

• 研究论文 •

低氧阻聚巯基-烯炔光聚合体系在近红外墨水直写 3D 打印中的应用

胡鹏, 潘越, 徐航, 缪佳涛, 刘仁*
(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 上转换粒子辅助近红外光聚合在 3D 打印领域展现出良好的应用前景。然而, 上转换粒子的荧光效率较低, 使得打印材料的表面容易遭受严重的氧阻聚作用, 降低了打印速度与打印精度。本文在 3D 打印墨水的设计中引入巯基-烯炔光聚合单体克服了这一困难。通过优化打印墨水配方, 发现以二级硫醇和烯丙基单体为光固化基质, 添加 4% 触变剂的墨水表现出最佳的热稳定性和打印性能。利用最佳墨水配方进行近红外 3D 打印, 成功实现了黑色晶格结构和无支撑螺旋结构 25 mm/s (1 mm 直径喷嘴) 的快速打印。打印材料的力学性能与模具成型材料的力学性能相当, 拉伸强度可达 55 MPa。

关键词: 近红外光聚合; 上转换粒子; 墨水直写; 巯基-烯炔光聚合

Low Oxygen Inhibition Thiol-ene Photopolymerization System for Near-infrared Ink Direct Writing 3D Printing

HU Peng, PAN Yue, XU Hang, MIAO Jia-tao, LIU Ren*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Upconversion particle-assisted near-infrared photopolymerization (UCAP) has shown promising applications in 3D printing. However, due to the low fluorescence efficiency of upconversion particles, the surface of the printed material suffers from severe oxygen inhibition effects. It reduces the printing speed and printing accuracy. In this study, we overcome this difficulty by introducing thiol-ene photopolymerization monomers into the ink design. By optimizing the printing ink formulation, it was found that the ink with secondary thiol-olefin monomer as the light-curing substrate and 4% thixotropic agent addition exhibited the best thermal stability and printing performance. By using this optimal ink formulation for 3D printing, fast printing of black lattice structures and unsupported spiral structures at 25 mm/s printing speed (1 mm diameter nozzle) was successfully achieved. The mechanical properties of the printed material were comparable to those of the molded material, with a tensile strength of 55 MPa.

Keywords: Near-infrared photopolymerization; Upconversion particle; Direct ink writing; Thiol-ene photopolymerization

光固化 3D 打印作为一项前沿性的新兴制造技术, 具有成本低、精度高、能耗小、制造速度快等诸多优点^[1,2], 在生物医疗、组织工程、微流体、微电子等领域有广泛的应用^[3~5]。在所有的固化 3D 打印技术中, 基于挤压成型的墨水直写技术

(direct ink writing, DIW), 因其具有固化速度快、表面质量好、原材料利用率高以及打印方式简单易行等优势^[6~8], 是制造三维结构最通用的方式。

由于紫外光的穿透能力有限, 常见的紫外光辅助的 DIW 技术难以实现深色体系和填料体系

收稿: 2023-02-13; 修回: 2023-03-03

* 通讯联系人: 刘仁, E-mail: liuren@jiangnan.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.007

的深层固化^[9],限制了其在复合材料、功能器件打印领域中的应用。利用穿透力强的近红外光作为固化光源可有效解决这一问题。上转换粒子(up-conversion particles, UCPs)是一类遵循反斯托克斯原理的新型发光材料,通常由无机基质及掺杂在其中的稀土离子组成,将 UCPs 分散在光聚合体系中,可以将吸收的近红外光转换成紫外-可见光,从而实现传统紫外光聚合体系的均一固化^[10,11]。目前,上转换粒子辅助近红外光聚合(upconversion particle-assisted near infrared photopolymerization, UCAP)技术已在 3D 打印、深层固化和生物医药等领域展示出了巨大的应用潜力^[12~14]。然而,UCAP 聚合诱导期长,加上激光的热效应的影响,使得固化材料表面存在明显的氧阻聚效应^[15,16],不利于打印材料的快速保形与整体固化,降低了打印速率与打印精度,甚至影响打印材料的力学强度。因此迫切需要一种方法来解决打印材料表面的氧阻聚问题。

自由基聚合中的氧阻聚效应,是由于活性自由基会优先与空气中的氧气反应,生成无引发活性的过氧自由基,从而降低引发效率。巯基-烯烃光聚合体系具有点击化学的特点,反应活性高,选择性强^[17]。值得一提的是,硫醇作为过氧自由基的强供氢体,被过氧自由基夺氢后可以继续生成活性硫自由基进一步参与聚合反应,因此巯基-烯烃体系具有对氧气不敏感的特点^[18,19],将其应用在光聚合中,能够大幅缓解甚至消除体系的氧阻聚效应,提高聚合反应速率^[17]。同时,由于巯基-烯烃体系遵循自由基逐步聚合机理,使聚合材料具有更均一的聚合网络结构和更低的聚合收缩应力^[17],有利于提高材料的力学性能^[20]。

本文将巯基-烯烃光聚合单体引入近红外光固化打印墨水的设计中,以减弱固化材料表面的氧阻聚效应。此外,利用近红外光的穿透性优势,探索黑色材料的 3D 打印。利用实时红外光谱和流变仪研究了打印墨水的固化特性和流变特性。通过研究喷嘴直径、气压和打印速度等工艺参数,确定了可打印窗口范围。最后在优化的打印参数下制备出高精度的立体晶格结构与悬空结构,同时测试了打印材料的机械性能。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP):

