

• 专论 •

光固化 3D 打印聚酰亚胺研究进展

姚昕乐^{1,2}, 王成硕^{2,3}, 杨雨洁^{2,3}, 郭蕊^{2,4}, 姬忠莹^{2,4}, 郭玉雄^{2,4*}, 肖骏峰⁵, 孙初锋³, 王晓龙^{2*}

(1. 石河子大学化学化工学院, 石河子 832003; 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, 兰州 730000;

3. 西北民族大学化工学院, 兰州 730030; 4. 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室, 烟台中科先进材料与绿色化工产业技术研究院, 烟台 264006; 5. 深圳信息职业技术学院研究院, 深圳 518172)

摘要:近年来, 光固化 3D 打印技术因高精度、定制化、整体免装配以及快速制造等成形优点, 用于解决聚酰亚胺 (polyimide, PI) 的微型精密、异形复杂及其功能结构一体化制造技术难题, 受到了研究者的广泛研究和关注。基于光固化 3D 打印成形原理与 PI 的物理化学特性, 发展了一系列光固化 3D 打印 PI 材料及其成形技术。本文归纳总结了光固化 3D 打印 PI 材料设计制备准则, 重点介绍了立体光刻技术 (SLA)、数字光处理技术 (DLP) 和紫外辅助直书写技术 (UV-DIW) 等光固化 3D 打印 PI 研究进展, 最后通过光固化 3D 打印 PI 的应用和产业化现状提出研究发展对策。

关键词:聚酰亚胺; 增材制造; 光固化 3D 打印; 复杂构件; 航空航天

Research Progress of Vat Photopolymerization 3D Printing Polyimides

YAO Xin-le^{1,2}, WANG Cheng-shuo^{2,3}, YANG Yu-jie^{2,3}, GUO Rui^{2,4}, JI Zhong-ying^{2,4}, GUO Yu-xiong^{2,4*},
XIAO Jun-feng⁵, SUN Chu-feng³, WANG Xiao-long^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China; 3. School of Chemical Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030, China;

4. Shandong Laboratory of Yantai Advanced Materials and Green Manufacturing, Yantai Zhongke Research Institute of Advanced Materials and Green Chemical Engineering, Yantai 264006, China;

5. Shenzhen Institute of Information Technology, Shengzhen 518172, China)

Abstract: In recent years, owing to the advantages of high precision, customization, assembly-free and rapid manufacturing, vat photopolymerization 3D printing technology has been widely studied by researchers for solving the problems of polyimide (PI) with miniature precision, special-shaped complex and functional structure integration. A series of vat photopolymerization 3D printing PIs and corresponding forming technologies have been developed based on the principle of vat photopolymerization 3D printing and the physicochemical properties of PI. In this paper, the design and preparation of vat photopolymerization 3D printing PIs are summarized and the research progress of vat photopolymerization 3D printing PI fabricated by stereoscopic lithography (SLA), digital light processing (DLP), and UV-assisted direct writing (UV-DIW) is mainly introduced. The research and development countermeasures are proposed based on the application and industrialization status of vat photo-

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-16; 修回: 2023-02-06

基金项目:国家重点研发计划项目 (2022YFB4600100), 国家自然科学基金项目 (51935012), 甘肃省科技计划项目 (21JR7RA087, 20JR10RA055, 22JR5RA093), 兰州市城关区科技创新项目 (2021JSCX0023), 中国科学院“西部之光”交叉创新团队项目和绿洲学者项目

作者简介:姚昕乐 (1996-), 男, 博士, 主要从事 3D 打印高性能聚合物研究

* **通讯联系人:**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。E-mail: guoyuxiong91@163.com; 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

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.001

polymerization (VP) 3D printing PI in the final.

Keywords: Polyimide; Additive manufacturing; Vat photopolymerization 3D printing; Complex component; Aerospace

聚酰亚胺(polyimide, PI)是一类分子链上含有酰亚胺环的高分子聚合物,其具有优良的耐热性、耐溶剂性、电绝缘性、抗辐照性、机械强度以及耐磨性等^[1,2],已经被广泛应用于航空航天、武器装备、汽车制造、微电子技术等领域^[3,4],被誉为“塑料黄金”和“解决问题的能手”。然而,由于传统 PI 材料的等材制造技术(层压、模压、流延法等)仅能生产简单的块体、棒材、板材或薄膜,产品存在均匀度不一、工艺繁琐、模具浪费严重等问题,而且其二次加工的减材制造技术(车削、磨削、铣削等)耗时长且精度欠佳,严重限制了 PI 的发展。其次,随着科学研究的深入,航空航天、武器装备等高端技术领域的需求逐渐趋于个性化定制、高精度、微精密、轻量化以及复杂结构一体成形的器件制造,这已成为传统 PI 制造的关键难题。结合 3D 打印(增材制造)技术的“控形控性”优势,发展面向 3D 打印的 PI 材料及其功能、结构一体化关键制造技术具有重要的科学意义和工程应用价值。因此,将 3D 打印技术与 PI 材料有机结合并高效解决 PI 难溶难熔、成形制造的问题成为目前 3D 打印 PI 研究领域的重点^[5,6]。

3D 打印 PI 主要分为热塑性 PI^[7,8]和热固性 PI,尽管他们均以芳香族 PI 为主,但由不同二酐或二胺以及侧基官能团等构成的 PI 分子结构会产生物理化学等性能上的显著差异,研究人员依据 PI 分子结构的物理化学特性设计和开发不同的 3D 打印成形方法,从而可以快速成形制造服役于多种苛刻环境需求的异形复杂、微精密、轻量化、一体免装配等功能结构零部件。目前应用较广泛的 3D 打印技术主要包括:熔融沉积技术(FDM)^[9~11]、选择性激光烧结技术(SLS)、墨水直书写技术(DIW)^[12~17]、熔丝制造技术(FFF)^[18,19]、立体光刻技术(SLA)、数字光处理(DLP)^[20]和紫外辅助直书写(UV-DIW)等^[21]。其中,FDM 技术使用可高温熔融的热塑性 PI 线材,将其送入高温平台使固态 PI 转化为熔融态,再经过喷头挤出于平台表面,通过喷头在 XYZ 轴上的精确移动而制造 PI 三维复杂结构,其制造方式相对简单且容易实现,故 FDM 成形技术较为成熟。许文慧等^[22]制备了一系列具有特定黏度的热塑性 PI,并验证

了材料具有良好的耐热性、优异的机械性能及良好的加工性能。叶稳立^[9]通过调整 PI 材料打印工艺参数,确定了最佳打印温度并使用改进连续碳纤维增强 TPI 进行了制件打印和机械性能优化。然而,通过 FDM 技术成形的 PI 构件依然存在收缩严重、表面粗糙、微型化难、精度差、成形效率较低等不足亟待解决。SLS 是 PI 3D 打印的又一种技术。胡博奇等^[23]采用了一步法制备了可用于 SLS3D 打印的 PI 微球,并印证了其材料具有较高的亚胺化程度、优良的耐热性以及较大的比表面积和可打印性。姜海健等^[24]设计合成酞酰型聚酰胺酸(PAA),并通过溶液沉淀制备了 PI 模塑粉,其研究结果表明制备的 PI 亚胺化程度高且具有良好的可打印性。然而,SLS 技术虽然具有成形方法便捷的优势,但依然存在成形速度较慢且精度不高等缺点。因此,可以说材料是制约 3D 打印技术发展的关键因素,也是直接决定 3D 打印制件能否直接作为终端器件投入应用的重要因素。为满足高端科学技术领域的 3D 打印材料需求,具有更高耐热性、化学稳定性和更高精度的光固化 3D 打印芳香族 PI 成为研究者的重点研究方向。近年来发展起来的光固化 PI 3D 打印技术主要有三类:SLA、DLP 和 UV-DIW。基于此,本文概述了光固化 3D 打印 PI 材料的设计准则和成形方法,全面总结了光固化 3D 打印 PI 的研究进展,分析了光固化 3D 打印 PI 材料及其成形技术的优缺点,为将来光固化 3D 打印 PI 的发展提供理论支撑和技术参考。

