

• 综述 •

紫外线固化喷墨打印墨水的研究及应用进展

周海华, 刘云霞, 贾志梅, 宋延林*

(中国科学院化学研究所绿色印刷实验室, 北京 100190)

摘要: 紫外线(Ultra Violet, UV)固化喷墨打印技术将打印技术与 UV 固化系统结合, 集成了喷墨打印技术无接触、操作简单、低成本及 UV 固化后无溶剂残留、环保的特点, 广泛应用于印制电路板中阻焊层的制备、陶瓷材料、盲文及电子器件的制备, 纺织品制造, 木材表面的修饰或保护等领域。UV 固化喷墨打印墨水是该技术的关键原料, 它主要由 UV 单体、UV 预聚物、光引发剂、添加剂及助剂等组成, 并根据不同应用要求添加功能材料, 如金属、金属氧化物、碳纳米材料或量子点等。UV 固化喷墨打印技术用于阻焊层制备时的关键在于墨水固化后形成的涂层与基材粘附力的调控, 涂层与基材结合既要保证阻焊的效果, 又要在阻焊后易于分离并去除。了解 UV 固化喷墨打印技术在应用中的各种关键因素及对策, 对于其进一步推广应用具有重要意义。

关键词: UV 固化; 喷墨打印技术; 盲文印刷; 电子器件; 纺织品制造

Research Progress and Applications of UV Curable Inkjet Ink

ZHOU Hai-hua, LIU Yun-xia, JIA Zhi-mei, SONG Yan-lin*

(Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: UV curable inkjet technology combines the characteristics such as noncontact, facile operation, low cost, no residue of solvents after UV curing, and environmentally friendly of inkjet technology with UV curable system. It has been widely used in braille printing, fabrication of ceramics and electronic devices, manufacture of the textiles, and the modification and protection of the wood surface. The key material in the technology is the UV curable inkjet ink formulated by UV curable monomer, prepolymer, photoinitiator, additives, and assistant. According to the different demands of applications, some functional materials such as metal, metal oxide, carbon nanomaterials, and quantum dot have been added into the ink. UV curable inkjet technology has been used in the fabrication of solder resist layer. The technological difficulty is the adjustment of the adhesive force. The coating should stay on the surface during the etching process, and the layer should be easily moved thoroughly after etching. It is of great significance for the further extend and optimization of the UV curable inkjet technology to learn about key factors and the corresponding adjusting strategy for its application in additive manufacture.

Keywords: UV curable; Inkjet technology; Braille printing; Electronic device; Manufacture of the textile

UV 固化喷墨打印技术起源于 20 世纪末, 它结合了喷墨打印技术无接触、操作简单、低成本的

优势及 UV 固化的优点, 如无溶剂残留、环保、生产效率高、打印质量优良、适用于多种基材等^[1,2]。

收稿: 2022-10-24; 修回: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21303218, 91963212)资助

作者简介: 周海华, 博士, 副研究员, 主要研究方向为纳米印刷电子技术及相关材料研究、其他与绿色印刷相关的功能材料的基础研究

* 通讯联系人: 宋延林, 博士, 研究员, 主要研究方向为信息功能材料、光子晶体的制备与应用和绿色印刷材料与技术研究。

E-mail: ylsong@iccas.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.07.002

目前该技术被广泛应用于加成制造领域,包括印制电路板中阻焊层的制备、陶瓷材料的制备、在纸基表面构建具有 3D 立体浮雕效果的盲文点阵、制备电子器件和智能纺织品的制备或用于木材表面的修饰及保护等^[3~9]。UV 固化喷墨打印技术中的重要因素包括打印设备、控制软件、不同的基材及 UV 固化墨水,其中 UV 固化墨水是关键材料,它既要满足打印设备对墨水的性能如表面张力、粘度的要求,又能够迅速地在 UV 光照下固化,并针对市场的要求在墨水中添加不同的功能性粒子如金属、金属氧化物、碳纳米材料或量子点等^[10~13]。其中当 UV 墨水用于阻焊层的制备时,既要与基材有一定的粘附力,又要在其完成光阻焊后易于除去,这就对 UV 墨水的组成提出了较高的要求^[14]。本综述根据 UV 喷墨打印技术的应用范围,总结了各类 UV 固化墨水的组成,并对其应用时的关键因素进行归纳总结,重点关注 UV 喷墨打印技术在阻焊层、电子器件、陶瓷材料及盲文的制备,以及在纺织品制造、木材表面的修饰或保护、有机发光二极管(organic light-emitting diode,OLED)制备等方面的应用(图 1)。另外,综述还展望了 UV 墨水的制备、应用及 UV 固化喷墨打印技术的未来发展方向。

1 UV 固化喷墨打印墨水

UV 固化喷墨打印是通过将喷墨打印装置、

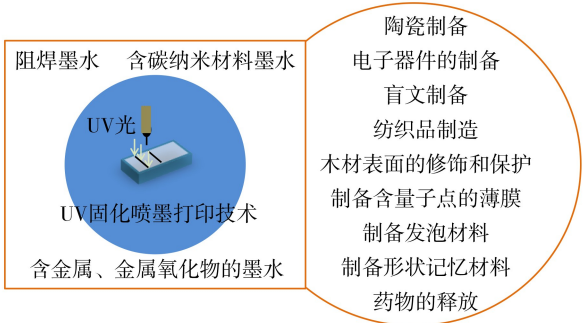


图 1 UV 固化喷墨打印墨水及其典型应用
Figure 1 UV curable inkjet ink and its typical applications

UV 光固化系统及 UV 固化喷墨墨水整合在一起实现功能性印刷的一种技术,其中的关键材料是 UV 固化喷墨墨水^[15]。相对于喷墨打印用溶剂型墨水、水性墨水,UV 固化喷墨墨水符合国际上通用的 5E 原则(5E, Energy saving, Ecology, Economics, Ease of application, Excellence of finish)即节能、生态安全、经济有效、使用方便及涂膜质量优异的要求,顺应了全球环保的发展趋势而成为研究热点。此类墨水主要由预聚物、活性稀释剂(单体)、光引发剂、着色剂,添加剂及助剂组成,目前组成材料的相关研究主要集中于合成性能良好的预聚物及新型高效光引发剂,选取不同的 UV 单体、添加其他助剂等方面,或开发新型多功能紫外光固化墨水以满足更高的使用要求。主要组分对墨水的性能影响如表 1 所示^[16~23]。

表 1 UV 喷墨打印墨水中主要组分对墨水性能的影响

Table 1 Effect of the main components on the characteristics of the UV curable inkjet ink

组成	粘度	表面张力	固化速度	粘附力	柔韧性	参考文献
单体	随官能团数目的增加而增大	分子链越长,表面张力越大	随官能团数目的增加而加快	对基材的润湿性好,附着力高	自由基光聚合收缩相对较大;阳离子聚合收缩较小,柔韧性较好	[16~20]
预聚物	高分子量的预聚物粘度较大	影响较少	光反应活性越高,固化速度越快	氢键作用	软段和硬段的相对比例	[21~23]

另外,UV 固化喷墨墨水中的光引发剂主要包括自由基光引发剂和阳离子光引发剂,它们的作用机理如图 2 和 3 所示。

常规的 UV 固化喷墨打印墨水主要用于喷绘广告,本文总结了四种具有特殊功能的 UV 固化喷墨墨水的研究重点。随着科技的发展,UV 固化喷墨打印技术逐渐推广至多种加成制造领域,其中 UV 固化的阻焊墨水被广泛应用于印制电路板的制备,其他三种功能性 UV 固化墨水需要在墨水中加入相应的功能性粒子,如金属、金属氧化

物、碳纳米材料,以实现其在电子器件如电极、微电子机械系统、电化学器件或传感器中的应用。

1.1 UV 固化的阻焊墨水

UV 固化的阻焊墨水主要由预聚物、光引发剂、活性单体及其他助剂组成。常用的预聚物包括自由基固化型及阳离子固化型预聚物。一般地,自由基固化型预聚物包括不饱和聚酯、聚酯丙烯酸、聚酯型或聚醚型聚氨酯丙烯酸酯、丙烯酸硅树脂及环氧丙烯酸酯等;阳离子固化型预聚物有乙烯基醚类及环氧类预聚物。根据预聚物的不