>95%,Sigma-Aldrich;四(3-巯基丁酸)季戊四醇酯(PE1);工业级,南京恒桥化学技术材料有限公司;1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(TTT):Sigma-Aldrich;光引发剂苯基双(2,4,6-三甲苯基甲酰基)氧化膦(BAPO):工业级,湖北固润科技有限公司;上转换粒子 NaYbF₄:Tm (99.5 mol% Yb, 0.5 mol% Tm)的合成过程详见参考文献^[21]。气相二氧化硅:赢创 AEROSIL 200。黑色染料:巴斯夫百丽晶黑 L0086。

近红外 3D 打印墨水的制备:将光引发剂 BAPO 溶解在硫醇单体内,再加入烯丙基单体 TTT (控制巯基与双键摩尔含量相同)、上转换粒子、颜料和气相 SiO₂ 混合物经高速分散机以 2000 r/min 分散 5 min,获得可近红外光固化的打印墨水。其中光引发剂含量占总质量的 1 wt%,上转换粒子占总质量的 2 wt%,颜料占总质量的 0.5 wt%。

1.2 测试与表征

实时红外光谱测试:使用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10 series, ThermoFisher),在线监测双键特征吸收峰和巯基峰面积的变化,表征树脂固化过程中双键与巯基的转化率(Conversion)。采用 980 nm 连续激光作为激发光源(FC-W-980H-50W,长春新产业光电技术有限公司),光强为 25 W/cm²,转化率计算公式如下式所示。选用的双键特征峰在 1638 cm⁻¹ 处,巯基特征峰在 2500 cm⁻¹ 处。

$$\text{Conversion} = (1 - A_t/A_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为光照前特征吸收峰面积; A_t 为光照 t 时刻特征吸收峰面积。

激光共聚焦显微拉曼:使用 DXR2xi 显微拉曼成像光谱仪(ThermoFisher, 532 nm 激光光源,测试深度 100 μm ,步进为 2 μm),表征固化材料不同深度处的拉曼谱图,利用双键与巯基特征吸收峰计算对应官能团转化率,计算方法同实时红外测试。样品置于 300 μm 厚的圆孔模具中,经 25 W/cm² 近红外辐照 200 s。对大于 100 μm 的打印线条结构,将打印的聚合物线条截断,使用 4000 目砂纸将截面打磨平滑,再经显微拉曼测试截面中心到边缘不同距离处的转化率。

触变性能测试:使用旋转流变仪(HAAKE MARS60, ThermoFisher)表征不同气相 SiO₂ 添加量下墨水的流变特性。流变台与转子间隙设置为 0.3 mm,触变-结构恢复测试选择应力振荡模

式,设置三段恒定剪切,第一段剪切应力为 30 Pa,第二段剪切应力为 1000 Pa,第三段剪切应力恢复为 30 Pa,频率设置为 1 Hz,记录储能模量 G' 随时间的变化;粘弹性测试选择控制应力振荡模式,频率设置为 1 Hz,设置剪切应力从 10 Pa 到 10000 Pa,记录储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的变化。

热稳定性测试:使用差示扫描量热仪(DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH)测试打印墨水的热稳定性。温度范围 20~150 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流速为 20 mL/min,观察放热情况以确定发生热聚合的初始温度。

打印过程:DIW 打印机由点胶机 ML-808GX-CTR(日本武藏高科技株式会社)改装而成,打印平台为 15 cm $\times$ 15 cm $\times$ 1 cm 的铝板,环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。打印时,将打印墨水转移至打印料筒中,装上活塞并用离心机进行脱泡处理,转速设置为 4000 r/min,离心 5 min。脱泡后将料筒放置到自制的 DIW-3D 打印机上,选用不同直径喷嘴,配合高压挤出装置,利用平台的三轴运动实现打印,同时配合近红外点光源挤出材料进行实时固化(图 1)。

力学性能测试:使用 Instron 5967 万能测试系统进行拉伸测试,拉伸速度 5 mm/min。样条尺寸参照 GB-T 1040-92。标距 25 mm,宽 6 mm,厚 2 mm。经 DIW 打印的样条,喷嘴直径 0.6 mm,光强 25 W/cm ^{2} ,光斑直径 2 mm,堆叠 4 层,总厚度约 2 mm,打印时的环境温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,打印好的样条再经 25 W/cm ^{2} 的近红外光进行后固化。模具内成型固化的样条,使用边长为 2 cm 的正方形

近红外匀化光斑,在 25 W/cm ^{2} 的近红外光强下,来回往复对样条进行辐照(2 mm/s,由点胶机控制光斑移动)。

2 结果与讨论

2.1 DIW 打印墨水的光固化行为

为了在 UCAP 过程中获得较高的引发效率,UCPs 的荧光发射带应尽可能地与光引发剂的吸收带重叠。铟掺杂的 UCPs 是 UCAP 的理想选择。在本实验中,通过水热法合成了微米级棒状 UCPs,如图 2(b)所示,粒子呈六棱柱型,长约 15 μm ,直径约 4 μm 。微米尺寸的 UCPs 相比于纳米级粒子具有更少的表面缺陷,进而可表现出更高的上转换效率和荧光强度^[21]。如图 2(a)展示了引发剂 BAPO 的吸收光谱与 UCPs 的荧光发射光谱。其中,UCPs 的发射带主要集中在两个波段,分别是位于 330~370 nm 区间的 UV A 发射带,和位于 430~480 nm 的可见光发射带。引发剂的吸收光谱与 UCPs 在 350 nm 处的发射峰重叠程度高,因此该波段发射带可被 BAPO 吸收,从而实现近红外光聚合反应。

图 3(a)展示了不同巯基-烯烃体系在近红外辐照下,巯基(SH)和双键(DC)官能团转化率随时间的变化曲线。由于一级硫醇 PETMP 比二级硫醇 PE1 活性更高,因此表现出更高的聚合速率。所选用的烯丙基单体,其双键难以发生自聚反应^[17],且固化体系内的巯基和双键的摩尔含量相同,因此巯基与双键的转化率和聚合速率基本一致,保证了体系内官能团的均匀转化。同时,巯基

