

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.030

3D打印功能与智能型高分子水凝胶的研究进展

李蓉¹, 俞润昊¹, 刘川², 许梦萍², 黄安荣³, 左晓玲¹

(1. 贵州民族大学材料科学与工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州民族大学物理与机电工程学院, 贵阳 550025;

3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 水凝胶是一种具备多领域应用潜能的前沿高分子材料,但由于传统的水凝胶制备技术过度依赖于模具成型工艺,使得水凝胶存在局部交联程度不均一、难以调控水凝胶内部网络的交联密度及其尺寸与形状受限于模具的设计等局限性,限制了其在众多领域的应用。基于此,3D打印技术通过逐层堆叠的数字化成型策略,突破了水凝胶在制备领域的局限性。系统综述了3D打印功能型与智能型高分子水凝胶的制备策略及其研究进展。详细介绍了基于导电、阻燃、抗菌性能的功能型水凝胶及温度、光、pH响应的智能型水凝胶的功能调控策略及其应用。总结了3D打印技术对功能与智能型高分子水凝胶制备的技术创新及突破,并指出未来研究应聚焦于水凝胶的多模式刺激响应机制的设计、高精度制造及绿色可持续发展,推动其在个性化医疗、软体机器人及下一代智能器件等前沿领域的创新性发展,为人类社会可持续发展注入创新动能。

关键词: 3D打印; 功能型水凝胶; 智能型水凝胶; 高分子材料; 多功能集成

中图分类号: TQ311 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0240-06

Research progress on 3D printing of functional and intelligent polymer hydrogels

LI Rong¹, YU Runhao¹, LIU Chuan², XU Mengping², HUANG Anrong³, ZUO Xiaoling¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. School of Physics and Mechatronic Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

3. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : Hydrogels are a type of advanced polymer material with potential applications in multiple fields. However, traditional hydrogel preparation techniques overly rely on mold forming processes, which leads to limitations such as non-uniform local crosslinking, difficulty in regulating the crosslinking density within the hydrogel network, and the size and shape being restricted by the mold design. These limitations have restricted their application in many fields. In this regard, 3D printing technology, through a layer-by-layer digital forming strategy, has broken through the limitations of hydrogel preparation. The preparation strategies and research progress of functional and intelligent polymer hydrogels by 3D printing were systematically reviewed. The functional regulation strategies and applications of functional hydrogels based on conductive, flame-retardant, and antibacterial properties, as well as intelligent hydrogels responsive to temperature, light, and pH were elaborated. The technological innovations and breakthroughs of 3D printing in the preparation of functional and intelligent polymer hydrogels were summarized. It was pointed out that future research should focus on the design of multi-mode stimulus response mechanisms, high-precision manufacturing and green sustainable development of hydrogels to promote their innovative development in frontier fields such as personalized medicine, soft robots and next-generation intelligent devices, and to inject innovative impetus into the sustainable development of human society.

Keywords : 3D printing ; functional hydrogels ; intelligent hydrogels ; polymer materials ; functional integration

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(12304482), 贵州省科技计划重点项目(黔科合基础 ZD[2025]025), 黔科合基础 ZK[2022]重点 029, 贵州民族大学科研创新团队项目(GZMUZK[2023]CXTD01)

通信作者: 左晓玲, 副教授, 博士, 研究方向为3D/4D打印技术的应用、响应型智能材料的制备与性能

收稿日期: 2025-07-29

引用格式: 李蓉, 俞润昊, 刘川, 等. 3D打印功能与智能型高分子水凝胶的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 240-245.

LI Rong, YU Runhao, LIU Chuan, et al. Research progress on 3D printing of functional and intelligent polymer hydrogels[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 240-245.

