http://pmse.scu.edu.cn

形状记忆聚合物在4D打印技术中的应用进展

任正鹤[1]，何 圳[1]，陈少军[1,2]
（1.深圳大学 材料学院，广东 深圳 518060；2.深圳康勋记忆材料有限公司，广东 深圳 518060）

摘要：形状记忆聚合物(SMP)是一种典型的智能材料，其在特定条件下可以变形成临时形状，并在环境条件变化下固定该临时形状，再次受到刺激后可以主动回复到初始形状。在智能制造领域，智能材料与增材制造技术的结合催生了4D打印技术，实现了3D打印领域的跨越发展。当前主要发展的是形状记忆聚合物4D打印技术。文中重点介绍了4D打印SMP的实现方式以及各种刺激响应材料的特点，然后介绍了基于形状记忆聚合物的4D打印结构在航空航天、生物医疗和柔性机器人领域的应用研究，最后总结了4D打印形状记忆聚合物未来可能遇到的问题并展望了其未来可能的研究方向，旨在让更多人认识4D打印技术，促进其在各行业的应用发展。

关键词：4D打印；形状记忆聚合物；航空航天；生物医药
中图分类号：TB381 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0182-09

3D打印技术(Three-dimensional printing)也称增材制造技术，是通过三维模型的构建来对材料进行逐层打印，以构建物体的全新技术，是近30年制造技术快速发展的产物[1]；形状记忆聚合物（Shape memory polymer，SMP）是一种智能材料，它在特定条件下可以变形为其它临时形状，而在环境条件下可以固定此临时形状，当再次受到外界刺激又可以主动回复到初始形状。SMP由于成本低、相对易加工、性能易调节、柔韧性好、刺激响应类型多样，并且与3D打印设备适配性好等优点而成为4D打印(Four-dimensional printing)的主要研究和发展对象，SMP与3D打印的结合促进了形状记忆聚合物在4D打印中的应用，为智能设备的开发开辟了新的途径。因此，4D打印是智能材料与3D打印技术相结合发展起来的一项重要增材制造技术[2]。

近年来，4D打印吸引了学术界和工业界的极大兴趣，受到了各行各业的重视。4D打印意味着在3D打印的结构中加上了“时间”，也就是说，使它们的结构在外界的刺激下可随时间变化。因此，4D打印的发展在很大程度上依赖于3D打印和智能材料。当智能材料应用于增材制造时，得到了意想不到的智能特性，随着SMP和3D打印的深度结合，在智能制造和多功能集成响应方面取得了许多突破。目前4D打印主要的实现方式有熔融沉积技术(Fused deposition modeling，FDM)、立体光刻技术(Stereo lithography apparatus，SLA)、选择性激光烧结技术(Selective laser sintering，SLS)、直接墨水书写(Direct ink writing，DIW)等。应用于4D打印的形状记忆聚合物主要是可以对外界变化如温度、磁场、pH、光等做出刺激响应的聚合物。虽然4D打印尚处于研究阶段，但其在航空航天、生物医疗、柔性机器人等领域都展现了巨大的应用潜力。本文总结了形状记忆聚合物4D打印在航空航天、生物医疗和柔性机器人方面的应用。

1 4D打印的实现方式

4D打印的发展是建立在3D打印技术上的，“3D打印+智能材料”是4D打印的概念依据，但任何可

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0250
收稿日期：2023-01-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51773120）；广东省自然科学基金资助项目（2022A1515011985）
通讯联系人：陈少军，主要从事智能高分子、液晶高分子、生物降解高分子的合成与表征，以及功能高分子材料改性及产业化研究，E-mail: chenshaojun2@163.com

以制造具有可变形、有响应的结构的打印技术都可以归纳成4D打印技术。目前使用3D打印来制造结构是最直接有效的方式,故绝大部分4D打印方式与3D打印相同。目前,常见的4D打印方式主要有FDM,SLA,SLS和DIW。

1.1　熔融沉积技术

FDM主要用于热塑性长丝聚合物材料的打印,如形状记忆聚氨酯和形状记忆聚乳酸。示意图如Fig.1所示,打印时聚合物材料在喷头中加热熔融后从喷嘴挤出,喷头或样品台根据计算机控制可以自动地在X或Y方向上移动,以致挤出的材料可以按照预设轨迹铺陈在样品台上并迅速固化,当完成一层的铺设后样品台沿Z轴向下移动,喷头继续在上一层聚合物表面上挤出铺设下一层聚合物,自下而上逐层沉积材料,层与层之间通过丝间黏合和固化而形成一体,最终制造出预设模型。另外,一些热固性聚合物也可以通过特别的分子结构设计使其能够熔融加工而适用于FDM打印,同时,通过整合颗粒挤出机到FDM打印机上,颗粒原料也可以直接使用FDM进行打印,避免了高成本和繁琐的线材制备过程[3]。