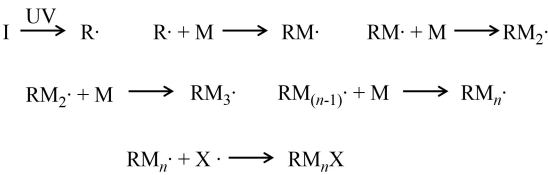


图 2 自由基引发光固化反应过程(式中 I: 引发剂, M: 单体, X: 自由基, 如 R·、RM·或 RM_n·, n: 单体个数)

Figure 2 UV curable reaction process which triggered by free radical (I: initiator; M: monomer; X: free radical as R·, RM·, or RM_n·, n: number of the monomer)



图 3 阳离子引发光固化反应过程(式中 A⁺B⁻: 引发剂; M: 单体; n: 单体个数)

Figure 3 UV curable reaction process triggered by cation ion (A⁺B⁻: initiator; M: monomer; n: number of the monomer)

同,引发剂分为自由基引发剂和阳离子引发剂。常用自由基引发剂包括二苯甲酮、安息香及其衍生物和酰基膦氧化物等,此类体系中常添加少量胺类物质,可有效提高固化速率;常用阳离子引发剂包括含有芳基的碘鎓盐、重氮盐、茂铁盐、硫鎓盐等。常用活性单体包括丙烯酸类单体、乙烯基类、烯丙基类单体或环氧类单体,其中丙烯酸类单体是常用活性单体。影响丙烯酸单体性能的主要因素是官能团的数目,单官能单体一般具有易挥发、黏度很低、固化速度慢、良好的挠曲作用,且固化层耐溶剂性差;双官能单体一般气味较强且会对皮肤产生刺激,但其降低体系粘度效果较好;三官能和四官能单体固化速度较快,但它们的粘度一般较高。乙烯基类单体主要包括乙烯基醚、苯乙烯及其衍生物,价格低廉但相对易挥发,且固化

速度较慢。烯丙基类活性单体主要包括三烯丙基氰尿酸酯和三羟甲基丙烷醚,具有低挥发性、低粘度、高反应活性的特点,环氧类单体主要包括脂环族环氧、氧杂环丁烷等。其他助剂主要指附着力促进剂、颜料、分散剂或流平等^[14]。近期关于 UV 固化阻焊墨水的研究聚焦于新型预聚物的开发及此类墨水在超薄芯片及抗微生物粘附 3D 结构制备中的应用^[24~27]。Liang 等开发了一种喷墨打印阻焊墨水用预聚物(图 4a),具有可以将 UV 固化和热固化结合使用的特点,固化充分,残留少。由这种预聚物制备的 UV 固化层热稳定性高、硬度高,并有较好的耐酸碱性^[24]。Yang 等利用阳离子引发剂引发聚合聚乙二醇与双酚 A 树脂制备了一种用于喷墨打印的低粘度、快速 UV 固化的环氧预聚物(图 4b)。通过改变聚乙二醇的分子量调整预聚物的粘度,40 s 内固化率达 90%,粘度低于 60 mPa·s。最终的 UV 固化阻焊墨水组成为:60 wt% 的新型预聚物(环氧基:羟基=2:1,摩尔比)、30 wt% 的乙二醇二缩水甘油醚、10 wt% 的阳离子引发剂。此类墨水可用于高精度印制电路板中阻焊层的制备^[25]。

除印制电路板外,UV 固化的阻焊墨水还可以用于超薄芯片的制备及生物检测。Janek 等采用嵌入法制备了高精度超薄芯片,首先利用环氧树脂在聚酰亚胺表面制备粘附层,之后将芯片粘在环氧树脂层上,在模板协助下喷涂 UV 固化的阻焊墨水,形成具有开口的接触板,最后用喷墨打印含金或银纳米颗粒的墨水进行焊接,含金或银纳米颗粒的墨水烧结后形成阵列式连接结构,研究结果表明随阻焊层打印层数的增加,超薄芯片的电阻逐渐减小^[26]。Begines 等利用 UV 固化喷墨打印阻焊油墨及后固化技术制备了一种抗微生物

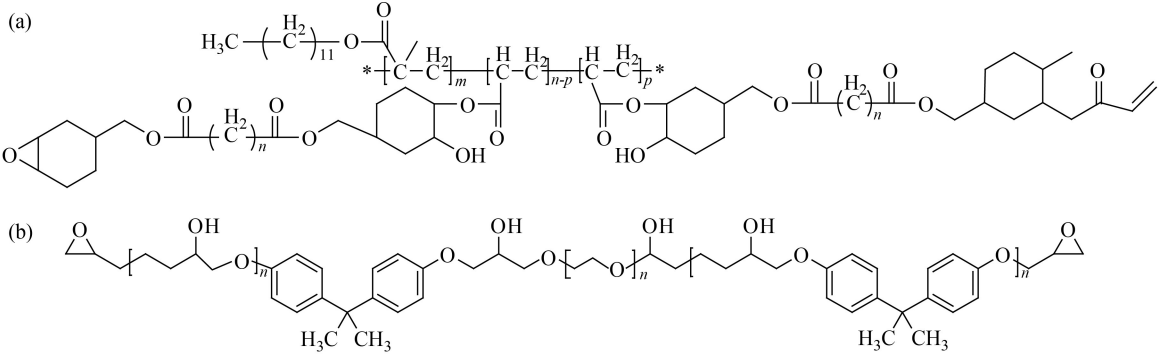


图 4 新型 UV 固化喷墨打印的阻焊墨水用预聚物^[24, 25]

Figure 4 New prepolymer for the UV curable solder resist inkjet^[24, 25]

物粘附的 3D 结构,此项研究的创新之处在于将抗生物粘附的单体:乙二醇二环戊烯基醚丙烯酸(A)、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇丙烯酸(B)、丙烯酸-2-乙基己酯(C)加入到 UV 固化的阻焊墨水中,采用苯乙酮类自由基引发剂,通过调整打印参数及墨水的粘度、表面张力等性能,成功实现了利用 A 和 B 类单体制备抗生物粘附的 3D 结构,而 C 类单体由于具有固化慢,在现有条件下无法成型的缺点被淘汰。这种具有抗微生物粘附的 3D 结构的涂层可以用于医疗器械保护膜的制备^[27]。在 UV 固化喷墨打印墨水加入其他功能性粒子,可以用于制备具有不同使用特性的电子产品。

1.2 含金属或金属氧化物的 UV 固化墨水

UV 固化墨水中添加金属纳米颗粒,主要用于制备电子器件。在金属纳米颗粒中,银纳米颗粒(Ag NPs)由于具有优异的导电导热性而成为首选材料。最早将 Ag NPs 引入到水基喷墨墨水中作为颜料,主要是由于小粒径 Ag NPs 可以提高打印的分辨率,且此类纳米颗粒合成是在水溶液中,符合环保的要求^[28]。随着电子科技的发展,Ag NPs 因其导电导热性及抗菌性推广应用至传感器、电极、柔性电子器件、晶体管等领域。Moya 等利用喷墨打印技术与 UV 固化涂层结合,制备了溶解氧传感器,首先喷墨打印含金纳米颗粒的墨水及 Ag NPs 墨水到柔性塑料基材上制备参比电极,然后再打印 UV 固化的 SU-8 墨水制备保护层,这种制备流程可以避免使用超净实验室,同时在短时间内低温烧结就可以得到直径为 300 μm 的工作电极,其检测灵敏度达 0.03 $\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ^[29]。Bananezhad 等喷墨打印含 Ag NPs 的墨水到聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)基材上,然后再打印 UV 固化的聚丙烯酸类涂层,采用先打印含银纳米颗粒的墨水,氙灯烧结固化后打印 UV 固化墨水,滴加次氯酸钠溶液后用膜封装,制备了大尺寸参比电极。UV 固化涂层的作用是电绝缘并精确勾勒出 Ag 电极所在区域,同时有效改善了电极的稳定性^[30]。不同于上述先在基材表面打印含 Ag 纳米颗粒的墨水,再在基材表面制备 UV 固化涂层的方案,还有研究者先在基材表面涂布 UV 涂层,使基材具有一定的亲水性,再打印含 Ag NPs 的墨水。Chen 等采用丝网印刷与喷墨打印技术结合,制造了一种基于绷带的天线,过程为先利用丝网印刷的方式制备 UV

