

文章编号: 1000-5862(2020)06-00561-06

# 用于4D打印的记忆聚合物材料的研究进展

李青莲<sup>1</sup> 孟 帅<sup>1</sup> 冯 刚<sup>2\*</sup> 李 牧<sup>1\*</sup>

(1. 国家知识产权局专利局化学发明审查部, 北京 100088; 2. 江西省环境与能源催化重点实验室, 南昌大学化学学院, 江西 南昌 330031)

**摘要:** 4D打印技术是结合了3D打印技术和智能材料的一种智能结构增材制造技术, 形状记忆聚合物材料在4D打印领域中具有巨大的应用潜力。该文阐述了4D打印原理及常用的4D打印材料, 基于4D打印材料的不同响应方式, 列举相关典型期刊和专利对现有以形状记忆聚合物材料为原料的4D打印材料的技术发展动向进行论述, 对4D打印聚合物材料发展面临的难点问题总结, 并预测了该领域未来的发展方向。

**关键词:** 4D打印; 形状记忆聚合物; 响应方式

中图分类号: TB 381; TP 391.73 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2020.06.02

## 0 引言

4D打印的概念最早由麻省理工学院的Tibbitts、软件设计开发商(Autodesk)和3D打印机制造商Stratasys在2013年的TED会议上合作提出<sup>[1]</sup>, 所谓4D打印, 就是在3D打印的基础上增加了时间的维度, 得到可随着时间的变化而发生动态变化的产品<sup>[2]</sup>, 且上述时间依赖性只与材料自身性质有关, 而与打印机以及打印方式无关。4D打印技术首先通过传统3D打印方式得到具有一定结构的产品, 再在外界刺激(如热、光、水、电、磁等)作用下产生响应, 在一定时间内发生形状结构、物理状态(如弹性、密度、体积、亮度、色彩、硬度、导电性以及光学特性等)或功能的自主变换<sup>[3]</sup>, 并可在另外的刺激下恢复原状(见图1<sup>[4]</sup>)。相比传统的3D打印技术, 4D打印在产品的形状、结构与功能上均有一定程度提高, 可以更好地实现材料的自组装和自我修复功能<sup>[5]</sup>, 且在性能和使用上也具有更多的优势, 如4D打印材料可实现智能材料和智能结构的打印材料; 当需要打印微小的晶格结构和薄壁结构时, 4D打印可显著地节省打印材料和打印时间; 4D打印材料在受到刺激后更改形状, 可通过可控编辑使其形成一个平面, 更节省空间且容易运输, 待使用时再通过外界刺激重新变回目标形状。2013年世界经济论坛新

型技术全球理事会将自我修复材料确定为未来10大最有希望的技术趋势之一。

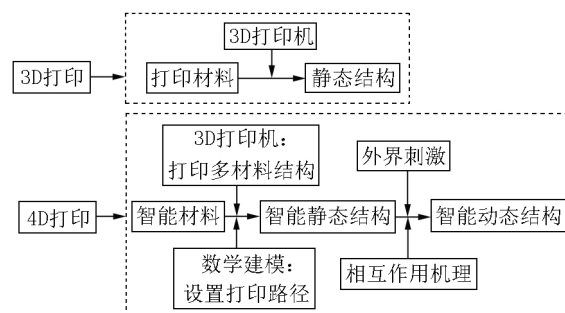


图1 3D打印与4D打印的差异性

## 1 4D打印原理及常用材料

4D打印的实现主要依赖于通过特定的组合与设计, 使其使用的刺激响应性材料在3维空间中由于不同材料性能的差异形成所需的分布。在这个设计中, 材料之间的相互作用以及空间排列决定了整个结构的时间-形状变化特性。在4D打印的结构中至少应存在2种稳定的状态, 并且该结构可以在设定的刺激下从一个状态稳定地过渡到另一状态, 从而实现其独特的变形能力(见图2)。4D打印一般涉及5部分, 即增材制造、刺激响应的类型、刺激、交互机制和数学建模<sup>[6]</sup>。