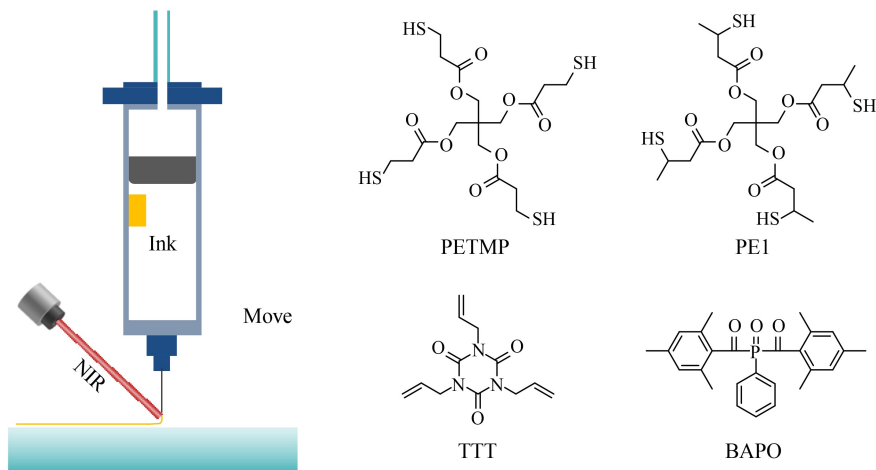


图 1 近红外 DIW 打印过程示意图及本研究所使用的硫醇、烯烃单体和光引发剂结构

Figure 1 Schematic diagram of the near infrared DIW printing process, and the structure of thiol-ene monomers, photoinitiator used in this study

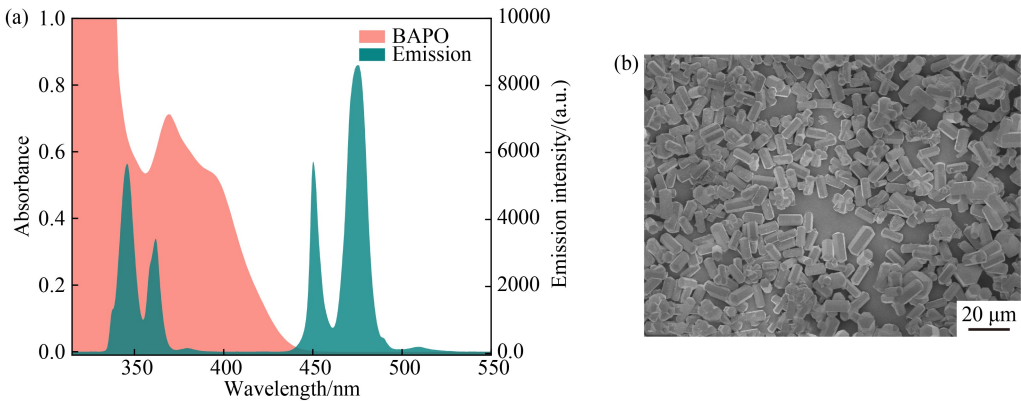


图 2 (a) 光引发剂 BAPO 吸收光谱与上转换粒子在 980 nm 激发下的荧光光谱;(b) 上转换粒子形貌电镜图

Figure 2 (a) Absorption spectrum of photoinitiator BAPO and fluorescence spectrum of upconversion particles under 980 nm excitation; (b) SEM image of the morphology of upconversion particles

