该墨水经过紫外光照能够形成具有自支撑性能的有机凝胶,以此可以进行紫外辅助直书写(UV-DIW)打印。同时,研究还发现直接制备的 PAA 溶液具有更适合 DIW 挤出的黏度和凝胶时间;高固含量 PAA 溶液具有优异的流变性,但导致其凝胶时间增长,成型件的形状保持度和打印精度会受影响。该方法为 3D 打印 PI 提供了新思路,打印出的 PI 器件具有优异的机械性能和热稳定性,但仍然存在收缩率较大的问题。

如图 4(b)所示,Herzberger 等^[24]将甲基丙烯酸二甲氨乙酯直接加入到聚酰胺酸(PAA)溶液中混合,制备了一种用于 SLA 打印的聚酰胺酸盐(PAAS)墨水。该墨水在紫外光照条件下迅速凝胶化成型,然后对打印件进行热亚胺化处理即可得到聚酰亚胺 3D 结构。该方法的墨水制备工艺简单,无需复杂的分子设计和合成工艺,适用于各种类型芳香族聚酰亚胺,应用推广的门槛低,但也存在着收缩率大的问题,形状保真度一般。

如图 4(c)所示,Arrington 等^[25]基于 Rau 和 Herzberger 等的研究工作,提出了一种 UV-DIW 打印碳质材料器件的方法。该工作将 UV-DIW 打印 PAAS 制备得到的聚酰亚胺器件进行 1000℃热处理,即可得到具有优异形状保真度的碳质材料器件。该方法通过聚酰亚胺热解为碳质材料提高了材料的电导率和热导率,但同样有着收缩率大的问题,1000℃的热处理后尺寸收缩更为严重。

如图 5(a)所示,Guo 等^[26]将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)接枝到 PAA 的分子链上,得到了一种光固化 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