1 光固化 3D 打印 PI 的设计与合成

光固化 3D 打印材料一般由光敏聚合物前驱体、活性稀释剂、交联剂、光引发剂和其他助剂组成,其中最重要的是光敏聚合物前驱体,它直接决定和影响打印材料及其成形构件的主要性能。在光固化 3D 打印 PI 体系中,作为光敏聚合物前驱体的光敏 PI 或聚酰胺酸(PAA)对整体材料性能起主导作用。因传统 PI 的溶解性较差且一般不具有光敏性,不易于加工,因此其制备方法一般是先合成 PAA 溶液,再通过流延法、热压法或挤出成形并高温酰亚胺化以生产简单的 PI 薄膜或块

体。为了突破传统 PI 制造技术壁垒,光固化 3D 打印技术结合光敏 PI 体系逐步发展起来,其中光敏 PI 的溶解性、光敏性以及打印成形工艺成为目前的技术关键突破口。因此,近年来的研究设计制备准则一般为:首先在 PI 侧链、末端或分子结构中引入光敏基团以增加其光敏性能,其次可以通过引入不对称基团、调控 PI 合成单体结构和聚合物分子结构等方式提高溶解度。最后,依据不同的 3D 打印成形技术特点,基于设计合成的光敏 PI 或 PAA 前驱体与活性稀释剂、交联剂或光引发剂组成具有可光固化成形或流变特性调控成形的 3D 打印墨水。

光固化 PI 的合成一般是由一种或多种二胺和二酐单体经过脱水缩合并酰亚胺化制成,其合成方法可以分为一锅法和两步法。一锅法首先设计合成 PAA 前驱体,然后在溶液中进行程序升温使 PAA 发生缓慢酰亚胺化反应合成 PI,进而在 PI 溶液中对分子链上的羟基或羧基进行光敏基团的接枝改性,沉淀分离得到光敏 PI 低聚物,再与活性稀释剂、交联剂及光引发剂等混合配制为光敏墨水,最后进行 3D 打印制造 PI 结构,如图 1 中的一锅法所示。而在两步法中,光敏低聚物有两种制备方式(方法一:使合成的 PAA 低聚物与含氨基的活性单体发生离子键合,形成 PAA 盐溶液;方法二:在 PAA 的羧基上接枝活性基团,使 PAA 低聚物具有光敏性),然后直接进行样品的 3D 打印成形,最后对其进行热处理使 PAA 发生酰亚胺化反应同时释放溶剂形成 PI 结构,如图 1 中两步法所示。两种合成方法各有优劣,一锅法虽然合成步骤繁琐、耗时长,但尺寸稳定性较好。而两步法的合成步骤虽然操作简便、耗时较短,但部分 PI 构件的尺寸收缩率较高,不易于控制形状和精度。

2 光固化 3D 打印 PI 成形与应用研究现状

2.1 光固化 3D 打印 PI 成形方法比较

光固化 3D 打印 PI 的成形方式一般有 SLA、DLP 和 UV-DIW 等技术,其中 SLA 技术通过电脑控制激光扫描光敏墨水的方法以成形固体线段,组合线段为面,进而在成形平台的下降过程中实现三维模型的堆叠构筑。这种 3D 打印技术的优点是成形精度高、材料化学性质稳定,同时也存

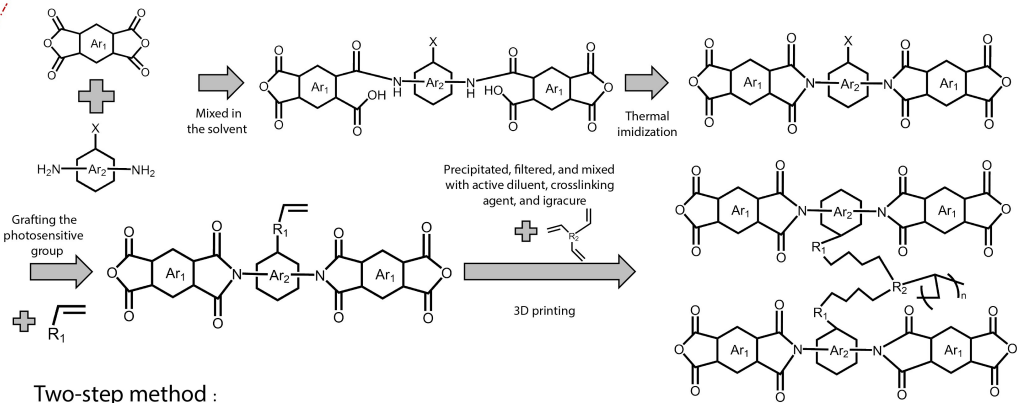
在光固化树脂用量大、成形速度较慢等问题。为此,在 SLA 技术的基础上发展了 DLP 3D 打印技术,它使用面成形的紫外光投影原理,成形平台在上方,树脂料盒在下方,通过电脑控制紫外光投影,将光固化树脂成形于平台上,再经过成形平台在 Z 轴方向上的抬升,实现三维结构的制造,从而显著缩短成形时间。这种制造方法虽然对光敏树脂的界面附着力要求较高,但是它具有的成形速度较快、精度高、节省树脂等优点而被研究人员广泛关注。最后是墨水直书写技术(UV-DIW),其通过高压喷头挤出光敏墨水并协同紫外光辅助固化,通过在 XYZ 轴上运动进而制造三维构件。其虽然成形精度较低,但是具有机械性能优异、材料利用率高以及可打印高黏度墨水等优点,为方便比较,以上三种 3D 打印成形技术特点已总结于表 1 中。

2.2 立体光刻技术(SLA)

为了解决传统 PI 难以通过机械加工等方法制造复杂微精密器件的问题,Hegde 等^[25]发展了一种可光固化 3D 打印的有机凝胶。研究人员首先通过将均苯四甲酸酐(PMDA)与 2-羟乙基丙烯酸酯反应开环得到二丙烯酸酯-二酸,并在典型反应条件下得到二丙烯酸酯-二酸的氯化物,再将 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)与二丙烯酸酯-二酸的氯化物进行逐步生长聚合反应,最终合成了 PMDA-ODA 的聚二丙烯酸酯(PADE)聚合物,如图 2(a)所示。将 PADE 与一定比例溶剂混合并添加适量光引发剂和光吸收剂,制备了 PAA 光敏墨水。进而使用大面积光固化扫描投影的 3D 打印技术(SLA)将具有 15% 固含量的 PADE 光敏墨水制造了复杂且拥有各向异性的三维结构。如图 2(b)所示,经过干燥处理和完全亚胺化后,测试验证其 PI 构件发生了 52% 的各向同性收缩,并指出这种收缩与三维物体的形状和大小无关。虽然此项研究中 3D 打印的 PMDA-ODA PI 表现出与商业 Kapton® 薄膜相似的热和机械性能,但这种多步聚合方法也限制了其商业可行性。此外,所打印的有机凝胶具有较低的机械完整性,自支撑能力较差,限制了其在打印大型结构方向的发展。但是其作为 PI 前驱体为 3D 打印的制造技术提供了经验,为将来 PAA 盐光敏墨水的发展做理论铺垫。

Herzberger 等^[26]进一步对此工作进行了优化,开发了更简单的光敏 PAA 凝胶的制造方法。

One-pot method :



Two-step method :