固化层调整浸润性后,再打印含银纳米颗粒的墨水。通过丝网印刷制备 UV 固化涂层的主要目的是构建一个具有合适浸润性的表面,以获得由 Ag NPs 组成的高分辨率的天线。这种方法制备的天线检测频段在 3.2~4.6 GHz,最小检测限位为-2.8~0.67 dBi,同时又具有很好的柔韧性^[31]。Zhai 等则是直接采用 UV 固化喷墨打印技术,通过打印由 Ag 纳米胶体、水基 UV 固化树脂及光引发剂组成的墨水,在聚酰亚胺基材上制备了柔性电子器件。具体地,Ag 纳米胶体由硝酸银、葡萄糖、三乙胺及聚乙烯吡咯烷酮按一定比例组成,UV 固化树脂选用拜耳的聚氨酯丙烯酸酯,引发剂为巴斯夫的水性 UV 光引发剂。研究人员确定了 Ag 纳米胶体颗粒合成时的影响因素,如减少葡萄糖或三乙胺的用量会使 Ag 纳米颗粒的直径减小。UV 固化成分的加入有效增加了 Ag 纳米颗粒在聚酰亚胺表面的粘附力,所制得的电子器件导电性优良(电阻率为 $7.14\times 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{m}$)^[32]。Layani 等也采用 UV 固化喷墨打印含 Ag NPs 的油包水乳液(水相:Ag NPs、聚丙烯酸钠、水;油相:多官能丙烯酸单体及光引发剂组成),固化后的图案具有 3D 结构,这种墨水组成使得 Ag NPs 的烧结可以在接触氯化钠水溶液的前提下,室温下完成,烧结后的 3D 结构具有较好的电导率($1.9\times 10^6\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)^[33]。

UV 喷墨打印技术与 Ag NPs 的墨水结合还可以用于制备薄膜晶体管。Castro 等利用全喷墨打印的方式制备了源电极和漏电极,并用于底栅薄膜晶体管的制备。晶体管主要包括由 Ag NPs 组成的电极、UV 固化层的栅极绝缘层以及由 6,13-双(三异丙硅基乙炔基)并五苯组成的半导体层,这些组成部分均用喷墨打印的方式完成,打印精度可达 10 μm ,且源电极和漏电极的界限清晰。这种方式操作简单,制备精度高,所得的薄膜晶体管的电子迁移率达 0.012 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,开关比为 10^3 ^[34]。Xiao 等研究了使用 Ag NPs 墨水体系或有机金属分解的墨水体系制备的导电层导电性的差异,研究发现由 Ag NPs 墨水制备的导电层的导电性比有机金属分解体系的墨水差,原因是 Ag NPs 墨水中有有机涂层的存在。UV 固化的 Ag NPs 导电层电阻是热固化 Ag 导电层的两倍,原因是 UV 固化涂层阻挡了 Ag NPs 的融合。但 UV 固化的 Ag NPs 导电层可以在室温、480 s 的

条件下固化并实现较好的粘附力,有机金属分解形成的导电层需要高温(200 ℃, 10 min)处理^[4]。由于这种 UV 固化的 Ag NPs 组成的导电层与基材有很好的粘附力,Hamad 等利用 UV 固化喷墨打印含 Ag NPs 的墨水,制备了微流控电子器件中的导电部分或介电钝化层。UV 固化喷墨打印技术提供了一种快速、简便的成型方法,制备过程不需要在超净实验室中完成,同时 UV 固化的方式允许在制备过程中使用低熔点树脂,避免了热固化引起的树脂变形问题,所制备的器件无渗漏现象^[35]。

除金属外,UV 喷墨打印技术还可以与金属氧化物结合,实现陶瓷的制备或使材料具有电磁响应。Rosa 等将氧化钇稳定的氧化锆与 UV 固化的单体混合,作为 UV 固化喷墨墨水制备陶瓷材料,重点研究了墨水配方组成尤其是 UV 固化单体浓度对印刷适性及 UV 固化性能的影响,这些性能会影响陶瓷的致密度及耐溶剂性。他们通过将含陶瓷颗粒的墨水打印在玻璃基材上,通过改变打印的分辨率,发现 250 DPI (Dots Per Inch, 每英寸点数)能够形成均匀的膜,而 100 DPI 不能全部覆盖表面,而 400 DPI 表面发生点的堆叠,形成不平的表面。UV 固化后测试了含或不含 UV 单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的耐溶剂性,发现浸泡 20 min 以内,耐溶剂性无影响;超过 20 min,含 UV 单体的墨水比不含 UV 单体的墨水具有更好的耐溶剂性。将陶瓷颗粒(氧化钇稳定的氧化锆)加入到 UV 固化墨水中需要解决的问题包括:颗粒的加入增加了墨水的粘度并分散了 UV 光,影响了 UV 固化反应,最终发现当氧化锆的含量为 8.7%、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的含量为 11% 时印刷适性及致密度最佳^[36]。Saleh 等则研究了在 UV 固化墨水中添加四氧化三铁(Fe_3O_4)的纳米颗粒(粒径 50~100 nm)制备具有可控电磁性能的 3D 结构。他们采用 UV 固化打印技术,在 PET 表面构建了一种类似华尔夫饼干的电磁可控结构,通过改变 UV 墨水组成及 3D 华尔夫结构,可以使得介电常数在 2.25~2.73 F/m 间可控变化^[37]。

除了金属或金属氧化物材料,碳纳米材料由于其较好的化学稳定性及优异的导电导热性而引起广泛关注。

1.3 含碳纳米材料的 UV 固化墨水

UV 固化喷墨墨水中常用的碳材料包括碳纳

米管、石墨烯等。将碳纳米管与 UV 固化树脂结合的 UV 固化喷墨墨水可用于制备电极、微电子机械系统或柔性电子器件;石墨烯与 UV 固化树脂结合的墨水则用于电化学器件或传感器用电极等。Lesch 等在聚酰亚胺基材表面通过使用六喷头的 UV 固化喷墨打印技术构建了由聚丙烯酰胺、银组成的导电层、碳纳米管层及绝缘层组成的电极,如图 5(a)~5(c)所示,研究发现未添加聚酰亚胺的碳纳米管层(图 5d 和 5e)比添加聚酰亚胺层的碳纳米管层(图 5f 和 5g)孔隙率高,即聚酰亚胺的加入大大减弱了基质效应,从而提升了电极的性能^[38]。Mionic 等将 SU-8 与碳纳米管组成墨水,通过 UV 固化喷墨打印技术将墨水打印在玻璃或 PET 基材上,打印的图形与基材有很好的粘附力,同时也具有较好的电性能。SU-8 与碳纳米管组成的点或线具有很好的环境稳定性,可用于制备微电子机械系统^[12]。Denneulin 等则采取了预处理与 UV 固化喷墨打印技术相结合的方案制备纸基的印制电路。这项研究针对包装和标签行业的智能显示,他们采用了预喷墨打印 UV 固化涂层,再打印聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸(PEDOT-PSS)与碳纳米管组成的墨水到纸基上的方法,有效减少了纸基的方阻,改善了电性能^[39]。

除碳纳米管外,碳纳米材料的另一典型代表是石墨烯。石墨烯被认为是一种未来革命性的材料,它具有优异的光学、电学、力学特性,在材料学、微纳加工、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的应用前景。Das 等利用脉冲 UV 激光固化喷墨打印的含石墨烯的墨水(由单层石墨烯粉末、环己酮、松油醇组成)制备电化学器件。氧化石墨烯在 UV 激光照射下可以还原为石墨烯,从而提高膜层的导电导热性。通过研究方阻与打印层数、UV 激光能量变化的关系,发现打印层数越多、激光能量越强,方阻越小。通过这种方法将石墨烯墨水打印在聚酰亚胺或纸基上,方阻大约为 10 或 20.5 M Ω ,即使弯折,其值也能维持。这种方法可以制备具有 3D 纳米结构的石墨烯层,为石墨烯在柔性电子领域的应用开拓了新思路^[40]。

