

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.025

光固化3D打印技术及材料在口腔医疗领域的应用研究进展

吴同意,丁项琴,刘天华,陈遒,来国桥

(杭州师范大学材料与化学化工学院,杭州 311100)

摘要:近年来,随着科技的飞速发展,光固化3D打印技术因其高精度与高效率,正迅速在口腔医疗领域普及。介绍了光固化3D打印技术及材料在口腔医疗领域的最新应用研究进展,从工艺和材料两个角度,分别阐述了该技术在口腔修复与种植领域、口腔正畸领域、口腔颌面外科领域及口腔组织工程领域等方面的应用实例。对光固化3D打印技术存在的问题进行了分析,最后指出未来研究应聚焦于光固化3D打印材料创新以优化生物安全性与功能性,并探索更高效的打印策略以降低成本,推动口腔医疗向更加精准、高效、个性化的方向发展。

关键词:增材制造;光固化3D打印技术;光敏树脂;口腔医疗;抗菌防污

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0172-06

Research progress in application of photocurable 3D printing technology and materials in field of oral medicine

WU Tongyi, DING Xiangqin, LIU Tianhua, CHEN Qiu, LAI Guoqiao

(College of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311100, China)

Abstract : With the rapid development of science and technology in recent years, photocurable 3D printing technology is gaining popularity in oral medicine due to its high precision and efficiency. The latest research on applying photocurable 3D printing technology and materials in oral healthcare field was introduced. The application examples of this technology in oral prosthetics and implantation, orthodontics, oral and maxillofacial surgery, and oral tissue engineering were expounded from the perspectives of process and materials, respectively. The existing problems of photocurable 3D printing technology were analyzed. It was pointed out that future research should be focused on the innovation of photocurable 3D printing materials to optimize biosafety and functionality and explore more efficient printing strategies to reduce costs, which could promote the development of oral healthcare in the direction of greater precision, efficiency, and personalization.

Keywords : additive manufacturing ; photocurable 3D printing technology ; photosensitive resin ; oral medicine ; antibacterial and antifouling

3D打印技术是一种快速增材制造技术,通过使用特定的材料如陶瓷粉末、金属、工程塑料和光敏树脂等逐层堆积成预先设计的3D数字模型。自20世纪80年代末发展至今,3D打印技术衍生出了多种成型工艺,包括熔融沉积成型(FDM)^[1]、选择性激光烧结成型(SLS)^[2]、分层实体制造(LOM)^[3]以及立体光刻(SLA)^[4]和数字光处理快速成型(DLP)^[5]。其中,SLA和DLP属于光固化3D打印技术。

光固化3D打印技术的原理是在数字信号的控制下,利用紫外光对光敏树脂进行选择性的固化。固化后树脂逐层堆积,直至形成完整的3D器件^[6]。凭借着打印速度快、能源消耗少、器件精度高和能制备传统工艺无法加工的复杂器件等优势,光固化3D打印技术在3D打印市场中占比最高,无论

是从材料挤出方面还是销量方面^[7]。

光敏树脂是光固化3D打印技术的基础耗材,因其优异的流动性和快速固化特性,已成为各高精尖产业在3D打印技术中的首选。为满足人们生产生活的需求,光敏树脂应具备低黏度、低挥发性、低收缩率以及固化后具有良好的力学性能和热稳定性等特性。此外,在光敏树脂成型器件时,还应保证无毒、无刺激性。在具有这些优点后,光固化3D打印技术可在建筑^[8-10]、医疗器械^[11-13]、电子工业^[14-16]和航空航天^[17-19]等领域得到广泛应用。特别是在口腔医疗领域,如可摘义齿、口腔种植体和隐形矫治器等3D打印器件被广泛采用。

目前市场上的3D打印器件抗菌防污染性能仍未达到人

通信作者: 陈遒,高级实验师,硕士,主要从事材料化学研究

收稿日期: 2024-06-11

引用格式: 吴同意,丁项琴,刘天华,等.光固化3D打印技术及材料在口腔医疗领域的应用研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(9):172-177.

WU Tongyi, DING Xiangqin, LIU Tianhua, et al. Research progress in application of photocurable 3D printing technology and materials in field of oral medicine[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 172-177.