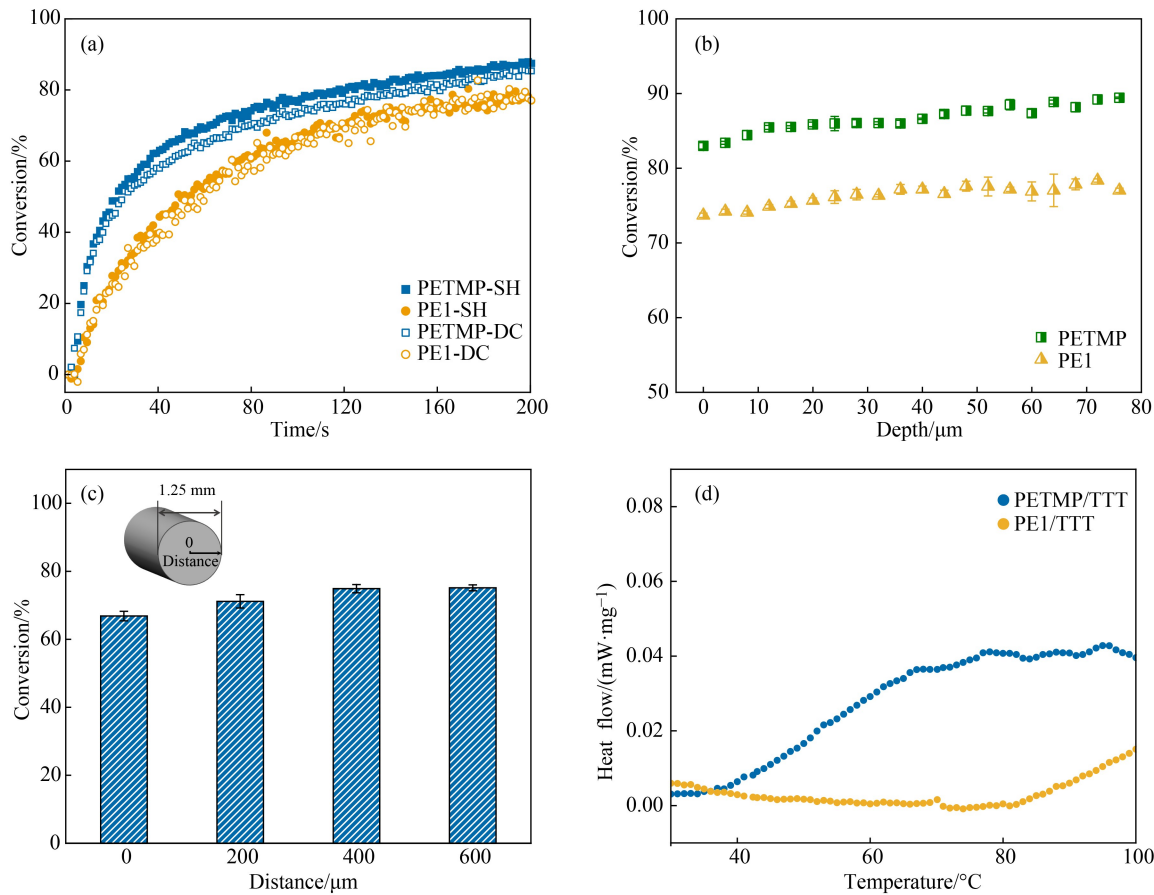


图 3 (a) 不同巯基-烯炔体系的官能团转化率-时间曲线(UCPs 含量 2 wt%, 光强 25 W/cm²);(b) 不同巯基-烯炔体系的双键转化率-深度曲线(UCPs 含量 2 wt%, 光强 25 W/cm², 辐照时间 200 s);(c) 聚合物线条横截面中心到边缘不同距离处的双键转化率;(d) 不同巯基-烯炔体系热稳定性测试(DSC 升温速率为 5 °C/min)

Figure 3 (a) Functional group conversion-time curves of different thiol-ene systems (UCPs content 2 wt%, light intensity 25 W/cm²); (b) Double bond conversion-depth curves of different thiol-ene systems (UCPs content 2 wt%, light intensity 25 W/cm², irradiation time 200 s); (c) Double bond conversion at different distances from the center of the polymer line cross section to the edge; (d) Thermal stability test of different thiol-ene systems (DSC temperature increase rate 5 °C/min)

作为供氢体,可与体系内的过氧自由基反应,生成硫自由基,进一步引发聚合反应,消除了氧阻聚效应,使固化材料的表层与内部不存在转化率梯度差异,如图 3(b)所示,二级硫醇体系的表面和内部转化率均维持在 75% 附近,一级硫醇体系则大于 80%。图 3(c)为打印的 1.25 mm 直径的聚合物线条(PE1/TTT),从横截面中心到边缘不同距离处的双键转化率分布,中心处(0 μm)的转化率为 68%,边缘处(600 μm)的转化率为 75%,相差较小,说明在更大的深度范围内,表层和内部均固化完全。但巯基-烯烃体系的稳定性不如传统的丙烯酸固化体系,图 3(d)所示是两种巯基-烯烃体系的热稳定性测试。由于一级硫醇反应活性更高,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时即发生聚合反应,二级硫醇体系在 80 $^{\circ}\text{C}$ 时才开始发生聚合反应,考虑到打印过程的稳定性,后续实验优先选用稳定性更好的二级硫醇固化体系(PE1/TTT)。

2.2 DIW 打印墨水的触变性调控

在 DIW 打印中,要求墨水具有一定的触变性,即在剪切力的作用下,产生剪切变稀行为,使墨水能够顺利从喷嘴中被挤出,并且在剪切力撤除后迅速恢复以保持形状,这往往需要添加额外的助剂。本文选用气相 SiO_2 作为触变剂,其添加量对墨水触变性的影响如图 4(a)所示。随着气相 SiO_2 添加量的增加,打印墨水的初始模量逐渐增加。当气相 SiO_2 添加量为 4 wt% 时,打印墨水就已具有良好的触变性,表现为墨水在受到剪切应

力作用后,模量迅速减小 3 个数量级,而当剪切作用停止后,模量能够迅速恢复到与初始值相当的水平,表明其结构恢复能力较好,适用于 DIW 打印。随着 SiO_2 含量的继续升高,墨水虽具有触变性,但其黏度迅速上升,已经不利于挤出。此外,为了保证打印出的堆积结构不坍塌,需要额外的光固化来提高材料的力学强度,图 4(b)为墨水在近红外辐照下,流变性能与双键转化率的变化过程。打印墨水在辐照前储能模量 G' 大于损耗模量 G'' ,处于凝胶态,开始辐照后,随着转化率的上升, G' 和 G'' 也快速上升。这一测试模拟了墨水在挤出后,受近红外辐照后的变化过程,单体交联后为结构提供了更好的保形能力。

墨水的状态可以根据储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的大小来判定,当 G' 大于 G'' 时,为凝胶态,当 G' 小于 G'' 时,为流动态。不同气相 SiO_2 添加量下墨水的 G' 、 G'' 与剪切应力的关系如图 5 所示。以图 5(a)为例,添加触变剂气相 SiO_2 后,当剪切应力较小时,墨水的 G' 和 G'' 能维持相对稳定的数值,并且 G' 均大于 G'' ,表明此时墨水均处于凝胶状态。当剪切应力增大到某个值时, G' 会迅速减小, G'' 则增大, G' 和 G'' 相等时的剪切应力称为剪切屈服应力。之后 G'' 开始减小,但 G' 的下降幅度更大,此时 G' 均低于 G'' ,表明墨水变成了可被挤出的液体状态。当气相 SiO_2 添加量为 4 wt% 时,剪切屈服应力为 340 Pa,随着气相 SiO_2 添加量的增加,剪切屈服应力逐渐增大,当气相 SiO_2 添加