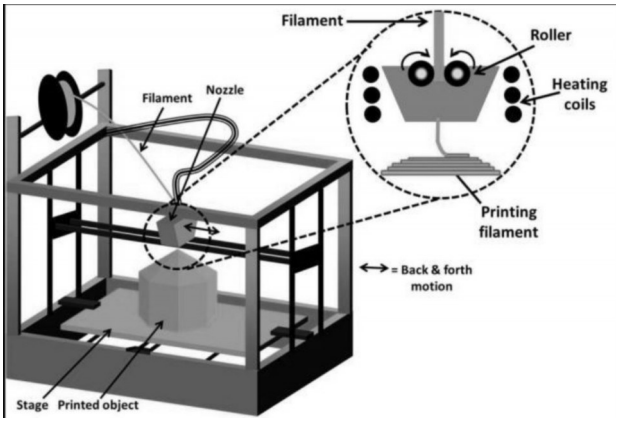


Fig. 1　Schematic diagram of FDM printing technology[4]

1.2　立体光刻技术

SLA和数字光处理(DLP)技术是最常用的2种光固化打印技术,主要用于自由基光聚合的丙烯酸树脂与阳离子光聚合的环氧树脂材料的成型。2种打印方式都是通过紫外光选择性照射液态光敏树脂来固化成型,如Fig.2所示。在SLA和DLP打印中,液态光敏树脂均放置在下方的透明树脂槽中,上方的样品台在工作时向下移动浸入液态树脂中,紫外光照射到的光敏树脂会在样品台表面发生聚合反应固化为一个固体薄层,而后样品台向上移动1层厚度的距离,自上而下层叠成型打印构件。其中,SLA的紫外光源是激光束点状投射,所以通过从点到线、从线到面的方式进行勾画成型,而DLP的紫外光源是紫外光投影仪,可以投射出打印模型整个横截面图像以实现光敏树脂的整层固化,所以相对而言DLP的打印速度会更快[5,6]。

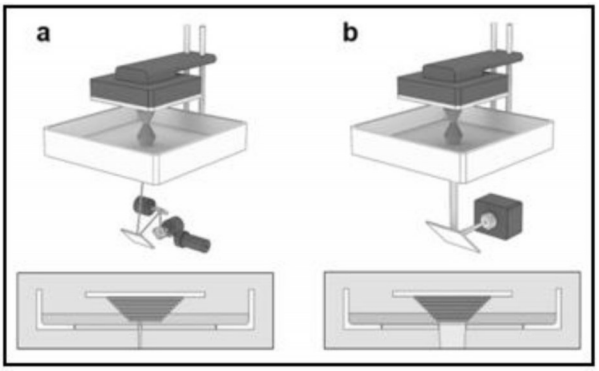


Fig. 2　Schematic diagram of SLA and DLP[7]

1.3　选择性激光烧结技术

SLS主要用于粉末聚合物材料的打印,如Fig.3所示,在工作时,铺粉辊筒在样平台上铺设一层聚合物粉末,然后激光根据计算机模型的要求选择性地照射聚合物粉末,使其能够烧结固化形成计算机预设的薄层,一层打印结束后,铺粉辊筒继续铺设新的一层聚合物粉末,同时样品台下移一层高度,继续对新的一层材料进行激光照射直至烧结固化,如此反复自下而上逐层烧结固化制造出最终的模型。SLS打印对于一些复杂镂空结构的成型具有巨大的优势,在打印过程中,未经激光照射的聚合物粉末可以作为支撑以维持悬空结构的稳定性,而不需要额外进行无用支撑层和底座的打印,材料的利用率也更高[8,9]。

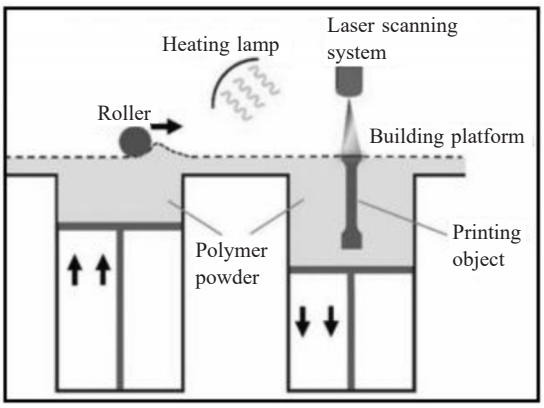


Fig. 3　Schematic diagram of SLS Technology[10]

1.4　直接墨水书写技术

DIW也是采用逐层打印堆叠的方式成型构件,这种技术依赖于油墨的黏弹性,一般油墨在喷嘴中

是较高黏度的液体，在压力和剪切力作用下发生足够的剪切稀化以使油墨能够顺利从喷嘴挤出到样品台上，同时油墨挤出后由于触变性使材料恢复到原来的黏度和强度而能够保持印刷形状，如Fig.4所示。油墨的黏弹性对于DIW打印的成功与否至关重要，可以在油墨中引入一些纳米粒子来实现或改善油墨的剪切稀化和触变性。另外，在聚合物材料的DIW 4D打印中，打印油墨使用的是黏弹性流体，即便在样品台上能够保持印刷形状，但一般都需要一些后处理手段来固化挤出的油墨以形成稳定的聚合物结构[11]。