们的生活需求,这限制了光固化3D打印技术在口腔医疗领域的推广。因此,研发具有抗菌防污、耐温耐热等功能性的光敏树脂仍然是当前和未来的主要发展方向。针对当前光固化3D打印技术材料在口腔医疗领域应用现状缺乏系统论述的情况,笔者将重点阐述近年来国内外应用于口腔医疗领域的光固化3D打印技术材料的研发现状,并对光固化3D打印技术及相应光敏树脂材料的发展进行分析与展望。

1 光固化3D打印技术在口腔医疗领域的应用

1.1 口腔修复与种植领域

口腔修复学是口腔医学的基石之一,专注于修复和恢复受损或错位的牙齿以及相关的面部结构,为患者带来美观与功能的双重改善。在这一领域中,光固化3D打印技术因其独特优势成为定制化3D打印牙冠、牙桥和口腔种植体等器件的首选方法^[20-22]。这些优势包括高度美观、制作和修理成本低、咬合缓冲效果良好以及对原生牙齿磨损低。

从光固化3D打印工艺技术入手,Hao-Ern等^[23]使用了SLA,DLP和液晶显示(LCD)3D打印技术对登特(Next Dent)牙托基树脂进行了打印,发现使用SLA3D打印技术所得到的义齿基托在弯曲强度方面表现最优,而使用DLP3D打印技术所得到的义齿基托则具有更高的吸水性和溶解性。Keunbada等^[24]比较了SLA3D打印、DLP3D打印和铣削技术在制作临时牙冠凹版表面粗糙度方面的表现,发现在临时牙冠的制造过程中使用3D打印技术获得的精度远优于铣削技术。此外,针对传统手工制作临时牙冠和牙桥无法精确贴合患者牙齿的问题,Li等^[25]提出了一种基于温度控制掩膜图像投影的立体光刻技术(TCMIP-SL),实现了革命性的突破。该技术通过集成可控加热的材料涂层体系,结合高分辨率图形化光束,实现了牙科复合材料薄膜的打印精确和快速固化。同时,该技术通过温度控制系统的引入,有效解决了因温度升高而导致的3D打印成型件精度下降和力学性能下降的问题,极大地拓展了光固化3D打印技术的应用范围。另外,Wang等^[26]尝试优化参数(激光功率、扫描间距、层厚),重点研究优化脱脂工艺和热处理工艺,通过借用SLA3D打印技术制备牙科修复用高性能ZrO₂生物陶瓷。

而以光固化3D打印材料为切入点,Pedro等^[27]研究了采用DLP3D打印技术制作的甲基丙烯酸酯-低聚磷-氧化物固化树脂临时固定义齿的边缘配合度。他们发现,DLP3D打印的固化树脂临时修复体的边缘配合度达到46.37 μm(标准差SD:29.58 μm),与聚甲基丙烯酸乙酯和聚醚醚酮临时修复体相似。另外,将无机颗粒掺入光敏3D打印树脂中,以改善打印材料的性能,是国内外研究光固化3D打印材料的大方向。Osman等^[28]通过将氧化锆粉末加入光敏树脂中形成陶瓷浆料,再利用DLP3D打印技术进行精确打印,不仅提高了口腔种植体3D打印器件的力学性能,还拓宽了光固化3D打印技术的应用范围。这种方法的关键在于通过调节陶瓷粉末与树脂的比例,优化浆料的黏度,从而得到具有良好力学性能的打印器件^[29-31]。Wang等^[32]的研究进一步探索了表面

改性的纳米材料在增强光敏树脂力学性能方面的应用。他们发现,将海泡石纳米纤维、氧化石墨烯、TiO₂和SiO₂纳米颗粒等无机材料作为环氧基树脂的填料,可以显著提高树脂的拉伸强度和硬度。研究表明,这些纳米材料可使树脂的拉伸强度提高41.4%,并使纳米复合材料的硬度增加到112% HRB。这种纳米复合材料的开发,为制作高精度口腔模型提供了新的可能性。Son等^[33]利用DLP3D打印技术,将碳纳米管(CNT)和氧化钇-氧化锆(YSZ)等生物相容性良好的无机材料与牙科树脂复合材料(DRCs)相结合。他们制备出了具有优异力学性能和口腔冲洗稳定性的打印器件,并发现当YSZ在牙科树脂基质中的质量分数达到0.5%时,所制备的DRCs具有最高硬度(19.8 HRB±0.6 HRB)和弯曲强度(50.6 MPa±6 MPa),并且具有较优异的口腔冲洗稳定性。这种材料的开发不仅提高了3D打印设备的打印精度,还延长了树脂类牙科材料的使用寿命,为口腔修复和种植领域的应用提供了新的方向。这些研究通过将生物相容性良好的无机材料与光敏树脂复合,不仅提高了3D打印设备的打印精度,还显著改善了3D打印器件的力学性能。