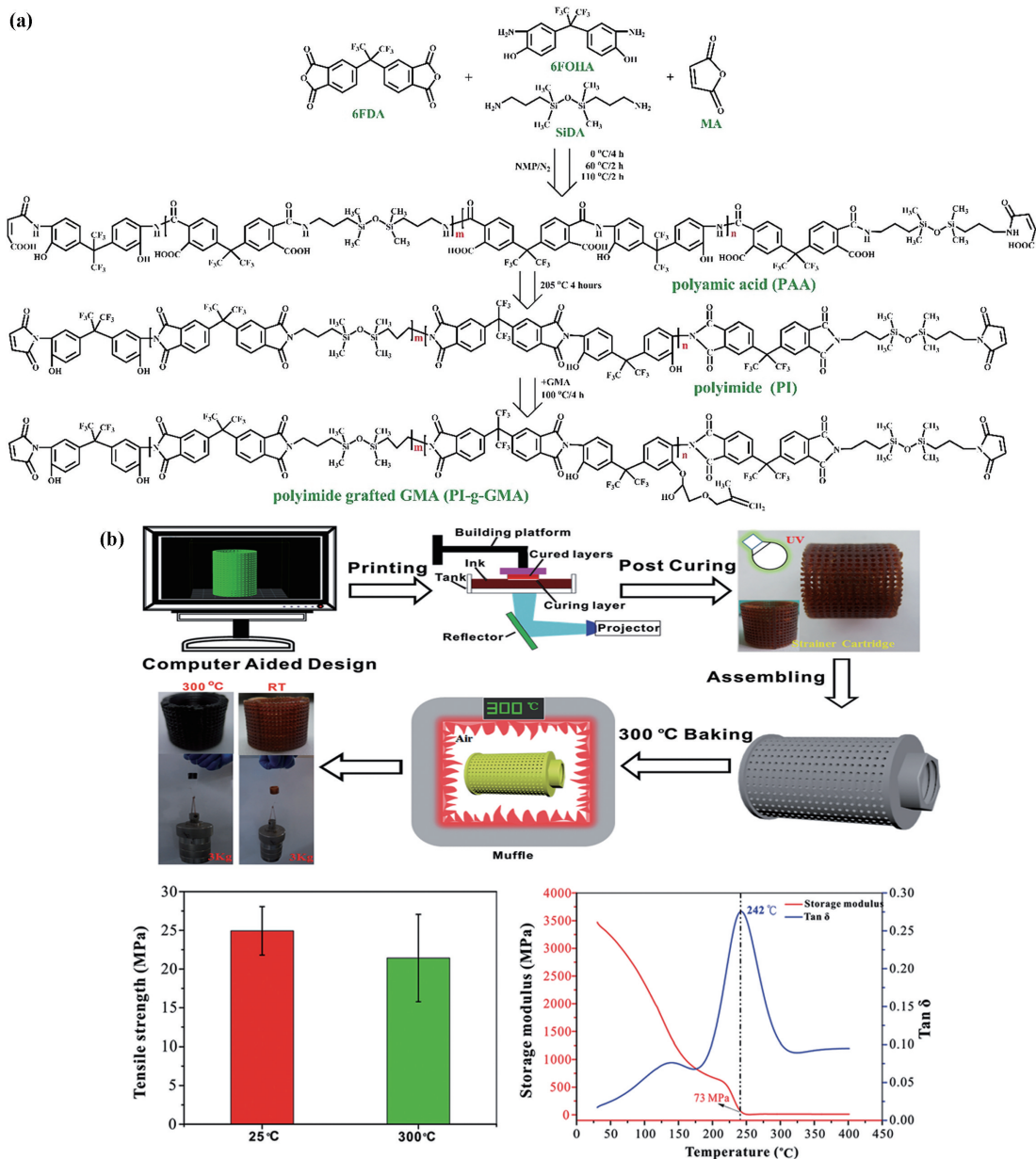


图 2 (a)光敏 PI 低聚物 PI-g-GMA 的合成,(b)PI 部件打印及性能

(2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可)^[21]

Figure 2 (a) Synthesis of the photosensitive polyimide oligomer PI-g-GMA^[21]; (b) Display and performance of photosensitive PI 3D printing (Reprinted with permission from Ref. [21]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry)

和热机械性能高达传统 PI 的 80% 以上。

如图 5(b)所示,Wu 等^[27]使用光敏双马来酰亚胺(BMI)单体——N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺制备了一种适用于 UV-DIW 打印的 BMI 油墨,实现金字塔、蜂巢等结构的 3D 打印制造。打印件经后热处理过程中通过马来酰亚胺基团和烯烃基团之间的 Diels-Alder 反应进一步交联,最终得到的产品拉伸强度达到 91MPa, T_g 为 210°C,与商用 BMI 相媲美,接近传统 BMI。该方法首次实现了高性能热固性双马来酰亚胺的 3D 打印,该墨水还具有优异的打印性能和成型精度,最终产品的尺寸收缩率低于 5%,保持着较高的打印精度。