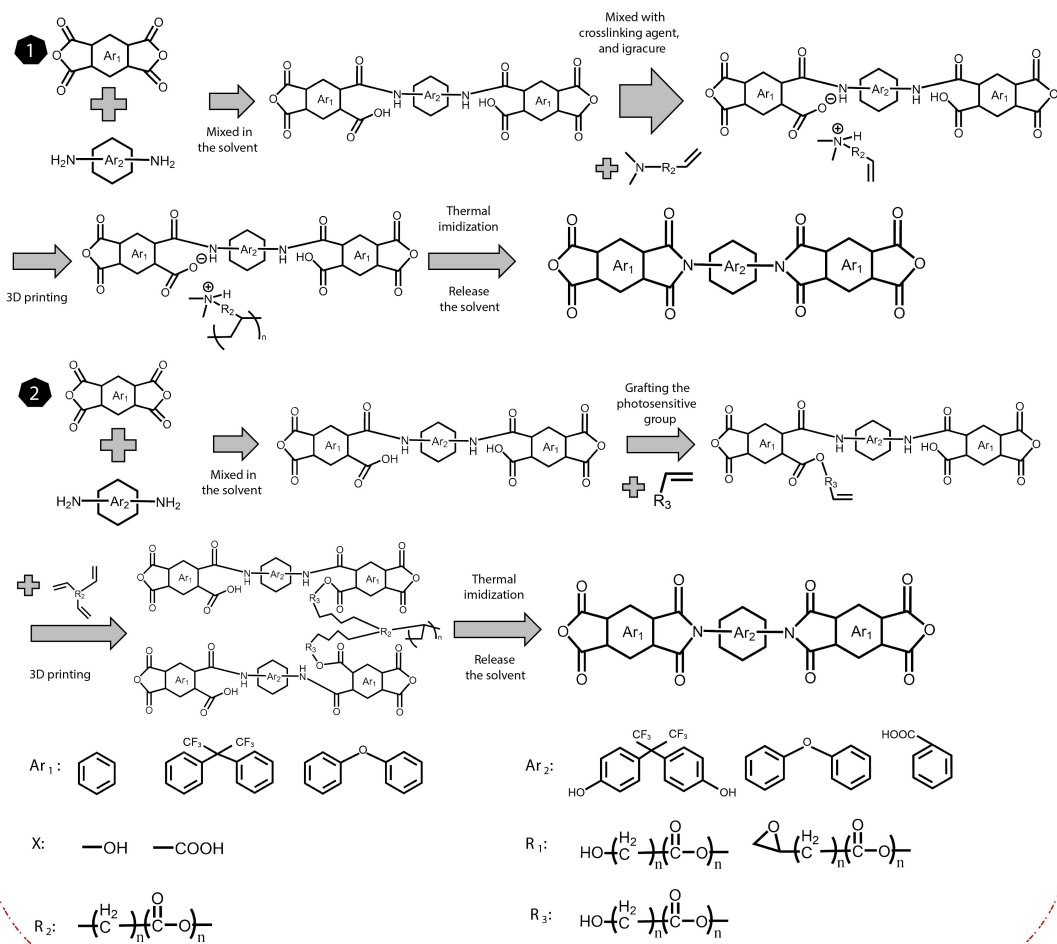


图 1 光固化 3D 打印 PI 设计与制备方法示意图

Figure 1 Schematic diagram of design and preparation method of PI for vat photopolymerization 3D printing

表 1 SLA,DLP,UV-DIW 成形技术的对比

Table 1 Comparison of SLA, DLP, and UV-DIW techniques

	墨水消耗	成形速度	成形精度	PI 墨水需求	墨水黏度要求
SLA	多	中	100 μm	高光敏性;高精度	中等黏度
DLP	多	快	20 μm	高光敏性;高精度;高成形速度	低黏度
UV-DIW	少	慢	150 μm	高自支撑性;材料机械性能	高黏度

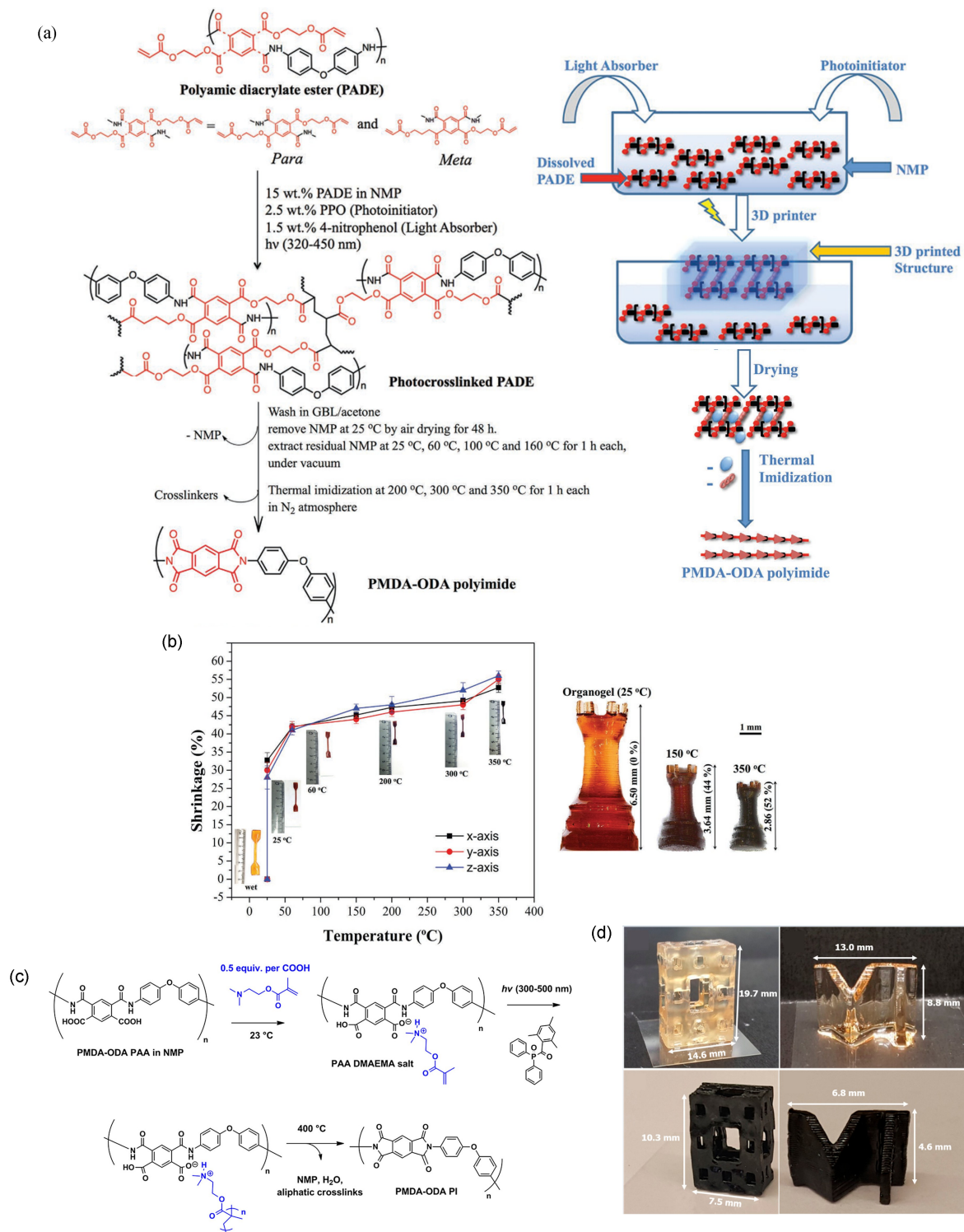


图 2 (a)光敏 PADE 的制备和酰亚胺化;(b) 打印的构件沿 x , y , z 轴尺寸的收缩率(%)作为热处理温度的函数图^[25] (2017 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可);(c) PAA 的 DMAEMA 盐的制备以及酰亚胺化过程;(d) 3D 打印格子结构和字母的机凝胶及其热处理到 400 °C 后的照片^[26] (2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 2 (a) The synthesis of PADE and its imidization; (b) Dimensional shrinkage (%) of the printed structures along the x , y , and z axes as a function of postprocessing temperature (Reprinted with permission from Ref. [25]; Copyright 2017 John Wiley & Sons, Inc.); (c) The synthesis of poly(amide acid) DMAEMA salt and its imidization; (d) 3D-printed lattice structure and block letters organogel and after printing and heating to 400 °C (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright 2018 American Chemical Society)

研究者通过使用 2-(二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)与 PMDA-ODA 的 PAA 溶液进行简单的阴阳离子配位制备了具有光敏性的 PAA 盐溶液,并将其与引发剂 TPO 混合制备了 PAA 光敏墨水,如图 2(c)所示。这种方法的提出简化了 3D 打印 PAA 墨水的合成步骤,提升了打印 PAA 凝胶的自支撑性。同时通过 SLA 3D 打印技术制造了具有晶格结构的 PAA 构件,如图 2(d)所示。经研究表明,当加热有机凝胶制备全芳香的 PMDA-ODA PI 时,其酰亚胺化的构件热稳定性高达 500 °C,美中不足的是样品的收缩率仍旧达到了 48%左右,形状稳定性较低,但可维持部分保真度。

2.3 数字光处理技术(DLP)