目前, 使用依靠环境变化的刺激控制材料的形

收稿日期: 2020-07-02

基金项目: 国家自然科学基金面上课题(21875096)和江西省自然科学基金面上课题(20181BAB203016)资助项目。

通信作者: 冯 刚(1982-), 男, 河南开封人, 副教授, 博士, 主要从事多相催化、量子化学计算方面的研究。E-mail: fenggang@ncu.edu.cn

李 牧(1989-), 女, 山东泰安人, 主要从事高分子材料相关专利的审查工作。E-mail: limu89@126.com

态转化是可控制物体形态转化复杂程度最高、最具有应用前景的方法. 而对于上述需求, 具有相应性能的形状记忆材料的选择成为实现 4D 打印技术的关键.

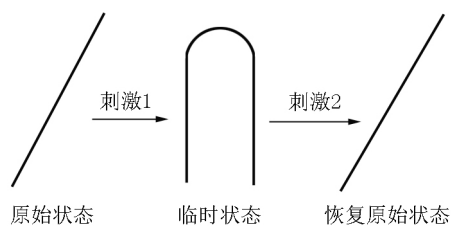


图 2 4D 打印的可逆形变过程

形状记忆材料是最先进的常用环境刺激响应性材料, 它可在外界刺激(如温度、光照、电磁场、pH 值等)条件变化的情况下, 自发地发生形状变化和恢复. 即这类材料具有一个永久形状, 但其在特定的条件下可长期稳定地保持在某一与永久形状不同的临时形状的状态, 直到重新从外界获得另一特定的刺激后, 即可从临时形状迅速恢复到永久形状<sup>[2]</sup>.

形状记忆材料又可分为形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)、形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)、形状记忆水凝胶(shape memory hydrogel, SMH)、形状记忆胶体(shape memory gel, SMG)、形状记忆陶瓷(shape memory ceramics, SMC)等. 其中 SMP 与 SMH 具有最高可达 400% 的可恢复性<sup>[6]</sup>、温和的恢复条件以及更轻的质量<sup>[7-8]</sup>, 且可通过调整相对分子质量或形成复合材料实现更宽的可协调性, 同时响应温度可调、响应时间短, 是极佳的 4D 打印材料. 实际上, 除了在少部分情况下会使用 SMA 外, 4D 打印材料大部分源于 SMP 与 SMH<sup>[9]</sup>. 而相比于 SMH, SMP 的转换方式使其在打印后可继续进行编程处理, 具备更广阔的应用前景. 目前已有研究<sup>[10]</sup>表明, 热塑性聚乳酸、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚乙烯醇(PVA)等多种 SMP 材料在形状记忆方面上具有更好的能力.

## 2 SMP 的响应方式

### 2.1 温度响应型 SMP

温度响应型 SMP 可通过玻璃化转变或熔融转变形成可变的交联网络, 通常此类聚合物具有一个或多个转变的温度  $T_{trans}$  (如玻璃化转变温度( $T_g$ )、熔融温度( $T_m$ )). 当将已赋形的 SMP 升温至  $T_{trans}$  以上时, 聚合物内部分子链的运动较为活跃, SMP 材料易发生形变; 在弹性限度内施加外力使得 SMP 发生形变从而得到临时形状, 在保持外力的条件下将温度降至  $T_{trans}$  以下时, 分子链的运动被冻结, 在宏观上则表现为稳定的临时形状. 而当温度再次上升至

$T_{trans}$  以上时, 由于分子链重新活跃, 聚合物的形变恢复为原始形状, 从而实现了聚合物对温度的响应<sup>[11-12]</sup>.

对于温度响应的 SMP 来说, 聚合物需要在高于转变温度的情况下才有良好的延展性能. 基于以上原因, 很多适合传统 3D 打印的多功能丙烯酸树脂的光敏聚合物材料并不适合 4D 打印. S. E. Bakarich 等<sup>[13]</sup>制备了可 3D 打印的具有热响应的交联聚(*N*-异丙基丙烯酰胺), 该材料可以通过调整冷热水的流量来实现智能阀门的效果. 当热水接触智能开关时, 会引发该材料收缩, 进而关闭出口阻断水流. 同样, 当冷水接触智能开关时, 会引发该材料膨胀, 进而打开出口, 允许水流通过. 该材料可实现当水流的温度为 20 °C 时, 智能开关打开; 当水流温度为 60 °C 时, 智能开关关闭.

