

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.023

# 4D 打印形状记忆聚合物的研究进展

刘灏<sup>1</sup>, 陈思敏<sup>1</sup>, 余创<sup>1</sup>, 李承娣<sup>1</sup>, 陈泉<sup>1</sup>, 洪浩群<sup>2</sup>, 黎帅<sup>3</sup>

(1. 新余学院机电工程学院, 江西新余 338004; 2. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006;  
3. 中国电器科学研究院股份有限公司工业产品环境适应性全国重点实验室, 广州 510663)

**摘要:** 形状记忆聚合物(SMP)是一类重要的智能材料, SMP与3D打印技术的结合赋予了4D打印智能结构可调控的变形行为和独特的智能功能。首先概述了SMP常用的4D打印技术, 包括熔融沉积成型、立体光固化成型、墨水直写成型、数字光处理成型和选择性激光烧结, 并分析讨论了4D打印中涉及的形状记忆效应。然后, 根据刺激响应类型如热、光、电、磁、湿度/溶剂等, 着重介绍了4D打印SMP的研究进展。未来, 除了要提高3D打印设备的精度与3D打印制品的强度, 更应该将智能变形与光、磁、电学等特性有机结合以开发高性能多重刺激响应SMP器件。

**关键词:** 4D打印; 智能材料; 形状记忆聚合物; 形状记忆效应; 刺激响应类型

**中图分类号:** TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0161-09

## Research progress in 4D printed shape memory polymers

LIU Hao<sup>1</sup>, CHEN Simin<sup>1</sup>, YU Chuang<sup>1</sup>, LI Chengdi<sup>1</sup>, CHEN Xiao<sup>1</sup>, HONG Haoqun<sup>2</sup>, LI Shuai<sup>3</sup>

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xinyu University, Xinyu 338004, China; 2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

**Abstract :** Shape memory polymer (SMP) is an important intelligent material. Through combination of SMP and 3D printing technology, the 4D printing intelligent structure is endowed with adjustable deformation behavior and unique intelligent functions. The common 4D printing technologies of the SMP were first summarized, including fused deposition modeling, stereolithography, direct ink writing, digital light processing and selective laser sintering. Shape memory effect involved in the 4D printing was also discussed. Then, the research progresses of 4D printing SMPs were emphatically introduced according to stimulus response types such as heat, light, electricity, magnetism, humidity/solvent, etc. In the future, in addition to enhancing resolution of 3D printing equipment and strength of 3D printed products, intelligent deformation should also be integrated with optical, magnetic, electrical and other characteristics to develop high-performance multi-stimulus responsive SMP devices.

**Keywords :** 4D printing ; smart materials ; shape memory polymers ; shape memory effect ; stimulus response types

新材料和新器件的智能化是当前材料与工程领域的热门前沿和重点研究方向之一, 具有外部环境刺激感知能力并能有效做出适当反应的智能材料在学术界和工业界越来越受到追捧<sup>[1-3]</sup>。形状记忆聚合物(SMP)是一类在外界刺激条件下具备变形功能的高分子材料, 由于变形程度大、可响应刺激类型多、驱动方式可控, SMP已成为应用最广泛的智能材料之一<sup>[4-6]</sup>。近年来, 3D打印技术在先进制造领域得到飞速发展和广泛应用, 3D打印在制造结构复杂的产品方面比

传统制造工艺有更大的优势, 但是3D打印在发展初期只能设计制造出静态结构的产品<sup>[7]</sup>。2013年, 麻省理工学院的一个研究小组首次提出“4D打印”的概念, 将“时间”作为第四维度引入3D打印中, 3D打印制品的形状、结构或功能在外界刺激下能够随着时间的推移而发生演变, 展现出独特的智能性和功能特性<sup>[8-10]</sup>。4D打印技术的出现为具备智能变形能力的多功能集成装置的设计和制造提供了新思路和新方法, 而SMP由于其优越的材料性能和3D可打印性, 已成为

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52161018), 江西省教育厅科技项目(GJJ2402108), 江西省高等学校教学改革研究课题(JXJG-23-20-11), 东莞市引进创新科研团队项目(20200607212008)

**通信作者:** 洪浩群, 博士, 副研究员, 博士生导师, 研究方向为高分子材料改性及成型加工

**收稿日期:** 2025-03-10

**引用格式:** 刘灏, 陈思敏, 余创, 等. 4D打印形状记忆聚合物的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 161-169.

LIU Hao, CHEN Simin, YU Chuang, et al. Research progress in 4D printed shape memory polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 161-169.

4D打印技术中研究最多的智能材料类型之一,在生物医学、智能设备、航空航天等领域展现出巨大的应用前景<sup>[11-13]</sup>。

### 1 4D打印技术

3D打印是通过普通材料层层堆积形成静态结构的过程,在3D打印的基础上要实现4D打印须考虑以下5个方面。

(1)4D打印智能结构本质上依然是经过层层堆积构建起来的三维结构,因此能够用于打印智能材料的3D打印设备是4D打印技术的必备条件;目前出现了可同时打印不同材料的多材料3D打印设备,材料性能之间的差异也能使3D打印梯度结构具备智能变形效应<sup>[14]</sup>。

(2)刺激响应材料,也可以称为智能材料<sup>[15]</sup>,是4D打印智能结构中的一个重要组成部分,它们在外界刺激下能够改变自身的形状、结构或功能。

(3)外界刺激(如热、光、电、磁、pH值、湿度等)是4D打印

结构产生智能变形行为的触发条件。

(4)智能材料有其独特的刺激响应机制,需要根据材料特性选择外界刺激的类型,只有合适的外界刺激才能使4D打印结构产生动态变化。

(5)三维模型结构设计也是4D打印技术中一项重要内容,三维建模的好坏直接影响了4D打印智能结构的变形行为以及相应功能的实现<sup>[16]</sup>。

因此,与3D打印静态结构不同的是,4D打印智能结构是由刺激响应材料构建而成的,并通过某种刺激响应机制对外界刺激做出适当反应的三维动态结构。3D打印与4D打印的区别如图1所示,研究人员一般通过常规3D打印工艺(如熔融沉积成型、立体光固化成型、墨水直写成型、数字光处理成型、选择性激光烧结等)对智能材料进行成型,在三维建模过程中设计期望的智能结构,从而能够在外界刺激下实现独特的智能性和功能性。