PI 的光敏改性一般在其低聚物形成后,因此制备 PI 选用的单体需要带有功能性侧基,如酚羟基,使其能够与需要接枝的光敏基团反应;再例如需要单体良好的溶解性以改善 PI 的溶解性,可以在分子结构中引入含氟单体等。Guo 等^[27]首次实现了无溶剂型光敏 PI 的合成,如图 3(a)所示,其使用 2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷(6FOHA)、1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(SiDA)、六氟二酐(6FDA)和顺丁烯二酸酐(MA)为主要单体合成了溶解性良好的 PI,然后经过甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的接枝实现了 PI-g-GMA 光敏 PI 低聚物的制备。与适量 N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、聚乙二醇 400 二丙烯酸酯(PEG400DA)和光引发剂 819 混合,制备了可 3D 打印的光敏 PI 墨水,同时验证了光敏墨水具有良好的可打印性(即剪切变稀能力和光固化分辨率)。使用 DLP 3D 打印技术制造了兼具力学性能、耐热性和高精度的 PI 运动器件。通过分析机械性能和热稳定性的测试结果,如图 3(c)和 3(d)所示,可以看出 3D 打印的 PI 制件无论在 25 °C 还是 300 °C 热处理后均具有良好的抗拉强度,而且在 DMA 测试下的玻璃化转变温度可达 242 °C,具有比 3D 打印商用墨水更高的热稳定性。此外,PI 构件经过 300 °C 热处理后表现出良好的机械性能,其打印的多种运动器件均可呈现出精细的表面结构,其分辨率可以达到 50 μm,如图 3(b)和 3(e)所示。以此项工作为一步法制备光固化 3D 打印 PI 研究基础,为将来光敏 PI 的发展提供了理论支持。

Li 等^[28]通过使用双酚 A 型二醚二酐(BPA-DA)、3,5-二氨基苯甲酸(DABA)和 ODA 自由共聚得到了 PI,然后通过令 PI 的羧基和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)的羟基之间发生 Steglich 酯化反应,将双链接枝到 PI 的骨架上。最后混合光敏单体、光抑制剂和光引发剂后,制得具有快速紫外诱导自由基聚合能力的 3D 打印形状记忆墨水(SMPI)。使用 DLP 和 DIW 同时打印了四维形状记忆 PI 复合结构。经过测试表明,样品具有良好的形状记忆性能,当形状变换温度设定为 160 °C,其形状稳定性可达 99.8%,形状恢复率可达 98.3%。此外,研究者还设计了自折叠盒和具有刺激响应功能的夹持器来表征形状记忆 PI 的设计多样性和空间形状记忆性能,为 PI 先进制造提供了具有参考价值的研究思路。

通过对之前工作^[27]的改进优化,Yao 等^[29]使用 6FOHA、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、SiDA 和 MA 按标准程序合成了 PAA 并通过溶液亚胺化合成了 PI 溶液,经过典型的接枝方法将 GMA 接枝在 PI 的分子链上使其具有光敏性。最后通过与 NVP、TMPTA、光引发剂和少量溶剂充分混合后制备了配方简单的 PI 光敏墨水,同时验证了墨水具有良好的剪切变稀能力以及较高的打印精度。为了进一步发展光敏 PI 在自润滑器件领域的应用,使用研制的 PI 光敏墨水与传统涂膜法铸造的 PI 进行摩擦学性能对比,如图 4(a)和 4(b)所示,测试结果表明光敏 PI 具有与传统铸膜制造的 PI 相似的摩擦学性能,而且经过 TGA 和纳米硬度测试也验证了其良好的热稳定性以及机械性能。最后制造了具有精密结构的 PI 运动器件以验证光敏 PI 墨水的成形能力和应用潜力,如图 4(c)所示。为了进一步提升光敏 PI 的自润滑性能,研究者将 PTFE 微粉作为自润滑添加剂,与 PI 光敏墨水进行原位复合,并 3D 打印制造了自润滑性能优异的 PSPI-PTFE 复合材料^[30],如图 4(d)所示。摩擦学性能和机械性能的测试研究结果表明,PTFE 微粉的复合改性赋予了 PI 材料优异的减摩抗磨性能,且对机械性能的影响较小,如图 4(e)所示。为了证明复合材料的应用价值,又 3D 打印制造了具有精密润滑轨道的按需润滑滚珠轴承,如图 4(f)所示。一系列研究的发展为将来 PI 应用于航空航天、武器装备或汽车制造等领域的轻量化、定制化提供了参考。

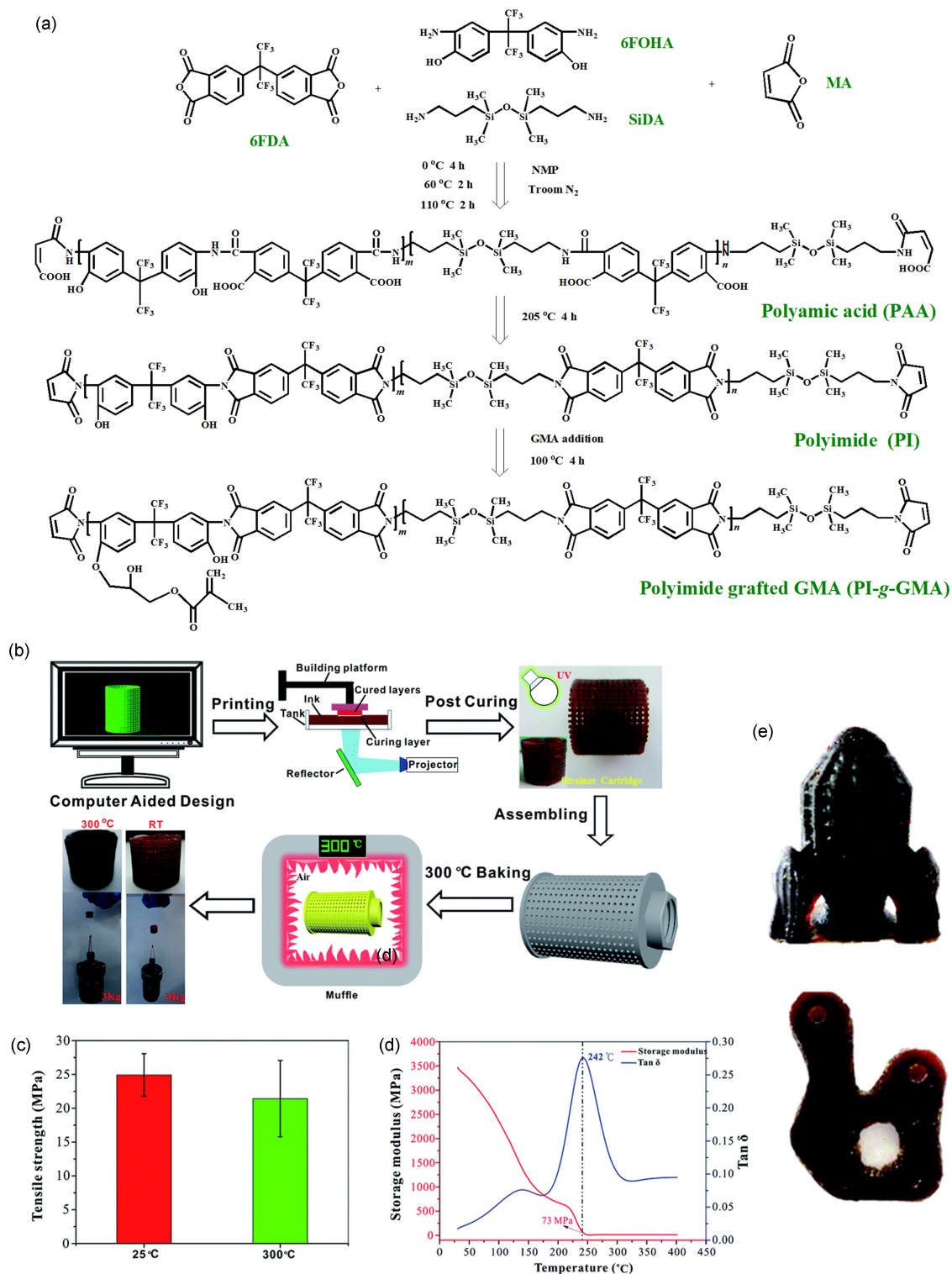


图 3 (a) 光敏 PI 低聚物的合成; (b) 3D 打印 PI 滤油器及在马弗炉中 300 °C 烘烤 3 h 试验; (c) 光固化 PI 在 300 °C 烘烤 3 h 前后抗拉强度的比较; (d) 利用 DMA 测定光固化 PI 的热力学性能; (e) 3D 打印火箭模型和发动机座^[27] (2017 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 3 (a) Synthesis of photosensitive polyimide oligomer; (b) 3D printing of polyimide oil filter and the baking test at 300 °C for 3 h in Muffle; (c) Comparison of tensile strength of UV cured PI before and after baking at 300 °C for 3 h; (d) Thermomechanical property of UV cured PI measured with DMA; (e) Photos of 3D printed rocket model and motor mount (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2017 The Royal Society of Chemistry)