Ge Qi 等<sup>[14]</sup>利用 P $\mu$ SL 方法打印可剪裁的 SMP 材料, 该材料是使用甲基丙烯酸苄酯和几种双功能丙烯酸酯单体共聚得到, 该 SMP 材料的弹性模量约为 1 ~ 100 MPa,  $T_g$  约为 50 ~ 180 °C, 这种甲基丙烯酸酯基树脂需要比普通的丙烯酸酯更高的曝光能量(或光剂量).

另外, 单一 SMP 材料的 4D 打印可通过多形状记忆效应(multi-shape memory effects, multi-SME)来实现多种形状改变. Yu Kai 等<sup>[15]</sup>报道了一种利用 multi-SME 实现 SMP 形状按照顺序变化序列的方法, 该方法提供了一种新型精确控制材料形状恢复的方式, 为制造具有复杂集合结构和多功能器件提供了新的思路. 已有的 Gray 60<sup>[16]</sup>材料在其  $T_g$  (约为 40 °C) 附近具有较宽的玻璃化转变温度范围, 可用于多种形状改变的材料. 为了获得连续的形状变化, 该材料在不同的温度下受到热刺激可形成 2 个不同的临时形状; 使得该材料加热过程中, 当温度超过 2 个过渡温度时, 形状依次恢复.

刘彦菊等<sup>[17]</sup>在专利 CN107814940A 中提出了通过使用 2 种相容性良好的聚合物单体根据一定比例共聚, 可实现多种形状记忆聚合物的打印. 所述单体可分别选自聚乳酸、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚氨酯、聚丙烯酸-乙交酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯构成的组与生物活性玻璃、聚乙丙交酯、聚乙烯亚胺、聚三亚甲基碳酸酯、聚乳酸乙醇酸构成的组, 其产品的  $T_g$  可通过单体用量调节, 因此适用范围更广, 且驱动更为容易, 可根据需求进行定制化设计打印.

李兴建<sup>[18]</sup>在专利 CN110527075A 中使用 *D, L*-丙交酯或己内酯为主要单体制得了在人体温度下可降解的、末端为巯基或降冰片烯的多组分生物可降解高分子, 其可有效克服在传统 4D 打印时聚合物

收缩的缺点。聚合物网络具有规整性、形状恢复快、恢复温度精确,可在人体温度的刺激下发生变形,且具有生物可降解性,适合于制成生物支架等医用材料。

## 2.2 化学响应型 SMP

当化学响应型 SMP 处于相应的化学物质(如水、具有特定的 pH 值或特定离子的溶剂)中时,可显现出塑化效应<sup>[19]</sup>。塑化效应降低了聚合物的  $T_{trans}$ (如玻璃化转变温度),使得其在不需要加热的条件下就可实现在临时形状与永久形状之间的过渡。

化学响应型 SMP 可以使用多种打印方法进行打印。如 Zhao Zeang 等<sup>[20]</sup>报道了使用 DLP 打印的方法制备亲水/疏水复合材料,该材料在水的刺激下发生形状变化。首先将 PEGDA(聚乙二醇双丙烯酸酯,亲水)分别负载在亲水玻璃片之间,然后对 PEG-DA 进行光固化。最后将 PPGDMA(聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯)的液体注射到经过光固化 PEGDA 材料中。PEGDA 和 PPGDMA 在水的刺激下的应变不同,2 层复合结构会发生可控的形状变化。与传统的水凝胶相比,这种材料具有较好的水敏性。

M. Nadgorny 等<sup>[21]</sup>使用 3D 打印的方法打印了聚(2-乙烯基吡啶)(P2VP),并使用质量分数为 12% 的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)与 P2VP 机械共混,制备得到复合材料。该复合材料具有良好的力学性能、加工性能和可逆的 pH 值膨胀特性。