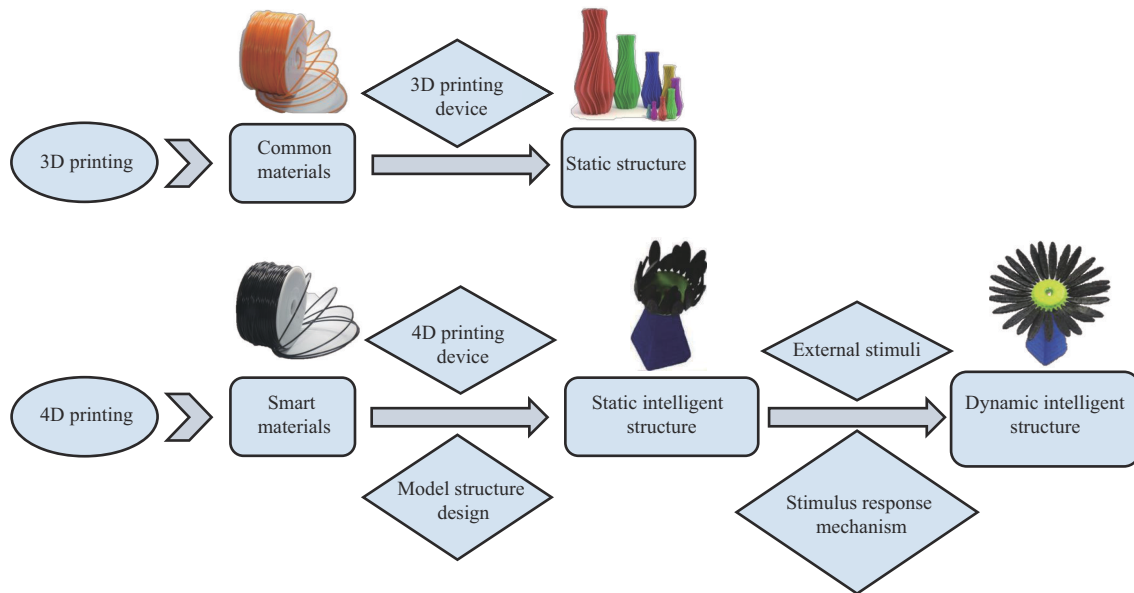


图1 3D打印和4D打印的区别<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Difference between 3D printing and 4D printing<sup>[17]</sup>

#### 1.1 熔融沉积成型

熔融沉积成型(FDM)由于具有易于使用、设备成本较低的特点而成为3D打印中应用最广泛的一种打印方法<sup>[18]</sup>。FDM原理是将热塑性线材送入高温喷嘴加热熔融后,材料熔体按照一定的路径挤出沉积在打印平台上,每当一层材料完成堆积,平台就下降一个层厚的高度进行下一层的堆积,通过层层堆积构筑三维实体。目前,桌面级FDM设备已经在工业界广泛普及,工程师们利用FDM技术开发制作产品的概念原型件进行组装测试,这样不仅可以缩短产品设计周期,而且可以节省模具成本;研究人员则利用FDM制作由SMP构成的三维概念模型,用来预测其作为功能驱动器的形状记忆行为<sup>[19]</sup>。在一项研究中,Wang等<sup>[20]</sup>基于FDM技术提出了一种新的4D打印策略来实现多阶段形状变形和形状记忆力的控制。经研究发现打印温度对形状回复时间有明

显影响,这是因为经喷嘴挤出的熔融长丝宽度随着打印温度的升高而增大,在3D打印试样内部形成了更多更深的有利于热传递的微槽通道,从而缩短了热响应时间;层厚对热响应时间也有显著影响,层厚越大,热响应时间越长;填充角度对响应速率没有显著影响,而填充率越高的打印试样的热响应时间越长。喷嘴温度、层厚和填充率只能调节2~3 s的热响应时间差异,而不同几何厚度的打印试样的响应速率表现出显著差异。例如,0.5 mm厚样品的热响应时间比2.5 mm的快约11.2 s。在形状回复力方面,打印温度越高,层厚越小,最大的形状回复力越大;几何厚度和填充角度对形状回复力有显著影响,更大的几何厚度更有利于提高形状回复力,并且当打印方向与形状回复方向一致时,形状回复力最大。作者通过对人造手指的不同部分使用不同的几何厚度,实现了人造手指形状不同恢复顺序的多级驱动;此外,还通

过采用不同的填充角度控制人造手指的形状回复力来举起不同质量的物体,这个打印策略充分利用了4D打印技术的优势,丰富了4D打印驱动器和软机器人的控制方法。

### 1.2 立体光固化成型

立体光固化成型(SLA)是以液态光敏树脂作为原料在紫外线或其他激光光源照射下而逐层固化的一种3D打印技术。SLA是4D打印中使用频率增长最快的打印方法之一,这种方法不需要设计支撑结构,而且它使用连续的光源对树脂表面进行扫描,消除了打印结构中的像素化痕迹,因此SLA制件具备很高的分辨率和精细的表面光洁度<sup>[21]</sup>。Choong等<sup>[22]</sup>的研究表明,将纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)加入到液态树脂中可以有效缩短光敏树脂的固化时间,这是因为纳米SiO<sub>2</sub>改变了辐射光源的光散射作用;此外,纳米SiO<sub>2</sub>的加入也增强了SMP的形状记忆效应,实现了较高的形状固定率、回复率以及更长的形状记忆循环寿命。Ge等<sup>[23]</sup>基于光固化甲基丙烯酸酯的共聚物网络设计了一种多臂夹持器,通过改变共聚物的组成使共聚物网络具备优异的热力学性能,包括可调节的高弹态模量(从约1 MPa到约100 MPa)、可调节的玻璃化转变温度(从约-50 °C到约180 °C)和较高的破坏应变(高达约300%),实现了夹持器可控的形状记忆行为。这种多臂夹持器有非常高的灵活性,能够产生较大的形变和张力抓取金属螺栓,在形状编程后可打开闭合的夹持器,并在加热时触发抓取物体的功能。此外,还有一种与SLA成型原理类似的3D打印技术称作液晶显示光固化成型(LCD),SLA技术是将激光束聚焦在液态光敏树脂表面逐点扫描固化成型,而LCD技术是以液晶屏幕作为动态光罩,利用屏幕的像素点控制紫外光的通过或遮挡,将每一层需要成型的图案直接投影到光敏树脂表面进行曝光固化。Kholkhoev等<sup>[24]</sup>将聚酰亚胺(PI)溶解在光敏树脂原料中,通过LCD技术制备了一种高强度、耐高温PI基4D打印SMP。由于聚合物中含有刚性链PI,其起始热分解温度高达389 °C,拉伸强度高达83.3 MPa,并且在194 °C的形状回复温度下的形状回复率达到了95.6%。另一种具有更高分辨率的SLA技术被称为投影微立体光刻技术,它采用紫外线激光束固化每层层厚为1~5 μm的薄层,用于制造多材料SMP智能结构的投影微立体光刻技术可应用在高精度尖端领域<sup>[11]</sup>。

### 1.3 墨水直写成型

墨水直写成型(DIW)原理和FDM类似,都是一种基于挤出方式的3D打印工艺,它利用加压喷嘴逐层挤出液体油墨,一般在每层打印完之后需要进行固化步骤,直到最终三维制件构建完成。聚合物单体、聚合物溶液、陶瓷油墨和胶体悬浮液均可以作为DIW的原材料,油墨在打印后可以立即固化,在不损失结构特征的情况下保持高打印分辨率。与FDM不一样的是,DIW可以自由打印,不需要加热过程,对材料的影响相对较小,所以这种方法在生物医学应用中很受欢迎<sup>[25]</sup>。Kuang等<sup>[26]</sup>利用紫外线辅助DIW制备了一种嵌入半结晶热塑性聚己内酯(PCL)的高拉伸性半互穿聚合物网络