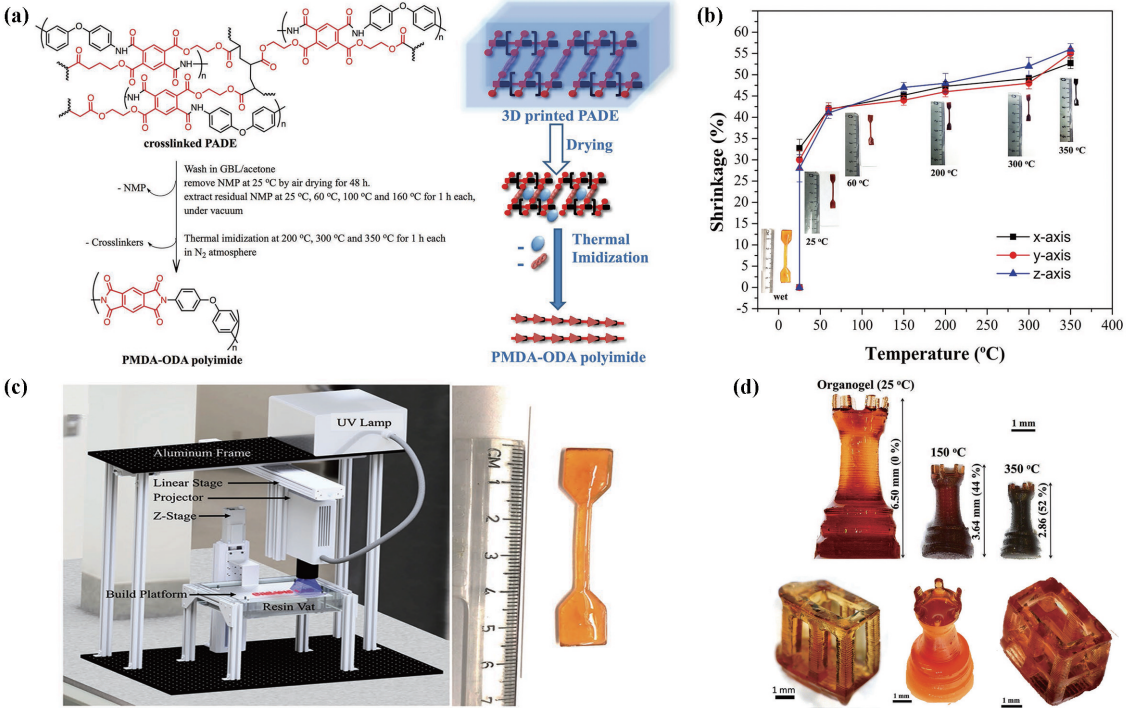


图 3 MPSL 打印 PI:(a)光敏聚酰亚胺制备及固化机理;(b)打印成型件不同固化温度下的收缩性能;
(c)MPSL 成型原理;(d)打印 PI 构件展示 (2017 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[22]
Figure 3 MPSL printing of polyimide: (a) Preparation and curing mechanism of photosensitive polyimide;
(b) Shrinkage properties of printed parts under different cured temperature; (c) Principle of MPSL molding;
(d) Display of printed PI components (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2017 John Wiley & Sons, Inc.)

光固化 3D 打印的打印精度受材料的光敏特性和设备的光源控制,目前已经能够实现光固化 3D 打印高精度、低收缩、高性能 PSPI,PSPI 光敏墨水的打印性能普遍较好,打印精度易于控制,打印件表面台阶效应较弱,但受限于打印机理,对材料的光敏特性要求较高。

3 DIW 打印 PI

直书写 3D 打印技术(DIW)是一种基于流变学原理挤出的 3D 打印技术,利用剪切变稀的墨水在挤出力的作用下通过喷嘴挤出,按照预定轨迹堆积在成型平台上,最终实现立体结构的成型制造^[28~30]。该技术要求墨水通过喷嘴挤出,并在挤出后具有自支撑特性和保持形状的特性。

李超等^[31]通过将 PAA 溶液直接挤出在高温打印平台上,PAA 溶液在高温下脱水成膜的方法在基材上打印了具有一定厚度的 PI 介质层。该方法制备的 PI 与砂铝合金基板的粘合力为 0 级,无脱落,具有一定的介电性能,满足电子领域的应用要求。

如图 6(a)所示,Qin 等^[32]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。研究分析了 PAAS 水凝胶墨水的流变性能、热可逆行为,通过冷冻干燥-热亚胺化工艺来固定形状,形成多孔结构和亚胺化,并通过结构设计与 3D 打印的结合显著降低了器件密度,提高了 DIW 打印多孔 PI 器件的隔热性能,100℃的导热系数从 0.102W/(m·K)降低到 0.061W/(m·K)。该方法制备工艺简单,水凝胶墨水具有优异的打印性能,最终得到的多孔 PI 器件具有低密度,优异的热稳定性和形状保真度,良好的压缩性能,但也存在着收缩率大,多孔结构大幅度降低了机械性能的问题。

如图 6(b)所示,Wang 等^[33]提出通过胺与 PAA 制备 DIW PAAS 水凝胶墨水的方法,巧妙地利用在喷嘴处通过 60℃热风辅助技术使水凝胶快速地形成刚性的干凝胶,从而提高了打印的成型性和精度,打