周雪莉等<sup>[22]</sup>在专利 CN106738875A 中公开了一种可通过水环境控制的 4D 打印材料,该材料由包括在橡胶基材中引入亲水基团或亲水组分制成的吸水膨胀橡胶作为主动层材料、以吸水不膨胀或膨胀率较低的橡胶作为被动层材料复合而成。将该种材料的固化预变形结构浸入水中后,材料能感知环境的变化,产生应激响应,即可以发生预计的形状变化。

尹俊等<sup>[23]</sup>在专利 CN108409989A 中公开了一种盐敏材料,该种材料由聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)共聚物与聚(丙烯酰胺-co-N-异丙基丙烯酰胺)按 2 种不同比例混合,其中聚(丙烯酰胺-co-N-异丙基丙烯酰胺)组分偏高的作为盐敏材料来驱动变形,另一种作为聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)与盐敏混合溶液的黏结剂。由于混合溶液比例的不同导致盐敏混合溶液对盐水响应性的不同,通过厚度方向在浓盐水刺激下体积收缩不一致以及特定的结构设计,实现 3 维空间的可编程变形。

## 2.3 光照响应型 SMP

光敏性 SMP 可以在特定光线的照射下发生可逆性变化,其原理主要有 2 种:(i)在聚合物体系中加入可吸收光能并将其转化为化学能的材料,通过

上述转化提高聚合物体系的温度,这与温度响应 SMP 的原理基本相同;(ii)在聚合物体系中加入光敏性基团,该基团在一定波长的光照下可发生交联反应,在聚合物中形成新的交联结构,从而将聚合物固定为某一形状,而在另一波长光照下发生解交联,使得聚合物可以恢复初始形状。通过机理(ii)制得的 SMP 可避免由于温度带来的在加工过程中的限制或对产品的伤害,具有远程可控、瞬时开闭以及对产品无入侵性损害的优势<sup>[24]</sup>。

Yang Hui 等<sup>[25]</sup>报道了使用 FDM 打印技术制备的一种使用碳黑填充聚氨酯材料,这种材料在光照情况下会发生可逆形变,该材料在智能仿生装置和软机器人领域中获得了应用。

徐旭等<sup>[26]</sup>在专利 CN108424630A 中公开了一种 TPU 基微波响应的 4D 打印耗材,其使用  $\varepsilon$ -己内酯反应生成活性功能填料,与 TPU 树脂、碳纳米管等物质混合,得到的材料通过实验室改装过的极光尔沃 A3 系列 FDM 打印机成功打印出智能构件,该构件在 120 W(2.45 GHz)的微波刺激下,经约 32 s 变形至预期形状,从而实现高精度可控 4D 打印。

姜再兴等<sup>[27]</sup>在专利 CN108587136A 中公开了一种光响应 4D 打印材料,该材料具有皮芯结构,内部的芯为尼龙/乙烯-醋酸乙烯共聚物塑料,表层为丙烯酸树脂、导热硅胶、多异氰酸酯等物质支撑的光热转换材料。该种材料用 MW-BL-450/1 000 mW 激光器在强度为 265 mW、激光波长为 450 nm 的条件下进行激光响应实验,激光照射 0.08 s,样品的自由端向右偏移 3 mm,关掉激光 0.08 s 后又可恢复,随着激光的有无,样品可发生自由摆动,实现了光响应。

宋波等<sup>[28]</sup>在专利 CN110172116A 中公开了一种基于液晶弹性体的 4D 打印材料,将液晶单体 RM82 与交联剂聚合得到低聚物后按构建好的 3 维模型进行打印,打印过程中采用能量密度为 5 ~ 12 mW · cm<sup>-2</sup> 的紫外光照射已打印部位,打印完成后采用能量密度为 30 ~ 45 mW · cm<sup>-2</sup> 的紫外光照射打印完成零件,即可得到可产生复杂变形行为的待成型零件。该种液晶材料在打印过程中,通过改变打印速率就可得到变形性能不同的液晶弹性体,且可实现快速的可逆变形,该响应在数秒内完成。