(半IPN)聚氨酯(PUR)弹性体,其中,嵌入的半结晶PCL在弹性体网络基体中发挥了形状记忆转变相和自修复行为愈合剂的双重作用,实现了具备大裂纹愈合能力的形状记忆复合材料的4D打印。在一个形状记忆循环中,3D打印试样首先在半结晶PCL的熔点温度以上产生形变,然后冷却再结晶固定临时形状,随后加热使晶体相熔化,由于弹性体网络的熵弹性而恢复永久形状。除了SME外,半IPN弹性体还具备自修复功能,这主要归结为PCL链的扩散/缠结和PUR弹性体之间的氢键作用。更为重要的是,在SME的帮助下,仅仅通过加热而不需要添加任何其他化学物质便能够促进大裂纹的愈合。具体来说,PCL链通过扩散作用在裂纹界面之间接触后重新缠结,冷却后,新形成的PCL小晶体可能会在界面上起到“锁”的作用,使裂纹重新结合。与嵌入微胶囊中的可聚合愈合剂不同,PCL作为愈合剂在愈合过程中不会被消耗,因此这种半IPN弹性体复合材料可以实现多次愈合。作者通过DIW打印了一个弹性体血管修复装置,其外径远小于血管内径,然后将其植入一根透明塑料软管的裂纹位置,加热后变形管在30 s内膨胀至初始形状,紧紧地吸附在软管的内表面,破裂的软管被重新连接,证明了这种3D打印形状记忆弹性体在血管修复医学设备中有潜在的应用价值。此外,DIW技术是高度可定制的,可以根据需要将不同的材料混合成油墨加入到注射器中进行打印,为增强改性SMP提供了非常简便的策略<sup>[27]</sup>。例如,Su等<sup>[28]</sup>将羧甲基纤维素和SiO<sub>2</sub>加入到水性PUR涂料制备了PUR基复合材料打印油墨,这种复合油墨的流变性能得到改善,使其能够通过DIW注射器挤出并固化成型。结果表明,3D打印PUR基复合材料制件表现出良好的分辨率和强度,并且继承了PUR原有的形状记忆性能,证明打印的PUR基复合材料是一类优秀的4D打印SMP材料。

### 1.4 数字光处理成型

数字光处理成型(DLP)和SLA打印非常相似,也是用于光固化聚合物的打印,但是DLP技术剔除了聚焦光源的扫描振镜,极大简化了设备结构和工艺过程,具有更快的成型速度。DLP采用一种称为数字微镜装置(DMD)生成的图形动态掩模在液态树脂表面生成二维图像,同时通过DMD中的微小反射镜将光源反射到聚合物表面进行固化,可以在微米和纳米尺度上的高分辨率打印<sup>[29]</sup>。Zhang等<sup>[30]</sup>展示了一种用于DLP的紫外光固化SMP体系,可制造分辨率高达2 μm、几何形状高度复杂的4D打印智能结构,在加热时样品的断裂伸长率可达1 240%,并且表现出优异的抗疲劳性能,可以重复循环变形10 000次以上,可应用于航空航天、智能家居和软机器人等工程领域。在另一项研究中,Peng等<sup>[31]</sup>开发了一种由丙烯酸共聚单体制成的DLP油墨,聚合诱导微相分离使聚合物油墨产生两个良好分离且较宽玻璃化转变温度( $T_g$ )范围,这为油墨实现多重热响应形状记忆效应提供了前提条件,并可通过控制单体组分的比例来调节 $T_g$ 的范围。此外,高浓度的交联剂有助于加快紫外光固化过程,因

此在不影响  $T_g$  的前提下,尽量加入较高浓度的交联剂来提高打印速率。基于该油墨的4D打印结构具备优异的三重形状记忆效应,作者打印了一朵有6个花瓣的花,花瓣被标记为数字1~6,并通过3条路径进行编程,即在65℃下使3个花瓣变形,在150℃下使另外3个花瓣变形,可采用不同的组合规则。在形状回复过程中,尽管所有三条路径都从花蕾开始,最终到花朵结束,但花瓣的展开顺序是不同的。在路径1中,花瓣1,2和3在65℃时首先展开,然后在更高的温度下展开花瓣4,5和6。在路径2中,顺序颠倒,花瓣4,5和6在花瓣1,2和3之前展开。此外,可以在任何花瓣上编程各种展开顺序,例如,在路径3中连续展开的交替花瓣组(先展开2,4,6,然后展开1,3,5)。通过设置中间形状和编程形状演变路径,实现了可视化连续的形状变化。

### 1.5 选择性激光烧结

选择性激光烧结(SLS)采用高能激光束在预定的路径上将粉末颗粒层层烧结成型,常用的粉末材料类型有金属、陶瓷、聚合物等。与FDM技术不同,SLS允许在没有任何支撑的情况下打印空心结构,未被烧结的粉末材料也可以进行回收。由于粉末材料容易混合,SLS技术被广泛用于加工复合材料<sup>[32]</sup>,通常将导电或磁性填料与聚合物粉末共混,再通过SLS制备电响应或磁响应的4D打印智能结构。例如,Wu等<sup>[33]</sup>将磁性  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  粉末与热塑性PUR粉末共混作为SLS原料制备了磁响应SMP,在磁化过程中,磁性粒子沿着外部磁场的方向同步排列,通过改变磁场的方向控制夹具的磁化方向,使夹具产生变形,从而实现了磁响应4D打印。经研究发现,在相同的磁场强度下,磁性粒子含量越多,磁感应强度越大,夹具产生的变形量越大。然而过多的磁性粒子会导致复合材料无法通过SLS成型,粒子的极限质量分数约为40%,通过增加磁性粒子含量来增强夹具驱动变形的幅度是有限的,因此,增强外部磁场强度与缩短磁体到夹具之间的距离是提高变形幅度的有效方法。进一步地,作者通过建立磁驱动力和夹具变形响应之间的定量关系,实现了4D打印智能夹具的可控变形。数值模拟研究表明,含有质量分数40%磁性粒子的夹具最大吸引力约为5.98 N,并产生了约3.12 mm的水平位移,这与实验测得的4 mm水平位移接近。作者还发现磁场力对磁体到夹具之间的距离非常敏感,当距离超过临界位置时,磁场力会迅速下降。此外,夹具本身的