未来,随着技术的持续发展和创新,光固化3D打印技术将在口腔修复与种植领域发挥更加重要的作用,为患者带来更精准、舒适和持久的修复效果。

1.2 口腔正畸领域

正畸是指矫正牙齿、纠正错位和畸形的过程^[34]。随着口腔医学技术的发展和人们对正畸矫治美观的要求不断提高,出现了多种矫治材料和方式。无托槽隐形矫治器是光固化3D打印技术在这一领域的代表产品,相较传统正畸矫治托槽,它可以自由摘戴,因此在口腔和材料清洁、舒适度和美观度等方面具有明显优势^[35]。

以光固化3D打印技术前期数字建模为切入点,李宁^[36]使用拓扑重建方法,基于多顶点的拉普拉斯算法,并结合ANSYS软件对矫治器进行力学分析,开发了一款面向直接3D打印变厚度无托槽隐形矫治器的专用软件。通过采用SLA3D打印技术打印器件,提高了生产效率,减少多步工艺累计的误差,实现了精确的矫治效果。而从3D打印器件的后固化入手,Jindal等^[37]通过使用405 nm光源(13个多方向发光二极管)对打印后的透明牙齿矫正器进行后固化处理,发现在40~80 °C下固化15~20 min能显著提高材料的抗压能力。Ivan等^[38]研究了增材制造的两个参数——打印角度和层厚,以及不同的后固化方式对复合材料力学、热性能和理化性能的影响,发现打印设置和后固化条件对除表面自由能外的所有测试性能都有影响。

针对在口腔正畸领域的3D打印应用器件,能了解到该领域对光固化3D打印用光敏树脂的要求在于美观、防污(抗菌)和具有一定的韧性(耐磨)。Taher等^[39]通过研究3D打印器件的抗菌性能,利用壳聚糖纳米粒子并将其与透明液态光敏树脂原料按不同浓度复合,通过光固化3D打印技术制备器件。随着浓度的增加,样品对变形链球菌的抗菌性能提

升,且对L929和3T3细胞系均无细胞毒性。Justin等^[40]利用DLP 3D打印技术,在商业光聚合物丙烯酸酯树脂3D打印涂层中添加了聚(*N*-乙基哌啶)-氧化石墨烯分散体(PVK-GO)作为纳米填料,制得的样品显示出高力学性能和高效的抗菌活性。另外,Alice等^[41]研究了抗菌剂氧化银对革兰氏阳性细菌(表皮葡萄球菌)的抗菌效果,并将其与光敏树脂复合,通过SLA和DLP 3D打印技术打印样品,发现样品展现出高效的抗菌性能。然而,在光敏树脂材料的抗菌性能开发过程中,抗菌性能与力学性能之间的平衡仍然是一个挑战。Haruhisa等^[42]开发了由低毒性水溶性单体组成的丙烯酸-环氧混合光固化树脂,发现由该树脂成型的矫治器的中间部分较脆弱,但基本满足正畸聚合物的强度要求。此外,Li等^[43]选择了体积收缩率低、光聚合速率快的硫醇-烯-丙烯酸酯三元体系作为抗菌3D打印基质树脂,并设计制备了两种季铵盐型抗菌剂(QAC和SH-QAC),在3D打印器件中具有接触抗菌效果。

为了防止高温下聚合物材料的变形,Ledingham等^[44]制作了基于钙硫酸盐半水合物的3D打印模型,并对其进行了不同的后处理以提高模型强度。他们采用了高温(30 min至250℃)、低温(30 min至150℃)和硫酸镁处理。经过硫酸镁处理的模型可能成为生产焊接正畸装置的可行替代方案,因为它们在力学性能和耐温性方面都有很大的改善。在另一项研究中,Ahamed等^[45]比较了由3D打印模型生产的热成型矫治器和直接由不同类型的3D打印机生产的矫治器的细胞毒性。SLA 3D打印机选用Dental LT树脂,DLP 3D打印机选用E-Guard透明材料。在印刷后去除未固化树脂的后固化过程降低了细胞毒性。Dental LT与E-Guard材料的细胞活力相似,与热成型保持器相比,Dental LT和E-Guard用于3D打印机生产的矫治器在细胞毒性方面轻微(孵育后细胞活力为60%~90%),在可接受的范围内。