水凝胶是一类具有三维网络立体结构的高分子材料^[1],由于其独特的三维网络立体结构,可以通过调节交联密度实现对弹性模量的宽域调节,通过引入功能性单体还能赋予材料环境响应性。以上特性使水凝胶在生物医学、柔性电子和软体机器人等领域展现出巨大的应用潜力^[2]。但由于水凝胶性能的实现高度依赖于三维网络立体结构的精确构筑,这使得水凝胶的制备技术成为决定其功能上限的核心环节。

传统水凝胶的制备方法主要是依靠化学交联和物理交联机制^[3-5]。化学交联凭借形成共价键来构建稳定的高分子网络,能够有效地提高水凝胶的稳定性和力学性能^[6],典型的化学交联方法有热聚合、光聚合以及化学引发剂聚合。但因其制备的过程当中,难以精确地调控交联密度及其反应速率,容易出现水凝胶局部过度交联,或是有未反应的单体残留等情况,且高温或者紫外辐照的制备条件,可能会破坏热/光敏性生物分子的结构完整性。物理交联是借助非共价键相互作用来实现动态网络的组装,虽然材料被赋予了刺激响应性和可逆性,但是它的弱键合特性容易造成水凝胶网络稳定性不足,容易受到外界环境的干扰而发生解离。除此之外,采用物理交联方法制备出来的水凝胶,其物理交联网络会明显地限制水凝胶的力学性能,使得水凝胶很难抵抗在长期循环载荷作用下出现的应力松弛或者结构塌陷的问题。更为关键的是,不管是化学交联方法还是物理交联方法,都受到模具成型工艺的限制,很难高精度地构筑水凝胶复杂的三维网络结构并实现其多功能集成。

基于上述局限性,新兴的3D打印技术为水凝胶的制备提供了有效的解决办法。这项技术采用逐层堆叠的数字化成型策略,使水凝胶能够摆脱模具的限制,使其可以高精度地定制各种复杂的立体结构^[7]。笔者主要聚焦在3D打印功能型与智能型高分子水凝胶的制备策略以及相关的研究进展状况上,系统地对比水凝胶从聚合物类型的选择、动态网络的构建,再到水凝胶精准成型的技术突破等方面进行了全面的总结和阐述。针对传统水凝胶在其结构的调控、多功能融合以及动态响应性等方面存在的固有缺点,重点探讨了3D打印技术借助数字化成型和材料设计的协同创新,达成复杂三维网络结构的高精度定制以及多功能特性的定向集成。这为打破传统水凝胶的制备瓶颈,推动水凝胶在组织再生、柔性传感以及软体机器人等领域的实际应用进程提供了理论方面的支持。

1 3D打印水凝胶概述

水凝胶属于一类具有三维亲水网络立体结构的高分子材料^[8-9]。这种特别的亲水特性赋予水凝胶优异的溶胀能力、渗透性以及仿生细胞外基质的微环境特征,使其成为了细胞黏附、增殖以及分化的理想载体。凭借调节水凝胶的交联密度,聚合物链段柔顺性,以及采用复合材料增强策略,来对水凝胶的力学性能进行精准的调控。除此之外,许多水凝胶是用天然高分子材料或者其衍生物制作而成的,这些材料本身就有着良好的生物相容性,再加上水凝胶的三维网络结

构,能够为细胞的黏附、增殖和分化提供合适的空间,使这类水凝胶在生物医药领域得到了广泛的应用。

将水凝胶与3D打印技术相结合,可突破传统制造方法在复杂结构成型与多功能集成方面的限制。3D打印又称增材制造,是一门可快速、精确制造材料的新兴材料成型技术^[10],常见的3D打印技术有立体光刻技术(SLA)、液晶显示技术(LCD)、数字光处理技术(DLP)、直接墨水书写技术(DIW)。其中SLA利用计算机控制紫外激光束按二维数据逐点扫描材料液面,使被照部位固化最终逐层堆积成型。LCD以液态光敏树脂为原料,其面成型方式使该光固化成型技术具有更高的打印精度和分辨率,基于面成型方式,LCD还可大幅提升水凝胶的固化效率,使其适用于大尺寸构件的快速制造。DLP则通过数字光投影仪将预设的截面图案投射到液态光敏树脂表面,利用特定波长的紫外光(或可见光)对树脂进行固化使其逐层堆叠形成三维物体。DIW是一种低成本的基于挤压的3D打印技术,材料通过精细喷嘴推进,并以一层一层的方式沉积到基材上或基材中,最终形成固体状3D结构。