几何形状(包括爪的厚度、弯曲角度和长度)也是影响驱动幅度的重要因素,还需要进一步深入研究。

## 2 形状记忆效应

在4D打印中,最为直观的变化是4D打印智能结构在外界刺激作用下产生智能变形行为,也可称之为形状记忆效应(SME)<sup>[34]</sup>。一般来说,SME由一个永久形状和至少一个临时形状组成,也就说形状记忆行为包含了永久形状恢复过程和若干个临时形状固定过程。例如,在对热刺激响应智能结构的编程过程中,首先加热SMP增加熵,降低能量势垒,分子链能够滑移,从而使SMP更容易变形;然后,施加外部应力或负载诱导SMP变成所需的临时形状,在此过程中,随着温度逐渐降低,外部应力保持不变,临时形状得以固定;最终,撤去外部应力,SMP可以在没有外部刺激的情况下长时间保持临时形状<sup>[6]</sup>。相变理论则认为SMP由一个固定相和若干个可逆相组成,固定相用于维持永久形状,一般是通过物理或化学交联而形成的;而可逆相用作固定临时形状,可以随着温度变化在固化和软化状态下进行可逆切换,如结晶态和熔融态、玻璃态和高弹态之间的相互转变<sup>[35]</sup>。

SME主要分为单向(不可逆)SME与双向(可逆)SME<sup>[36]</sup>,如图2所示。单向SME是最简单也是最常见的驱动类型,在外界刺激的影响下,单向SMP可以发生形变并暂时固定为一个“稳定”的临时形状,在同样的刺激下,永久形状得到恢复。对于双向SMP来说,它可以在外界刺激作用下逐渐改变形状,并且当这种刺激不再施加时,双向SMP会立即恢复其初始形状<sup>[37]</sup>。与单向SMP不同的是,双向SMP没有稳定的临时形状,并且不需要人为干预,也就是说,在每次形状回复时不需要额外的编程步骤,从而可以在连续循环过程中重复使用<sup>[38]</sup>。在早期4D打印研究中,使用水凝胶材料是实现可逆驱动的一种相对简单的方法,一般将水凝胶与另一SMP材料结合,并通过3D打印制备双层驱动结构,水凝胶在水环境中膨胀为形状变化提供驱动力,另一SMP材料在相应刺激下也具有改变形状的能力,从而实现了3D打印双层结构的可逆变形<sup>[39]</sup>。类似地,Lee等<sup>[40]</sup>也提出了一种简单的双层材料设计,他们将具备溶胀能力的SMP弹性体耦合到定形聚合物的双层结构中,并通过温度和弹性体的层厚来控制弯曲变形曲率,编程过程全部由外部刺激驱动,完全消除了人为干扰,实现了可控的可逆4D打印。在另一项工作中,

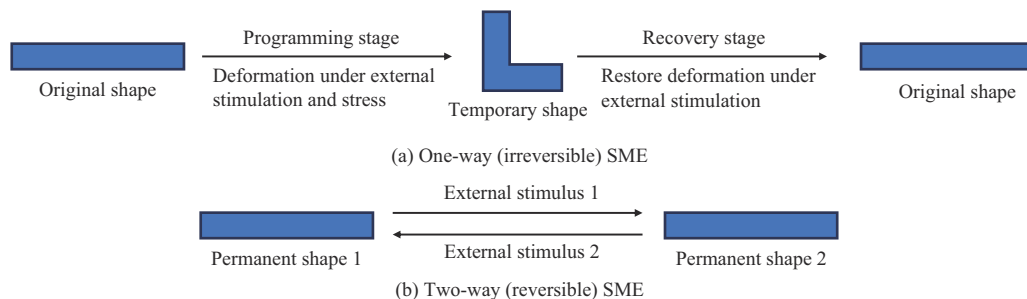


图2 单向(不可逆)与双向(可逆)SME<sup>[36]</sup>

Fig. 2 One-way (irreversible) and two-way (reversible) SME<sup>[36]</sup>

Li等<sup>[41]</sup>通过尼龙(PA)1212预聚物与聚醚胺的缩聚反应成功合成了可用于SLS成型的热塑性聚醚胺弹性体(TPAE)粉末,TPAE具备两个不同的熔融峰和两个不同的结晶峰,可在-20℃至25℃的无应力条件下表现出优异的双向SME,实现了可逆4D打印。在TPAE中,PA1212结晶相充当骨架的物理交联点以保持永久形状,而聚醚软段作为转变相在内应力下可产生结晶诱导伸长和熔融诱导收缩。经过编程步骤后,3D打印条形样品首先在室温下从0°恢复到约145°,然后在-20℃下再次自动弯曲到110°,当温度在室温和-20℃之间变化时,样品弯曲角度在145°和110°之间交替变化,呈现出约35°的可逆响应角,展示出优异的可逆SME。

### 3 形状记忆聚合物

形状记忆聚合物(SMP)已经成为4D打印中应用最广泛的一类智能材料,4D打印SMP需要特定的外界刺激来触发形状变化或形态转换,包括折叠、弯曲、膨胀/收缩、扭曲等<sup>[42]</sup>。为了满足SMP在各个领域的适应性需求,通常对SMP进行改性,例如通过添加功能性填料制备形状记忆聚合物复合材料(SMPC)来赋予SMP新的变形响应模式<sup>[43-45]</sup>。下文将根据不同刺激响应类型(如热、光、电、磁、湿度/溶剂等)以及这些类型的多重响应介绍4D打印SMP的研究进展。

#### 3.1 热响应SMP

热响应是4D打印领域中最常见的一种驱动类型,热响应SMP的响应温度一般在玻璃化转变温度( $T_g$ )或熔融温度( $T_m$ )以上,通过熵弹性效应而恢复原始形状<sup>[46]</sup>,此外,通过光热转换效应<sup>[47]</sup>、焦耳热效应<sup>[48]</sup>等间接热激活也可实现驱动。Liu等<sup>[49]</sup>通过FDM技术制备了聚乳酸(PLA)/PCL热响应形状记忆共混物,设计正交试验研究了3D打印参数(层厚、光栅角度和填充率)对共混物热响应SME的影响。结果表明,3D打印试样的层厚越小,取向程度越高,形变回复力越大,表现出较高的形状回复率;对于光栅角度,45°/-45°对称式堆积方式的3D打印试样内部应力分布较为均匀,有利于形状回复,但光栅角度为0°/90°的3D打印试样中一半是垂直于应力方向进行堆积,严重阻碍了熵弹性回复,因此表现出较差的形状回复性能;而填充率对形状回复的影响较小,这种形状记忆性能对填充率的不敏感性可以为设计轻质形状记忆零件提供一种简单的方法。最后,作者采用优化打印参数制备了3D打印“鲜花”制品,经测试其形状固定率和形状回复率分别到达了99.02%和96.33%,并在实际条件下观察了“鲜花”的热响应形状记忆行为。该项研究将功能性SMP与3D打印可控结构设计相结合,实现了优异的热响应SME。

Tekay等<sup>[50]</sup>则设计了一种由乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)与聚甲基丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸异丁酯共聚物(BMA-co-iBMA)共混得到的新型热响应SMP,并制作成打印线材应用于FDM技术中打印各种4D智能变形零件。由于聚合物组分的不相容性,共混物呈现相分离结构,随着BMA-co-iBMA聚合物组分含量的增加,共混物相态结构由海-岛形态逐渐向共连续形态转变,这为实现热响应SME提