## 2.4 电磁响应型 SMP

电磁响应型 SMP 可通过在 SMP 中加入导电材料或磁性材料以赋予 SMP 良好的电导/磁导性能,通过恒定的电/磁场来控制导电/磁性材料产生热量并传递给 SMP 基体,当基体温度加热到  $T_{trans}$  以上时,即触发形状记忆效应使得成型 SMP 的形态变化,从

而实现非接触控制. 电/磁响应驱动的原理实质上与温度响应驱动相同, 区别只在于不需直接加热聚合物, 而是通过电/磁场实现整个复合结构的驱动<sup>[29]</sup>. 磁场响应 SMP 为生物医学应用提供了一种安全有效的操作方法. 在生物医学领域中, 需要在封闭和密闭的空间内进行远程驱动; 电磁响应 SMP 正是由于具备这些特点而很可能应用于生物医疗领域中<sup>[30-32]</sup>.

D. Kokkinis 等<sup>[33]</sup>使用 4D 打印创建了智能锁钥匙连接器, 通过将聚氨酯丙烯酸酯(PUA)齐聚物、活性稀释剂、光引发剂、流变改性剂和改性氧化铝板, 配制成可变形颗粒制备得到可用于驱动器的 4D 打印材料. 这种材料是在低磁场作用下电磁响应而驱动 SMP 材料变形的.

Wei Hongqiu 等<sup>[34]</sup>制备了聚乳酸/四氧化三铁打印材料, 使用 DIW 打印的方法制备了可远程控制的 SMP. 利用磁场的滞后效应加热四氧化三铁纳米粒子, 进而可以通过磁场远程控制 3D 材料实现磁响应. 这种材料有良好的生物相容性, 可以应用于生物医疗领域中, 制备血管内支架.

Y. Kim 等<sup>[35]</sup>通过 DIW 技术打印了含有铁磁性微颗粒的弹性体复合材料, 可通过控制磁场进而控制 3D 软材料变形, 而这种基于磁场快速变形的软材料在柔性电子材料、生物医学应用领域上有很大的应用潜力.

在目前已申请的专利中, 也公开了多种利用外加电磁性物质控制聚合物形态获得的具有电磁响应性 4D 打印材料. 如姜再兴等<sup>[36]</sup>在专利 CN107501826A 中公开了一种以聚乳酸与聚四氟乙烯作为基体塑料、以丙烯酸树脂、铜粉、银导电胶作为导电材料的电响应型 4D 打印材料, 该种合成材料具有电致变形特性, 可广泛应用于人体外骨骼以及人造肌肉等领域中.

李琦等<sup>[37]</sup>在专利 CN109550930A 中公开了一种以有机硅胶作为柔性基体材料、以加入铁粉、铁氧化物粉、含铁化合物粉末等具有磁响应的粉体而制得的 4D 打印材料. 该种材料可在外加磁场作用下快速变形, 实现 3 维结构的非触碰调节, 在外加磁场撤去后, 基体材料自身的弹性可使 3 维结构恢复.

## 2.5 复合条件响应型 SMP

目前, 有同时具备化学响应和温度响应的 SMP 材料应用于 4D 打印中, 并通过调节响应 SMP 的交联密度和位置, 诱导不均匀膨胀实现 4D 打印.

Wu Ziliang 等<sup>[38]</sup>制备了同时具备纤维区域和水凝胶区域的复合薄膜材料, 该复合材料通过多步固化的方法实现在外界刺激下表现出不同的收缩和弹

性模量, 进而实现了 4D 响应. 先使交联 *N*-聚丙烯酰胺(PNIPAm)在 2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺(交联剂)和光敏剂中溶胀; 再利用紫外光进行固化, 从而得到具备纤维区域和水凝胶区域的复合薄膜材料. 而通过调整 PNIPAm 水凝胶和 PNIPAm/PAMPS 纤维区域的比例可灵活地调节薄膜材料的性能. 该材料可以同时响应温度刺激和水溶液的刺激. S. Naficy 等<sup>[39]</sup>将线性 PEO-PU 聚合物加入 UV 固化单体中制备得到复合水凝胶, 该水凝胶可以进行 3D 打印, 并实现了同时可在温度和水的刺激下进行响应. 该水凝胶还可以通过简单的数学建模来建立水凝胶、水凝胶的制备参数和水凝胶 3D 打印后空间结构三者之间的关系.