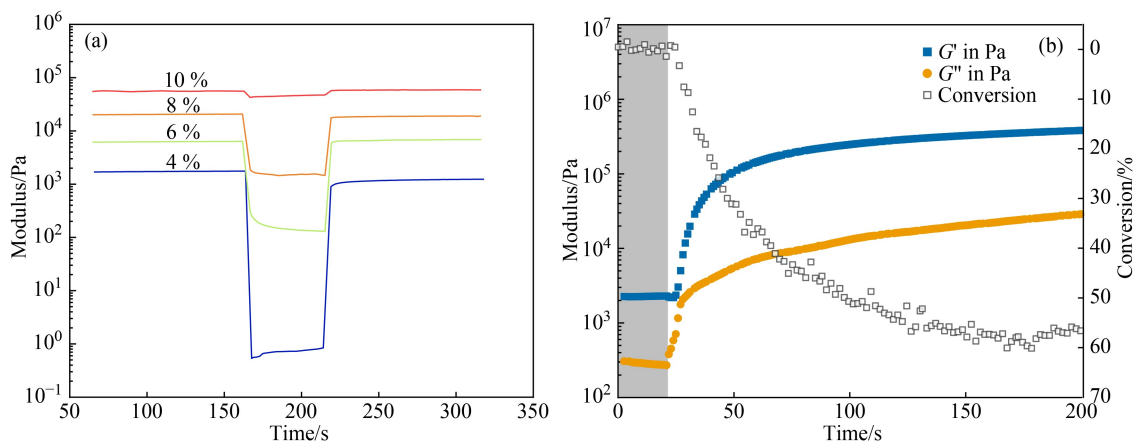


图 4 (a)不同气相 SiO_2 含量下打印墨水的触变-结构恢复测试;(b)打印墨水的实时固化过程中,储能模量 G' 、损耗模量 G'' 以及双键转化率随时间的变化(SiO_2 为 4 wt%,光强 25 W/cm^2 ,在测试开始后的第 30 s 开灯)

Figure 4 (a)Thixotropy-structure recovery test of printing ink with different SiO_2 contents;(b)Variation of storage modulus G' , loss modulus G'' and double bond conversion with time during real-time curing of printing ink (SiO_2 content of 4 wt%, light intensity 25 W/cm^2 , light on at 30 s after the start of the test)

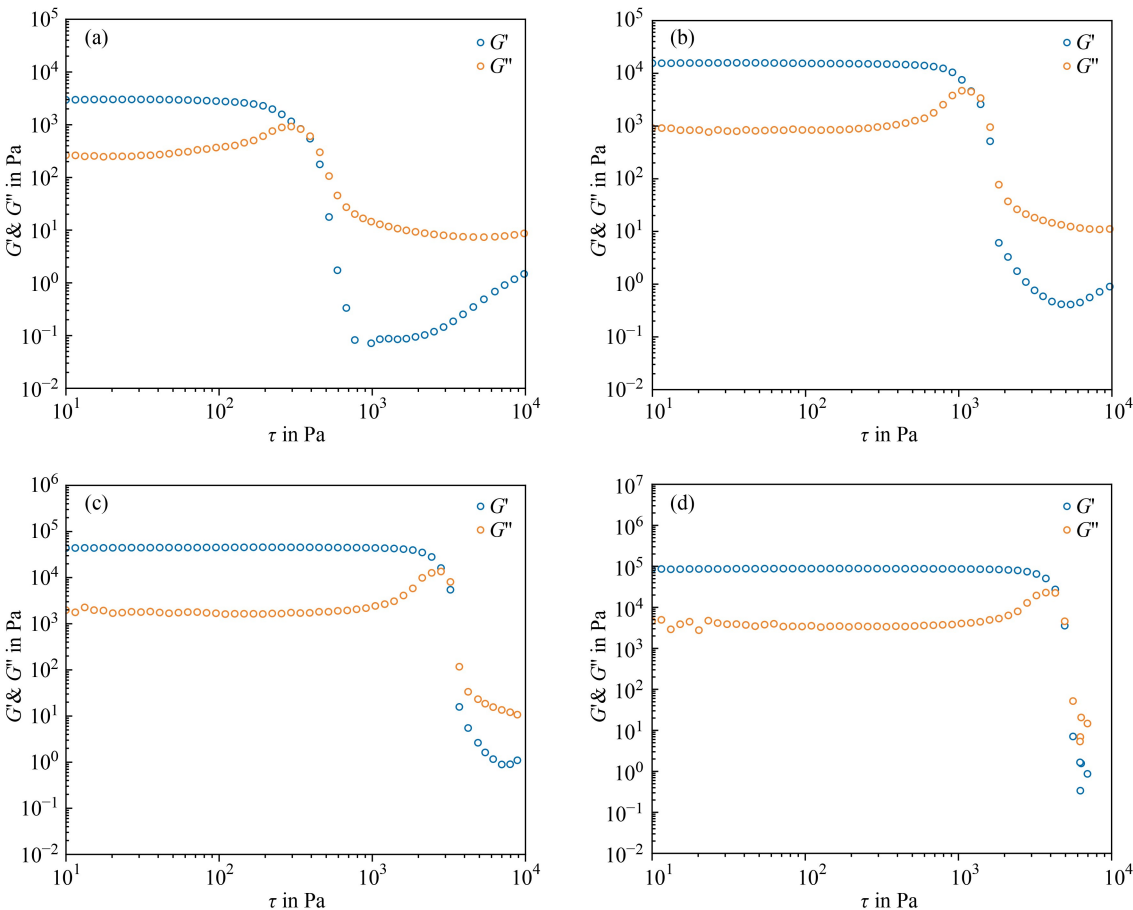


图 5 气相 SiO₂ 添加量为(a) 4 wt%, (b) 6 wt%, (c) 8 wt%, (d) 10 wt%, 打印墨水的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随剪切应力的变化