供了前提条件。以BMA-co-iBMA聚合物组分的 $T_g$ (约为55℃)作为转变温度,作者借助热机械分析仪在恒力模式下测试了共混物的循环形状记忆性能,发现当BMA-co-iBMA聚合物组分质量分数为40%时,共混物的形状记忆性能最佳,其形状固定率和回复率分别达到94.1%和94.5%,并以该组分组成的共混物制作了夹具、铆钉、齿轮、指状夹板等4D打印零件,在55℃的烘箱中观察了它们的形状回复过程。

Senatov等<sup>[51]</sup>研究了羟基磷灰石(HA)增强PLA的SMPC的力学性能和形状记忆性能。在压缩载荷作用下,3D打印SMPC制件的拉伸弹性模量为2 091 MPa,屈服强度为34.3 MPa,比3D打印纯PLA制件分别提高了35%和60%。FDM打印支架的形状记忆效应在54℃的 $T_g$ 下触发,其形状回复率高达98.2%,但仅经过3次压缩循环后,支架结构就出现了分层现象。显微观察表明,在加热超过 $T_g$ 后,打印样品内部的裂纹可以自行修复,具备“部分”自愈特性,表明该SMPC可以作为一种潜在的解决骨缺损自适应种植体的方案。

#### 3.2 光响应SMP

在光谱范围内特定波长和强度的非接触光刺激可以有效地触发光响应SMP的形状记忆效应,一般通过功能性填料所带来的光热效应使SMP的温度高于其转变温度,从而制造出光驱动型4D打印智能结构<sup>[52]</sup>。Bai等<sup>[53]</sup>将氧化石墨烯(GO)引入到热固性PUR中,制备了一种具有光响应形状记忆效应、固态塑性和自愈性能的复合材料。基于GO良好的光热效应,PUR复合材料在近红外光照射下表现出优异的光响应形状记忆性能,其形状固定率和形状回复率均大于95%。基于氨基甲酸酯交换反应,PUR复合材料还表现出优异的光致塑性和自愈性能,光诱导自修复过程可以恢复85%的损失强度。此外,光刺激能够诱导智能结构发生折叠、扭曲并触发自愈合机制,在开发高精度的小尺寸器件方面有独特的优势。Yang等<sup>[47]</sup>通过FDM技术制备了基于PUR/炭黑(CB)复合材料的3D打印光响应形状记忆器件,基于CB高效的光热转换效率,3D打印形状记忆器件展现了出色的光响应性能。将处于压扁状态的立方体框架置于外部光源照射160 s后可完全恢复到原始三维形状,甚至在强度约为76 mW/cm<sup>2</sup>自然光下也可以触发形状记忆行为。采用FDM技术避免了紫外光照射的影响,这种简单的打印策略以及光响应PUR形状记忆器件在高度个性化的仿生智能设备和软机器人领域具有广泛的应用前景。

利用光刺激可以有效地触发光响应4D打印结构的变形,但是如何使具有复杂几何形状的智能变形结构能够快速、精确且重复地响应光刺激仍然是一个挑战。Feng等<sup>[54]</sup>首先合成了一种具有高效光致变色和光热性能的光响应发光剂即氧化钨(WO<sub>2</sub>)纳米粒子,当暴露在紫外光下时,它会显示出从透明到深蓝色的可逆光学位移;再将WO<sub>2</sub>与可紫外线固化的SMP混合制备SMPC,仅需加入痕量WO<sub>2</sub>纳米粒子(质量分数小于0.20%)便可以通过选择性吸收光来控制纳米复合材料的光热性能;最后通过DLP技术成型各种不同

的4D打印智能结构,实现了4D打印形状变形结构的可逆光响应控制。经研究发现,该SMPC在高弹态下可拉伸性高达1 000%,在室温下经1 200次拉伸循环后也不会断裂,显示出良好的抗疲劳性;在高弹态下被预拉伸至100%的形状固定率和形状回复率分别为99.82%和89.47%,并且在50多次可逆形状记忆循环后仍能保持相应的光响应能力。此外,在用紫外灯照射后,4D打印结构颜色变为深蓝色,在可见光下又可以迅速恢复为无色,同时在30 s内恢复到预编程形状,这有助于实现4D打印的可视化应用。

### 3.3 电响应SMP

电流是一种将热量引入SMP以用于驱动变形的有效方式,由于电刺激驱动和环境加热之间存在明显差异性,通过电流焦耳热效应产生的热量和直接热刺激是有区别的<sup>[55-56]</sup>。大多数情况下,聚合物的导电性非常差,需要添加电活性碳基纳米颗粒(包括石墨、石墨烯、碳纳米管等)来提高SMP的导电性<sup>[57]</sup>。例如,Wei等<sup>[58]</sup>将具有高纵横比和低接触电阻的镀银碳纳米纤维(Ag@CNFs)作为导电填料与PLA基体共混制备电响应纳米复合材料即SMPC,所获得的纳米复合材料无须任何后处理,且具备低渗透阈值(填料质量分数小于6%)和高电导率( $>2.1 \times 10^5$  S/m)。该SMPC可以直接在露天室温环境下制造各种几何形状的4D打印智能结构,特别适用于用来制造3D打印电活性器件。例如,将基于PLA/Ag@CNFs纳米复合材料打印的智能夹持器连接到1 V, 0.1 A的电源时,夹持器温度在15 s内迅速上升到80 °C后自动张开,而断开电源后夹持器温度在0.5 s内迅速下降到室温,夹持器闭合,能够在20 s内自动抓取5 g的螺栓,表现出快速和低压触发的电响应形状记忆行为。类似地,Zhang等<sup>[59]</sup>开发了一种基于DLP的具有三明治结构的电响应4D打印SMPC,该三明治结构以多壁碳纳米管(MWCNTs)填充形状记忆聚氨酯丙烯酸酯复合材料作为基体,将纳米银线(AgNW)作为电热层嵌入基体层中,通过控制通电电流的大小调节电响应形状恢复速度,在电流刺激下模拟可伸展的蝙蝠翼状结构,并且制备的SMPC表现出优异的形状记忆性能和力学性能。

进一步地,为了能够在4D打印过程中直接编程三维形状以期在外部刺激下实现主动变形,Zhang等<sup>[60]</sup>基于DLP技术开发了一种新的4D打印方法,他们通过紫外光固化黏合和固化重印过程在SMP中嵌入预拉伸弹性体,为SMP赋予了主动变形能力。通过调整预拉伸弹性体的倾斜角度和嵌入位置,使嵌入式SMP成功实现了各种形式的主动变形,包括扭转、分段和波形变形。基于嵌入式4D打印概念,作者在SMP内表面喷涂AgNW溶液,待溶液挥发后得到一层由AgNW组成的电热层,嵌入式SMP的变形速度和力可以通过控制施加的电流来调节。在0.6 A的刺激电流下,嵌入式SMP需要280 s才能完成变形,当电流值增加到1.2 A时,嵌入式SMP在90 s内就完成了变形过程。此外,通过调节AgNW电热层厚度即电流局部加热能力可赋予电响应嵌入