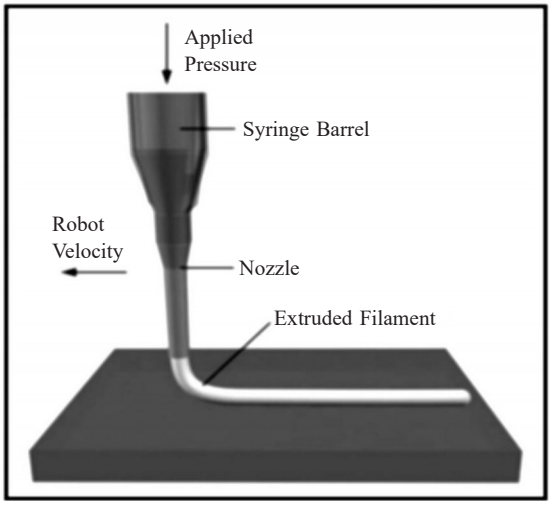


Fig. 4 Schematic diagram of DIW printing[12]

2 形状记忆聚合物的驱动方式

形状记忆聚合物的驱动机理从分子结构来看，可以看成两相结构，即由记忆初始形状的固定相和随温度变化的可逆相组成。固定相的作用在于成形制品原始形状的记忆与恢复，而可逆相的作用则是形变的发生与固定。固定相可为聚合物的交联、部分结晶、超高分子链的缠绕等结构；可逆相可以是产生结晶与结晶熔融可逆变化的部分结晶相，或发生玻璃态与橡胶态可逆转变的相结构。从两相的作用来看，可逆相对形变特性影响较大，而固定相对于其形状恢复特性影响较大。

形状记忆聚合物根据驱动方式可分为直接驱动和间接驱动2种方式，最常见的是通过温度改变产生热的直接驱动的方式，还有通过磁、光、电等的间接产生热的驱动方式。

2.1 热致形状记忆聚合物

热驱动是4D打印SMP最常见的刺激响应方式。在热驱动型4D打印SMP中，如果SMP是结晶聚合物或半结晶聚合物，则可逆相一般是结晶熔融转变，而无定型聚合物的可逆相一般为玻璃化转变，由此又可以分为T_m型4D打印SMP和T_g型4D打印SMP。

Yang等利用工业热塑性聚氨酯弹性体(TPU)粒料作为原材料，在无其他添加剂的情况下通过熔融挤出制备出打印线材，然后利用FDM打印技术成型出飞机、花朵和夹持器等复杂结构模型，并且通过形状记忆效应使2D平面花朵在T_g以上变形后获得立体的临时形状[13]。通过光固化打印的SMP一般是变形能力较差的交联聚合物，Ge等使用聚氨酯二丙烯酸酯(Polyurethane diacrylate,AUD)作为tBA的交联剂，AUD高分子量与氢键作用赋予SMP高变形能力(断裂应变1240%)和抗疲劳性(可重复加载超过1×10^4次)，通过DLP制造出的智能铰链在温度控制下可以实现桌子的打开和收拢[14]。Kuang等使用DIW打印制造了交联丙烯酸酯聚合物和线性PCL的Semi-IPN SMP，半结晶PCL的结晶熔融转变提供SMP热致形状记忆的可逆转换，同时可以作为增强相改善SMP体系的断裂应力和应变，研究中施加了大变形的3D打印结构能够在热风枪作用下快速地回复原状[15]。Jin等通过一锅法合成了$(AB)_n$嵌段聚醚酰亚胺，利用FDM打印出的“U”型结构和自咬蛇结构可以在T_m上下发生临时形状和永久形状的互相转变，材料的形状记忆性能主要是通过PEG链段结晶熔融相变的可逆转换和苝二酰亚胺链段π-π相互作用的物理交联固定点来实现[16]。

2.2 磁致形状记忆聚合物

磁驱动型4D打印SMP一般是通过往热驱动型SMP中添加Fe_3O_4等磁性粒子来实现磁驱动，实质上就是这些磁性粒子在磁场作用下产生热而间接实现SMP的形状记忆效应。例如，郑志超以PLA为基体材料，通过熔融共混PBS，PCL和PEG材料来增柔增韧基体材料，实现了PLA基SMP的FDM 4D打印，所有打印试件的形状固定率和回复率均大于90%，并且通过纳米Fe_3O_4材料的掺杂实现了磁驱动形状记忆聚乳酸基4D打印线材的制备以及螺旋环与圆环等构件的打印[17]。无独有偶，Yue等也使用纳米Fe_3O_4材料作为PHB/PCL共混物的磁驱动功能颗粒，并发现纳米Fe_3O_4还可以提高SMP的断裂应力，同时探究了引入CNF对于材料磁驱动形状回复和整体拉伸力学性能的影响，通过FDM打印出的雪花模型在磁场作用下于35 s内便可以从临时形状回复到原始形状[18]。许多磁驱动4D打印SMP都是

通过FDM来实现,但FDM打印线材的制备是一个繁琐的过程,所以Wei等使用更为快速方便的DIW来制造磁驱动4D打印SMP,他们配置了PLA二氯甲烷溶液、二苯甲酮和纳米Fe_3O_4的混合墨水,使用UV辅助的DIW实现了PLA的交联和3D打印结构的堆叠成型,打印的圆柱结构在加热压缩变形并固定后,可以在30 kHz交变磁场中于25 s内回复原始形状[19]。