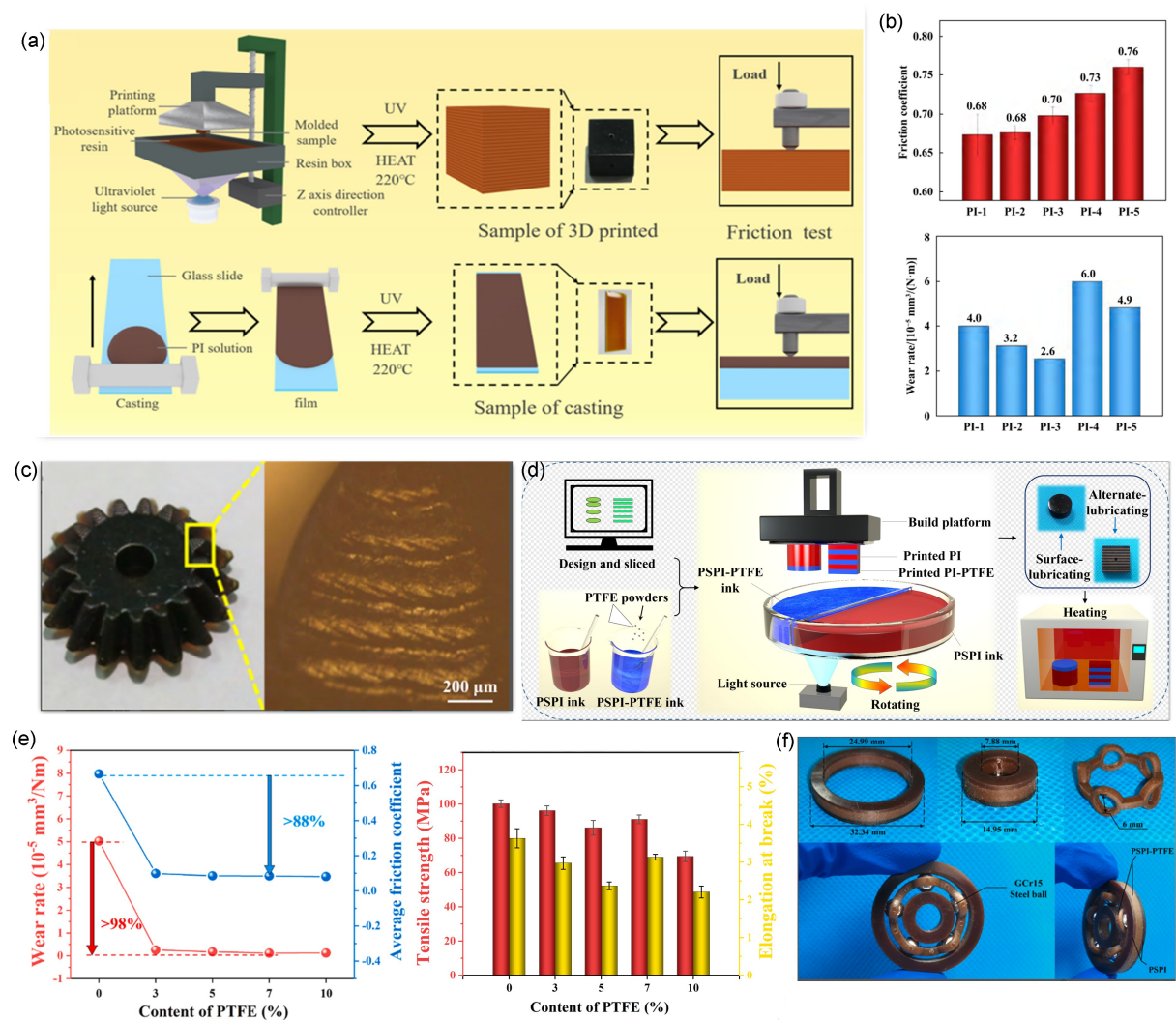


图 4 (a) PI 样品的 DLP 3D 打印和涂膜成形的制备原理示意图; (b) PI 样品的 COF 和磨损率^[29]; (c) 3D 打印的 PI 运动构件; PSPI 和 PSPI-PTFE 复合材料的(d)制备和 3D 打印及后处理示意图; (e) COF 值、磨损率、拉伸强度和断裂伸长率随 PTFE 含量的变化规律; (f) DLP 3D 打印制造的目标区域润滑轴承照片^[30] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 4 (a) Schematic illustration of samples manufactured by DLP 3D printing and casting; (b) COF and wear rate of PI samples^[29]; (c) 3D printing of polyimide moving part; (d) Schematic diagram of the fabrication process of PSPI and PSPI-PTFE composites and post treatment; (e) COFs, wear rates, tensile strength and elongation at break of PSPI-PTFE composites with the PTFE content; (f) Photographs of target-region-lubricating bearings fabricated by DLP 3D printing of PI and PSPI-PTFE composite inks (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2022 Elsevier)

Liu 等^[31] 使用 Kapton® 薄膜的原料(PMDA, ODA)作为 PI 的主要原料,再与 6FOHA 单体进行聚合、马来酸酐封端合成了聚酰胺酸前驱体,然后按标准程序在 6FOHA 的羟基上接枝了 GMA,通过调配活性稀释剂比例制备了具有较高固含量的光敏 PI 墨水。研究测试结果表明,其制备的 PI 结构具有良好的成形能力、较低的收缩率以及较好的热稳定性。此外,还系统地研究了 3D 打印成形方向对其机械性能的影响,验证了不同打印方向下样品的机械性能差异,且这一差异会随着热

固化时间的增加而逐渐减弱。此研究的发展为以 Kapton® 为原料合成光敏 PI 墨水的方法提供了新思路,对工程材料的结构成形设计具有指导意义。

2.4 紫外辅助直书写技术(UV-DIW)

为制造具有优异性能和良好适用性的 PI 材料,Guo 等^[32] 发展了一种具有高结构强度和低收缩率的光敏 PI,首先利用 4, 4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)与 ODA 进行缩聚形成 PAA,再加入一定量甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)与 PAA(ODPA-ODA)上的羧基发生缩合反应,最终合成 PAA-HEMA 光敏树脂低聚

物,如图 5(a)所示。将其与交联剂 TMPTA、溶剂和光引发剂混合最终制得光敏 PAA 墨水并进行了 UV-DIW 成形制造,如图 5(b)所示。为验证其合成的光敏墨水可打印性,研究者通过使用旋转流变仪对 PI 墨水进行了黏度测试,发现当剪切速率大于 $200\text{ GPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,黏度随剪切速率的增加而降低,验证了其墨水具有良好剪切变稀能力,如图 5(c)所示。经过 UV-DIW 打印及亚胺化后,尺寸收缩率可降低至约 6%。为测试不同打印方向和环境中的机械性能,进行了抗拉强度测试,结果表明,无论在真空或是大气中,成形件在各打印方向上均具有较高的拉伸强度, 45° 方向打印的制件在真空中的拉伸强度最高可达 90 MPa 以上,如图 5(d)所示。此外,还使用光敏墨水进行了多

种器件的 3D 打印,证实了其在绝缘包覆材料一体成形(具有良好的导电性)和高弹性模量的弹簧零部件(20 个循环周期后仍具有良好的回弹性能)等领域的应用潜力,如图 5(e)~5(g)所示,为光固化 3D 打印 PI 应用于微电子或航空航天工程、军事制造等领域的发展提供了理论支撑。