2 3D打印功能型水凝胶

在对3D打印功能型水凝胶进行研发的过程中,多功能水凝胶的定向构筑已经取得了十分显著的突破。该突破的核心内容在于凭借对水凝胶反应单体的选择,打印工艺与功能单体进行协同优化调节,让水凝胶实现从只有单一性能到多功能融合的跨越。其中,导电型水凝胶凭借精准地引入离子键或者具有导电性的填料,提升了水凝胶的电信号传导效率,此外,还将其与有生物活性的组分进行融合,实现了生物组织修复和电子器件功能的耦合。阻燃型水凝胶则是凭借把阻燃剂和水凝胶的各种动态特性结合起来,构建能够实现热响应警报与防火性能的智能防护体系^[11]。抗菌型水凝胶则将具有良好抗菌性能的聚合物材料与3D打印技术结合起来,使得水凝胶在实现高精度结构成型的同时,获得抗菌和促愈合功能集于一体的治疗功能。不过,现有的水凝胶体系仍然面临着一些共性挑战,例如难以调节水凝胶各个性能之间的协同性,难以平衡水凝胶的最优性能与其打印分辨率等问题。因此,如何把水凝胶动态网络的构建和3D打印工艺结合起来进行创新,突破“结构-功能”一体化水凝胶的制备瓶颈,成为了这个领域朝着实际应用方向发展的关键所在。笔者将围绕3D打印功能型水凝胶的刺激响应机制、动态网络的构建方法以及其在各个领域中的创新应用展开系统的探讨。

2.1 导电型水凝胶

3D打印导电型水凝胶将导电材料具有的优势特性和水凝胶高度可调节的物理化学性质相互融合在一起,使其被广泛地应用于各种各样的应用场景之中^[12]。有研究表明,把3D打印技术和有良好导电性能的材料结合到一起,能够明显地提高水凝胶的性能以及它的应用范围^[13]。Odent等^[14]运用SLA 3D打印技术制作出了一系列有优异导电性能的离子

复合水凝胶。这种水凝胶在近紫外光的照射下能够快速凝固,它具有卓越的导电性,可以实现快速的电驱动致动,其导电性在1 MHz频率的时候能够达到2.9 S/m,和传统的离子水凝胶(通常<1 S/m)相比较,有显著的提升。由于大多数水凝胶材料还呈现出优异的生物相容性,使其在生物医学领域也得到了广泛的应用。Mei等^[15]研发出了一种3D打印导电水凝胶贴片,这种水凝胶贴片可以应用于心肌梗死后的高效心脏修复工作。该导电水凝胶贴片是由纤维蛋白原支架和负载氧化石墨烯的间充质干细胞复合而成的,利用氧化石墨烯所拥有的优异导电性和黏附性,它可以附着在心外膜上,能够为梗死心脏提供强大的电整合。该水凝胶贴片还可以改善梗死区的电生理微环境,借助调控细胞-基质相互作用以及分泌效应来实现多维度的心脏修复,这为心肌梗死的临床治疗提供了创新的策略。Liu等^[16]利用DIW 3D打印技术制备出了一种具有高导电性、良好的水稳定性和耐久性、电磁干扰屏蔽性和传感能力的水凝胶,导电性高达2 000 S/m,可被广泛应用于软体机器人、生物电子学等领域。通过结合3D打印技术,导电水凝胶的性能得到了显著的提升,随着材料科学和制造技术不断地向前进步,导电水凝胶将会在更多的领域发挥出它独特的优势,进而推动相关技术的创新与发展。

2.2 阻燃型水凝胶

阻燃型水凝胶被认为是一种极具潜力的阻燃材料,因其有着独特的防火特性,在柔性电子、储能设备以及火灾防护等这些领域均显示出了非常广泛的应用前景^[17-18]。随着科学技术不断地进步,阻燃型水凝胶的研究已经取得了比较显著的进展,但在性能优化方面仍然存在着很多的技术难题,尤其是在柔性储能装置当中,热失控所引发的燃烧风险一直都是制约其安全性的主要挑战。现在已有的解决方案一般很难在保证其阻燃性能的同时还实现设备的过热报警。因此,开发一种性能优异并且兼具良好阻燃性能的多功能水凝胶材料成为当前研究的重点内容。Yang等^[19]以天然阻燃生物聚合物海藻酸钠当作基质,把丙烯酸和丙烯酰胺作为功能单体,凭借原位自由基聚合的方法制备出了水凝胶电解质(SPA)。SPA水凝胶表现出优异的阻燃性能,其极限氧指数达到了46%,能够有效地防止设备在极端的情况下发生燃烧,把该水凝胶电解质的阻燃特性和过热警报结合起来,使其用于监测储能设备温度的突然升高,这为保障柔性储能设备的安全性提供了一种双保险的策略。