2.3　光致形状记忆聚合物

与磁驱动一样,在4D打印SMP的研究中,光也是一种间接的驱动手段。通常是往热驱动SMP中采取掺杂或涂层等方式引入炭黑(CB)、石墨烯纳米片和碳纳米管(CNT)等可以发生光热转换的材料,通过光热效应实现3D打印结构的形状记忆效应。

在进行光驱动SMP的4D打印时FDM总是优选的打印方法。如SLA和DLP几种方法在进行打印成型时都会使用到高强度的紫外光源,光响应基团和光热转换材料在打印过程中由于长时间暴露在紫外线下会发生构象或结构转变或者大量放热而影响最终的打印效果,所以,Yang等就使用FDM打印来制造PU/CB光驱动形状记忆3D器件,通过CB优异的光热转化效率,打印的立方体结构在87 mW/cm^2光源和76 mW/cm^2阳光照射下,均能够于160 s内从扁平的临时形状基本完全回复到最初的立体形状[20]。Cui等使用FDM与挤出打印相结合的双重打印方法制备了掺杂石墨烯纳米片的光驱动4D打印SMP[21]。基体材料是一种交联结构的环氧形状记忆聚合物,以刚性双酚A二缩水甘油醚、二元胺交联剂聚醚胺和一元胺癸胺为原料制备,混合体系依靠芳香环氧树脂与石墨烯之间的π-π堆积实现石墨烯的均匀分散,研究中打印出的各种3D结构可以在近红外光(NIR)的照射下发生动态、精确的控制,并且利用石墨烯的导电性还可以实现远程的NIR动态控制电路开关(如Fig.5);同时也有研究团队使用SLS技术开发新的光响应的形状记忆聚合物。Ouyang等开发了一种基于激光烧结技术的含有可逆Diels-Alder键(PUDA)共价自适应网络的聚氨酯,具有自愈和形状记忆功能,用于SLS 4D打印,由于动态交联改善了层间结合力,提高了力学性能,同时SLS打印的PUDA/CNT复合材料还具有NIR触发的自愈合和形状记忆性能[22]。Sachyani Keneth等制备了甲基丙烯酸聚丙内酯(PCLMA)与乙烯基己内酰胺(NVCL)的混合光敏油墨,通过DLP打印制造了打开的方形盒子结构,并对盒盖进行CNT涂层处理,首先通过热驱动的形状记忆效应塑造闭合盖子的临时形状,然后这个临时形状就可以在常温下通过395 nm的紫外灯照射逐渐回复到盖子打开的原始形状[23]。

2.4　电致形状记忆聚合物

电驱动4D打印SMP也是往热驱动SMP中通过

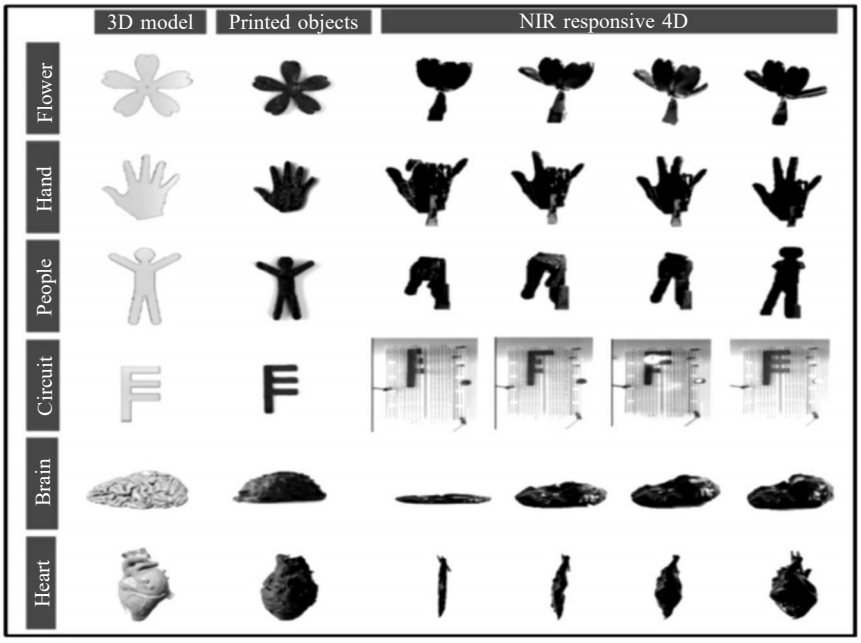


Fig. 5　NIR driven shape memory mechanism and dynamic conversion of 4D printing structure[21]