Porro 等通过石墨烯的添加使得 UV 固化层的电阻减少了大约 5 倍。UV 光照不仅使 UV 单体交联聚合,同时还还原了氧化石墨烯^[41,42]。研究人员还采用 UV 光与喷墨打印含石墨烯及多金属

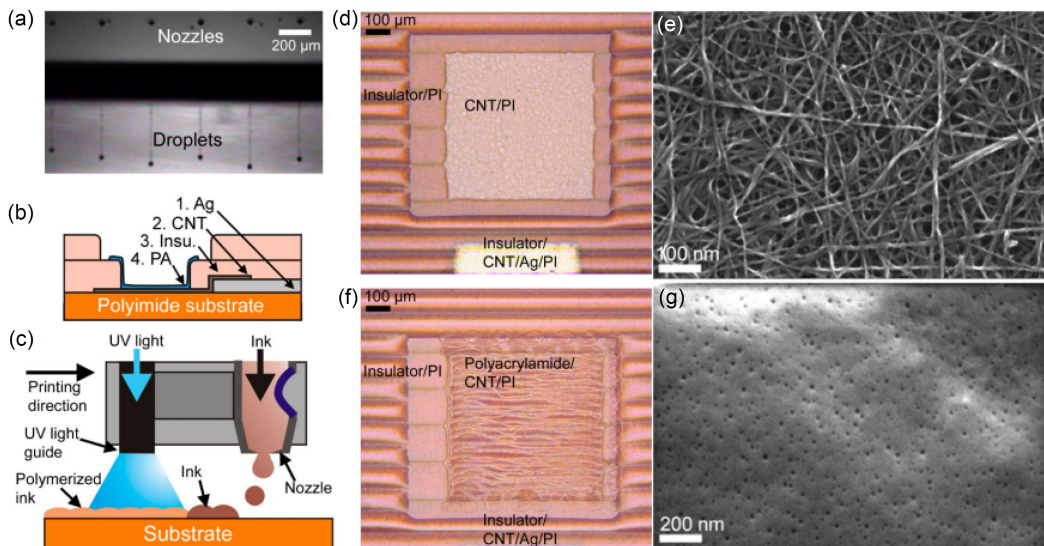


图5 (a~c)利用含碳纳米管的UV固化墨水制备由导电层、碳纳米管层及绝缘层组成的电极;(d, e)碳纳米管电极;(f, g)碳纳米管/聚丙烯酰胺电极^[38](2015 American Chemical Society)

Figure 5 (a—c) Fabrication of electrodes formed by conductive layer, carbon nanotube layer, and insulator; (d, e) Carbon nanotube electrodes; (f, g) Carbon nanotube/polyacrylamide electrode (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2015 American Chemical Society)

氧酸盐结合的墨水,制备了具有电催化性能的薄膜,可以用于制备化学传感器^[43]。除以上应用外,UV固化喷墨打印墨水因其环保、粘附力强的特点还可以应用于其他加成制造领域。

2 UV固化喷墨打印墨水的其他典型应用

UV固化喷墨打印墨水除了在陶瓷及电子器件制备领域的应用外,还被用于制备盲文、纺织品,木材表面的修饰或保护,制备含量子点薄膜、发泡材料、形状记忆材料及药物的释放等方面。根据不同的应用要求,墨水的组成也各不相同。

2.1 制备盲文

盲文的制备有多种方法,如凸版印刷、丝网印刷、3D印刷、UV固化喷墨打印及热真空技术^[44~48]。其中UV固化喷墨打印技术由于溶剂残留少、环保、操作简便,在以触摸辨别的盲文领域有很强的生命力。目前盲文的制备主要采用金属凸版冲压纸张,形成盲文凸点的传统方式印制,这种方式的缺点是纸张成本过高(须使用耐摩擦的100%松木原浆纸张)、设备及维修成本过高(设备均为改装或国外定制款)、金属凸版冲压的方式生产效率低下。为解决以上问题,中国科学院化学研究所绿色印刷重点实验室宋延林研究员采用UV固化喷墨打印技术,结合纳米材料、高精度喷

墨控制软件、液滴三维固化成型、气液固三相线调节、墨滴浸润性调控、光固化材料研究、3D打印成型精细控制的研究,实现了高质量、绿色环保、成本低、效率高、经久耐用的盲文制备技术,该技术不仅可以印制盲文凸点,还可以灵活印制普通字符、线条图形及立体图像^[49~55]。具体地,Wu等通过使用连续打印方式及利用固液界面的限域作用,液膜与已固化结构的可控粘附消除了阶梯效应;通过墨水组成及打印参数的调整实现了表面光滑度及印刷精度的调控,热堆积及热扩散也得到了抑制(图6a),液体树脂与已固化的树脂结构之间的相互作用,填充了微结构表面的微阶梯,同时将多余的液体带走,免除了后洗的步骤。最终实现了具有光滑侧壁、高光学性能(分辨率达 $2.19\text{ }\mu\text{m}$)、各向同性、生物相容性的3D微透镜的制备,这为盲文点表面光滑度的改善提供了思路^[53]。另外,实现盲文点形貌及大小可控,还需要对三相线的移动及表面浸润性与微结构的科学性问题进行研究。他们还通过在疏水表面引入亲水的点,实现喷墨液滴的定扎,继而随三相线的收缩,喷墨液滴中的纳米颗粒在亲水区和疏水区的浸润性差异及毛细流动的共同作用下,进行图案化的有序自组装(组装过程见图6b~6e),形成具有不同形貌的3D微结构。Zhang等通过设计具有不同浸润性及表面微结构的表面,如图6(f)~

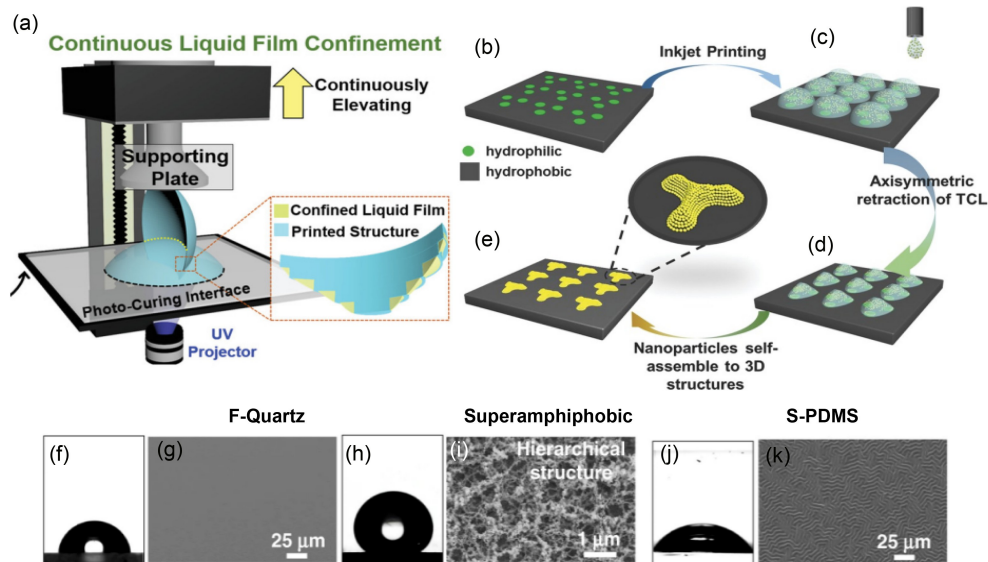


图 6 (a) 盲文制备中的液滴三维固化成型^[53] (2021 Wiley-VCH 版权许可); (b~e) 气液固三相线调节^[54] (2015 Wiley-VCH 版权许可); (f~k) 墨滴浸润性调控^[55] (2020 Springer Nature 版权许可)

Figure 6 (a) Adjustment of 3D solid molding (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright 2021 Wiley-VCH); (b~e) gas-liquid-solid three contact line (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2015 Wiley-VCH); (f~k) wettability of the inkjet droplets in braille printing (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2020 Springer Nature)