此外,3D打印技术的引入为阻燃型水凝胶的设计和制备提供了全新的思路,使水凝胶能够实现复杂结构的精确构建以及功能化集成。Zuo等^[20]利用LCD 3D打印技术制备出了一种具有强共价网络的天然高分子基3D打印水凝胶,该水凝胶是采用全生物材料并且用有低强度可见光组装的商业液晶显示器的打印机制造出来的,具有优异的阻燃性、隔热性以及良好的力学强度。此外,由LCD 3D打印技术所提供的高度有序的逐层堆积结构让其比普通的生物基水

凝胶有更高的极限氧指数(83.5%)。同样通过利用LCD 3D打印技术,Zuo等^[21]成功地制备出了兼具优异的阻燃性与抗冻性能的衣康酸/羟丙基纤维素基水凝胶,这种水凝胶除了有良好的阻燃性能之外,还可以在-60℃的低温环境中保持良好的功能性。基于DIW 3D打印技术,Chen等^[22]制备出了一种具有多种功能的海藻酸钠/石墨烯/碳纳米管水凝胶,这种水凝胶有非常出色的阻燃性和防火报警功能,其极限氧指数高达99.7%,远远高于大多数的聚合物,呈现出在火灾预警领域巨大的应用潜力。由此可见,3D打印技术能够实现阻燃材料的绿色设计以及精确和高效的制备,为未来阻燃材料实现绿色可持续发展提供了有效的途径。

2.3 抗菌型水凝胶

抗菌型水凝胶因其优异的生物相容性、可控的药物释放能力以及促进伤口愈合的特性,在生物医学领域,尤其在伤口敷料和组织工程等方面,呈现出了巨大的应用潜力^[23-25]。然而,大多数生物聚合物墨水在打印的过程中,缺乏足够的自支撑能力,使得其很难在复杂的伤口表面形成稳定的三维结构。通过引入3D打印技术,使其在实现复杂结构精确构建的同时,还可以赋予水凝胶良好的自支撑性。基于此,Li等^[26]开发出了一种基于壳聚糖的高自支撑水凝胶墨水,这种墨水能够有效地促进糖尿病伤口的愈合。得益于3D打印技术,以及该水凝胶致密且可逆的物理交联网络,使得纳米黏土含量低的油墨也能表现出显著的自支撑性能,使其不需要额外进行处理,就可以实现高保真度、大规模以及复杂的3D打印。这种水凝胶对大肠杆菌的杀菌率能够达到100%,对金黄色葡萄球菌的杀菌率能达到99.96%,有非常优异的抗菌性。此外,Das等^[27]开发了一种基于硼烯和氧化锌纳米复合材料(BZ)的3D打印水凝胶,这种水凝胶具有优异的抗菌和控释的功能。水凝胶凭借一步简单的溶剂热过程,合成了BZ纳米复合材料,后把BZ纳米复合材料引入半互穿聚合物网络当中,在3D微挤出打印的过程中,借助原位紫外光引发的自由凝胶化形成了水凝胶。这种水凝胶没有毒性,对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有很显著的杀菌效果。此外,水凝胶还表现出了非常优异的pH响应负载释放行为,这显示出其在生物医学研究中作为软基质药物载体的潜力。Li等^[28]利用DLP 3D打印技术制备了一种用于伤口愈合的液态金属杂化抗菌水凝胶支架。该水凝胶支架具有可控的抗菌能力,能有效消除细菌感染,促进血管的重新生长,帮助伤口愈合。很多科研成果正在不断地推动3D打印抗菌水凝胶在不同的生物医学领域持续发展,未来有希望为更多和医疗相关的问题提供有效的解决办法,让新型医疗设备和治疗方式变得更加普遍,为消费者提供更有效、更有针对性以及更个性化的医疗保健解决办法,为推进个性化医疗寄予了非常大的希望。