式SMP顺序变形的能力。例如,将嵌入式SMP分为两个区域,在区域I和区域II分别喷洒较少的和较多的AgNW溶液,则区域I形成的电热层厚度较小。当同一电流通过时,区域I的电阻较大,由焦耳效应产生的热量较高,区域I先产生变形行为,一段时间后区域II再产生变形行为,实现了电响应驱动的主动分段变形,这种主动变形SMP为软机器人、柔性电子设备等各种实际应用开辟了新途径。

### 3.4 磁响应SMP

磁是另一种重要的外界刺激,它可以触发对直接加热无反应的智能结构。磁响应SMP一般是在磁刺激下结构材料重新有序排列直接触发SME<sup>[61]</sup>,或通过磁感应热效应间接触发SME的SMP<sup>[62]</sup>。通常,在SMP中掺杂磁性颗粒制备SMPC来获得磁响应特性,这些磁响应SMPC已在生物医学领域得到了应用,如被用于制作开发药物释放装置和微创手术的生物机器人结构<sup>[61]</sup>。Ahangari等<sup>[63]</sup>将四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )颗粒掺入到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/热塑性聚氨酯(TPU)共混物中并通过FDM制备纳米复合材料。动态热机械分析结果表明当PMMA与TPU的质量比为70:30时,共混物的相容性最佳,TPU的加入显著提高了PMMA基体的韧性,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒改善了聚合物基体的强度。通过观察微观形貌发现 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒在聚合物基体中完全分散,使纳米复合材料能够在高频交变磁场中实现远程驱动。含有质量分数20%的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的纳米复合材料在频率为150 kHz、输出功率为2 kW磁场中能够在90 s内完全恢复永久形状。类似地,Lin等<sup>[64]</sup>将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性颗粒加入到形状记忆PLA基体中,制备了一种3D打印可生物降解的心脏病封堵装置,该装置具有良好的细胞相容性和组织相容性。掺入的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒在交变磁场中可充当SMP的感应加热器,通过 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒的磁响应特性可以对封堵器进行远程控制 and 选择性驱动。研究表明,在频率为27.5 kHz、强度为4 kA/m的交变磁场中,当磁性颗粒的质量分数达到10%及以上时,3D打印封堵器才具备明显的磁响应特性,其形状回复率均达到90%以上,并且回复过程能在20 s内完成。个性化的磁响应形状记忆功能可确保对心脏组织的理想贴合,不会造成心脏组织过敏和腐蚀,有望作为金属封堵装置的潜在替代品。

在另外一项研究中,Zhang等<sup>[65]</sup>通过加入钕铁硼(NdFeB)磁性纳米颗粒,打印了基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的磁响应SMPC,这项工作将3D注射打印与折纸磁化技术相结合,开发了一种新型4D打印策略。该方法利用三维图案磁化轮廓编码的4D打印磁响应软材料,在磁场作用下自发地向预先设计的磁化形状转变,并通过有限元模拟指导设计磁响应软材料的磁化及其磁响应变形过程。通过该4D打印策略打印的仿生人手可通过3个手势的交替变换来玩“石头剪刀布”游戏,展示了4D打印磁响应软材料良好的可重复编程性;仿生蝴蝶能够在磁驱动下生动地摆动其彩色翅膀;仿生乌龟不仅可以在陆地上爬行,也可以在水中游泳,表现出良好的环境适应性,证明了传统3D打印与4D打印技术相

结合的可行性。

### 3.5 湿度/溶剂响应 SMP

湿度响应 SMP 可以通过膨胀、溶胀/去溶胀、收缩或拉伸机制改变其结构和形状<sup>[66]</sup>。聚合物水凝胶是一类典型的湿度响应 SMP,它们的亲水分子链由物理或化学键连接在一起构成网络结构,通过吸收水分子而产生显著的体积膨胀,因此可以响应环境湿度变化<sup>[67]</sup>。Baker 等<sup>[68]</sup>研究了湿度响应 4D 打印三明治折纸结构的形状记忆性能,该结构的核心由亲水性 PUR 水凝胶构成,并作为活性驱动部分被包裹在两层疏水性 PUR 弹性体之间,这两层弹性体构成了被动变形部分。4D 打印折纸结构的折叠过程通过水环境激活,而结构层的厚度和长度可以用来控制形状记忆效应的变形范围和速度。除了聚合物水凝胶,也有研究人员利用天然纤维材料的吸湿性制备在湿度梯度下驱动的自弯曲装置。例如, Duigou 等<sup>[69]</sup>利用木纤维生物聚合物复合材料的高吸湿特性,通过 FDM 技术制备了具有高孔隙率(约 20%)的双层微观智能结构。相比于传统热压复合材料,3D 打印复合材料具有更高的吸水率和更快的驱动速度,实现了生物复合材料可编程的湿度驱动功能。

溶剂响应 SMP 通常含有羧基或氨基,由于酸碱基团的质子化/去质子化行为而呈现出 pH 敏感性,溶剂响应 SMP 暴露在不同 pH 值的溶剂中会改变其构型<sup>[70]</sup>。Hu 等<sup>[71]</sup>报道了一种 pH 响应水凝胶的微型仿生 4D 打印策略,实现了微尺度的打印结构和亚秒级的响应速度。利用水凝胶在不同 pH 环境下的膨胀、收缩和扭转行为,4D 打印结构能够在微尺度上做出多自由度的超高速形状变换。如今,pH 响应 SMP 已被广泛应用于生物医学领域中的药物输送系统。例如,将 pH 响应材料置于伤口敷料中作为 pH 响应传感器,用于测量伤口中的 pH 水平,并根据细菌感染程度自动释放抗生素来消毒和治愈伤口<sup>[72]</sup>。

### 3.6 多重响应 SMP

多重响应 SMP 通常可以对两种及两种以上类型的外界刺激做出反应,并且不同响应区域可以被不同刺激有顺序性、选择性地激活,从而有助于开发具备多重 SME 的 4D 打印智能结构<sup>[73-74]</sup>。Wan 等<sup>[73]</sup>首先通过 DIW 技术设计了具备三重 SME 的热响应 SMP,然后将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子引入到三重热响应 SMP 中,赋予了其更大自由度的远程磁响应特性和更复杂的形状变换。通过集成多材料设计和三重 SME,在磁场和热的选择性刺激下制造了局部精确可控、形状有序变化的 4D 打印结构。作者将三重热响应鲜花花瓣与热/磁多重响应鲜花花蕾组合在一起,鲜花花瓣能够在 45 °C 和 70 °C 中的水浴中进行形状编程,而鲜花花蕾在磁场作用下也能够产生变形,因此通过控制水浴温度和磁场大小,鲜花花瓣(非磁响应区)和鲜花花蕾(磁响应区)可依次交替实现局部可控的多重形状变化。