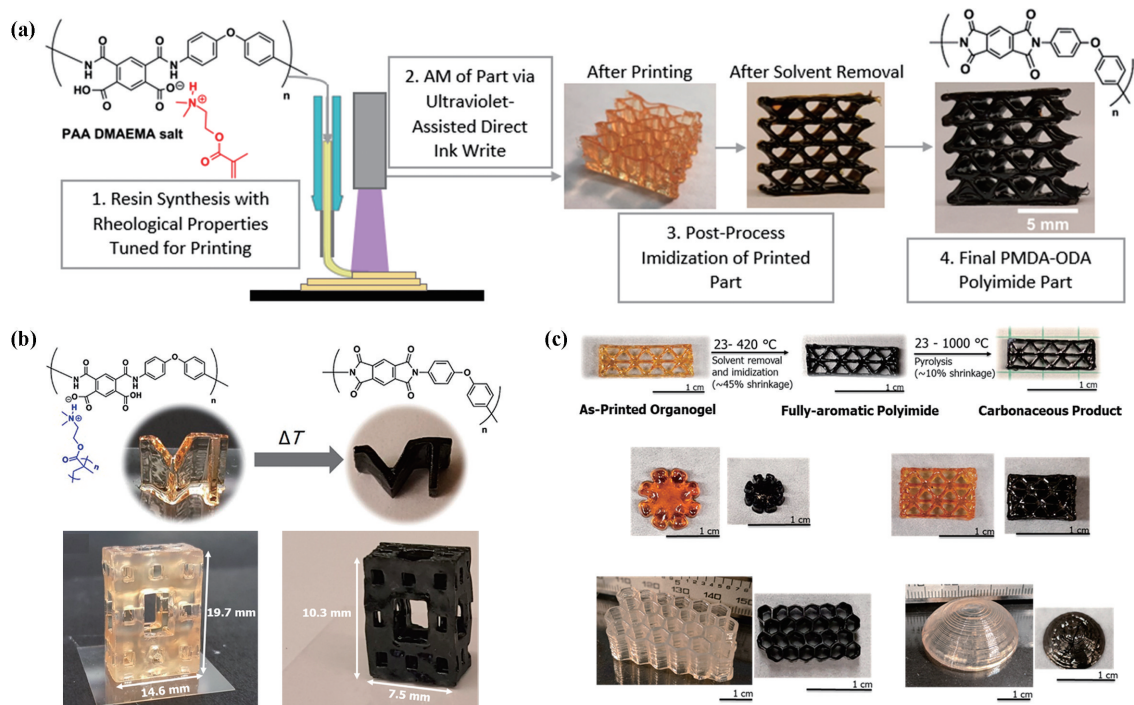


图 4 (a)PAAS 作为 PI 前驱体的 UV-DIW 打印 (2018 American Chemical Society 版权许可)^[23],

(b)PAAS 作为 PI 前驱体的 SLA 打印 (2018 American Chemical Society 版权许可)^[24], (c)UV-DIW 打印聚酰亚胺热解形成碳质材料器件 (2021 American Chemical Society 版权许可)^[25]

Figure 4 (a) UV-DIW printing of PAAS as a polyimide precursor^[23], (b) SLA printing of PAAS as a polyimide precursor^[24], (c) UV-DIW printing polyimide pyrolysis to form Carbonaceous Objects^[25] (Reprinted with permission from Ref. [23]; Copyright 2018 American Chemical Society; Reprinted with permission from Ref. [24]; Copyright 2018 American Chemical Society; Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2021 American Chemical Society)