3 3D打印智能型水凝胶

在对3D打印功能型水凝胶的性能进行优化的基础上,对于智能型水凝胶的研究重点放在了水凝胶动态响应网络

的设计以及多模态刺激协同机制的构建方面,它的核心要点在于,精准地引入刺激响应基元,并且对打印工艺进行调节,从而让材料拥有环境自适应的行为以及程序化功能切换的能力。例如,把水凝胶的三维网络构建策略和聚合物材料打印结合起来,就能够让水凝胶在外界刺激的情况下,实现可控的形变、能量耗散或者信息加密等功能。然而,现在已有的智能水凝胶体系还面临着一些问题,如多刺激响应耦合性不够,具体表现为缺乏温度-光协同调控机制,以及水凝胶动态网络长期稳定性和打印结构稳定性之间存在矛盾等挑战。为了解决这些问题,研究人员借助对刺激响应单元进行多层次组装,并且对打印参数进行调节,逐步突破了单一响应模式的限制。以下将系统地说明温度、光以及pH响应型3D打印水凝胶的设计原理、动态行为调控策略,以及它们在智能器件中的创新应用情况,进而揭示水凝胶“刺激-结构-功能”三元协同机制的研究进展,及其在软体机器人、精准医疗和智能传感等领域的应用潜力。

3.1 温度响应型水凝胶

温度响应型水凝胶是一种新兴的智能材料,其在柔性传感器和执行器、生物医学设备以及组织工程等这些领域有着很广泛的应用潜力。这种水凝胶可以对外界的温度变化作出相应的反应,表现出能够调节的光学特性、力学特性或者溶胀特性^[29]。但是传统的制备方法还是存在着一些不足之处,例如难以精确地控制水凝胶的结构和形状,也很难实现复杂三维结构的快速成型和高效制造等情况。这些局限性对水凝胶在某些高端应用领域的发展起到了阻碍作用,如3D打印软体机器人、智能光学器件、人体器官以及复杂组织工程等领域。基于此,Chen等^[30]研发出了一种基于3D打印技术的新型温度响应水凝胶,将其用于智能窗户的光学调控方面。这种水凝胶是由*N*-异丙基丙烯酰胺与亲水性单体4-丙烯酰吗啉共同聚合而成,凭借SLA 3D打印技术实现了水凝胶高精度的图案化制备。这种材料在低温的时候呈现出高透光率,而当温度超过它的低临界溶解温度时,就会迅速地转变为不透明的状态,太阳能调制效率能够高达79.332%,这为节能建筑和智能车窗等应用提供了全新的思路,

除此之外,Zhou等^[31]开发出了一种基于DLP 3D打印技术的高分辨率温度响应性水凝胶微针(MNs),利用其来进行高效、个性化的经皮药物递送工作。这种水凝胶微针是以*N*-异丙基丙烯酰胺、丙烯酸和丙烯酰胺作为原料,采用DLP 3D打印技术在比较短的时间内将水凝胶微针定制成不同的形状。此外,MNs具备优异的温度响应特性,在低温的情况下,水凝胶会溶胀从而促进药物快速释放,在高温的时候释放速率就会降低,实现了药物的可控递送。并且MNS没有毒性,对红细胞的溶血率很低,能够在体内安全地使用。Li等^[32]利用多材料3D打印技术制备了具有温度响应性的双层水凝胶,实现了双层水凝胶的多曲率弯曲变形,使其可被应用于软制驱动器和软机器人中。3D打印技术的引入为温度响