也可以通过构建具有不同响应特性的多层材料结构制备多重响应 SMP。例如,Ren 等<sup>[75]</sup>提出了一种温度/水双重刺

激响应的 4D 打印策略,他们通过 DIW 3D 打印将具有水溶胀特性的 PUR 弹性体沉积在热收缩形状记忆聚氯乙烯(PVC)材料表面以形成双层智能结构。由水膨胀或热收缩引起的不均匀应变促使双层结构产生各种变形,通过改变刺激施加顺序可以有效地控制 PUR/PVC 双层结构的形状变化。经研究发现,双层结构的弯曲半径随着打印层厚度的增加而增加,而打印层宽度对温度/水响应影响不大;此外,PUR 层的沉积角度对 PUR/PVC 双层结构的变形模式也会产生影响,主要表现为随着打印层角度的增加,打印结构逐渐从纯弯曲变形到螺旋变形,螺旋间距随角度增加而增加,但弯曲半径保持不变。PUR 的可打印性使其能够制造复杂的变形结构,打印厚度和打印角度确保了打印结构的形状变化多样性,有效提高了 4D 打印结构的智能响应能力。

SMP 强度不足或只有单一刺激响应会限制其在某些高端领域的应用,为了解决这些问题,Jin 等<sup>[76]</sup>通过 FDM 技术制备了具有电/磁双响应 SME 和优异力学性能的 PLA/TPU/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/连续碳纤维(CCF)复合材料,其中,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒作为磁响应填料,而 CCF 作为增强纤维和电响应剂。通过观察复合材料微观形貌发现,利用 CCF 3D 打印技术实现了 CCF 层和 PLA/TPU/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 打印层之间良好的界面结合。当加入 4 层 CCF 后,PLA/TPU/CCF 复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别从 PLA/TPU 共混物的 2 369 MPa 和 47.4 MPa 显著提高到 19 878 MPa 和 439.9 MPa;此外,由于 CCF 的存在限制了聚合物的链迁移率,复合材料的 T<sub>g</sub> 也由 67 °C 提升至 74 °C,因此,选择 80 °C 作为测试形状记忆性能的转变温度。经研究发现,在电场和磁场的双重刺激下,复合材料的形状回复时间比在单一刺激下显著缩短,能够在 25 s 内迅速恢复形状,且形状回复率高达 97.6% 以上,这是因为初始阶段 CCF 在电刺激下快速生热,而中后期 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒在磁场作用下产生了协同的热传导效应。最后,作者在文中介绍了一种可以通过电感应和磁感应单独操纵的夹具,夹具的柄部由插入两层 CCF 的复合材料构成,以确保承载能力和电响应效果,而爪部由简单的 PLA/TPU/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料构成,仅通过磁响应来实现抓取,极大地提升了 4D 打印的可设计性。

上述 4D 打印 SMPs 中采用的 3D 打印方法与智能材料总结在表 1 中。

## 4 结语与展望

4D 打印是一种新型的快速成型技术,它结合了 3D 打印技术和智能材料的特点,使 4D 打印智能结构能够随着时间的推移而改变其形状、结构或功能。智能材料,特别是 SMP 及其复合材料(SMPC),是 4D 打印的重要组成部分,它们能够通过刺激响应机制对外界刺激(如热、光、电、磁、湿度/溶剂等)产生智能变形效应,4D 打印 SMP 为生物医学、航空航天、机器人等智能设备的开发和利用开辟了新道路。

虽然 4D 打印技术已经在学术界和工业界引起了极大的关注,但也面临诸多挑战和难题。目前,3D 打印技术的成型分辨率大约在微米级别,为了拓展 4D 打印 SMP 在微电子器

表1 4D打印SMPs中所采用的3D打印方法与智能材料  
Tab. 1 3D printing methods and smart materials used in 4D printing SMPs

Stimulus response types	3D printing methods	Smart materials
Thermal response	FDM	PLA/PCL blends <sup>[49]</sup>
	FDM	EVAC/BMA-co-iBMA blends <sup>[50]</sup>
	FDM	PLA/HA composites <sup>[51]</sup>
Light response	SLA	PUR/GO composites <sup>[53]</sup>
	FDM	PUR/CB composites <sup>[47]</sup>
	DLP	Polyacrylate/WO <sub>2.9</sub> composites <sup>[54]</sup>
Electrical response	DIW	PLA/Ag@CNFs composites <sup>[58]</sup>
	DLP	Polyurethane acrylate/MWCNTs/AgNW composites <sup>[59]</sup>
	DLP	Embedded polyurethane acrylate/AgNW <sup>[60]</sup>
Magnetic response	FDM	PMMA/TPU/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> composites <sup>[63]</sup>
	FDM	PLA/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> composites <sup>[64]</sup>
	DIW	PDMS/NdFeB composites <sup>[65]</sup>
Humidity/solvent response	FDM	PUR elastomer/PUR hydrogel <sup>[68]</sup>
	FDM	Wood fiber biopolymer composites <sup>[69]</sup>
	SLA	pH-responsive polymer hydrogel <sup>[71]</sup>
Multi-response	DIW	Triple thermo-responsive SMP/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanoparticles <sup>[73]</sup>
	DIW	PUR/PVC dual-layer structure <sup>[75]</sup>
	FDM	PLA/TPU/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CCF composites <sup>[76]</sup>

件或其他高精尖领域的应用,需要进一步提高3D打印设备的打印精度。此外,相比于挤出、注塑和模压等常规的材料成型技术,由于3D打印较慢的打印速度,很难实现3D打印制品的批量生产,这限制了3D打印技术在工程领域的推广。更为重要的是,3D打印离散/层层堆积的成型原理导致3D打印样品的强度远低于常规成型样品,并且3D打印具有显著的各向异性,这一特性在4D打印SMP中经常被研究人员所忽略,因此需要探索打印方式(打印参数)对4D打印智能结构及相关性能的影响机制,实现打印策略的优化,从而获得高性能的4D打印SMP器件。

4D打印SMP存在的另一个问题是刺激响应机制较为单一,目前大多数4D打印SMP都是热响应驱动,并且在外界刺激下只能产生一些简单的形状变换,这在实际应用过程中存在很多局限性。因此,未来4D打印的重点研究方向应集中在开发热-电-磁、光-电、光-热、湿度-pH等多个外界刺激协同作用的多重响应SMP,将智能变形和光学、磁学或电学特性有机结合,实现可控形状变换的多功能集成4D打印。此外,4D打印SMP的响应时间通常为几十秒甚至几分钟,并且低模量的SMP无法产生大的变形驱动力,这些缺点也限制了4D打印SMP在现实条件下的许多应用。针对响应速度慢、变形驱动力不足的问题,研究人员可以通过对SMP材料改性或者设计多稳态4D打印结构来增强这方面的能力。总而言之,4D打印SMP是一个新兴研究领域,但仍处于发展阶段,在不久的将来它会在制造业和日常生活中发挥重要的作用。