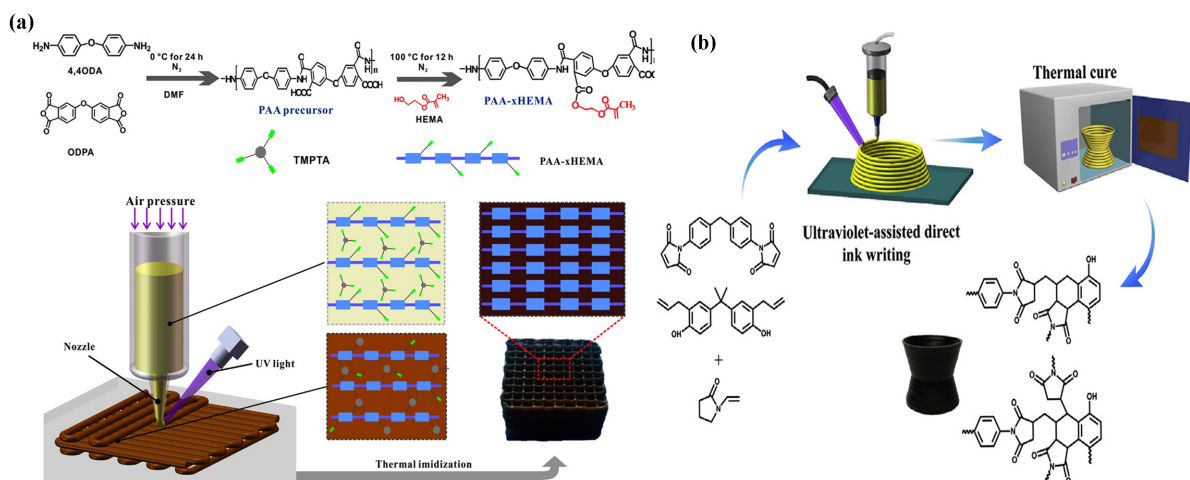


图 5 (a)UV-DIW 打印 PI (2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[26], (b)UV-DIW 打印 BMI (2019 Elsevier 版权许可)^[27]

Figure 5 (a) UV-DIW 3D printing of polyimides (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.), (b) UV-DIW printing of BMI (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2019 Elsevier)

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。该工作在使用联苯四甲酸二酐(BPDA)、对苯二胺(PDA)和三乙胺(TEA)直接在水中合成了 PAAS 水凝胶,没有使用有机溶剂,最终得到的 PI 具

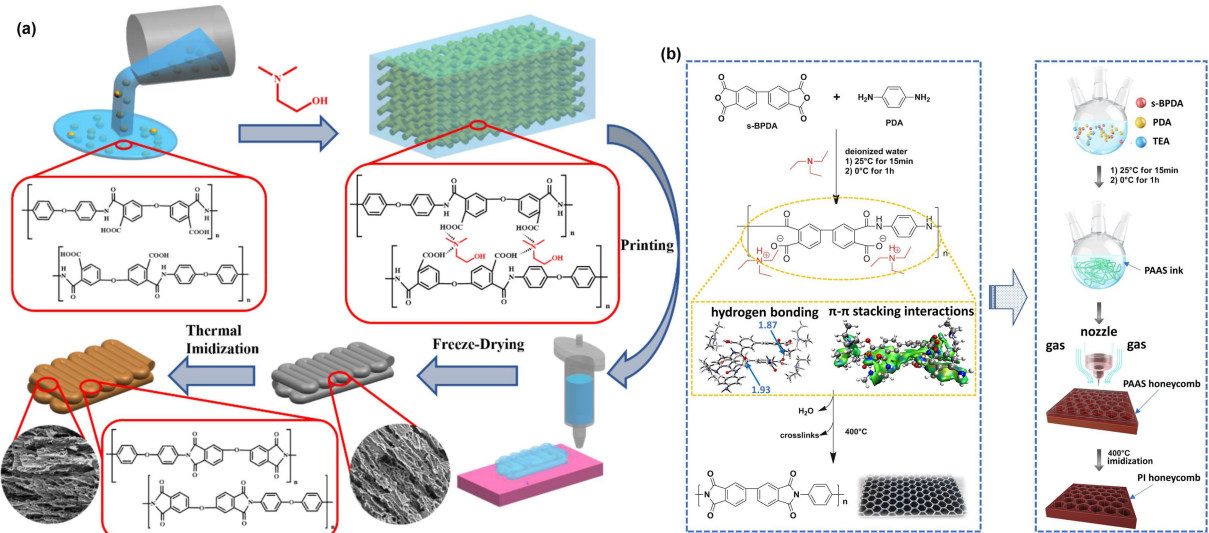


图 6 (a)冷冻干燥-热亚胺化工艺 DIW 打印水基 PI (2021 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[32],
(b)热风辅助 DIW 打印水基 PI (2021 American Chemical Society 版权许可)^[33]