Figure 5 Variation of storage modulus and loss modulus of printing ink with shear stress for (a) 4 wt%, (b) 6 wt%, (c) 8 wt% and (d) 10 wt% of SiO₂ addition

量为 10 wt% 时,剪切屈服应力为 4290 Pa,二者相差一个数量级左右。由于在 DIW 打印中,墨水的剪切屈服应力不宜过大,这样更容易被挤出,有助于打印速度的提高。因此,对比以上结果,本文优选的气相 SiO₂ 添加量为 4 wt%。

2.3 DIW 打印测试

图 6(a)和 6(b)展示了打印出的透明和黑色晶格样品,样品结构完整,表面光滑。在打印线条的层层堆积下,样品仍具有很好的保形性,说明材料内部固化完全,材料具有较高的力学强度。图 6(c)展示了利用近红外光作为固化光源,经 DIW 打印出的无支撑螺旋结构,此类结构需要底部材料实时固化,并具有相当高的机械强度,才能支撑上层结构的继续堆叠,说明墨水在近红外辐照下固化较为完全,可实现高难度的无支撑打印。

图 7(a)展示了不同直径喷嘴打印出的聚合物线条形貌,可见聚合物线条的保真度较高,即打印出的

线条直径与喷嘴直径一致,保形性能佳。图 7(c)展示了经 0.6 mm 喷头打印出的晶格结构的局部放大图,可见固化后的线条直径约为 0.63 mm,与喷头直径几乎一致。同时测试了 25 W/cm² 光强下的打印窗口,如图 7(b)所示。随着喷嘴直径从 0.3 mm 增加到 1 mm,可允许的打印速度增加,最快打印速度 60 mm/s,而喷头直径增加到 1.25 mm 时,可打印速度开始下降。这是因为喷嘴较细时,快速固化导致的收缩应力,使得细线条产生收缩并弯曲,无法保形。随着喷头直径增加,打印线条力学强度上升,可保持原来形状。而喷头直径进一步增加后,打印通量上升,需降低打印速度以提供足够的辐照剂量,来保证打印线条的完全固化。

2.4 打印材料的力学性能

墨水直写打印可以看作是由无数线条堆积成立体结构的过程,相互粘结的打印线条只有经充

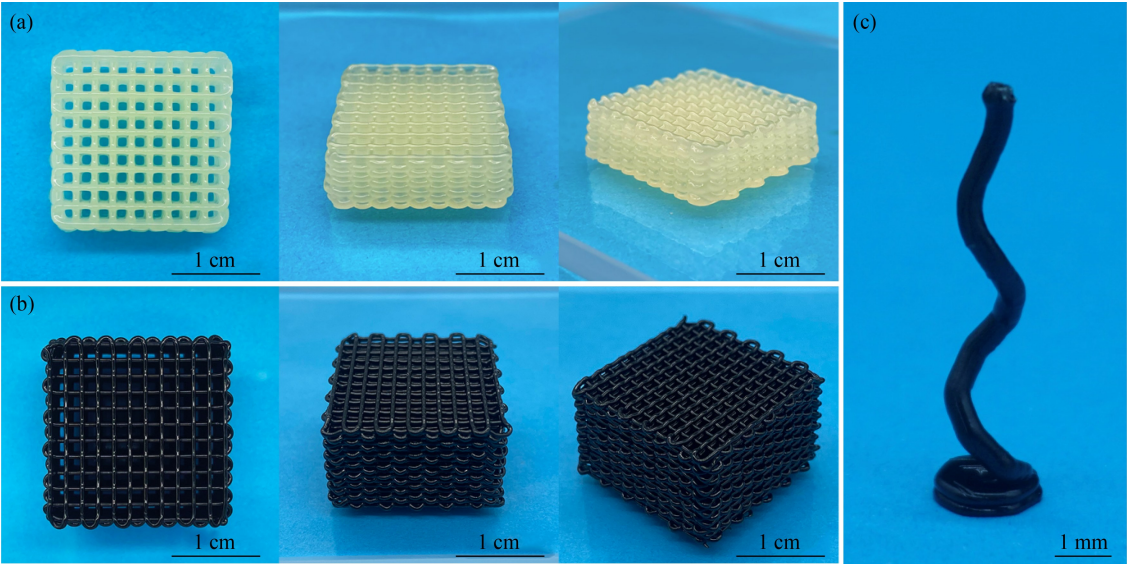


图 6 (a)透明晶格结构;(b)黑色晶格结构;(c)无支撑螺旋结构(喷嘴直径 0.6 mm,打印速度 25 mm/s)

Figure 6 (a)Transparent lattice structure;(b)Black lattice structure;(c)Unsupported spiral structure(Nozzle diameter 0.6 mm, printing speed 25 mm/s)

