



3D打印聚酰亚胺材料研究与进展

杜新玉^{1,2}, 刘仪^{1*}, 莫松¹, 何民辉¹, 翟磊¹, 范琳^{1,2*}

1. 极端环境高分子材料重点实验室; 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 101408

*通讯作者, E-mail: liuyipi@iccas.ac.cn; fanlin@iccas.ac.cn

收稿日期: 2023-11-22; 接受日期: 2024-01-14; 网络版发表日期: 2024-05-24

中国科协青年人才托举工程(编号: 2022QNRC001)资助项目

摘要 3D打印可根据三维数字化模型在不使用模具的前提下将制件逐层成型, 具有传统成型工艺难以企及的效率与经济优势, 已在轨道交通和航空航天等领域得到应用. 但可打印聚合物材料种类与性能不足, 制约了3D打印从原型制备技术向工程制造技术的发展. 聚酰亚胺本征兼具高耐热性与优异力学性能, 将3D打印技术与聚酰亚胺材料相结合有助于缩小3D打印与传统成型技术的差距, 释放3D打印工业应用潜力. 本文总结了近年来国内外3D打印聚酰亚胺的发展现状, 重点从聚酰亚胺物理与化学特性调控、材料制备与改性、3D打印工艺与后处理工艺优化、打印件性能与功能以及尺寸稳定性等方面对熔融沉积、立体光刻、数字光处理、直接墨水书写、紫外辅助直接墨水书写以及选择性激光烧结成型聚酰亚胺的研究工作进行了介绍, 并对3D打印聚酰亚胺未来发展面临的挑战进行了讨论分析.

关键词 3D打印, 聚酰亚胺, 力学性能, 耐热性, 尺寸稳定性

1 引言

3D打印又名增材制造(AM), 是基于目标制件的三维数字化模型, 将材料分层成型, 逐层叠加, 快速制备三维物理实体的新兴制造技术, 在复杂形状零部件制备中具有传统成型工艺难以企及的效率与经济优势^[1,2]. 3D打印技术已在玩具、建筑、艺术、汽车、医疗、航空航天等领域得到应用^[3,4]. 但目前3D打印制件主要作为概念模型或功能制件而非次承载/承载结构件使用, 制约3D打印从原型制备技术向工程制造技术发展的重要因素之一就是可打印聚合物材料的种类有限^[5,6]. 适用于3D打印的聚合物材料主要有商品化的聚

乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、脂肪族聚酰胺(PA)、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯等^[7,8]. 这些聚合物材料通常表现出低力学性能与耐热性^[9], 这导致相应打印件承载与耐温能力有限^[10], 难以满足轨道交通以及航空航天等工业应用的需求.

因此, 国内外研究人员开展了高性能聚合物如聚砜(PSU)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酰亚胺(PEI)和聚酰亚胺(PI)等的3D打印研究工作^[11]. 相比于其余类型的高性能聚合物, 聚酰亚胺材料应用形式多样, 可作为热塑性工程塑料、热固性基体树脂、光敏性聚酰胺酸前驱体以及聚酰胺酸盐水凝胶使用. 同时聚酰亚胺(PI)

引用格式: Du XY, Liu Y, Mo S, He MH, Zhai L, Fan L. Research progress in 3D printing of polyimide material. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 856–870, doi: 10.1360/SSC-2023-0221

具有优异的耐高低温特性、力学性能、绝缘性能和热氧化稳定性^[12,13], 制备的轻质高强聚酰亚胺零部件已替代部分金属部件应用于航空航天飞行器的制造^[14]. 将聚酰亚胺材料与3D打印技术相结合, 有助于缩小3D打印技术与传统成型工艺技术的差距, 释放3D打印技术工业应用潜力. 经过多年的发展, 各类适用于聚酰亚胺的3D打印技术不断涌现, 现有技术主要包括立体光刻(SLA)、数字光处理(DLP)、直接墨水书写(DIW)、紫外辅助直接墨水书写(UV-DIW)、熔融沉积成型(FDM)和选择性激光烧结(SLS)等^[15]. 本文从3D打印工艺对聚酰亚胺材料特性要求、聚酰亚胺材料制备与改性、3D打印与后处理工艺参数优化、打印制件尺寸稳定性和性能与功能等方面对3D打印聚酰亚胺研究工作进行介绍, 并对3D打印聚酰亚胺发展趋势及面临的挑战进行讨论.