Figure 6 (a) DIW printing of water-based PI by freeze drying-thermal imidization (Reprinted with permission from Ref.[32]; Copyright 2021 John Wiley & Sons, Inc.); (b) Hot air assisted DIW printing of water-based PI (Reprinted with permission from Ref.[33]; Copyright 2021 American Chemical Society)

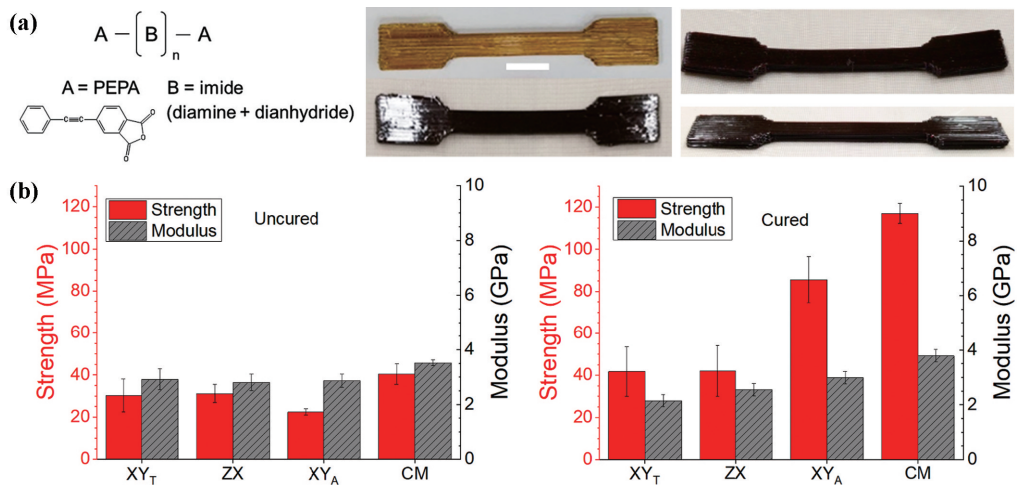


图 7 苯乙炔基封端 PI FFF 打印制造 (2021 Elsevier 版权许可)^[34]

(a)苯乙炔封端聚酰亚胺反应挤出打印原理和打印样品;(b)打印样品热固化前后的机械性能

Figure 7 Phenyl-Ethynyl Terminated Imide: (a) Reactive extrusion printing principle and printed samples of phenylacetylene-terminated polyimide; (b) mechanical properties of printed samples before and after thermal curing (Reprinted with permission from Ref.[34]; Copyright 2021 Elsevier)

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和低收缩率的特点,由于在打印件上放置了金属板来避免固化过程中的表面收缩和弯曲,导致高度方向的收缩(20%~30%)明显高于水平方向的收缩(约5%),蜂窝打印件表现出各向异性收缩。

DIW 打印 PI 的方法对材料的热塑性、光敏特性等不作要求,普适性高,将材料调制成具有合适粘弹性的墨水即可实现 3D 打印成型,受限于打印机理,“点-线-面-体”的打印方式效率较低。