黄天云等<sup>[40]</sup>在专利 CN108546312A 中公开了一种通过设计结构局部差异实现在 pH 值、有机溶剂和温度刺激下从 3 维到 3 维的可控变形的 4D 打印材料. 该种材料由作为反应物的功能单体 *N*-异丙基丙烯酸胺和丙烯酸、交联剂 DPEPA、光敏剂三乙醇胺以及光引发剂 EMK 聚合而成, 可实现包括 pH 值(调节丙烯酸含量)、温度(依靠 *N*-异丙基丙烯酸胺的温敏性能)以及有机溶剂(丙烯酸、*N*-异丙基丙烯酸胺以及三乙醇胺共同作用)的多重响应, 且不同的刺激源对材料的溶胀性能影响不同, 从而突破了传统 4D 打印只能在 2 种变形模态之间切换的局限, 提高了 4D 打印功能器件的多功能性.

## 3 4D 打印 SMP 材料面临的问题

### 3.1 建模理论研究

目前需要理论模型和设计方法来精确地预测和优化变形. 如建立几何模型、确定变形状态的相互作用、计算能量(来自热、振动、气动、重力、磁学)等, 这些计算内容需要强大软件的支持. 4D 变形印刷涉及零件的 2 种状态: 打印态和变形态. 4D 打印的实际应用需要对 2 种状态进行精确控制. 需要一个基于模型的设计工具来预测从打印形状经过刺激后转换的形状, 或者一个工具来指导基于目标打印转换打印形状的设计. 因此, 对于 4D 打印材料, 不仅需要建立假设模型的有力工具, 还需要对材料实际形状的变化情况进行预测.

### 3.2 响应方式

虽然 SMP 的刺激响应方式有温度响应、化学响应、光照响应、电磁响应等, 但到目前为止, 研究最多、发展最快且已经可以投入生产和使用的只局限于温度响应型 SMP, 其他种类的 SMP 发展稍显滞

后,在实际应用过程中,依靠温度变化使置于不同环境中的4D打印材料发生主动变形是极为不便的。相比而言,电磁响应或化学响应控制的4D打印材料则具有更广阔的应用范围。因此,进一步发展其他种类以及复合响应式的SMP材料势在必行。

### 3.3 打印效率

SMP的打印方式较为单一,不同种类的SMP均有其特定的打印方式,因此,进一步提高打印过程中SMP材料的速率、精度,并突破打印方式对SMP材料的限制、简化打印过程等都是十分必要的。同时,4D打印缺少专用的、特制的打印机,目前常见的4D打印材料均是通过3D打印机进行打印,然而这并不能满足4D打印特定材料在打印过程中对灵活性、精确性以及特定场合与智能材料混合打印的要求。

### 3.4 实际应用

目前,虽然4D打印的SMP材料已有多种成品,但其中大部分还处在应用的试验阶段,而且由于其综合性能的欠缺,使得其应用范围略窄。另外,在实际的应用过程中,除了对4D打印材料的记忆稳定性具有严苛的要求外,不同的领域也会相应地关注其他性能。如在生物制药领域中,需要4D打印材料具有良好的生物相容性、生物降解性等,而在航空航天领域中,则需要其具备更高的力学性能。因此,只有针对性地提高4D打印材料的其他性能,才能推进其在多种领域中的应用。

## 4 结论与展望

4D打印技术突破了3D打印技术所得产品成型后在结构上不可变动的束缚,使智能材料强大的优势更加突出,在智能设备、智能包装、超材料、生物医学工程等领域中表现出极为广泛的潜在应用前景。目前,4D打印SMP尚在研究的起步阶段,存在的诸多问题仍然制约了该种材料在实际生产生活中应用的范围。