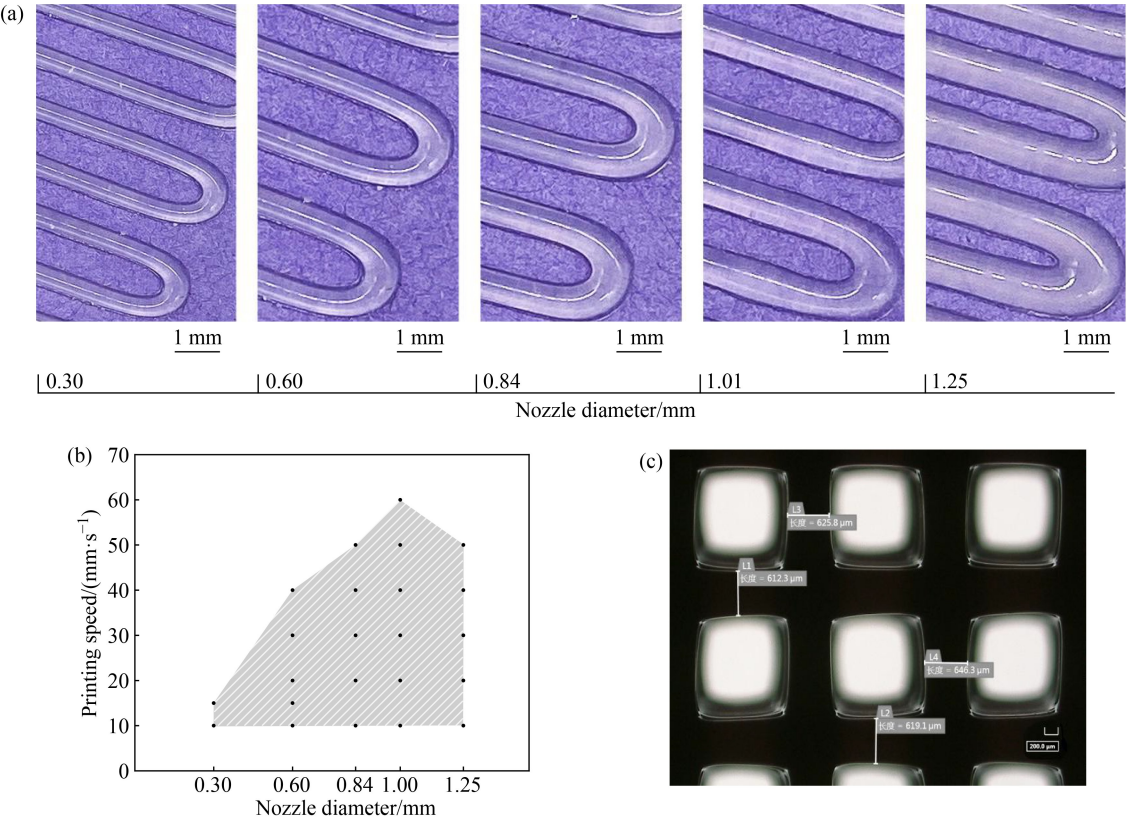


图 7 (a)不同直径喷嘴打印出的聚合物线条;(b)25 W/cm² 近红外光强下打印窗口;(c)经 0.6 mm 喷头打印出的晶格结构的局部放大图

Figure 7 (a)Polymer lines printed by different diameter nozzles;(b)Print window at 25 W/cm² NIR light intensity;(c)Local magnification of the lattice structure printed by 0.6 mm nozzle

分的固化后才能提供足够的力学强度。图 8(a)对比了经 DIW 和模具内成型样条的拉伸强度和双键转化率,同时还考察了触变剂气相 SiO₂ 的添加对于材料性能的影响,图 8(b)为 DIW 打印的样条

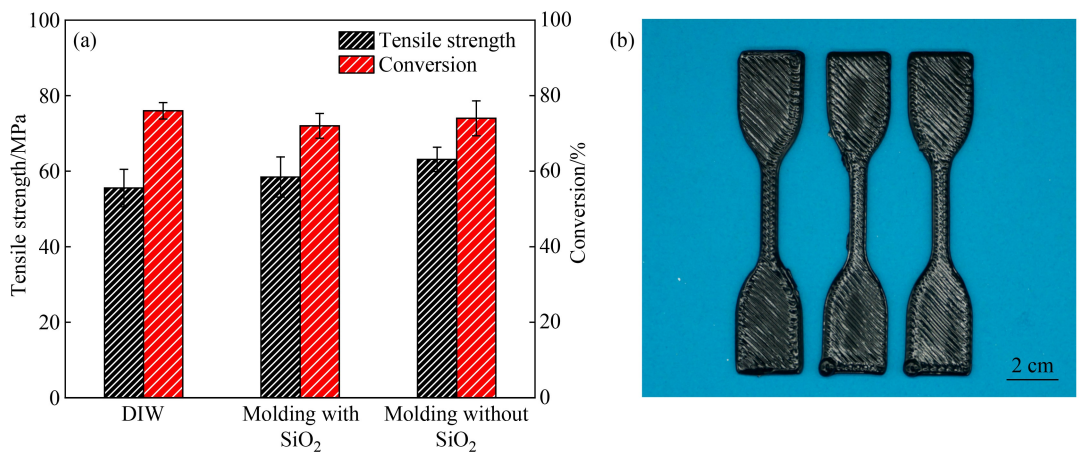


图 8 (a)DIW 打印材料和模具成型材料的拉伸强度与双键转化率;(b)3D 打印制备而成的拉伸样条

Figure 8 (a) Tensile strength and double bond conversion of DIW printed and molded materials; (b) Specimens prepared by DIW 3D printing

实物图。经两种方式成型的样条,固化程度均较高,双键转化率大于 70%。在模具内经光固化一体成型的样条,添加 SiO₂ 时的拉伸强度为 58 MPa,未添加 SiO₂ 时的拉伸强度为 62 MPa,说明 SiO₂ 对于材料力学性能的影响较小。经 DIW 制备的样条拉伸强度为 55 MPa,与模具成型材料(58 MPa)的差别较小,证明在打印过程中,挤出的聚合物线条堆积紧密,且经近红外辐照后固化完全,为打印结构提供了足够的力学强度。

3 结语

本文将巯基-烯烃体系应用在近红外 DIW 技术中,有效消除了近红外固化中的氧阻聚效应,并成功实现了黑色材料的近红外光固化打印。实验结果表明,二级硫醇 PE1 比一级硫醇 PETMP 具有更好的稳定性,适合 DIW 打印墨水的制备。在气相 SiO₂ 添加量为 4 wt% 时,打印墨水的触变性能最好,剪切屈服应力为 340 Pa,容易在打印过程中被挤出,且在固化过程中始终具有良好的保形性。通过优化打印条件和打印参数,实现了 60 mm/s 的最快打印速度,且打印出的材料固化程度较高(活性基团转化率大于 70%),具有较高的力学强度,拉伸强度可达 55 MPa。

参考文献:

[1] Truby, R. L.; Lewis, J. A. Printing soft matter in three dimensions. *Nature*, **2016**, 540 (7633), 371-378.