Wu 等^[33]首次在传统 4, 4'-双马来酰亚胺二苯甲烷 (BDM) 和 2, 2'-双烯丙基双酚 A (DBA) 树脂体系的基础上,以一种简便的方法开发了新型双马来酰亚胺 (BMI) 混合油墨。以 BDM 和 DBA、活性稀释剂 *N*-乙烯基吡咯烷酮和光引发剂 819 为原料合成了具有良好的 UV 固化性能和流变性能的光敏 BMI 墨水,通过使用 UV-DIW 技术打印了多种复杂三维结构。通过实验发现,BMI

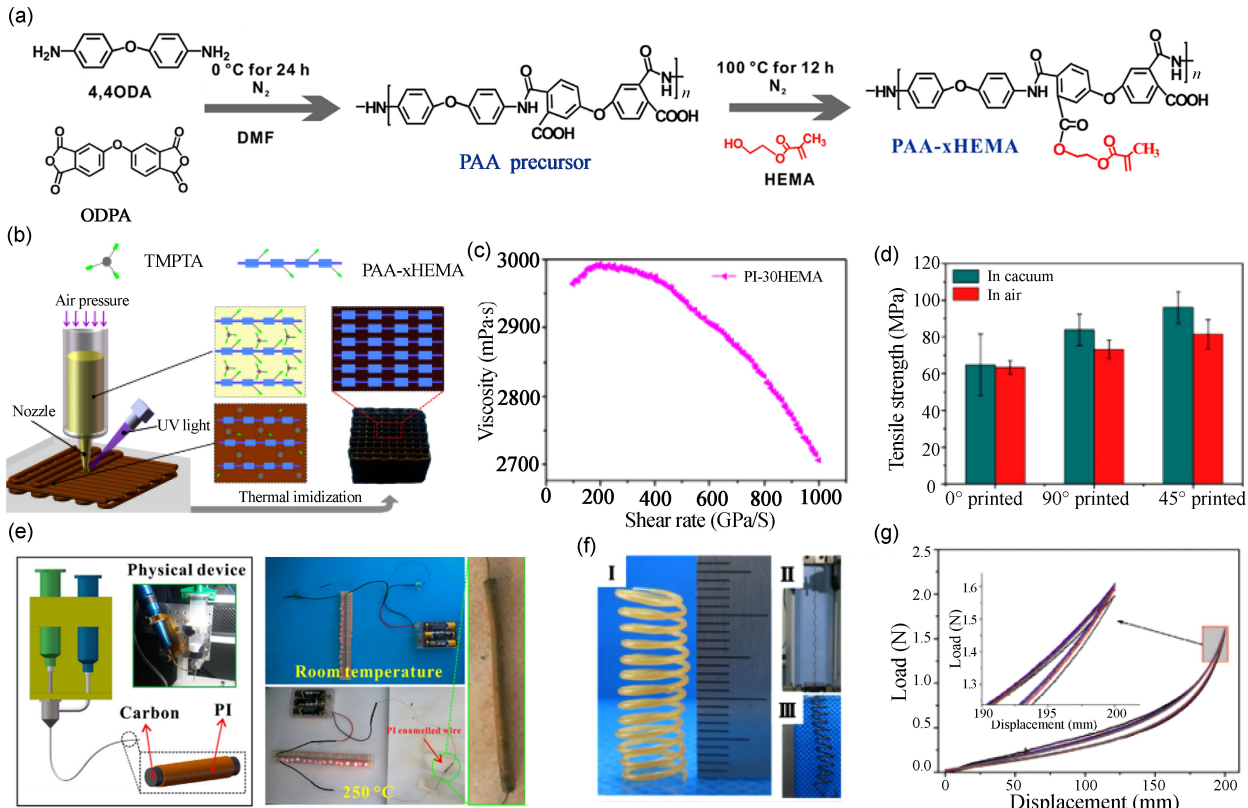


图 5 (a) PAA 的光敏基团接枝; (b) 利用 UV-DIW 技术进行结构成形示意图以及对其进行热酰亚胺化后得到的 PI 构件; (c) 表观黏度随剪切速率的变化曲线; (d) 不同打印方向下 3D 打印 PI 的抗拉强度; (e) 核壳结构 3D 打印零件的设计方案及实体图像; (f) 3D 打印自支撑弹簧在 200% 应变拉伸试验前 (I) 和 20 个周期后 (II, III) 的图像; (g) 20 个拉伸周期的典型载荷-位移曲线^[32] (2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 5 (a) PAA grafted with photosensitive groups; (b) Schematic illustration of two stage UV-DIW 3D printing of polyimides and the printed architectures are thermally imidized to obtain the polyimide objects; (c) The curve of apparent viscosity as a function of shear rate; (d) The tensile strength of 3D printed PI with different printing directions; (e) The design scheme and entity image of core-shell 3D printing parts; (f) The optical images of 3D printed self-supporting spring before (I) and after 20 cycles of tensile testing with 200% strain (II, III); (g) The typical load-displacement curves during 20 tensile-cycles (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.)

墨水具有良好的可打印性,通过 UV-DIW 技术和加热后处理可实现高精度 BMI 结构成形,成形步骤如图 6 所示。而且其成形构件具有较高的机械性能、尺寸稳定性和耐热性,可媲美传统成形的 BMI 构件。此研究成果为酰亚胺类光敏树脂的配制方法提供了新思路,同时也解决了双马来酰亚胺的难溶解、难加工成形等问题,推动了特种工程塑料领域的发展。

Rau 等^[34]沿用其团队先前设计的可光固化全芳香 PI 墨水方案,并将其与 UV-DIW 技术结合,通过对墨水配方的改进,制造并打印了具有高黏度和自支撑性的 PAA DMAEMA 有机凝胶,如图 7 所示。该方法提出了一种为高黏度 PAA DMAEMA 光敏墨水的 3D 打印成形的解决方案,同时利用该成形方式可制备复杂三维结构:桁架和蜂窝状结构。干燥加热样品至 400 °C 以促进牺牲交联降解和酰亚胺化,尽管结构保持了一定形

状保真度,但其仍然会产生 45% 的热收缩。显然,使用 UV-DIW 的 3D 打印方法为高黏度光敏聚酰亚胺墨水的成形制造提供了设计思路,但由于热收缩较大且复杂结构制造存在较多问题等原因,需要进一步对其配方和制造工艺进行优化。

Arrington 等^[35]继续沿用其团队的 3D 打印制造方法和光敏墨水,通过使用 UV-DIW 技术和调配的 PAA DMAEMA 光敏墨水制造了具有复杂三维结构和微米尺度分辨率的 PI。值得一提的是,该研究在通过 420 °C 的热处理以除去溶剂、促进牺牲交联降解并进行酰亚胺化后,继续对 PI 结构加热至 1000 °C,得到没有开裂或气孔的复杂碳结构,如图 8 (a) 和 8(b) 所示。此外,碳结构的表征结果显示其在 700~1000 °C 的热解后可显著提升电导率。这种通过 UV-DIW 技术和 PAA 光敏墨水制造具有复杂形状碳结构的成形方法对未来制造具有导电性能良好或大型制件的碳结构具有指导意义。

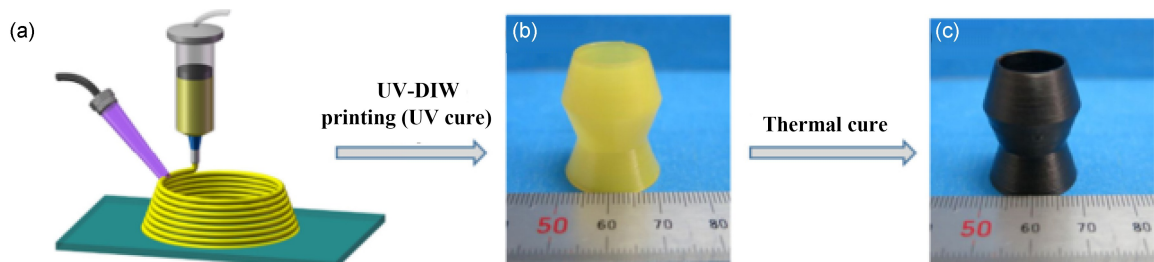


图 6 采用 UV-DIW 技术制造 BMI 构件:(a) UV-DIW 技术制造 BMI 的一般方法,(b) UV-DIW 成形的高精度 BMI 构件,(c) 热固化后的高精度 BMI 构件^[33] (2019 Elsevier 版权许可)