从3D打印技术的发展历程来看,4D打印技术作为一种新型智能制造方式,在未来10年内必然会从多方面攻克难点,实现构型自由度转换和综合性能的平衡可控。随着更多新材料的发现、新的结构设计以及成型软件的研究成功,将会使4D打印在智能设备、生物工程、电子安全等领域中有更广泛的应用。同时,4D打印技术的发展也会进一步提高中国制造业的智能化水平,促进中国工业技术的高质量发展。

## 5 参考文献

- [1] 沈自才,夏彦,丁义刚,等. 4D打印及其关键技术[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 11-18.
- [2] 魏洪秋,万雪,刘彦菊,等. 4D打印形状记忆聚合物材料的研究现状与应用前景[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(1): 2-16.
- [3] 耿云玲. 4D打印现状及未来发展动向[J]. 国防科技, 2016, 37(3): 24-27.
- [4] Momeni F, Seyed M M H N, Liu Xun, et al. A review of 4D printing[J]. Materials and Design, 2017, 122: 42-79.
- [5] 刘灏,何慧,贾云超,等. 4D打印技术的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 175-181.
- [6] Amelia Yilin Lee, Jia An, Chee Kai Chua. Two-way 4D printing: a review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials[J]. Engineering, 2017, 3(5): 663-674.
- [7] Rodriguez J N, Zhu Cheng, Duoss E B, et al. Shape-morphing composites with designed micro-architectures[J]. Sci Rep, 2016, 6: 27933-27941.
- [8] Zhao Qian, Qi H J, Xie Tao. Recent progress in shape memory polymer: new behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. Prog Polymer Sci, 2015, 49/50: 79-120.
- [9] Wu Jingjun, Huang Limei, Zhao Qian, et al. 4D printing: history and recent progress[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(5): 563-575.
- [10] Rayate A, Jain P K. A review on 4D printing material composites and their applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(9): 20474-20484.
- [11] Yu Kai, Ritchie A, Mao Yiqi, et al. Controlled sequential shape changing components by 3D printing of shape memory polymer multimaterials[J]. Procedia Iutam, 2015, 12: 193-203.
- [12] Yu Kai, Li Hao, Amber J W McClung, et al. Cyclic behaviors of amorphous shape memory polymers[J]. Soft Matter, 2016, 12(13): 3234-3245.
- [13] Bakarich S E, Gorkin R, Panhuis M I H, et al. 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36(12): 1211-1217.
- [14] Ge Qi, Sakhaei A H, Lee H, et al. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31110-31120.
- [15] Yu Kai, Dunn M L, Qi H J. Digital manufacture of shape changing components[J]. Extreme Mechanics Letters, 2015, 4: 9-17.
- [16] Yu Kai, Ge Qi, Qi H J. Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers[J]. Nature Communications, 2014, 5(2): 3066-3074.
- [17] 刘彦菊,冷劲松,万雪. 一种形状记忆聚合物的制备方法及其在4D打印中的应用: 201711072125.5[P]. 2018-03-20.