1.3 口腔颌面外科领域

口腔颌面外科是研究口腔器官(如牙、牙槽骨、唇、颊、舌、腭、咽等)、面部软组织、颌面骨(如上颌骨、下颌骨、颧骨等)、颞下颌关节、涎腺以及与颈部相关的防治为主要内容的学科,以外科治疗为主^[46]。精准高效的光固化3D打印技术可以打印个性化植入体、颌骨模型、外科导向板和咬合夹板等医疗器械,为口腔颌面外科带来了革命性的变革。结合3D扫描技术的进步,如口腔内和口腔外扫描、锥形束计算机断层扫描(CBCT)和其他CAD/CAM技术^[47-48],使光固化3D打印技术在颌面外科领域得到快速发展,特别是在提高颅颌面整形外科技术的对称性和功能性方面^[49]。在手术导板、咬合夹板和植入体等方面,3D打印材料在该领域的应用已被Jacobs等^[50]全面总结。

咬合夹板对材料的抗应力和抗老化能力要求较高,优化光固化3D打印生产技术工艺以提高上述两种性能,从而达到临床应用要求,是该领域的一种趋势。Lutz等^[51]在咀嚼模拟器中对3D打印、研磨或传统方式制造的咬合夹板进行人

工老化,发现3D打印咬合夹板的磨损和弯曲强度低于其他两种方法,精度却较高。Barbur等^[52]将3D打印光敏树脂材料与传统热塑成型的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂在力学性能方面进行比较,发现3D打印材料在拉伸和弯曲方面具有较好的提升效果,并指出了3D打印材料在正畸咬合夹板制造领域的潜力。此外,Junichiro等^[53]研究了3D打印机类型和后固化过程中保护气体的使用对软咬合夹板材料的力学性能和表面性能的影响。他们发现,DLP 3D打印技术打印的试件在弯曲强度、弯曲模量和断裂韧性方面有显著提高。同时,在N₂气氛下进行后固化后,除吸水性、三维微层结构和断裂韧性外,所有性能均得到显著提高。

通过将其他3D打印工艺材料与光敏树脂相结合,对光敏树脂材料进行改性后,可应用于光固化3D打印工艺。刘新^[54]将常用于FDM的聚醚醚酮(PEEK)添加到光敏树脂体系中。由于PEEK是一种高性能热塑性材料,能大大提高光敏树脂3D打印成型物的力学性能。此外,加入抗菌剂纳米氧化锌制备含有PEEK的光敏树脂原料,实现了抗菌性能。通过光固化3D打印技术,得到了用于口腔颌面外科领域的外科手术导板等医用器械。由于树脂的收缩特性,全牙弓牙科模型打印对精度要求极高。为克服这些限制,Doyun等^[55]采用经过最小化处理的丝材(具有最小收缩率)的FDM,提出了一种结合FDM和DLP 3D打印技术输出的特定牙齿模具的组合方法。此外,Li等^[56]合成了硫醇封端的超支化聚合物(T-HBP),并将其引入到双酚A环氧丙烯酸酯(EA)基树脂体系中,形成大分子球形结构,增加了有效官能团密度,提高了树脂的光固化速度,减小了树脂的固化收缩率,有利于硫醇丙烯酸酯进一步光聚合,精准高效地快速打印个性化植入体。

Mau等^[57]的研究发现,随着聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)水凝胶中含水量的增加,DLP 3D打印的精度和硬度会降低,尤其是在打印管状或悬垂结构等复杂几何形状时需要控制曝光的穿透深度。他们引入的PEGDA700材料组合、光引发剂苯基(2,4,6-三甲苯甲酰基)磷酸锂盐(LAP)和光吸收剂酸性耐光桔黄(Orange G)在口腔颌面外科领域的DLP 3D打印中应用前景广阔,并且还发现低浓度的LAP和Orange G与PEGDA基光敏树脂组合,可以获得最佳的3D打印效果^[58]。Xue等^[59]探究了曝光时间对PEGDA水凝胶均质支架力学性能的影响,发现调节暴露时间可以调节支架刚度,避免不良影响,同时保持对细胞支架生物相容性和物理支撑的稳定。Ma等^[60]通过接枝光触发分子羟基邻硝基苄基(NB)硫酸软骨素(CS)开发了新型生物墨水添加剂(CSNB),借助抑制图案化光引发过程中未曝光区域的自由基聚合,有效对PEGDA进行光解析。再利用DLP 3D打印技术,发现与纯PEGDA水凝胶相比,光吸收剂生物大分子CSNB压缩模量增加了4倍,并且避免了小添加剂的突然释放,降低了细胞毒性,显示出优异的体外体内性能。