6(k)所示,控制三相线的收缩结合 UV 固化成型,利用一个墨滴实现了 3D 微结构的精确制备。这些研究结果给调控 UV 固化喷墨打印墨滴的浸润铺展行为提供了参考^[54,55]。

在制备盲文方面的其他研究包括盲文点的表面形貌及尺寸变化、如何体现盲文的色差色调的变化等。Rotar 等研究了利用 UV 固化喷墨打印丙烯酸酯基的墨水制备盲文时,基材表面修饰或未修饰时打印的盲文点表面形貌的变化,常规的盲文点要求点的直径在 1.3~1.6 mm、高度在 0.2 mm,未使用 UV 固化的墨水预涂修饰的表面减小了液滴的扩散,使得盲文点的边缘比较锐利,这主要是由于未修饰的基材其表面张力、粗糙度及毛细力大于修饰后的表面。修饰后的基材其盲文点的形貌略有变化,因为收缩率的不同,在盲文点顶端会形成凸起点,可用于盲文大写字母的确 定^[56]。Mozina 等研究了盲文的油漆层是否影响盲文的色差色调的变化及有微弱视力的人对此类盲文的辨识度。他们利用 UV 固化喷墨打印技术制备了具有 14 层、0.172 mm 高、不同色调的盲文点,研究发现在中色调区域,色彩分辨率较高,而高光和实地部分色调的分辨率均差一些。打印软件中设置的字号及套印程度的不同,会影响盲文

的辨识度。一般地,字号大及无套印的盲文辨识度高^[57]。除以纸为基材的盲文制备外,UV 固化喷墨墨水还可用于以纺织品为基材的图案或智能传感器的制造。

2.2 纺织品制造

UV 固化喷墨打印技术在智能纺织品的制造方面具有很多优势,例如按需喷墨、精准定位、节能高效、基材适应性强等,在制备光致变色或颜料基纺织品方面应用广泛。Seipel 等认为制约 UV 固化喷墨打印技术在纺织品制造中应用的关键是功能性墨水的开发,通过在 UV 固化墨水添加 蒽并吡喃、螺噁嗪类光致变色染料,发现这两类墨水都属于牛顿流体但有复杂的非牛顿流体行为,如形成不同形貌的液滴。温度是影响墨水喷印的关键因素,可通过高温减小 UV 固化墨水的粘度、加快喷印速度并改善墨水的喷印性能。另外染料的结构和类别也会影响 UV 固化墨水的喷射行为,螺噁嗪类墨水受温度的影响比蒽并吡喃类墨水大,原因是螺噁嗪类染料刚性结构庞大、分子量高的特点增加了分子间作用力,致使常温粘度较大。喷印性能蒽并吡喃类墨水液滴的拖尾比螺噁嗪类墨水长一些^[58]。他们还研究了这两类墨水用于 PET 纺织品制造时颜色的牢固度及光致变色

反应动力学与 UV 固化喷墨打印参数之间的关系,认为在墨水中添加两种染料的混合物及减小纺织品的硬度均会有效改善颜色的牢固度;光致变色墨水中的 UV 固化树脂如果有较低的交联密度会加快光致变色反应的速度^[59],打印参数则聚焦于打印皮带转速及固化用光源的灵敏度,较佳的组合为带速 50 mm/s,固化用 UV-LED 灯的灵敏度为 80%^[60]。

如果把 UV 固化墨水中的染料换为颜料,由于颜料具有增强涂膜耐久性、耐候性、耐磨性的作用,可以有效提高颜色在纺织品上的存留时间。为增加颜料颗粒与 UV 固化墨水中其他组成的相容性,研究者通过对颜料表面进行修饰或制备稳定的颜料乳液以保持墨水的稳定性及打印适性。Hakeim 等将纳米有机颜料先通过球磨和超声在非离子型分散剂的协助下进行水中分散,再通过 UV 固化树脂及光引发剂作用下对分散的颜料颗粒进行表面修饰,这一过程受有机颜料的分子结构、分散剂的种类及球磨时间的影响。他们认为其中一种颜料分散性能较好,原因是分子结构中八芳香环的结构使分子疏水性增强,与分散剂的相互作用增加,同时此类颜料的分子量较大导致位阻增加,有效阻止了颗粒的聚集及结块;所研究的三类分散剂:阳离子、阴离子及非离子分散剂中,非离子分散剂形成的墨水性能最稳定,原因是此类分散剂 zeta 电位与修饰后的颜料粒子的电位接近,同时二者均为非极性物质,有较强的相互作用;增加球磨时间可以使颜料粒子的分散粒径减小。最终的实验效果是通过 UV 固化喷墨打印将颜料墨水打印在人造丝、棉布或聚酯纤维上,在棉布上具有最佳耐光性、耐洗性及颜色饱和度,实现了比较好的颜色饱和度。Hakeim 等还采用细乳液聚合技术,将颜料颗粒与 UV 固化低聚物(聚酯丙烯酸酯)或单体(己二醇二丙烯酸酯)混合反应,制备了一种颜料的微胶囊,为颜料型墨水的稳定保存提出了一种新思路^[61,62]。Guan 等也采用微乳液聚合技术制备了一种 UV 固化喷墨用颜料稳定分散的乳液,研究了表面活性剂的用量对乳液稳定性的影响,合适的用量须形成 W/O 型乳液,协助稳定分散的十六烷可以有效阻止单体进入水相,从而促进颜料粒子的分散。不同于 Hakeim, Guan 等所用单体为苯乙烯,研究结果表明墨水中苯乙烯最佳含量为 20%,所制得的 UV 固化墨水

具有很高的颜色稳定性^[63]。

在 UV 光固化喷墨打印墨水的研究基础上,浙江理工大学邵建中团队在蓝光(波长为 400~480 nm)固化喷墨打印制备纺织品表面的印花方面取得了一系列研究成果,包括新型预聚体、单体、引发剂的研发,以及与之相关的各项打印参数的确定等,为 UV 固化体系的进一步发展指明了方向^[64~67]。UV 固化涂层由于具有无 VOC 排放、环保无毒、耐化学试剂腐蚀的特点,常被用作木材表面的修饰或保护。

2.3 木材表面的修饰或保护

UV 固化喷墨技术用于木材表面的加工是一种新型技术,特点是墨水瞬间固化形成木纹。它采用的墨水主要由光固化树脂(预聚体)、活性稀释剂(单体)、光引发剂、染色剂、助剂等组成,固化过程无溶剂挥发,可灵活设定打印的图案及样式。美国 IT 策略公司的数据调研结果表明,2023 年 UV 固化喷墨打印技术在装饰地板和木材中使用的年增长率可达 6%,具有较强的市场推广潜力,但木材表面通过 UV 固化喷墨打印实现的修饰或保护,还需要图像、材料、工艺等专业的基础研究成果推动^[68]。Sang 和 Pan 等利用由低聚物、单体、自由基型光引发剂、染色剂、表面活性剂、粘附力促进剂及添加剂组成的 UV 固化墨水,通过软件扫描获取木材表面的纹理,处理后打印输出灰度图,多层打印制得与原有木纹符合的纹理,实现了具有装饰和保护效果的打印制备木材。这种方法解决了原有技术需要人工操作,耗时耗力且效果不稳定的问题,同时也为个性化设计提供了思路^[69,70]。

研究者还针对不同的木材,开展了 UV 固化喷墨打印复型的研究。如 Stute 等通过软件处理实现对橄榄木复型, Liu 等通过对桦木复型,重点解决了利用硅烷偶联剂增强 UV 固化墨水与基材表面的粘附力^[7,71]。UV 固化层保护和修饰的木材,使用寿命延长,同时具有替代木材的可能。

2.4 在 OLED 制备中的应用

量子点薄膜是 OLED 中的关键材料,具有独特光学特性,能够有效地将蓝光转换为红光和绿光。一般把薄膜贴在液晶显示器的背光部分,用蓝色 LED 灯照射能够发出全光谱的光,通过精细调节背光可以大幅提升色域表现,让色彩更加鲜明^[7,72~74]。Duan 等利用 UV 固化喷墨打印技术