Figure 6 UV-DIW additive manufacturing of BMI. (a) General route of UV-DIW using the BMI ink, high-resolution structure (b) after UV-DIW and (c) after thermal cure (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2019 Elsevier)

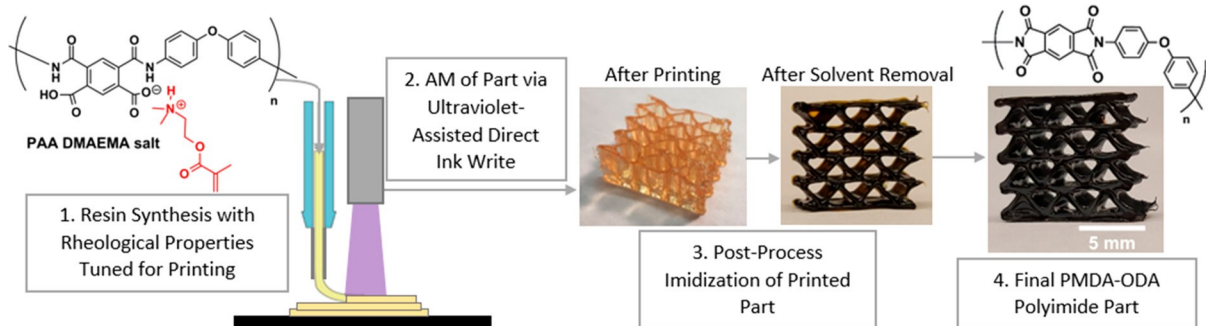


图 7 通过 UV-DIW 技术制造了具有自支撑性的 3D 有机凝胶结构,并进行热处理以释放溶剂和促进 DMAEMA 牺牲交联结构的热降解,同时促使 PAA 有机凝胶发生酰亚胺化形成全芳香族的 PMDA-ODA PI 构件^[34] (2018 American Chemical Society 版权许可)

Figure 7 Printing using UV-DIW produced a self-supporting 3D organogel structure. Thermal treatment released the solvent, promoted thermal degradation of the DMAEMA crosslinks, and imidized the ink to yield all-aromatic PMDA-ODA PI parts (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2018 American Chemical Society)

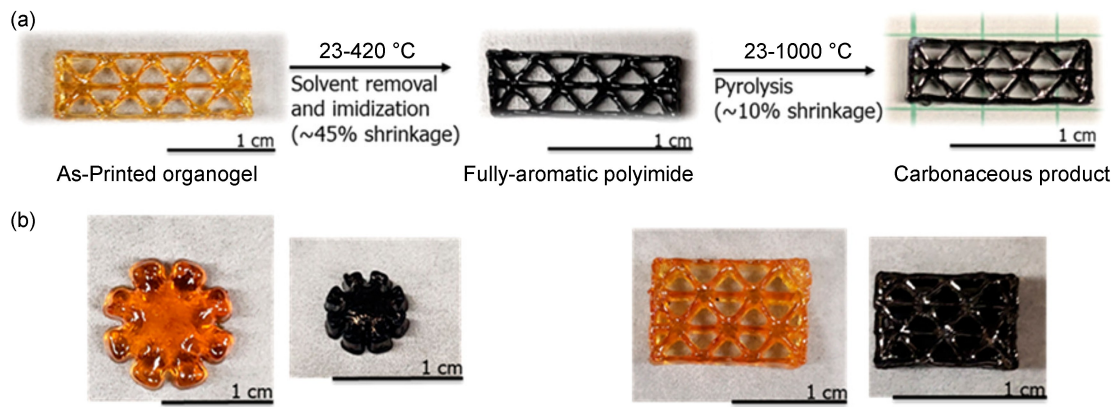


图 8 (a) 使用 UV-DIW 技术制造 PAA 构件及其在酰亚胺化和热解后图像; (b) 应用 UV-DIW 技术制造 24 wt% PAA 打印各种几何形状的有机凝胶及其碳化后图像^[35] (2021 American Chemical Society 版权许可)

Figure 8 Digital photographs of (a) structure produced using UV-DIW additive manufacturing of PAA ink during each stage of part processing, and (b) organogel in various geometries and following carbonization printed using UV-DIW with 24 wt% PAA in NMP (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2021 American Chemical Society)

3 结论与展望

3.1 结论

光固化 3D 打印 PI 的出现有效解决了目前传统制造方法中存在的复杂结构成形困难、材料均匀度不佳、模具浪费或精度较差等问题。目前,无论是通过 PAA 分子链还是 PI 分子链接枝光敏基团,均可制备光固化性能良好的 3D 打印墨水。通过 SLA、DLP 或 UV-DIW 技术制造的微精密或运动器件也证明了 PI 与 3D 打印技术结合的可行性和科学意义,但同时也带来了新的问题,即光固化 PI 构件的机械性能、耐热性或摩擦学性能均与传统铸造 PI 存在一定差距。首先,PI 分子量以及其墨水中的活性稀释剂、交联剂等影响了材料的机械性能、热稳定性和耐磨性。其次,基于光固化 3D 打印层层制造技术的成形原理,其成形堆积面会不可避免的产生各向异性,这种层间结合力相比一次成形的更弱,因此会对材料性能产生影响。再者,由于 3D 打印需要而加入的可挥发溶剂也会在打印过程中占据一定体积,当样品在加热挥发溶剂后,体积收缩以及溶剂原先占据的微孔会不可避免的产生。最后,PI 光敏基团的化学接枝手段通过打乱分子链对称性,提高了 PI 在有机溶剂中的溶解度,使齐聚体前驱体的固含量更高,并在一定程度上减少了后续固化的收缩率,但同时也会削弱它们的机械性能。

3.2 展望

未来光固化 3D 打印 PI 的研究趋势和热点应

从几下方面展开。在材料综合性能方面,可以针对其机械性能、耐热性或摩擦学性能等进行复合材料的原位复合改性,发展系列复合 3D 打印 PI 材料;同时,在不影响其机械性能、热稳定性或溶解性的基础上为 PI 分子链上引入多种活性官能团以增加其光敏性或层间结合力,旨在发展具有极高固含量甚至纯 PI 的光敏墨水。光固化 3D 打印 PI 研究顺应科技发展的需要,对于未来在微电子、飞行器或空间装备制造等领域的应用具有推动作用。在功能化方面,可以根据其单方面的功能技术需求,系统研制具有低介电常数、耐高低温、高强度、高精度、抗辐照、耐腐蚀等功能化 3D 打印 PI 材料。针对构件应用场景和服役环境,如航天航空、微电子以及核能源开发等,开发具有特殊功能性和复杂结构一体制造的 3D 打印 PI 材料,以此发挥 3D 打印 PI 材料及其功能结构一体化制造的优势。在 PI 成形技术方面,应注重现有成熟技术下的 PI 材料及其工艺研究,系统优化和分析不同成形技术下的 PI 制造工艺和高精度专用成形设备的研制,开展微尺度、宏观尺度以及大尺寸的 PI 器件成形工艺体系,探明跨尺度 3D 打印 PI 器件的结构设计、结构性能关系规律。在应用和产业化方面,紧跟国家在智能制造 3D 打印高性能材料及开发的政策方针,大胆在我国高端科学技术领域进行推广,与相关企业和事业单位紧密结合,推进 3D 打印 PI 结构器件或零部件的设计、制造及其应用验证,从功能定制化设计制造和

应用角度出发提出 3D 打印 PI 材料在相关技术领域(天线基板、绝缘部件、微精密耐热部件以及 5G 通讯精密部件等)的功能验证和应用拓展,从产学研结合的理念大力推进我国 3D 打印 PI 材料的应用进程,促进高端材料行业及高性能材料学领域的发展和创新突破。3D 打印 PI 材料及其功能结构一体化制造技术势必成为解决我国在高性能材料科学技术领域中难题的关键材料和重要技术解决方案。

参考文献:

- [1] 齐胜利, 吴战鹏, 武德珍, 金日光. 具有高表面反射性和导电性的聚酰亚胺-银复合薄膜的制备. *高分子通报*, **2013**, (4), 133-145.
- [2] 丁镜红, 杨昌, 王梓桐, 郭玉雄, 郭蕊, 宫琛亮, 胡海媛, 王晓龙, 王齐华. 3D 打印多孔热固性聚酰亚胺含油复合材料. *摩擦学学报*, **2022**, 42(5), 888-899.
- [3] Gouzman, I.; Grossman, E.; Verker, R.; Atar, N.; Bolker, A.; Eliaz, N. Advances in polyimide-based materials for space applications. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(18), e1807738.
- [4] Yu, C. Y.; Ju, P. F.; Wan, H. Q.; Chen, L.; Li, H. X.; Zhou, H. D.; Chen, J. M. Enhanced atomic oxygen resistance and tribological properties of PAI/PTFE composites reinforced by POSS. *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 139, 105427.
- [5] 张燕, 职欣心, 武晓, 郭晨雨, 毕洪生, 刘金刚. 聚酰亚胺材料在智能制造领域的应用进展. *化工新型材料*, **2019**, 47(5), 1-4.
- [6] 谢文迪, 穆宵宵, 郭玉雄, 冯利邦, 张晓琴, 王晓龙. 增材制造高性能聚合物及其应用研究进展. *光电工程*, **2021**, 48(9), 4-18.
- [7] 郝彩霞, 高敬民, 易勇, 王进, 贺继东. 热塑性聚酰亚胺及其改性材料的制备与性能. *高分子通报*, **2017**, (1), 35-46.
- [8] 王凯, 高生强, 詹茂盛, 范琳, 杨士勇. 热塑性聚酰亚胺研究进展. *高分子通报*, **2005**, (3), 25-32.
- [9] 叶稳立. 高性能热塑性聚酰亚胺及其复合材料增材制造研究. 长春: 吉林大学, **2019**.
- [10] Ye, W. L.; Wu, W. Z.; Hu, X.; Lin, G. Q.; Guo, J. Y.; Qu, H.; Zhao, J. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 182, 107671.
- [11] 何显运, 刘金彦, 张小东. 用于 3D 打印的聚酰亚胺/聚碳酸酯共混物性能研究. *塑料科技*, **2021**, 49(5), 44-47.
- [12] 丁镜红. 热固性聚酰亚胺及其复合材料直书写 3D 打印研究. 兰州: 兰州大学, **2021**.
- [13] 杨昌. 直书写 3D 打印多孔聚酰亚胺自润滑材料及其摩擦学特性研究. 宜昌: 三峡大学, **2021**.
- [14] Feng, C. A.; Yu, S. S. 3D printing of thermal insulating polyimide/cellulose nanocrystal composite aerogels with low dimensional shrinkage. *Polymers*, **2021**, 13(21), 3614.
- [15] Kim, T.; Bao, C.; Hausmann, M.; Siqueira, G.; Zimmermann, T.; Kim, W. S. Electrochemical sensors: 3D printed disposable wireless ion sensors with biocompatible cellulose composites. *Adv. Electron. Mater.*, **2019**, 5(2), 1970007.
- [16] Qin, S. Y.; Jiang, Y.; Ji, Z. Y.; Yang, C.; Guo, Y. X.; Zhang, X. Q.; Qin, H. L.; Jia, X.; Wang, X. L. Three-dimensional printing of high-performance polyimide by direct ink writing of hydrogel precursor. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(27), 50636.
- [17] Yang, C.; Jiang, P.; Qin, H. L.; Wang, X. L.; Wang, Q. H. 3D printing of porous polyimide for high-performance oil impregnated self-lubricating. *Tribol. Int.*, **2021**, 160, 107009.
- [18] Abbott, A.; Gibson, T.; Tandon, G. P.; Hu, L.; Avakian, R.; Baur, J.; Koerner, H. Melt extrusion and additive manufacturing of a thermosetting polyimide. *Addit. Manuf.*, **2021**, 37, 101636.
- [19] Roach, D. J.; Roberts, C.; Wong, J.; Kuang, X.; Kovitz, J.; Zhang, Q.; Spence, T. G.; Qi, H. J. Surface modification of fused filament fabrication (FFF) 3D printed substrates by inkjet printing polyimide for printed electronics. *Addit. Manuf.*, **2020**, 36, 101544.
- [20] 姚听乐. 光固化 3D 打印聚酰亚胺复合材料及其自润滑表界面与构件研究. 兰州: 西北民族大学, **2022**.
- [21] 郭玉雄, 秦世煜, 姜宇, 贾鑫, 王晓龙. 3D 打印聚酰亚胺研究进展. *高分子通报*, **2022**, (8), 12-20.
- [22] 许文慧, 于颖, 杨婷, 张春武, 侯豪情. 新型可 3D 打印聚酰亚胺的制备及其性能研究. *江西师范大学学报(自然科学版)*, **2018**, 42(4), 405-410.
- [23] 胡博奇, 陈昊, 邹立勇, 刘飞燕, 林新红, 尤庆亮. 一种用于 SLS 型 3D 打印聚酰亚胺微球的制备. *化学与生物工程*, **2019**, 36(6), 21-24.
- [24] 姜海健, 苏桂明, 方雪, 陈明月, 崔向红, 张晓臣,

- 宋美慧. 双峰分布超细聚酰亚胺粉末的制备. 绝缘材料, **2020**, 53(7), 34-38.
- [25] Hegde, M.; Meenakshisundaram, V.; Chartrain, N.; Sekhar, S.; Tafti, D.; Williams, C. B.; Long, T. E. 3D printing all-aromatic polyimides using mask-projection stereolithography: processing the nonprocessable. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(31), 1701240.
- [26] Herzberger, J.; Meenakshisundaram, V.; Williams, C. B.; Long, T. E. 3D printing all-aromatic polyimides using stereolithographic 3D printing of polyamic acid salts. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(4), 493-497.
- [27] Guo, Y. X.; Ji, Z. Y.; Zhang, Y.; Wang, X. L.; Zhou, F. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(31), 16307-16314.
- [28] Li, X.; Yang, Y. Y.; Zhang, Y. M.; Wang, T. M.; Yang, Z. H.; Wang, Q. H.; Zhang, X. R. Dual-method molding of 4D shape memory polyimide ink. *Mater. Des.*, **2020**, 191, 108606.
- [29] 姚昕乐, 孙初锋, 郭玉雄, 张晓琴, 姬忠莹, 郭蕊, 王晓龙, 王齐华. 光固化 3D 打印与传统涂膜法制备聚酰亚胺的摩擦学性能比较研究. 摩擦学学报, **2022**, 42(4), 812-821.
- [30] Yao, X. L.; Ji, Z. Y.; Guo, R.; Sun, C. F.; Guo, Y. X.; Wang, X. L.; Wang, Q. H. 3D printing of PTFE-filled polyimide for programmable lubricating in the region where lubrication is needed. *Tribol. Int.*, **2022**, 167, 107405.
- [31] Liu, Z. Q.; Cai, Y. L.; Song, F. F.; Li, J. J.; Zhang, J.; Sun, Y.; Luo, G. Q.; Shen, Q. Study on chemical graft structure modification and mechanical properties of photocured polyimide. *ACS Omega*, **2022**, 7(11), 9582-9593.
- [32] Guo, Y. X.; Xu, J. W.; Yan, C. Y.; Chen, Y. Q.; Zhang, X. Q.; Jia, X.; Liu, Y.; Wang, X. L.; Zhou, F. Direct ink writing of high performance architected polyimides with low dimensional shrinkage. *Adv. Eng. Mater.*, **2019**, 21(5), 1801314.
- [33] Wu, T.; Jiang, P.; Zhang, X. Q.; Guo, Y. X.; Ji, Z. Y.; Jia, X.; Wang, X. L.; Zhou, F.; Liu, W. M. Additively manufacturing high-performance bismaleimide architectures with ultraviolet-assisted direct ink writing. *Mater. Des.*, **2019**, 180, 107947.
- [34] Rau, D. A.; Herzberger, J.; Long, T. E.; Williams, C. B. Ultraviolet-assisted direct ink write to additively manufacture all-aromatic polyimides. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(41), 34828-34833.
- [35] Arrington, C. B.; Rau, D. A.; Vandenbrande, J. A.; Hegde, M.; Williams, C. B.; Long, T. E. 3D printing carbonaceous objects from polyimide pyrolysis. *ACS Macro Lett.*, **2021**, 10(4), 412-418.