总的来看,光固化3D打印技术在口腔颌面外科领域的应用范围相对较窄。这主要是因为光敏树脂的强度等力学

性能难以满足该领域的临床需求,因此,着眼点应放在提高光固化3D打印器件的力学性能上,这是一个重要的研究方向。

1.4 口腔组织工程领域

口腔组织工程是一种利用生物材料和细胞培养等技术,重建和修复口腔组织的方法。基于可生物降解性和生物相容性基本原则,光固化3D打印用光敏树脂成为了该领域在口腔软组织工程上的重要选择^[61-63]。软组织再生手术已被用于改善牙龈退缩或软组织损伤的牙齿的牙根覆盖率。

Nesic等^[64]提出光固化3D打印的软组织移植植物能够增强有牙周缺损的牙齿周围的角化组织。这些软组织移植植物可以被打印以覆盖大的缺陷。此外,光固化3D打印的软组织移植植物允许更复杂的设计和精度来覆盖缺陷。它们也能更好地被患者接受,因为术后不舒适感降低,愈合速度加快。为了防止修复材料二次龋坏的发生,Sa等^[65]开发一种拥有较好细胞相容性的含有载银霍洛石纳米管(Ag-HNT)的抗菌光固化树脂,能有效提高3D打印材料的弯曲强度。Ngadi-man^[66]使用聚乙二醇(PEG)生物聚合物、超高韧性树脂(UHT)和磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)纳米颗粒,通过DLP 3D打印成功制备出高强度和高增殖的可降解材料。另外,Isaac等^[67]将由 α -氨基酸衍生出的丙烯酸酯-酯官能团引入聚合物链,增强了光固化3D打印丙烯酸酯塑料的生物降解性。降解后的材料无细胞毒性,为开发具有快速固化时间和良好生物降解性能且兼具良好可回收性的光敏树脂材料提供了新的探索路径。曾奕苇等^[68]对利用光固化3D打印技术精准、快速地选择性固化含有细胞的胶原基生物材料的方法进行了总结。将3D打印器件应用于牙髓-牙本质复合体、牙周组织、骨、软骨和皮肤等再生的临床研究,有望加速这些领域的进展。这表明3D打印胶原基材料为光固化3D打印用光敏树脂的研发提供了一种新思路。

Anda等^[69]从原料的角度,使用可持续的生物基材料,摒弃石油基材料制备的树脂,基于大豆油(AESO)的环氧丙烯酸酯配方制备出植物油基树脂油墨,而Sigita等^[70]选择二丙烯酸甘油酯、1,3-二甘油酯和甲基丙烯酸四氢糠酯两种生物基单体制备UV固化树脂。Voet等^[71]开发出4种生物基含量从34%到67%不等的生物基丙烯酸酯,利用SLA技术构筑复杂3D结构。Mirko等^[72]使用可再生的聚(1,3-丙二基-共甘油)烟草酸-共香草酸(PPGIV)为主体与磷光Ir(III)配合物配合制备光固化3D打印磷光生物基树脂,而Jenevieve等^[73]则利用甲基丙烯酸酯衍生物香草醛、香草醇和丁子香酚作为芳香族单体,开发了一种生物基木质素(LNP)衍生树脂,改善延展性3D打印纳米复合材料增韧机制。Rafael等^[74]将具有高取代度的可光交联甲基丙烯酸化透明质酸(MeHA)与明胶甲基丙烯酸酯(GelMA)复合,开发了一种用于SLA 3D生物打印的稳定混合生物墨水。此类研究以生物材料为基础,降低了化学材料的细胞毒性,使得3D器件具有更好的细胞相容性。

另外,Sedush等^[75]成功制备具有线性和星形结构的甲基

丙烯酸酯D,L-丙交酯低聚物。在高温下,这些低聚物具有高紫外交联速率和低黏度。在没有稀释剂的情况下,它们被用于高温下的紫外线固化。研究发现,此过程中凝胶部分的形成率达到99%。交联材料具有较高的拉伸弹性模量,高达1.8 GPa。这些树脂被认为是通过SLA和DLP 3D打印技术制造个性化可生物降解植入物的良好候选者。

口腔组织工程领域对材料的抗菌性能、细胞相容性和细胞毒性的要求较高。然而,在光敏树脂的改性过程中,抗菌性能与细胞毒性的平衡难以把握。例如,纳米氧化锌具有较强的抗菌性能,但同时具有较高的细胞毒性,这限制了其应用。因此,研发高抗菌性且无细胞毒性的材料是该领域亟须解决的问题。