制备了钙钛矿量子点薄膜(厚度约为 $6\ \mu\text{m}$),以提高蓝光转换为绿光的转换效率。UV 固化的方式可以避免热固化产生的表面弯曲现象,同时量子点的分布也比较均匀。所使用的 UV 固化墨水组成为含钙钛矿(CsPbBr_3)的丙烯酸类 UV 固化墨水,制得的图案化的钙钛矿量子点表面形貌均一,具有较好的光学转换效率^[72]。Hu 等利用 UV 固化与喷墨打印结合的方法,制备了一种全色彩 OLED 显示器。他们通过采用由溶剂苯基环己烷、光固化丙烯酸树脂及光引发剂组成的量子点喷墨打印墨水,有效避免了咖啡环的形成,而且可以精确控制量子点薄膜的厚度。所制得的量子薄膜具有较宽的色饱和度及 $-60^\circ\sim 60^\circ$ 的发光角度^[73]。Du 等采用喷墨打印含 CdTe 量子点的聚氨酯丙烯酸酯类 UV 固化墨水,制备了具有优异机械性和弹性的薄膜。由于聚氨酯丙烯酸树脂具有极性的分子结构,与 CdTe 量子点有较好的相容性,配制的关键是墨水中的含水量不能太多,水会干扰 UV 固化反应,使得 UV 固化难以形成高分子量的聚合物,造成 UV 固化膜的表面不均一,少量水会改善薄膜的质量和光稳定性^[74]。

2.5 其他典型应用

随着科技的发展,UV 固化喷墨打印技术的应用逐渐得到推广,如在制备发泡材料或形状记忆材料,协助药物的释放等方面的应用^[75~80]。发泡材料通常具有质轻、机械性能优良的特点,Wagner 等通过在 UV 固化墨水中加入 2.5 wt% 的化学发泡剂,再将此墨水多层打印,通过改变打印的分辨率、光源及光照时间,制备了不同形貌的发泡材料,其中的关键是发泡剂用量不要太多,否则会阻止固化层中低分子单体的蒸发^[78]。Chen 等采用 UV 固化与热固化结合的方法,制备了一种具有高机械强度、良好的热稳定性及抗化学腐蚀性的环氧树脂基形状记忆材料。这种非原位的 UV 固化有效避免了喷头堵塞;通过形成化学键,增加了相邻部分的粘附性能,可以形成各向同性的机械性能;这种方法制备的环氧树脂基 3D 结构具有较好的形状记忆功能^[79]。Clark 等则尝试将 UV 固化墨水用于制备药物释放的最佳形状。他们把药物加入到 UV 固化墨水中,构建不同形状的药片,以研究形貌与药物释放的关系,研究发现薄膜状药片释放率最佳,其次是环形和网状药片,最差的是圆柱形药片,这主要是表面积的不同造成的。另

外这几种形状中单体的残留量也有差别^[80]。

综上所述,UV 固化喷墨技术正逐渐进入各种加成制造领域。

3 总结与展望

本文综述了 UV 固化喷墨打印墨水的几种典型组成及应用,主要包括被广泛应用于印制电路板制备的阻焊墨水,用于制备电极、微电子机械系统、电化学器件或传感器的含金属、金属氧化物或碳纳米材料的 UV 固化墨水。典型应用则介绍了 UV 固化墨水在盲文制备、纺织品的制造、木材表面的修饰或保护及其他如量子点薄膜、发泡材料、形状记忆材料及药物的释放等方面的应用。针对织物表面 UV 固化涂层的特殊要求,蓝光固化也成为研究热点之一。目前 UV 固化喷墨墨水的表干问题是高速打印制备的瓶颈之一,不能彻底表干的原因是固化时的氧阻聚,解决方法为采用自由基/阳离子双引发体系,在无氧环境下固化、两次辐照、增加光引发剂用量、增加光照强度或选择有抗氧化作用的单体或预聚物。未来结合 UV 固化喷墨打印技术无接触、操作简单、低成本及 UV 固化后无溶剂残留、环保的特点,针对不同应用要求添加相应的功能性粒子,开发新型 UV 固化喷墨墨水,会解决更多制造领域面临的难题。这对于加成制造领域的很多行业如柔性电子、生物医药、传感器及高性能、高机械强度新材料的开发等具有重要意义。

参考文献:

- [1] Chou, W. H.; Gamboa, A.; Morales, J. O. Inkjet printing of small molecules, biologics, and nanoparticles. *Int. J. Pharm.*, **2021**, 600, 120462.
- [2] Mendes-Felipe, C.; Oliveira, J.; Etchebarria, I.; Vilas-Vilela, J. L.; Lanceros-Mendez, S. State-of-the-art and future challenges of UV curable polymer-based smart materials for printing technologies. *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, 4(3), 1800618.
- [3] Vujčić, Đ.; Kašiković, N.; Stancić, M.; Majnarić, I.; Novaković, D. UV ink-jet printed Braille: a review on the state of the art. *Pigment. Resin Technol.*, **2021**, 50(2), 93-103.
- [4] Xiao, P.; Zhou, Y. C.; Gan, L.; Pan, Z. P.; Chen, J. W.; Luo, D. X.; Yao, R. H.; Chen,

- J. Q.; Liang, H. F.; Ning, H. L. Study of inkjet-printed silver films based on nanoparticles and metal-organic decomposition inks with different curing methods. *Micromachines*, **2020**, 11(7), 677.
- [5] Hakeim, O. A.; Arafa, A. A.; Zahran, M. K.; Abdou, L. A. W. Characterisation and application of pigmented UV-curable inkjet inks. *Pigment. Resin Technol.*, **2018**, 47(2), 164-172.
- [6] Seipel, S.; Yu, J. C.; Periyasamy, A. P.; Visková, M.; Vik, M.; Nierstrasch, V. A. Inkjet printing and UV-LED curing of photochromic dyes for functional and smart textile applications. *RSC Adv.*, **2018**, 8(50), 28395-28404.
- [7] Liu, W. H.; Hu, C. S.; Zhang, W. W.; Liu, Z. H.; Shu, J. P.; Gu, J. Modification of birch wood surface with silane coupling agents for adhesion improvement of UV-curable ink. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 148, 105833.
- [8] Scotton, R. S.; Guerrini, L. M.; Oliveira, M. P. Evaluation of solvent-based and UV-curing inkjet inks on the adhesion and printing quality of different aircraft surfaces coating. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 158, 106389.
- [9] Lee, J. H.; Kim, J. H.; Hwang, K. T.; Hwang, H. J.; Han, K. S. Digital inkjet printing in three dimensions with multiple ceramic compositions. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2021**, 41(2), 1490-1497.
- [10] Sathyanarayanan, G.; Haapala, M.; Dixon, C.; Wheeler, A. R.; Sikanen, T. M. A digital-to-channel microfluidic interface *via* inkjet printing of silver and UV curing of thiol-enes. *Adv. Mater. Technol.*, **2020**, 5(10), 2000451.
- [11] Graf, D.; Burchard, S.; Crespo, J.; Megnin, C.; Gutsch, S.; Zacharias, M.; Hanemann, T. Influence of Al₂O₃ nanoparticle addition on a UV cured polyacrylate for 3D inkjet printing. *Polymers*, **2019**, 11(4), 633.
- [12] Mionic, M.; Pataky, K.; Gaal, R.; Magrez, A.; Brugger, J.; Forro, L. Carbon nanotubes-SU8 composite for flexible conductive inkjet printable applications. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(28), 14030-14034.
- [13] Liu, X.; Li, J. J.; Zhang, P. P.; Lu, W. T.; Yang, G. L.; Zhong, H. Z.; Zhao, Y. J. Perovskite quantum dot microarrays: *in situ* fabrication *via* direct print photopolymerization. *Nano Res.*, **2022**, 15(8), 7681-7687.
- [14] 薛雨. 紫外光固化喷墨打印阻焊墨水的制备与性能研究. 合肥: 中国科学技术大学, **2021**.
- [15] 刘迎沛. 紫外光固化喷墨墨水的配方研究. 郑州: 郑州大学, **2013**.
- [16] Marcinkowska, A.; Andrzejewska, E. Viscosity effects in the photopolymerization of two-monomer systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116(1), 280-287.
- [17] Fang, S. Q.; Pang, Y. L.; Zou, Y. Q. Synthesis, UV-curing behavior and surface properties of new fluorine-containing aromatic oxetane monomers. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(4), 521-527.
- [18] Jiang, F. Z.; Drummer, D. Curing kinetic analysis of acrylate photopolymer for additive manufacturing by photo-DSC. *Polymers*, **2020**, 12(5), 1080.
- [19] Chiang, T. H.; Hsieh, T. E. A study of monomer's effect on adhesion strength of UV-curable resins. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2006**, 26(7), 520-531.
- [20] Yi, Q.; Wei, X. F.; Huang, B. Q.; Wang, Q. Effect of monomer on performance of UV-LED inkjet ink. *Appl. Mech. Mater.*, **2013**, 469, 68-73.
- [21] Jafarifard, S.; Bastani, S.; Soleimani-Gorgani, A.; Sari, M. G. The chemo-rheological behavior of an acrylic based UV-curable inkjet ink: effect of surface chemistry for hyperbranched polymers. *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 90, 399-406.
- [22] Pan, H. L.; Zhang, W.; Huang, B. Q.; Wei, X. F.; Gao, J. The effect of a prepolymer on the performance of UV ink-jet yellow ink. *Adv. Mater. Res.*, **2011**, 380, 99-102.
- [23] Fuensanta, M.; Khoshnood, A.; Martín-Martínez, J. M. Structure-properties relationship in waterborne poly(urethane-urea)s synthesized with dimethylolpropionic acid (DMPA) internal emulsifier added before, during and after prepolymer formation. *Polymers*, **2020**, 12(11), 2478.
- [24] Liang, Z. H.; Wang, X. M.; Feng, L. T.; Wu, X. F. Synthesis of UV and thermal dual curing oligomer for solder resist ink using ink-jet printing. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(17), 47428.
- [25] Yang, C.; Yang, Z. G. Synthesis of low viscosity, fast UV curing solder resist based on epoxy resin for ink-jet printing. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 129(1), 187-192.