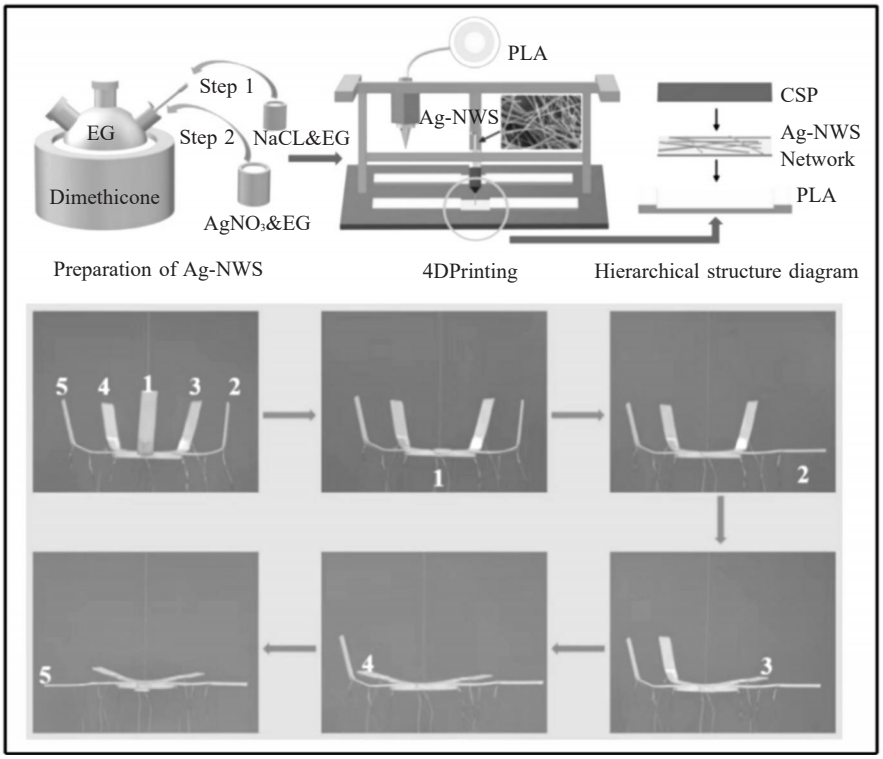


Fig. 6 Schematic diagram of preparation of PLA/Ag NWS composites and electrically driven deployment of bionic flowers[25]

掺杂、嵌入和涂层等方式引入一些导电材料，比如碳纳米管(CNT)、银纳米线(Ag-NWs)和石墨烯等，SMP改善的导电性使其能够在通电时产生焦耳热，以此来实现材料远程的电驱动形状记忆效应。Liu等采用物理共混的方式制备CNT/PLA丝线，着重探究了FDM打印方向对于材料导电性、温度分布均匀性和形状回复速度的影响，通过U型形状记忆测试，证明了通过0°与90°方向组合打印的条形样品具有更均匀的温度分布和更快的形状回复，而且打印出的“三叉”状设备可以通过控制电流的施加实现分叉选择性的、局部的形状回复[24]。Shao等使用包覆的方法在形状记忆PLA材料中引入导电银纳米线，首先使用PLA通过FDM打印出具有凹槽结构的3D模型，然后再往凹槽中均匀注入银纳米线溶液，最后置于空气中完全干燥溶剂，制造得到的仿生花瓣模型可以通过外加电压的控制实现每个花瓣的独立展开(如Fig.6所示)[25]。

3 形状记忆聚合物4D打印的应用

近几年来，形状记忆聚合物的4D打印在航空航天、生物医疗、柔性机器人等诸多方面都有相关的研究和应用。

3.1 航空航天应用

在航空航天领域，形状记忆聚合物材料具有低密度、低成本、刺激方式可控等优点，在空间可展开结构、锁紧释放机构等结构中都展现出了巨大的应用潜力。目前研究最多的是形状记忆聚合物及其复合材料的开发，苗涛等合成了一种具有醛基的新型丙烯酸酯单体和具有氨基的超支化交联剂，构建了新型的丙烯酸酯树脂体系。氨基的添加不仅提高了树脂的韧性，而且增强了体系的形状记忆性能；由交联网络中的醛和氨基之间的反应形成的亚胺键，通过动态交换可以使打印结构进行重新构建[26]。张斌等将PCL共混到(甲基)丙烯酸酯交联树脂体系中，合成了具有高度自愈能力的材料[27]。这些创新都极大地促进了形状记忆聚合物的4D打印的发展。张斌等设计了一种机械坚固且可紫外线固化的SMP系统，该SMP系统主要由tBA和脂肪族聚氨酯二丙烯酸酯组成，该系统具有高的可变形性、抗疲劳性，并且可以用基于DLP的3D打印来打印，可打印较复杂的3D结构[28]。

在空间可展开结构的研究中，研究者通过将碳纤维增强热固性系统和热固性环氧树脂系统集成进行复合设计，实验结果表明该结构可以实现自我

展开,在太阳能电池板等自展开结构上有很大的应用前景[29]。研究者通过将多壁碳纳米管加入到形状记忆材料的矩阵中增强了材料的光致刺激响应能力,并提出了一种适用于小型航天器的4D打印可展开吊杆模型,该模型形状恢复率约86%[30]。Hayes等研究了一种通过加入碳纤维织物在热固性苯乙烯基形状记忆聚合物复合材料,来增强其形状恢复行为,并验证了SMPC设计成可形状记忆的可展开铰链结构的可行性[31]。Costa等展示了一种新型的自折叠折纸天线,它可利用SMP和导电箔本身的功能性使其结合起来实现结构变化。当这种折叠天线暴露在光线下时,聚合物在预定的铰链位置弯曲,并在几秒钟内改变为完整的展开结构[32]。

另外,刘洋等介绍了一种碳纤维增强形状记忆环氧树脂复合材料一体化铰链,他们发现与传统SMPC铰链相比,集成式SMPC铰链具有提高可靠性和性能、提高展开后刚度和强度的特点。这些新的创新都可以对航空航天结构的研究有重要的意义[33]。