2 光固化3D打印技术面临的问题

2.1 材料的限制

(1)光敏树脂是光固化3D打印技术的主要材料,但与金属、陶瓷等强度较高的材料相比,光敏树脂强度不够,不能符合某些应用领域的要求。

(2)光固化3D打印技术对光敏树脂可打印性影响较大,要求树脂黏度高,然而在研究中一直存在着光敏树脂黏度与性能之间的矛盾^[76]。

(3)光敏树脂一般包含多种组分,如果各组分混合不均匀,就需要采用机械搅拌或超声处理,这个过程中会产生热量,导致强度降低,相应3D打印器件变得更为脆弱。

(4)光固化3D打印光敏树脂需要添加光引发剂,但光引发剂通常不会完全参与光化学反应。因此,在3D打印设备中可能残留未被光解的引发剂,以及光解后产生的苯系碎屑,从而引发刺激性、毒性、致癌性等生物安全问题^[77]。

(5)材料的可打印性是光固化3D打印技术的关键。一般光固化3D打印机需要大量液态光敏树脂原料,如果打印失败或效果不佳,将导致材料和时间的浪费。

2.2 打印过程中可能出现的问题

(1)支撑结构是确保光固化3D打印件成功打印的重要元素之一。在光固化过程中,常见问题包括与打印物件黏附因过于牢固而在去除后留下痕迹或瑕疵,以及接触不深等。

(2)光固化3D打印技术通过逐层累积叠加成型。每一层的停留时间和LED光源功率各不相同,这容易导致层间黏附现象,从而引起打印失败。

(3)在打印过程中,由于材料不同导致附着力不均匀、打印速度过快、液态树脂槽中有固化物残留、基板表面粗糙以及固化第一层时间设置较短等原因,会造成打印器件无法黏附在基板上的现象。

(4)LED光源功率的不稳定和光敏树脂的高黏度和流动性差会导致打印不完全以及打印物表面粗糙的现象。

(5)倒入液态树脂后,若未对液态树脂槽进行调平或者打印设备的Z轴未调准,都会致使打印物尺寸不精确^[78]。

2.3 设备的成本

光固化3D打印设备费用昂贵以及后期维护升级成本较

高^[79]。此外,设备消耗品如液态树脂槽底部的隔离膜更换成本也较高。受制于成本限制,以及设备体积较大等因素,光固化3D打印技术尚未在某些领域得到充分重视。

3 光固化3D打印技术在口腔医疗领域的未来展望

3.1 材料方面

从材料方面推动光固化3D打印技术在口腔医疗领域的发展依旧是最主要途径。

(1)在光敏树脂体系中,将含有抗菌和抗静电功能的化合物与光敏树脂复合,是研发功能性光敏树脂的重要方法。然而,需要解决纳米无机颗粒在光敏树脂中的分散性和功能化有机物在光敏树脂中的稳定性等核心问题^[80]。同时,还需满足口腔医疗不同应用领域对材料的不同要求。

(2)不同的稀释剂会赋予3D打印成型物完全不同的特性,如提高韧性、增加强度和增大脆性等。通过对多种稀释剂的性能研究,可开发出兼具低黏度和高性能的光固化3D打印用光敏树脂。

(3)对光敏树脂体系中的预聚物,如聚氨酯、丙烯酸酯和环氧树脂等进行改性,加入功能基团,可制备出高强度、高韧性的光敏混杂树脂,拓展其在口腔医疗领域的广泛应用。

(4)探索光引发剂与其他成分的相互作用,以选择最合适的光引发剂种类和配比。通过化学改性提高光引发剂的稳定性,可延长光敏树脂的使用寿命。此外,还需研发新型高效且残留率低的光引发剂。

(5)在3D打印器件方面,研制出可修复、可回收的光固化3D打印用光敏树脂,不仅满足环境保护的需求,还能降低树脂在口腔医疗临床使用中的成本^[81]。

3.2 技术方面

从技术方面推动光固化3D打印技术的发展也是必不可少的途径。

(1)现阶段,光固化3D打印设备一次打印的器件十分有限,并且存在重力限制。可以从打破尺寸瓶颈和摆脱打印件离型的重力限制的角度出发,研发新型大产量、大功率且精确的光固化3D打印设备^[82]。此外,还需考虑该类设备在口腔医疗领域临床应用中的可行性。