[2] Zhao, X. Y.; Zhao, Y.; Li, M. D.; Li, Z. A.; Peng, H. Y.; Xie, T.; Xie, X. L. Efficient 3D printing via photooxidation of ketocoumarin based photopolymerization. *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 2873.

[3] Asulin, M.; Michael, I.; Shapira, A.; Dvir, T. One-step 3D printing of heart patches with built-in electronics for performance regulation. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(9), 2004205.

[4] 郭玉雄, 崔可建, 轩钦, 张昀, 张路姚, 罗倪, 王晓龙. 3D 打印生物医用材料研究进展. *高分子通报*, **2017**, (8), 18-26.

[5] Wehner, M.; Truby, R. L.; Fitzgerald, D. J.; Mosadegh, B.; Whitesides, G. M.; Lewis, J. A.; Wood, R. J. An integrated design and fabrication strategy for entirely soft, autonomous robots. *Nature*, **2016**, 536(7617), 451-455.

[6] Layani, M.; Wang, X. F.; Magdassi, S. Novel materials for 3D printing by photopolymerization. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(41), 1706344.

[7] Lebel, L. L.; Aissa, B.; Ali El Khakani, M.; Theriault, D. Ultraviolet-assisted direct-write fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite microcoils. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(5), 592-596.

[8] Kleger, N.; Cihova, M.; Masania, K.; Studart, A. R.; Löffler, J. F. 3D printing of salt as a template for magnesium with structured porosity. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(37), 1903783.

[9] Rocheva, V. V.; Koroleva, A. V.; Savelyev, A. G.; Khaydukov, K. V.; Generalova, A. N.; Nechaev, A. V.; Guller, A. E.; Semchishen, V. A.; Chichkov, B. N.; Khaydukov, E. V. High-resolution 3D photopolymerization assisted by up-conversion nanoparticles for rapid prototyping ap-

- plications. *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 3663.
- [10] Liu, R. ; Chen, H. ; Li, Z. Q. ; Shi, F. ; Liu, X. Y. Extremely deep photopolymerization using up-conversion particles as internal lamps. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(14), 2457-2463.
- [11] Chen, Z. J. ; Wang, X. ; Li, S. J. ; Liu, S. X. ; Miao, H. ; Wu, S. Near-infrared light driven photopolymerization based on photon upconversion. *ChemPhotoChem*, **2019**, 3(11), 1077-1083.
- [12] Zhu, J. Z. ; Zhang, Q. A. ; Yang, T. Q. ; Liu, Y. ; Liu, R. 3D printing of multi-scalable structures *via* high penetration near-infrared photopolymerization. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 3462.
- [13] Li, Z. Q. ; Zhu, J. Z. ; Guan, X. ; Liu, R. ; Yagci, Y. Near-infrared-induced cationic polymerization initiated by using upconverting nanoparticles and titanocene. *Macromol. Rapid Commun.*, **2019**, 40(9), 1900047.
- [14] Generalova, A. N. ; Kochneva, I. K. ; Khaydukov, E. V. ; Semchishen, V. A. ; Guller, A. E. ; Nechaev, A. V. ; Shekhter, A. B. ; Zubov, V. P. ; Zvyagin, A. V. ; Deyev, S. M. Submicron polyacrolein particles *in situ* embedded with upconversion nanoparticles for bioassay. *Nanoscale*, **2015**, 7(5), 1709-1717.
- [15] Ligon, S. C. ; Husár, B. ; Wutzel, H. ; Holman, R. ; Liska, R. Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(1), 557-589.
- [16] Hu, P. ; Xu, H. ; Pan, Y. ; Sang, X. X. ; Liu, R. Laser induced thermal effect on the polymerization behavior in upconversion particle assisted near-infrared photopolymerization. *ChemPhysChem*, **2022**, 23(1), e202100670.
- [17] Hoyle, C. ; Bowman, C. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(9), 1540-1573.
- [18] Sautrot-Ba, P. ; Brezová, V. ; Malval, J. P. ; Chiappone, A. ; Breloy, L. ; Abbad-Andaloussi, S. ; Versace, D. L. Purpurin derivatives as visible-light photosensitizers for 3D printing and valuable biological applications. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(17), 2627-2642.
- [19] Chen, L. ; Wu, Q. Y. ; Wei, G. ; Liu, R. ; Li, Z. Q. Highly stable thiol-ene systems: from their structure-property relationship to DLP 3D printing. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(43), 11561-11568.
- [20] Cook, C. C. ; Fong, E. J. ; Schwartz, J. J. ; Porcincula, D. H. ; Kaczmarek, A. C. ; Oakdale, J. S. ; Moran, B. D. ; Champley, K. M. ; Rackson, C. M. ; Muralidharan, A. ; McLeod, R. R. ; Shusteff, M. Highly tunable thiol-ene photoresins for volumetric additive manufacturing. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(47), 2003376.
- [21] Würth, C. ; Fischer, S. ; Grauel, B. ; Alivisatos, A. P. ; Resch-Genger, U. Quantum yields, surface quenching, and passivation efficiency for ultrasmall core/shell upconverting nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(14), 4922-4928.