4 FFF 打印热固性 PI

如图 7 所示,Abbott 等^[34]提出了一种基于反应挤出的熔丝制造(FFF,也叫 FDM)3D 打印热固性 PI 的方案,设计了一种在打印温度下具有慢反应动力学的交联化学材料——无溶剂型苯乙炔基封端 PI。研究结果显示,通过反应挤出制备了适用于 FFF 打印的 PI 低聚物细丝,摸索出了材料的加工窗口和固化工艺,打印出并完全固化的 PI,其平均拉伸强度为 86MPa,表现出优异的机械性能,并且该 3D 打印热固性 PI 的方法无需对商用的 FFF 打印机进行改装。该方法创造性地通过材料设计实现了 FFF 打印热固性材料,颠覆了热固性材料不能用于熔融成型技术的认知,为熔融成型技术对热固性材料进行成型提供了新的思路。

5 结语

现如今,航空航天、微电子等领域飞速发展,材料成了制约各个行业发展的重要因素,国内芯片产业的发展受制于人的背后就有光刻胶受制于人的因素。PI 优异的性能使其成为解决这些问题的重要角色,牢牢吸引着专家学者们的目光。传统的 PI 材料成型方法单一,难以制造精密、结构复杂的 PI 器件,极大地限制了 PI 的应用潜力,这既是材料的精度和加工性能的问题,也是成型技术的精度和加工能力的问题。3D 打印 PI 的发展为高精度、结构复杂性 PI 器件的制造提供了解决方法,但目前来看,3D 打印 PI 的各项性能较传统成型方法制备的 PI 普遍会有降低,存在着层间结合力较弱、收缩率高、表面粗糙度较大的问题,少数工作能够兼顾高精度、高性能、低收缩率。因此,高精度、高机械性能、高打印性能、耐高温、耐腐蚀、低毒、低收缩的 3D 打印 PI 材料仍然是未来重要的发展方向,打印精度高、加工能力强、适用材料广的 3D 打印技术的发展也尤为重要。国内企业及相关从业工作者应抓住 PI 材料和 3D 打印技术飞速发展和“中国制造 2025”的重要历史机遇。

参考文献:

- [1] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(7): 907~974.
- [2] Tarnai S, Yamaguchi A, Ohta M. *Polymer*, 1996, 37(16):3683~3692.
- [3] Ji D Y, Tao Li, Hu W P, Fuchs H. *Adv Mater*, 2019,31(15):1806070.
- [4] 齐胜利, 吴战鹏, 武德珍, 金日光. *高分子通报*, 2013,(4):133~145.
- [5] 杨家义, 杨博峰, 郑国运, 李鲲. *功能材料*, 2018, 49(2):2054~2059.
- [6] 雷星锋, 连如贺, 薛书宇, 张秋禹. *高分子通报*, 2019, (10):86~92.
- [7] 李永真, 陈玉红, 王贵珍, 黄永茂, 胡亚伟. *绝缘材料*, 2011,44(3):57~59.
- [8] 崔超, 郭鸿俊, 张军, 潘玲英, 赵伟栋. *宇航材料工艺*, 2018,48(5):39~43.
- [9] 叶锦宗, 李锦棒, 周宁宁, 曹均, 卿涛, 蒋世宇, 于爱兵. *材料工程*, 2020,48(9):144~151.
- [10] Mohan N, Senthil P, Vinodh S, Jayanth N. *Virtual Phys Prototy*, 2017,12(1):47~59.
- [11] Yap C Y, Chua C K, Dong Z L, Liu Z H, Zhang D Q, Loh L E, Sing S L. *Appl Phys Rev*, 2015,2(4):41101.
- [12] Deng S, Wu J, Dickey M D, Zhao Q, Xie T. *Adv Mater*, 2019,31(39):e1903970.
- [13] Liu S, Bastola A K, Li L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017,9(47):41473~41481.
- [14] Kimoto M, Mizutani K. *J Mater Sci*, 1997,32(9):2479~2483.
- [15] 郝彩霞, 高敬民, 易勇, 王进, 贺继东. *高分子通报*, 2017, (1):35~46.
- [16] 王凯, 高生强, 詹茂盛, 范琳, 杨士勇. *高分子通报*, 2005, (3):25~32.
- [17] Polyakov I V, Vaganov G V, Yudin V E, Ivankova E M, Popova E N, Elokhovskii V Yu. *Mech Compos Mater*, 2018,54(1):33~40.
- [18] Wu W Z, Ye W L, Geng P, Wang Y Y, Li G W, Hu X, Zhao J. *Mater Lett*, 2018,229:206~209.
- [19] Vaganov G, Didenko A, Ivankova E, Popova E, Yudin V, Elokhovskii V, Lasota I. *J Mater Res*, 2019,34(16):2895~2902.
- [20] Jiang X S, Li H, Wang H Y, Shi Z X, Yin J. *Polymer*, 2006,47(9):2942~2945.
- [21] Guo Y X, Ji Z Y, Zhang Y, Wang X L, Zhou F. *J Mater Chem A*, 2017,5(31):16307~16314.