3.2　生物医疗应用

在生物医疗方面,形状记忆聚合物也得到了很多的应用研究,如植入支架、封堵器、药物释放等。在对血管修复中弹性体的应用研究,Jerry Qi等合成了一种含有氨基甲酸酯二丙烯酸酯的混合油墨,以及用于UV辅助直接油墨印刷的线性半结晶PCL的半穿行聚合物网络弹性体,具有高拉伸性、自愈性的弹性体在血管修复中很有应用前景[34]。形状记忆聚合物在植入支架中也有许多应用。魏红丘等利用4D打印直写技术制备了SMP复合材料支架[35]。可以实现在10 s左右从折叠收缩状态自发展开,这种SMP支架实现了磁导控制和远程驱动,为微创血管支架的设计和应用提供了很大的应用前景。苗家涛等将一种新型的可再生大豆油环氧化丙烯酸酯通过最新的3D打印技术制成了一种形状记忆的智能生物支架,经验证该生物智能支架具有很好的生物相容性,能够对人体骨髓间干细胞的生长有促进作用[36]。形状记忆实验表明,该支架在人体中能够具有更高的细胞黏附性,而且可以完全恢复原来的形状,并且有一定的增殖能力。张奉化等将形状记忆聚乳酸和四氧化三铁通过4D打印制造出复合气管支架,随着磁性颗粒的加入,复合气管支架具有磁力驱动作用[37]。在磁场作用下,形状恢复过程在40 s内完成,形状恢复率超过99%。而且,4D打印的气管支架还可以通过红外灯的照射触发,实现了远程控制恢复。4D打印气管支架的结构设计和驱动方法的研究拓展了形状记忆聚合物复合材料在生物医学领域的应用范围,为个性化植入式医疗器械和微创手术提供了新的途径。

在封堵器的研究中,林程等通过4D打印制备了一种通过远程的磁驱动来进行恢复的心脏封堵器,原料使用形状记忆聚乳酸和四氧化三铁磁性纳米颗粒,形状记忆实验表明该心脏封堵器可以在25 s内完成回复,改变了以往金属记忆合金易形成并发症和不可降解等缺点[38]。王悦等开发了一种基于数字光处理(DLP)的打印技术,用来制造具有高度对齐微观结构和可调节曲率的4D近红外(NIR)光敏心脏结构,结果表明4D弯曲心脏结构上对齐细胞的均匀分布和出色的心肌成熟[39]。何雯阳等开发了一种基于光交联聚己内酯的具有形状记忆和良好的生物相容性的4D打印组织工程材料,所打印出来的4D打印支架为可部署医疗设备(DMD)的制造提供了潜在的策略。形状记忆聚合物4D打印对生物医疗领域的研究有了新的策略方法[40]。

3.3　柔性机器人领域应用

4D打印技术不仅可以直接打印更为复杂的结构,而且赋予了打印材料结构独特的智能性,实现

Tab. 1　Common materials, printing methods and application fields

	Materials	Printing methods	Application fields	References
ThermotropicSMP	TPU,PLA,PCL	FDM,DIW	Aerospace, biomedicine, flexible robot	[13,14,15,28,29,31]
Magnetic SMP	PLA/Fe_3O_4,PCL/Fe_3O_4	FDM,SLS,DIW	Biomedicine, flexible robot	[17,19,20,37]
Photoinduced SMP	CB/PU,PUDA/CNT,HEA/HEMA	SLA,FDM,DIW	Aerospace, biomedicine, flexible robot	[22,24,26,27,39]
Electric SMP	CNT/PLA,PLA/Ag-NWs	FDM,DIW	Flexible robot, biomedicine, aerospace	[24,25,41,42,45]

了结构和智能的一体化成型，通过对仿生科学和智能材料的研究，许多可仿生结构的柔性机器人被研究出来。葛琪等通过4D打印制备了一种仿生机械手的结构，在热刺激下，机械手可以提起螺丝钉和放下螺丝钉，为仿生机器人领域的研究提供了一种新的思路[41]。Bakarich等制作了一种具有响应速度快和响应可逆的制动器，在智能阀门中可以实现阀门在冷水中打开和在热水中关闭，以此来控制水流，为4D打印软机械制动器的应用提供了思路[42]。张永林等开发了一种基于形状记忆聚合物的合规机器人抓握结构，通过仿真分析和构造分析，验证了仿真和结果的一致性，所打印设计的夹具变形恢复力为100%，最大恢复力为2.6 N，最后还展示了其在工业应用中的潜力[43]。李桂伟等在蜘蛛丝上的启发，通过4D打印技术设计了一种仿生蜘蛛丝，其可以在温度和湿度刺激下进行动态调整，帮助开发其在环境动态变化的工程领域的应用[44]。段桂芳等设计了一种由形状记忆聚合物和弹性体结合的4D打印可逆变形软爬行机器人，通过受力分析和变形过程分析，提出了其在类波机器人领域的应用可能。4D打印技术在对结构复杂性和结构智能性有高要求的机器人领域有着巨大的应用意义和潜力[45]。