- [26] Janek, F. ; Eichhorn, N. ; Weser, S. ; Gläser, K. ; Eberhardt, W. ; Zimmermann, A. Embedding of ultrathin chips in highly flexible, photosensitive solder mask resist. *Micromachines*, **2021**, 12(8), 856.
- [27] Begines, B. ; Hook, A. L. ; Alexander, M. R. ; Tuck, C. J. ; Wildman, R. D. Development, printability and post-curing studies of formulations of materials resistant to microbial attachment for use in inkjet based 3D printing. *Rapid Prototyp. J.*, **2016**, 22(5), 835-841.
- [28] Magdassi, S. ; Bassa, A. ; Vinetsky, Y. ; Kamyshny, A. Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks. *Chem. Mater.*, **2003**, 15(11), 2208-2217.
- [29] Moya, A. N. ; Sowade, E. ; del Campo, F. J. ; Mitra, K. Y. ; Ramon, E. ; Villa, R. ; Baumann, R. R. ; Gabriel, G. All-inkjet-printed dissolved oxygen sensors on flexible plastic substrates. *Org. Electron.*, **2016**, 39, 168-176.
- [30] Bananezhad, A. ; Jović, M. ; Villalobos, L. F. ; Agrawal, K. V. ; Ganjali, M. R. ; Girault, H. H. Large-scale fabrication of flexible solid-state reference electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, 847, 113241.
- [31] Chen, C. B. ; Kao, H. L. ; Chang, L. C. ; Lin, Y. C. ; Chen, Y. Y. ; Chung, W. H. ; Chiu, H. C. Wound-dressing-based antenna inkjet-printed using nanosilver ink for wireless medical monitoring. *Micromachines*, **2022**, 13(9), 1510.
- [32] Zhai, D. D. ; Zhang, T. Y. ; Guo, J. B. ; Fang, X. H. ; Wei, J. Water-based ultraviolet curable conductive inkjet ink containing silver nano-colloids for flexible electronics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2013**, 424, 1-9.
- [33] Layani, M. ; Cooperstein, I. ; Magdassi, S. UV crosslinkable emulsions with silver nanoparticles for inkjet printing of conductive 3D structures. *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1(19), 3244-3249.
- [34] Castro, H. F. ; Sowade, E. ; Rocha, J. G. ; Alpuim, P. ; Lanceros-Méndez, S. ; Baumann, R. R. All-inkjet-printed bottom-gate thin-film transistors using UV curable dielectric for well-defined source-drain electrodes. *J. Electron. Mater.*, **2014**, 43(7), 2631-2636.
- [35] Hamad, E. M. ; Bilatto, S. E. R. ; Adly, N. Y. ; Correa, D. S. ; Wolfrum, B. ; Schöning, M. J. ; Offenhäusser, A. ; Yakushenko, A. Inkjet printing of UV-curable adhesive and dielectric inks for microfluidic devices. *Lab Chip*, **2016**, 16(1), 70-74.
- [36] Rosa, M. ; Barou, C. ; Esposito, V. Zirconia UV-curable colloids for additive manufacturing via hybrid inkjet printing-stereolithography. *Mater. Lett.*, **2018**, 215, 214-217.
- [37] Saleh, E. ; Woolliams, P. ; Clarke, B. ; Gregory, A. ; Greedy, S. ; Smartt, C. ; Wildman, R. ; Ashcroft, I. ; Hague, R. ; Dickens, P. ; Tuck, C. 3D inkjet-printed UV-curable inks for multi-functional electromagnetic applications. *Addit. Manuf.*, **2017**, 13, 143-148.
- [38] Lesch, A. ; Cortés-Salazar, F. ; Amstutz, V. ; Tacchini, P. ; Girault, H. H. Inkjet printed nano-hydrogel coated carbon nanotubes electrodes for matrix independent sensing. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(2), 1026-1033.
- [39] Denneulin, A. ; Bras, J. ; Blayo, A. ; Neuman, C. Substrate pre-treatment of flexible material for printed electronics with carbon nanotube based ink. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**, 257(8), 3645-3651.
- [40] Das, S. R. ; Nian, Q. ; Cargill, A. A. ; Hondred, J. A. ; Ding, S. W. ; Saei, M. ; Cheng, G. J. ; Claussen, J. C. 3D nanostructured inkjet printed graphene via UV-pulsed laser irradiation enables paper-based electronics and electrochemical devices. *Nanoscale*, **2016**, 8(35), 15870-15879.
- [41] Porro, S. ; Giardi, R. ; Chiolerio, A. Real-time monitoring of graphene oxide reduction in acrylic printable composite inks. *Appl. Phys. A*, **2014**, 117(3), 1289-1293.
- [42] Giardi, R. ; Porro, S. ; Chiolerio, A. ; Celasco, E. ; Sangermano, M. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. *J Mater Sci*, **2013**, 48(3), 1249-1255.
- [43] Zhang, H. ; Xie, A. J. ; Shen, Y. H. ; Qiu, L. G. ; Tian, X. Y. Layer-by-layer inkjet printing of fabricating reduced graphene-polyoxometalate composite film for chemical sensors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14(37), 12757-12763.
- [44] Kibirkštis, E. ; Venytė, I. ; Mayik, V. ; Vakulich, D. Investigation of geometrical and physical-mechanical parameters of Braille by assessing the different types of cardboard materials. *Mechanika*, **2012**, 17(6), 656-660.
- [45] Mayik, V. ; Dudok, T. ; Kibirkštis, E. ; Venytė, I. Research of durability of Braille formed in paper.