- [22] Hegde M, Meenakshisundaram V, Chartrain N, Sekhar S, Tafti D, Williams C B, Long T E. *Adv Mater*, 2017,29(31):1701240.
- [23] Rau D A, Herzberger J, Long T E, Williams C B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018,10(41):34828~34833.
- [24] Herzberger J, Meenakshisundaram V, Williams C B, Long T E. *ACS Macro Lett*, 2018,7(4):493~497.
- [25] Arrington C B, Rau D A, Vandenbrande J A, Hegde M, Williams C B, Long T E. *ACS Macro Lett*, 2021, 10(4):412~418.
- [26] Guo Y X, Xu J W, Yan C Y, Chen Y Q, Zhang X Q, Jia X, Liu Y, Wang X L, Zhou F. *Adv Eng Mater*, 2019, 21: 1801314.
- [27] Wu T, Jiang P, Zhang X Q, Guo Y X, Ji Z Y, Jia X, Wang X L, Zhou F, Liu W M. *Mater Design*, 2019,180:107947.
- [28] Lewis J A. *Adv Funct Mater*, 2006,16(17):2193~2204.
- [29] Lewis J A, Gratson G M. *Mater Today*, 2004,7(7-8):32~39.
- [30] Smay J E, Gratson G M, Shepherd R F, Cesarano J, Lewis J A. *Adv Mater*, 2002,14(18):1279~1283.
- [31] 李超, 尹恩怀, 周苓. *绝缘材料*, 2019,52(6):30~34.
- [32] Qin S Y, Jiang Y, Ji Z Y, Yang C, Guo Y X, Zhang X Q, Qin H L, Jia X, Wang X L. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138:e50636.
- [33] Wang C Y, Ma S Q, Li D D, Zhao J Y, Zhou H W, Wang D Z, Zhou D P, Gan T H, Wang D M, Liu C W, Qu C Y, Chen C H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(13):15690~15700.
- [34] Abbott A, Gibson T, Tandon G P, Hu L, Avakian R, Baur J, Koerner H. *Addit Manuf*, 2021, 37:101636.

Research Progress of 3D Printing Polyimides

GUO Yu-xiong¹, QIN Shi-yu^{1,2}, JIANG Yu², JIA Xin², WANG Xiao-long^{1,3*}

(1. *State Key Laboratory of Solid Lubrication, 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. *Shandong Laboratory of Yantai Advanced Materials and Green Manufacturing, Yantai 264006, China*)

Abstract: Polyimide (PI) has been known as one of the special engineering plastics with outstanding comprehensive properties, and widely used in important technical fields such as aerospace, automobile manufacturing, microelectronics, *etc.*, which however, due to the insolubility and infusibility, has serious issue in processing and molding, especially in the manufacturing of objects with high structure complexity. However, the emergence of "structure and performance control" 3D printing technology (also known as "additive manufacturing") uses digital model files as the basis to construct complex objects by layer-by-layer printing, which provides a new technological path for the development and application of smart manufacturing PI. In this paper, the research progress and development trend of 3D printing of PI are reviewed. The research progress of 3D printing thermoplastic PI and thermosetting PI based on melt molding, 3D printing photosensitive PI based on stereolithography and 3D printing PI based on extrusion is especially highlighted.

Key words: Polyimide; 3D printing; Thermoplastic; Thermosetting; Photocuring