- [18] 李兴建. 一种用于 4D 打印的生物可降解体温感应材料和可降解体温感应记忆生物支架的制备方法: 201910860265.1 [P]. 2019-12-01.
- [19] Roos Y, Karel M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models [J]. Food Sci, 1991, 56(1): 38-43.
- [20] Zhao Zeang, Xiao Kuang, Chao Yuan, et al. Hydrophilic/hydrophobic composite shape-shifting structures [J]. Acs Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(23): 19932-19939.
- [21] Nadgorny M, Xiao Zeyun, Chen Chao, et al. 3D-printing of pH-responsive and functional polymers on an affordable desktop printer [J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2016, 8(42): 28946-28954.
- [22] 周雪莉, 任露泉, 刘慧力, 等. 一种可编程曲率变化的 4D 打印方法: 201611124618.4 [P]. 2017-05-31.
- [23] 尹俊, 沈洋洋, 吴子良, 等. 一种可编程变形的强韧水凝胶的 4D 打印方法: 201810208715.4 [P]. 2018-08-17.
- [24] 郝天泽, 肖华平, 刘书海, 等. 形状记忆聚合物在 4D 打印技术下的研究及应用 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2020, 54(1): 1-16.
- [25] Yang Hui, Leow W R, Wang Ting, et al. 3D printed photoreponsive devices based on shape memory composites [J]. Advanced Materials, 2017, 29(33): 1701627-1701634.
- [26] 徐旭, 李裕琪, 陈硕平, 等. 一种 TPU 基微波响应 4D 打印耗材的制备方法及其应用: 201810249115.2 [P]. 2018-08-21.
- [27] 姜再兴, 王爽. 一种光响应 4D 打印的材料及其制备方法: 201810465965.6 [P]. 2018-09-28.
- [28] 宋波, 汤桂平, 史玉升. 一种基于液晶弹性体及 4D 打印的制备方法及其产品: 201910342885.6 [P]. 2019-08-27.
- [29] Paik I H, Goo N S, Yoon K J, et al. Electric resistance property of a conducting shape memory polyurethane actuator [J]. Key Engineering Materials, 2005, 297/298/299/300: 1539-1544.
- [30] Erb R M, Martin J J, Soheilian R, et al. Actuating soft matter with magnetic torque [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(22): 3859-3880.
- [31] Lindsey Hines, Kirstin Petersen, Metin Sitti. Inflated soft actuators with reversible stable deformations [J]. Advanced Materials, 2016, 28(19): 3690-3696.
- [32] Holtrop Joseph L, Sutton, Bradley P. High spatial resolution diffusion weighted imaging on clinical 3T MRI scanners using multislabs spiral acquisitions [J]. Journal of Medical Imaging, 2016, 3(2): 23501.
- [33] Kokkinis D, Schaffner M, Studart A R. Multimaterial magnetically assisted 3D printing of composite materials [J]. Nature Communications, 2015, 6: 8643.
- [34] Wei Hongqiu, Zhang Qiwei, Yao Yongtao, et al. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 9(1): 876-883.
- [35] Kim Y, Yuk H, Zhao Ruikun, et al. Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials [J]. Nature, 2018, 558(7709): 274-279.
- [36] 姜再兴, 孙雨彤. 一种电响应 4D 打印材料的合成方法: 201710791198.3 [P]. 2017-12-22.
- [37] 李琦, 杨炜沂, 朱鹏飞, 等. 一种磁弹性材料在 4D 打印中的应用: 201710882123.6 [P]. 2019-04-02.
- [38] Wu Ziliang, Michael M, Jesse G, et al. Three-dimensional shape transformations of hydrogel sheets induced by small-scale modulation of internal stresses [J]. Nature Communications, 2013, 4(3): 1586.
- [39] Naficy S, Gately R, Gorkin R, et al. 4D printing of reversible shape morphing hydrogel structures [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 302(1): 1600212.
- [40] 黄天云, 段慧玲, 金冬冬. 共聚物凝胶 4D 微纳打印物及打印测试方法: 201810153284.6 [P]. 2018-09-18.

## The Research Progress of Memory Polymer Materials for 4D Printing

LI Qinglian<sup>1</sup>, MENG Shuai<sup>1</sup>, FENG Gang<sup>2\*</sup>, LI Mu<sup>1\*</sup>

(1. Chemistry Examination Department Patent Office, China National Intellectual Property Administration, Beijing 100088, China; 2. Key Laboratory of Jiangxi Province for Environment and Energy Catalysis, College of Chemistry, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031, China)

**Abstract:** 4D printing technology is a kind of intelligent structure additive manufacturing technology combining 3D printing technology and intelligent materials. Shape memory polymer materials have great application potential in 4D printing field. The principle of 4D printing and commonly used 4D printing materials is described in this paper. Based on the response modes of 4D materials, typical journals and patents are listed to discuss the technical development trend of 4D printing that uses shape memory polymer materials as printing materials. Finally, the difficulties in the development of 4D printing polymer materials are summarized and the future development direction of 4D printing materials is predicted.

**Key words:** 4D printing; shape memory polymer; response mode

(责任编辑: 刘显亮)