如Tab.1所示，系统归纳了形状记忆聚合物的不同基体材料的刺激响应形式及其在4D打印各种方式下的应用研究，相关材料的合成可以在参考文献中找到，因为研究者更注重研究形状记忆聚合物材料某一方面的性能，所以表格中的表述和性质可能存在差异。

4 总结与展望

本文首先介绍了4D打印SMP的实现方式以及各种刺激响应材料的特点，然后介绍了基于形状记忆聚合物的4D打印结构在航空航天、生物医疗和柔性机器人领域的应用研究。作为增材制造领域的尖端技术，4D打印融合了材料、装备、模式与应用等环节的前沿成果，以制造主动形变的产品为主要特点，给产业、经济乃至整个社会带来了前所未有的可能性。形状记忆聚合物4D打印技术打破了传统3D打印在结构上静止的限制，增加了功能的选择性以及结构的可设计性。这为形状记忆聚合物的进一步发展带来了新的发展前景。然而，目前形状记忆聚合物的驱动方式太过依赖温度刺激，不论是磁、光、电等都是间接产生热来刺激响应的，这一点很大程度地限制了形状记忆聚合物的应用；此外4D打印形状记忆聚合物的恢复形式和恢复速度有待更深入的研究，比如是否有更实际的恢复手段，以及对恢复速度等需要进行定量研究。虽然4D打印可以实现传统制造工艺不能做到的创新和应用，但在新型智能材料方面和实际应用方面还有很多难关等待着研究者进一步解决开发。

参考文献：

[1] Rastogi P, Kandasubramanian B. Breakthrough in the printing tactics for stimuli-responsive materials: 4D printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 264-304.

[2] Tibbits S. 4D printing: multi - material shape change[J]. Architectural Design, 2014, 84: 116-121.

[3] Cersoli T, Cresanto A, Herberger C, *et al.* 3D printed shape memory polymers produced via direct pellet extrusion[J]. Micromachines, 2021, 12: 87.

[4] Rastogi P, Kandasubramanian B. Breakthrough in the printing tactics for stimuli-responsive materials: 4D printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2019,365: 264-304.

[5] Wang L, Zhang F, Liu Y, *et al*. Photosensitive composite inks for digital light processing four- dimensional printing of shape memory capture devices[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13:18110-18119.

[6] 王林林, 冷劲松, 杜善义. 4D打印形状记忆聚合物及其复合材料的研究现状和应用进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(6): 227-244.
Wang L L, Leng J S, Du S Y. 4D printing of shape memory polymers and their composites:research status and application progress[J]. Journal of Harbin Institute of Technology，2020, 52 (6): 227-244.

[7] Shafranek R T, Millik S C, Smith P T, *et al.* Stimuli-responsive materials in additive manufacturing[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 93: 36-67.

[8] Wu H, Wang O, Tian Y, *et al.* Selective laser sintering-based 4D printing of magnetism- responsive grippers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 13: 12679-12688.

[9] Kafle A, Luis E, Silwal R, *et al.* 3D/4D Printing of polymers: fused deposition modelling (FDM), selective laser sintering (SLS), and stereolithography (SLA)[J]. Polymers, 2021, 13: 3101.

[10] Sun S, Gan X, Wang Z, *et al.* Dynamic healable polyurethane for selective laser sintering[J]. Additive Manufacturing, 2020, 33: 101176.

[11] Wei H, Zhang Q, Yao Y, *et al*. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 876-883.

[12] Wan X, Luo L, Liu Y, *et al.* Direct ink writing based 4D printing of materials and their applications[J]. Advanced Science, 2020, 7: 2001000.

[13] Yang Y, Chen Y, Wei Y, *et al.* 3D printing of shape memory polymer for functional part fabrication[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 84: 2079-2095.

[14] Zhang B, Li H, Cheng J, *et al*. Mechanically robust and UV-curable shape-memory polymers for digital light processing based 4D printing[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2101298.

[15] Kuang X, Chen K, Dunn C K, *et al*. 3D printing of highly stretchable, shape-memory, and self-healing elastomer toward novel 4D printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 7381-7388.

[16] Jin M, Stihl M, Giesa R, *et al*. $(AB)_n$ segmented copolyetherimides for 4D printing[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306: 2000473.

[17] 郑志超. 聚乳酸基形状记忆聚合物的性能研究及其 4D 打印[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2017.
Zheng Z C. Study on properties and 4D printing of polylactic acid based shape memory polymer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.

[18] Yue C, Li M, Liu Y, *et al.* Three-dimensional printing of cellulose nanofibers reinforced PHB/PCL/Fe_3O_4 magneto-responsive shape memory polymer composites with excellent mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102146.

[19] Wei H, Zhang Q, Yao Y, *et al*. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 876-883.

[20] Yang H, Leow W R, Wang T, *et al*. 3D printed photoresponsive devices based on shape memory composites[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1701627.

[21] Cui H, Miao S, Esworthy T, *et al*. A novel near-infrared light responsive 4D printed nanoarchitecture with dynamically and remotely controllable transformation[J]. Nano Research, 2019, 12: 1381-1388.

[22] Ouyang H, Li X, Lu X, *et al.* Selective laser sintering 4D printing of dynamic cross-linked polyurethane containing Diels-Alder bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 4035-4046.