(2)随着光固化3D打印技术的硬件成熟,需从技术上探讨与研发,使原先不能进行光固化3D打印的材料如发泡材料、高弹性材料和刚性材料等可以用于光固化3D打印。有了这些材料的性能支撑,能推动光固化3D打印技术应用于更多的口腔医疗领域。

(3)基于现有的光固化3D打印工艺,引入一种或多种其他3D打印工艺,尝试两者结合,以开发出新工艺,从而拓宽光固化3D打印工艺在口腔医疗方面的应用领域。

(4)探索新的光固化技术,如双光子固化和多光子固化,从增加光源数量和提高光源功率的角度提高打印分辨率和速度^[83]。同时,将人工智能引入光固化3D打印体系中,实现自动化和智能化,降低生产成本,排除人为因素引起的误差,提升打印效率和精度,使个性化口腔医疗产品得到普及。

参考文献

- [1] SOLOMON I J, et al. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 37(1). DOI:10.1016/j.matpr.2020.05.484.
- [2] FINA F, et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 529(1–2):285–293.
- [3] TAO Yubo, et al. *Polymers*, 2021, 13(1). DOI: 10.3390/polym13010144.
- [4] AKTITIZ S A, et al. *Polymer Testing*, 2020, 90. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106724.
- [5] KOMISSARENKO D A, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(1):684–690.
- [6] 王世崇,等. *功能高分子学报*, 2022, 35(1):19–35.
WANG Shichong, et al. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(1):19–35.
- [7] LIU Yuqing, et al. *The Innovation*, 2023, 4(3). DOI: 10.1016/j.xinn.2023.100395.
- [8] TAHMASEBINIA F, et al. *Applied Sciences*, 2023, 13(6). DOI: 10.3390/app13063929.
- [9] PRASAD K V, et al. *Materials Today: Proceedings*, 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.02.158.
- [10] 林宣成,等. *中国激光*, 2016, 43(7):287.
LIN Xuancheng, et al. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(7):287.
- [11] WANG Zhenzhen, et al. *BioMed Research International*, 2021, 2021. DOI:10.1155/2021/6653967.
- [12] PAVAN K B G, et al. *AAPS PharmSciTech*, 2022, 23(4). DOI: 10.1208/s12249-022-02242-8.
- [13] ZHANG Jiumeng, et al. *International Journal of Bioprinting*, 2019, 6(1). DOI:10.18063/ijb.v6i1.242.
- [14] KALAŠ D, et al. *Polymers*, 2021, 13(21). DOI: 10.3390/polym13213702.
- [15] LI Qingning, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(22):26 068–26 076.
- [16] GOH G L, et al. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(10). DOI: 10.1002/aelm.202100445.
- [17] MOHANAVEL V, et al. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47: 405–409.
- [18] HU Kehui, et al. *Additive Manufacturing*, 2022, 54. DOI:10.1016/j.addma.2022.102732.
- [19] BINYAMIN I, et al. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(24). DOI:10.1002/adfm.202214368.
- [20] PARK J Y, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2016, 116(4): 536–542.
- [21] MUNOZ S, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2017, 118(1):89–94.
- [22] WANG Weina, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2019, 121(2):285–291.
- [23] HAO-ERN L, et al. *Polymers*, 2023, 15(6). DOI: 10.3390/polym15061463.
- [24] KEUNBADA S, et al. *Healthcare*, 2021, 9(8). DOI: 10.3390/