型水凝胶的设计和制备提供了新的路径,使其能够实现复杂结构的精确构建以及功能化定制,推动了温度响应型水凝胶在各个领域的实用化发展进程。

3.2 光响应型水凝胶

光响应型水凝胶因为具有独特的光敏特性,以及可以调控的物理化学性能,在软体机器人、智能执行器以及生物医学工程等领域呈现出广泛的应用前景^[33-35]。尤其是在那些需要远程控制和精确操控的应用场景当中,光响应型水凝胶能够依靠光刺激来实现快速、可逆的形变或者功能切换。由于光响应型水凝胶有着独特的刺激响应性,它在信息加密方面也得到了广泛的应用^[36]。Shang等^[37]制备出了一种具有光响应荧光变色和形状记忆功能的有机水凝胶,将其用于多级信息加密。这种水凝胶在365 nm紫外光的照射下,会引发蒽基的单聚体-二聚体转变,从而导致水凝胶网络结构和荧光性质发生改变,荧光颜色会从蓝色变成淡黄色;而254 nm紫外光照射时,荧光能够恢复。结合水凝胶形状记忆特性完成多级信息加密,大大提升了信息存储的安全性,为新型荧光双加密材料的设计和制备提供了新的方法。

刺激响应性聚合物在近年来备受关注,其中*N*-异丙基丙烯酰胺因为具有独特的温度响应特性,被应用到了多个领域^[38]。然而,传统聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAm)的成型方式局限于模塑和光刻,限制了PNIPAm在复杂结构中的应用。基于此,Zhang等^[39]制备了一种新型的PNIPAm/氧化石墨烯(PNIPAm/GO)纳米复合水凝胶,这种水凝胶凭借3D打印和紫外光聚合技术合成,在智能材料领域显示出了巨大的潜力。研究人员通过把GO分散到PNIPAm水凝胶中,采用改进后的3D打印技术,制备出了PNIPAm/GO纳米复合水凝胶。这种水凝胶在近红外光照射的时候,会因为GO吸收光能产生热量而发生体积收缩;当停止光照之后,水凝胶能够恢复到原来的状态,表现出良好的可逆性。除此之外,研究人员设计并且打印了一种圆形管状物体,其在近红外光照射下能够抓取直径7.5 mm的铅笔,有良好的光响应性,展示了该水凝胶在软驱动、药物递送等领域的潜在应用价值。

3.3 pH响应型水凝胶

pH响应型水凝胶因为其能够依据环境pH值的变化产生可逆的形变或者药物控释的行为^[40],在生物医学、软体机器人以及智能药物递送等领域受到了很多的关注^[41]。在最近的研究中,研究人员通过对材料配方以及打印工艺进行优化,开发出了多种具有高精度结构和动态响应特性的3D打印水凝胶体系,这进一步拓展了它的应用潜力。Parimita等^[42]采用DIW 3D打印技术,通过施加压力让材料从喷嘴挤出来实现水凝胶的逐点打印,然后凭借改变其三维打印双层结构的流变学性质并且优化打印参数,成功制备出了由壳聚糖(CS)和羧甲基纤维素(CMC)与柠檬酸组成的pH响应型双层水凝胶。基于DIW 3D打印技术,这种水凝胶能够通过改变驱动的方向性来对酸性和碱性环境作出响应。在酸性环境当中,CS层由于氨基质子化而膨胀,会驱动水凝胶朝着

CMC层弯曲;而在碱性环境里,CMC层羧基去质子化膨胀,会导致水凝胶朝着CS层弯曲。此外,该体系采用柠檬酸作为交联剂,让水凝胶拥有很强的界面黏附性,使得水凝胶在双向形变的过程中不会发生分层的现象,呈现出了良好的稳定性。

除了在生物医药领域应用之外,pH响应型水凝胶在食品科学方面也揭示出了非常广阔的应用前景。研究人员凭借把3D打印技术与水凝胶的pH响应特性结合起来,设计出了有复杂结构和精准控释功能的食品级水凝胶体系,这为功能性食品的开发提供了全新的可能性。基于此,Lenic等^[43]针对食品封装的需求,开发出了基于淀粉核与pH响应性藻酸盐-果胶壳(AI-P)的共轴3D打印水凝胶体系。AI-P水凝胶在pH值小于5的环境当中能够让自身结构保持完整,而在肠道等碱性环境里AI-P水凝胶就会发生解离现象,进而使得胶囊化合物可以进行受控释放,显示出了良好的pH控释特性,为功能性食品开发提供了精准的封装平台。Pruthi等^[44]采用DLP 3D打印技术制备了有pH响应性和优异力学性能的互穿网络水凝胶。该水凝胶揭示出快速的pH响应性,具有优异的柔韧性、压缩强度、高应变耐受性和热稳定性,在各个材料领域呈现出了关键性的进步。由此可见,3D打印pH响应型水凝胶依靠它独特的动态响应特性以及精准的结构调控能力,在生物医学、食品科学和软体机器人等领域呈现出了很大的应用潜力。随着材料科学和打印技术不断地向前发展,未来有望实现更加复杂的多刺激响应体系,推动个性化医疗、智能药物递送和功能性食品的发展进程。