[23] Sachyani Keneth E, Lieberman R, Rednor M, *et al.* Multi-material 3D printed shape memory polymer with tunable melting and glass transition temperature activated by heat or light[J]. Polymers, 2020, 12: 710.

[24] Liu Y, Zhang F, Leng J, *et al*. Remotely and sequentially controlled actuation of electroactivated carbon nanotube/shape memory polymer composites[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4: 1900600.

[25] Shao L H, Zhao B, Zhang Q, *et al*. 4D printing composite with electrically controlled local deformation[J]. Extreme Mechanics Letters, 2020, 39: 100793.

[26] Miao J T, Ge M, Peng S, *et al*. Dynamic imine bond-based shape memory polymers with permanent shape reconfigurability for 4D printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 40642-40651.

[27] Zhang B, Li H, Cheng J, *et al.* Shape-memory polymers: mechanically robust and UV-curable shape-memory polymers for digital light processing based 4D printing [J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2170210.

[28] Santo L, Quadrini F, Accettura A, *et al.* Shape memory composites for self-deployable structures in aerospace applications[J]. Procedia Engineering, 2014, 88: 42-47.

[29] Herath H M C M, Epaarachchi J A, Islam M M, *et al.* Carbon fibre reinforced shape memory polymer composites for deployable space habitats[J]. Engineer - Journal of the Institution of Engineers, Sri Lanka, 2019, 52:1-9.

[30] Lan X, Liu Y, Lv H, *et al.* Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge[J]. Smart Materials and Structures, 2009, 18: 024002.

[31] Hayes G J, Ying L, Genzer J, *et al.* Self-folding origami microstrip antennas[J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation, 2014, 62:5416-5419.

[32] Costa L A, Rangel Carvalho B, Lino Alves J, *et al.* 4D structures for the short-time building of emergency shelters[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, 2022,236:1869-1894.

[33] Liu Y, Zhang F, Leng J, *et al.* Microstructural design of 4D printed angle-ply laminated strips with tunable shape memory properties[J]. Materials Letters, 2021, 285:129197.

[34] Shi Q, Yu K, Kuang X, *et al*. Recyclable 3D printing of Vitrimer epoxy[J]. Materials Horizons, 2017,4:598-607.

[35] Zhang F, Wang L, Zheng Z, *et al*. Magnetic programming of 4D

printed shape memory composite structures[J].Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 125: 105571.

[36] Miao S, Zhu W, Castro N J, *et al.* 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate[J]. Scientific Reports, 2016, 6:1-10.

[37] Zhang F, Wen N, Wang L, *et al*. Design of 4D printed shape-changing tracheal stent and remote controlling actuation[J]. International Journal of Smart and Nano Materials, 2021, 12: 375-389.

[38] 林程, 刘立武, 辛晓洲, 等. 4D打印形状记忆聚合物心脏封堵器及其力学行为研究[C]//2018年全国固体力学学术会议摘要集(下). 哈尔滨: 中国力学学会固体力学专业委员会, 2018.

[39] Wang Y, Cui H, Wang Y, *et al*. 4D printed cardiac construct with aligned myofibers and adjustable curvature for myocardial regeneration[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 12746-12758.

[40] He W, Zhou D, Gu H, *et al*. A biocompatible 4D printing shape memory polymer as emerging strategy for fabrication of deployable medical devices[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022,44: 2200553.

[41] Ge Q, Sakhaei A H, Lee H, *et al.* Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31110.

[42] Bakarich S E, Gorkin III R, Panhuis M I H, *et al.* 4D printing with mechanically robust, thermally actuating hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2015, 36: 1211-1217.

[43] Zhang Y, Liu T, Lan X, *et al.* A compliant robotic grip structure based on shape memory polymer composite[J]. Composites Communications, 2022, 36: 101383.

[44] Li G, Tian Q, Wu W, *et al.* Bio-inspired 4D printing of dynamic spider silks[J]. Polymers, 2022, 14: 2069.

[45] Duan G, Liu H, Liu Z, *et al.* A 4D- printed structure with reversible deformation for the soft crawling robot[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9: 850722.

Application Progress of Shape Memory Polymer in 4D Printing Technology

Zhenghe Ren[1], Zhen He[1], Shaojun Chen[1, 2]

(*1.College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;*
2. Shenzhen KANGXUN Memory Materials Co., Ltd., Shenzhen 518060, China)

ABSTRACT: Shape memory polymer (SMP) is a typical smart material, which can morph into a temporary shape under specific conditions, and fix the temporary shape under the change of environmental conditions, and can actively return to the initial shape after being stimulated again. In the field of smart manufacturing, the combination of smart material and additive manufacturing technology has given rise to 4D printing technology, realizing the leap forward in the field of 3D printing. The current main development is shape memory polymer 4D printing technology. This paper focused on the realization of 4D printing SMP and characteristics of various stimulus-responsive materials, and then introduced the research on the application of 4D printing structures based on shape memory polymers in the fields of aerospace, biomedicine and flexible robotics, and finally summarized the problems that may be encountered by 4D printing of shape memory polymers in the future and looked forward to its possible future research directions, aiming at letting more people know about 4D printing technology and promoting its application development in various industries.

Keywords: 4D printing; shape memory polymer; aerospace; biomedicine