#### 参考文献

- [1] YIN Y D, et al. *Chemical Reviews*, 2022, 122(5):4 885–4 886.
- [2] JAIN N, et al. *Materials Today:Proceedings*, 2023, 82:381–389.
- [3] ZHENG M R, et al. *Nano Energy*, 2024, 129. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110050.
- [4] 杨增辉,等. *功能高分子学报*, 2022, 35(4):314–327.  
YANG Zenghui, et al. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4): 314–327.
- [5] LUO L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(14). DOI: 10.1002/adfm.202312036.
- [6] LIU Y K, et al. *Composites Communications*, 2024, 51. DOI: 10.1016/j.coco.2024.102062.
- [7] SHINDE S, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 197. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112356.
- [8] FU P, et al. *Progress in Polymer Science*, 2022, 126. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2022.101506.
- [9] CHEN J, et al. *Materials today*, 2024, 77:66–91.
- [10] 任正鹤,等. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(11):182–190.  
REN Zhenghe, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2023, 39(11):182–190.
- [11] KHALID M Y, et al. *Sensors and Actuators A-Physical*, 2022, 343. DOI:10.1016/j.sna.2022.113670.
- [12] WAIDI Y O. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025, 46 (10). DOI:10.1002/marc.202401141.
- [13] MANDAL A, et al. *Journal of Materials Chemistry B*, 2024, 12 (12):2 985–3 005.
- [14] LIU H, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141966.
- [15] DAYYOUB T, et al. *Polymers*, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym14173511.
- [16] 刘小艳,等. *复合材料学报*, 2024, 41(2):533–547.  
LIU Xiaoyan, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 533–547.
- [17] MOMENI F, et al. *Materials & Design*, 2017, 122:42–79.
- [18] BUTE I, et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, 124(7):2 739–2 753.
- [19] WANG F F, et al. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29(5). DOI:10.1088/1361-665X/ab7ab0.
- [20] WANG J C, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(44).

- DOI:10.1002/admt.201900535.
- [21] LAKKALA P, et al. *International Journal of Pharmaceutics: X*, 2023, 5. DOI:10.1016/j.ijpx.2023.100159.
- [22] CHOONG Y Y C, et al. *Applied Materials Today*, 2020, 18. DOI: 10.1016/j.apmt.2019.100515.
- [23] GE Q, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6. DOI:10.1038/srep31110.
- [24] KHOLKHOEV B C, et al. *Polymer*, 2024, 299. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126978.
- [25] 沈姿伶,等. *中国造纸*, 2022, 41(2):94–103.  
SHEN Ziling, et al. *China Pulp & Paper*, 2022, 41(2):94–103.
- [26] KUANG X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 7 381–7 388.
- [27] SAADI M A S R, et al. *Advanced Materials*, 2022, 34(28). DOI: 10.1002/adma.202108855.
- [28] SU J W, et al. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2019, 10(3):237–248.
- [29] 沈涛,等. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1):182–188.  
SHEN Tao, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(1):182–188.
- [30] ZHANG B, et al. *Advanced Materials*, 2021, 33(27). DOI: 10.1002/adma.202101298.
- [31] PENG B G, et al. *ACS Materials Letters*, 2019, 1(4):410–417.
- [32] HAN W, et al. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2022, 4. DOI:10.1088/2631-7990/ac9096.
- [33] WU H Z, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13: 12 679–12 688.
- [34] ZHANG J F, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2022, 7(9). DOI:10.1002/admt.202101568.
- [35] MENG H, et al. *Polymer*, 2013, 54(9):2 199–2 221.
- [36] AMELIA Y L J A, et al. *Engineering*, 2017, 3(5):663–674.
- [37] KE D, et al. *Smart Materials and Structures*, 2020, 29. DOI: 10.1088/1361-665X/ab5e6 d.
- [38] JIANG Y X, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(11): 8 574–8 583.
- [39] MAO Y Q, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6. DOI: 10.1038/srep24761.
- [40] LEE A Y, et al. *Engineering*, 2019, 5:1 159–1 170.
- [41] LI S Y, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2023, 8(13). DOI: 10.1002/admt.202202066.
- [42] MALLAKPOUR S, et al. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 294. DOI:10.1016/j.cis.2021.102482.
- [43] KOUKA M A, et al. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25. DOI:10.1002/adem.202200650.
- [44] 王林林,等. *哈尔滨工业大学学报*, 2020, 52(6):227–244.  
WANG Linlin, et al. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 52(6):227–244.
- [45] SANAKA R, et al. *Journal of Composites Science*, 2024, 8(8). DOI:10.3390/jcs8080324.
- [46] HU J L, et al. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12):1 720–1 763.
- [47] YANG H, et al. *Advanced Materials*, 2017, 29(33). DOI:10.1002/adma.201701627.
- [48] CHEN C T, et al. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 357. DOI:10.1016/j.sna.2023.114401.
- [49] LIU H, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(11). DOI:10.1002/mame.202000295.
- [50] TEKAY E, et al. *Applied Materials Today*, 2024, 38. DOI:10.1016/j.apmt.2024.102199.
- [51] SENATOV F S, et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 57:139–148.
- [52] WANG Y M, et al. *European Polymer Journal*, 2022, 173. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111314.
- [53] BAI Y K, et al. *Composites Science and Technology*, 2020, 187. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107940.
- [54] FENG S W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(28). DOI:10.1002/adfm.202401431.
- [55] CORTÉS A, et al. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(50). DOI:10.1002/adfm.202106774.
- [56] HASSAN H, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 208. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112861.
- [57] 李兴建,等. *材料导报*, 2022, 36(6):196–207.  
LI Xingjian, et al. *Materials Reports*, 2022, 36(6):196–207.
- [58] WEI H Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 24 523–24 532.
- [59] ZHANG H, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 6 221–6 231.
- [60] ZHANG H, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152187.
- [61] KHALID M Y, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 205. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112718.
- [62] 韩志鹏,等. *高分子通报*, 2022(6):1–12.  
HAN Zhipeng, et al. *Polymer Bulletin*, 2022(6):1–12.
- [63] AHANGARI A, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 220. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113495.
- [64] LIN C, et al. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(51). DOI: 10.1002/adfm.201906569.
- [65] ZHANG Y X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13:4 174–4 184.
- [66] FALAHATI M, et al. *Materials Today*, 2020, 40:215–245.
- [67] CHAMPEAU M, et al. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (31). DOI:10.1002/adfm.201910606.
- [68] BAKER A B, et al. *Materials & Design*, 2019, 163. DOI:10.1016/j.matdes.2018.107544.
- [69] DUIGOU A L, et al. *Materials and Design*, 2016, 96:106–114.
- [70] SOLIS D M, et al. *Bioprinting*, 2022, 25. DOI: 10.1016/j.bprint.2021.e00182.
- [71] HU Y L, et al. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(4). DOI: 10.1002/adfm.201907377.
- [72] MIRANI B, et al. *Advanced Healthcare Materials*, 2017, 6(19). DOI:10.1002/adhm.201700718.
- [73] WAN X, et al. *Additive Manufacturing*, 2022, 53. DOI:10.1016/j.addma.2022.102689.
- [74] WANG X F, et al. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2022, 151. DOI:10.1016/j.mser.2022.100702.
- [75] REN L Q, et al. *Frontiers in Materials*, 2021, 8. DOI: 10.3389/fmats.2021.655160.
- [76] JIN F K, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 508. DOI: 10.1016/j.cej.2025.160450.