- healthcare9080983.
- [25] LI Xiangjia, et al. *Procedia Manufacturing*, 2018, 26:1 023–1 033.
- [26] WANG Hao, et al. *Ceramics International*, 2023, 49(17):28 048–28 061.
- [27] PEDRO M M, et al. *Prosthesis*, 2020, 2(3):240–245.
- [28] OSMAN R B, et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 75:521–528.
- [29] DARWOOD A, et al. *British Dental Journal*, 2015, 219:521–529.
- [30] METHANI M M, et al. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 2020, 32(2):182–192.
- [31] GALANTE R, et al. *Dental Materials*, 2019, 35(6):825–846.
- [32] WANG W J, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 443:167–175.
- [33] SON M, et al. *Materials*, 2023, 16(5). DOI:10.3390/ma16051873.
- [34] FLEMING P, et al. *Orthodontics & Craniofacial Research*, 2011, 14(1):1–16.
- [35] WALDECKER M, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2019, 121(4):576–580.
- [36] 李宁. 面向直接3D打印变厚度隐形矫治器的设计方法研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2019.
- LI Ning. Research on design method of invisible orthodontic device with variable thickness for direct 3D printing[D]. Shijiazhuang:Hebei University of Science and Technology, 2019.
- [37] JINDAL P, et al. *Rapid Prototyping Journal*, 2020, 26(8):1 337–1 344.
- [38] IVAN K C, et al. *Additive Manufacturing*, 2022, 55. DOI:10.1016/j.addma.2022.102813.
- [39] TAHER B B, et al. *Nanomaterials*, 2023, 13(19). DOI: 10.3390/nano13192649.
- [40] JUSTIN P E, et al. *MRS Communications*, 2023, 13(4):594–602.
- [41] ALICE S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(12). DOI:10.1002/app.55122.
- [42] HARUHISA N, et al. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2019, 32(2):209–216.
- [43] LI Zhiqian, et al. *Photochemistry and Photobiology*, 2019, 95(5): 1 219–1 229.
- [44] LEDINGHAM A D, et al. *American Journal of Orthodontics & Dentofacial Orthopedics*, 2016, 150(6):1 056–1 062.
- [45] AHAMED S F, et al. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 2020, 7(5):1 129–1 140.
- [46] Hadad H, et al. *Journal of 3D printing in medicine*, 2023, 7(2). DOI:10.2217/3dp-2022-0025.
- [47] JEONG Y G, et al. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 2018, 10(3). DOI:10.4047/jap.2018.10.3.245.
- [48] HUANG M F, et al. *Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America*, 2019, 31(4):593–600.
- [49] BAUERMEISTER A J, et al. *Annals of Plastic Surgery*, 2016, 77(5):569–576.
- [50] JACOBS C A, et al. *Plastic & Reconstructive Surgery*, 2017, 139(5):1 211–1 220.
- [51] LUTZ A M, et al. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 2019, 121(1):166–172.
- [52] BARBUR I, et al. *Biomedicines*, 2023, 11(8). DOI: 10.3390/biomedicines11082155.
- [53] JUNICHIRO W, et al. *Polymers*, 2022, 14(21). DOI: 10.3390/polym14214618.
- [54] 刘新. 具有抗菌性能含聚醚醚酮3D打印光敏树脂的制备与研究[D]. 吉林:吉林大学, 2023.
- LIU Xin. Preparation and study of 3D printing photosensitive resin containing polyether ether ketone with antibacterial properties[D]. Jilin:Jilin University, 2023.
- [55] DOYUN L, et al. *International Journal of Prosthodontics*, 2020, 33(2):229–231.
- [56] LI Songyi, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(22). DOI:10.1002/app.50525.
- [57] MAU R V, et al. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 2019, 5(1):249–252.
- [58] MAU R V, et al. *Transactions on Additive Manufacturing Meets Medicine*, 2019, 1(1). DOI:10.18416/amm.2019.1909s03p11.
- [59] XUE Dongfeng, et al. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5(9):4 825–4 833.
- [60] MA Yihua, et al. *Social Science Research Network*, 2022. DOI: 10.2139/ssrn.4066804.
- [61] 王赞,等. 印刷与数字媒体技术研究, 2023(1):10–19.
- WANG Zan, et al. *Printing and Digital Media Technology Study*, 2023(1):10–19.
- [62] ZEYNEP A, et al. *International Materials Reviews*, 2021, 67(4): 347–384.
- [63] GONG Jiaying, et al. *Biomedical Materials*, 2022, 17(6). DOI: 10.1088/1748-605x/ac96ba.
- [64] NESIC D, et al. *Journal of Clinical Medicine*, 2020, 9(7). DOI: 10.3390/jcm9072238.
- [65] SA L, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 54(4): 3 309 – 3 318.
- [66] NGADIMAN N H A. *Advanced Materials Letters*, 2019, 10(11): 802–806.
- [67] ISAAC I, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(15). DOI:10.1002/marc.202300132.
- [68] 曾奕苇,等. 皮革科学与工程, 2023, 33(2):47–54.
- ZENG Yiwei, et al. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2023, 33(2):47–54.
- [69] ANDA B, et al. *Polymers*, 2021, 13(8). DOI: 10.3390/polym13081195.
- [70] SIGITA G, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(9): 6958–6 965.
- [71] VOET V S D, et al. *ACS Omega*, 2018, 3(2):1 403–1 408.
- [72] MIRKO M, et al. *Green Chemistry*, 2020, 22(18):6 212–6 224.
- [73] JENEVIEVE G Y, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 194. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112146.