- Mechanics*, **2019**, 25(1), 82-86.
- [46] Havenko, S.; Kochubei, V.; Labetska, M.; Khadzhyanova, S.; Kibirkštis, E.; Venyt Ė, I. Thermal analysis of Braille formed by using screen printing and inks with thermo powder. *Mater. Sci.*, **2015**, 21(1), 52-56.
- [47] Agić, A.; Mandić, L.; Gabrijelčić Tome, H. An innovative Braille alphabet teaching tool for visually impaired individuals based on advanced tactile embossed 3D graphics. *Acta Graph.*, **2018**, 29(1), 7-14.
- [48] Marcucci, M. G.; Polk, J. E. NSTAR xenon ion thruster on deep space 1: Ground and flight tests (invited). *Rev. Sci. Instrum.*, **2000**, 71(3), 1389-1400.
- [49] 宋延林, 贾志梅, 吴磊. 盲文印刷品及其制备方法, 中国, CN 108569059B, 2019-12-6.
- [50] 吴磊, 张虞, 邹苗苗, 宋延林. 2020 年 3D 打印热点回眸. *科技导报*, **2021**, 39(1), 212-219.
- [51] 刘云霞, 秦明明, 田策, 贾志梅. 提高 UV 光固化墨水表干的方法. *网印工业*, **2021**, (S2), 22-24.
- [52] Urbas, R.; Rotar, B.; Hajdu, P.; Stanković Elesini, U. Evaluation of the modified Braille dots printed with the UV ink-jet technique. *J. Graph. Eng. Des.*, **2016**, 7(2), 15-24.
- [53] Zhang, Y.; Wu, L.; Zou, M. M.; Zhang, L. D.; Song, Y. L. Suppressing the step effect of 3D printing for constructing contact lenses. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(4), e2107249.
- [54] Wu, L.; Dong, Z. C.; Kuang, M. X.; Li, Y. N.; Li, F. Y.; Jiang, L.; Song, Y. L. Printing patterned fine 3D structures by manipulating the three phase contact line. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(15), 2237-2242.
- [55] Zhang, Y.; Dong, Z. C.; Li, C. X.; Du, H. F.; Fang, N. X.; Wu, L.; Song, Y. L. Continuous 3D printing from one single droplet. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 4685.
- [56] Rotar, B.; Stanković Elesini, U.; Hajdu, P.; Leskovar, B.; Urbas, R. Morphological and dimensional properties of unmodified and modified Braille dots produced with UV-inkjet printing. *Mater. Tehnol.*, **2020**, 54(6), 879-887.
- [57] Mozina, K.; Majnaric, I.; Kovacevic, D. Do Braille cells influence legibility of texts for the sighted? *Teh. Vjesn.*, **2020**, 27(2), 429-434.
- [58] Seipel, S.; Yu, J. C.; Nierstrasz, V. A. Effect of physical parameters and temperature on the piezo-electric jetting behaviour of UV-curable photochromic inks. *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 18841.
- [59] Seipel, S.; Yu, J. C.; Viková, M.; Vik, M.; Koldinská, M.; Havelka, A.; Nierstrasz, V. A. Color performance, durability and handle of inkjet-printed and UV-cured photochromic textiles for multi-colored applications. *Fibers Polym.*, **2019**, 20(7), 1424-1435.
- [60] Li, N. W.; Ho, C. P.; Yick, K. L.; Zhou, J. Y. Effect of UV-curable inkjet printing parameters on physical, low-stress mechanical, and aesthetic properties of polypropylene knitted fabrics. *Fibers Polym.*, **2020**, 21(12), 2788-2798.
- [61] Hakeim, O. A.; Arafa, A. A.; Zahran, M. K.; Abdou, L. A. W. UV-curable encapsulation of surface—modified organic pigments for inkjet printing of textiles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, 447, 172-182.
- [62] Hakeim, O. A.; Fan, Q. G.; Kim, Y. K. Encapsulation of pigment red 122 into UV-curable resins via a mini-emulsion technique. *Pigment. Resin Technol.*, **2010**, 39(1), 3-8.
- [63] Guan, Y.; Tawiah, B.; Zhang, L. P.; Du, C. S.; Fu, S. H. Preparation of UV-cured pigment/latex dispersion for textile inkjet printing. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, 462, 90-98.
- [64] Meng, Y. D.; Huang, Y.; Wang, C. L.; Wang, L. L.; Fan, Q. G.; Shao, J. Z. Tertiaryamine linked and polysiloxane modified polyurethane acrylate oligomer and its effects of migration/co-initiation on photo-curable inkjet printing. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 152, 106114.
- [65] Meng, Y. D.; Sun, G. D.; Huang, Y.; Wang, C. L.; Wang, L. L.; Fan, Q. G.; Shao, J. Z. Design and preparation of tertiary amine modified polyurethane acrylate oligomer with co-initiation/polymerization bifunctions for photo-curable inkjet printing of textiles. *Macromol. Mater. Eng.*, **2020**, 305(7), 2000178.
- [66] Wang, C. L.; Wang, L. L.; Huang, Y.; Nan, X. Y.; Fan, Q. G.; Shao, J. Z. Preparation and characterization of phthalocyanine blue encapsulated with silane coupling agent for blue light curable inkjet printing of textiles. *Dyes Pigment.*, **2017**, 139, 453-459.
- [67] Wang, C. L.; Wang, L. L.; Huang, Y.; Meng, Y. D.; Sun, G. D.; Fan, Q. G.; Shao, J. Z.

- Fabrication of reactive pigment composite particles for blue-light curable inkjet printing of textiles. *RSC Adv.*, **2017**, 7(57), 36175-36184.
- [68] Sang, R. Development and prospects of 3D wood texture manufactured by UV inkjet printing. *J. For. Eng.* **2020**, 5, 20-28.
- [69] Sang, R. J.; Manley, A. J.; Wu, Z. H.; Feng, X. H. Digital 3D wood texture: UV-curable inkjet printing on board surface. *Coatings*, **2020**, 10(12), 1144.
- [70] Pan, X. C.; Tasdelen, M. A.; Laun, J.; Junkers, T.; Yagci, Y.; Matyjaszewski, K. Photo-mediated controlled radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 62, 73-125.
- [71] Stute, F.; Mici, J.; Chamberlain, L.; Lipson, H. Digital wood: 3D internal color texture mapping. *3D Print. Addit. Manuf.*, **2018**, 5(4), 285-291.
- [72] Duan, M.; Feng, Z. Y.; Wu, Y. W.; Yin, Y. M.; Hu, Z. P.; Peng, W. X.; Li, D. Z.; Chen, S. J.; Lee, C. Y.; Lien, A. L. Inkjet-printed micrometer-thick patterned perovskite quantum dot films for efficient blue-to-green photoconversion. *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, 4(12), 1900779.
- [73] Hu, Z. P.; Yin, Y. M.; Ali, M. U.; Peng, W. X.; Zhang, S. J.; Li, D. Z.; Zou, T. Y.; Li, Y. Y.; Jiao, S. B.; Chen, S. J.; Lee, C. Y.; Meng, H.; Zhou, H. Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color OLED displays. *Nanoscale*, **2020**, 12(3), 2103-2110.
- [74] Du, L.; Liu, Z. J.; Jiang, S. H. Inkjet-printed CdTe quantum dots-polyurethane acrylate thin films. *J. Nanomater.*, **2017**, 2017, 7409154.
- [75] Lee, H.; Jeong, J. W.; So, M. G.; Jung, G. Y.; Lee, C. L. Design of chemically stable organic perovskite quantum dots for micropatterned light-emitting diodes through kinetic control of a cross-linkable ligand system. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(23), 2007855.
- [76] Pilkenton, M.; Lewman, J.; Chartoff, R. Effect of oxygen on the crosslinking and mechanical properties of a thermoset formed by free-radical photocuring. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119(4), 2359-2370.
- [77] Hikmet, R. A. M.; Thomassen, R. Electron-beam-induced crosslinking of electroluminescent polymers for the production of multi-color patterned devices. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(2), 115-117.
- [78] Wagner, A.; Kreuzer, A. M.; Göpperl, L.; Schranzhofer, L.; Paulik, C. Foamable acrylic based ink for the production of light weight parts by inkjet-based 3D printing. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 115, 325-334.
- [79] Chen, K. J.; Kuang, X.; Li, V.; Kang, G. Z.; Qi, H. J. Fabrication of tough epoxy with shape memory effects by UV-assisted direct-ink write printing. *Soft Matter*, **2018**, 14(10), 1879-1886.
- [80] Clark, E. A.; Alexander, M. R.; Irvine, D. J.; Roberts, C. J.; Wallace, M. J.; Yoo, J.; Wildman, R. D. Making tablets for delivery of poorly soluble drugs using photoinitiated 3D inkjet printing. *Int. J. Pharm.*, **2020**, 578, 118805.