4 结语与展望

3D打印技术的引入,使得水凝胶在制备和应用方面取得了显著的突破,它借助将3D打印技术的数字化成型方式和聚合物材料进行协同创新,最终成功克服了水凝胶传统制备方法存在的能耗高、耗时长、对人体伤害较大等缺陷,为水凝胶材料的制备指明了新的发展方向。3D打印成型工艺与多功能水凝胶材料的融合,实现了水凝胶在导电、阻燃、抗菌等性能方面的突破及创新性应用,为组织再生、柔性电子以及智能防护等领域提供了高效的解决办法。智能型水凝胶依靠刺激响应单元的选择与3D打印技术对其网络结构的动态调节,赋予了材料能够根据环境进行可控的变形以及实现多功能切换的能力,推动了它在软体机器人、精准医疗以及智能传感等前沿领域实现跨越式的发展。

到目前为止,3D打印水凝胶已经在很多不同的领域实现了创新性的应用。在生物医学这个领域,3D打印水凝胶被用来进行个性化医疗、组织工程以及药物控释系统^[45]。在柔性电子领域,导电型水凝胶被应用在可穿戴设备和柔性传感器上^[46],智能型水凝胶还被用在软体机器人和智能执行器方面。然而,3D打印水凝胶在各个不同的领域发展依然存在着很大的研究空间。当前的体系仍然面临着多刺激响应耦合性不够、生物相容性和力学性能难以平衡、动态网络长

期稳定性缺乏以及规模化生产效率比较低下等核心挑战,未来的研究需要重点关注多模式刺激响应机制的设计,生物相容性和力学性能的协同优化以及动态网络的长期稳定性和高精度制造技术的突破,让3D打印水凝胶能够突破传统制造的边界,为科技的发展和人类社会的需求提供更加智能、更加精准的解决办法。随着材料科学、生物工程和先进制造技术的深度融合,3D打印水凝胶有望在个性化医疗、软体机器人以及下一代智能器件当中实现创新性的应用,为人类社会的可持续发展注入创新的动力,朝着“智能化-多功能-可持续”的方向进行深度的拓展。

参考文献

- [1] YANG Y Y, et al. Carbohydr Polym, 2022, 283. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119161.
- [2] JIAO D J, et al. Acc Chem Res, 2022, 55(11):1 533-1 545.
- [3] LI X, et al. European Polymer Journal, 2024, 209. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.112823.
- [4] SHI C, et al. Materials Letters, 2022, 316. DOI: 10.1016/j.matlet.2022.132048.
- [5] HU M Q, et al. Polymer (Guilford), 2025, 327. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128404.
- [6] WANG R, et al. Adv Mater, 2025. DOI: 10.1002/adma.202414481.
- [7] LYU S, et al. Biofabrication, 2020, 12(2). DOI: 10.1088/1758-5090/ab57d8.
- [8] MAO S D, et al. Journal of materials chemistry. A, 2023, 11(42): 2 237-2 362.
- [9] 刘晓雨,等.化学通报,2024,87(7):850-856.
LIU Xiaoyu, et al. Chemistry Bulletin, 2024, 87(7):850-856.
- [10] KALKAL A, et al. Additive Manufacturing, 2021, 46. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102088.
- [11] XU X C, et al. Highly thermoelectric ionic hydrogel similar to fever cooling patch applied to lithium-ion battery cooling and intelligent overheating warning[J]. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 2025, 513. DOI: 10.1016/j.cej.2025.162924.
- [12] 伍红雨,等.材料导报,2024,38(19):238-245.
WU Hongyu, et al. Materials Reports, 2024, 38(19):238-245.
- [13] 徐黔江,等.贵州师范大学学报(自然科学版),2001(2):35-37.
XU Qianjiang, et al. Guizhou Normal University(natural sciences), 2001(2):35-37.
- [14] ODENT J, et al. Advanced functional materials, 2017, 27(33). DOI: 10.1002/adfm.201701807.
- [15] MEI T X, et al. ACS Biomater Sci Eng, 2024, 10(4):2 451-2 462.
- [16] LIU J, et al. Advanced Functional Materials, 2023, 33(37). DOI: 10.1002/adfm.202214196.
- [17] GEOFFROY L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 179. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109269.
- [18] ING TIPI K, et al. Carbohydr Polym, 2023, 313. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120871.
- [19] YANG Z L, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials,

- 2022, 5(3):1 876–1 887.
- [20] ZUO X L, et al. *Adv Sci (Weinh)*, 2024, 11(3). DOI: 10.1002/adv.202306360.
- [21] ZUO X L, et al. *Int J Biol Macromol*, 2024, 283(Pt3). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.137911.
- [22] CHEN X Y, et al. *Polymer Testing*, 2023, 119. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107905.
- [23] ZHOU Z Y, et al. *ACS nano*, 2025, 19(18):17 533–17 553.
- [24] LI S Q, et al. *Advanced Science*, 2018, 5(5). DOI: 10.1002/adv.201700527.
- [25] 陈美怡, 等. *中国药学杂志*, 2024, 59(21):1 987–1 996.
CHEN Meiyi, et al. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2024, 59(21): 1 987–1 996.
- [26] LI S S, et al. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(5). DOI: 10.1002/adfm.202414625.
- [27] DAS P, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(21). DOI: 10.1002/adfm.202314520.
- [28] LI J B, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153805.
- [29] JIANG J, et al. *J Mater Chem B*, 2025, 13(8):2 855–2 870.
- [30] CHEN L, et al. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2022, 4(2). DOI:10.1088/2631-7990/ac5ae3.
- [31] ZHOU X M, LIU H, LI H J. DLP 3D printing of high-resolution, temperature-responsive hydrogel microneedles with rapid customization capability[C]//*Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2024, 2808(1):12–41.
- [32] LI Z H, et al. *Polymer*, 2024, 296. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126701.
- [33] PENG X Y, et al. *Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland; 1996)*, 2025, 511. DOI:10.1016/j.cej.2025.162103.
- [34] MU R Q, et al. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland; 1996)*, 2025, 510. DOI:10.1016/j.cej.2025.161836.
- [35] ZHU S P, et al. *Advanced science*, 2024, 11(36). DOI: 10.1002/adv.202401215.
- [36] 郝康安, 等. *化工进展*, 2024, 43(9):5 013–5 025.
HAO Kangan, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(9):5 013–5 025.
- [37] SHANG H, et al. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(13). DOI: 10.1002/adom.202200608.
- [38] CHOI J G, et al. *Micromachines (Basel)*, 2021, 12(2). DOI: 10.3390/mi12020210.
- [39] ZHANG L, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(2). DOI:10.1002/mame.201900718.
- [40] 段秀红, 等. *中国医院药学杂志*, 2024, 44(16):1 950–1 955, 1 959.
DUAN Xiuhong, et al. *Chinese Journal of Hospital Pharmacy*, 2024, 44(16):1 950–1 955, 1 959.
- [41] LIU J P, et al. *Adv Healthc Mater*, 2024, 13(30). DOI: 10.1002/adhm.202401895.
- [42] PARIMITA S, et al. *European Polymer Journal*, 2025, 222. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113581.
- [43] LENIE M D R, et al. *Food Hydrocolloids*, 2024, 153. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2024.109989.
- [44] PRUTHI V, et al. *Advanced Materials Technologies*, 2024, 9(13). DOI:10.1002/admt.202400416.
- [45] ZHU Z Y, et al. *Advanced Healthcare Materials*, 2025. DOI: 10.1002/adhm.202500192.
- [46] O'NEILL S J K, et al. *Adv Mater*, 2025. DOI: 10.1002/adma.202415687.