2 3D打印聚酰亚胺材料

2.1 熔融沉积3D打印聚酰亚胺

FDM成型是通过将高温喷嘴熔融挤出的聚合物细丝层层堆叠制备制件的3D打印技术^[16]. FDM成型工艺特点要求聚合物材料具有足够的熔体流动性^[17]. 目前适用于FDM成型的热塑性聚酰亚胺材料主要有无定形PEI Ultem 1000、Ultem 9085和Ultem 1010 (玻璃化转变温度 T_g 在186~217℃), 以及半结晶性聚酰亚胺 Aurum PL450C (T_g =248℃, 熔融温度 T_m =388℃)等, 具体化学结构详见图1.

国内外研究人员基于商品化的聚酰亚胺PEI, 系统研究了喷嘴温度、喷嘴直径、打印平面取向、填充角度、沉积细丝间隙以及腔室温度等打印参数(图2)以及这些参数间相互作用对打印样条力学性能的影响^[18-25]. 结果表明, 打印样条力学性能依赖于打印工艺参数, 工艺条件优化后, 在XY平面上以0°填充方向打印的PEI样条的平均拉伸强度可达104 MPa, 达到注塑件的93%^[26]. 然而, 在XZ平面上打印的PEI样条的拉伸强度提升幅度不大, 仅在36~38 MPa的范围内^[27,28], 打印样条表现出严重的力学性能各向异性^[18](图3). 同时这些打印的样条在高温下表现出较低的力学性能. 当温度为204℃时, 打印的PEI样条的拉伸强度仅在11 MPa左右^[29]. 吉林大学研究人员以耐热性更优的聚酰亚胺AURUM PL450C为原材料进行了FDM成型研

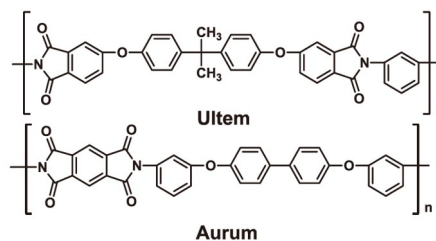


图1 适用于3D打印的商品化热塑性聚酰亚胺化学结构

Figure 1 Structure of commercially available thermoplastic polyimide suitable for 3D printing.

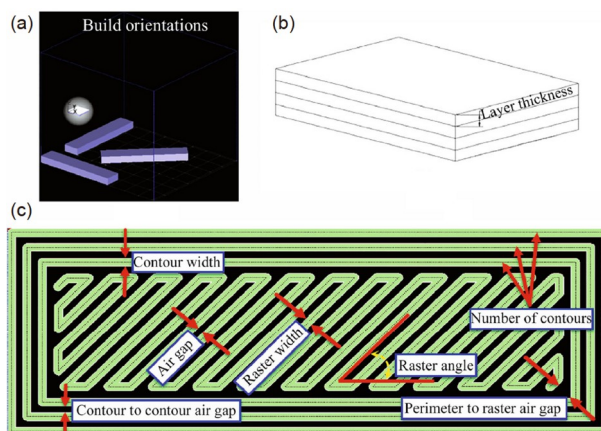


图2 熔融沉积3D打印成型工艺参数. (a) 打印平面取向; (b) 层厚; (c) 沉积路径参数^[24] (网络版彩图)

Figure 2 FDM 3D printing process parameters. (a) Build orientations; (b) layer thickness; (c) tool path parameters^[24] (color online).

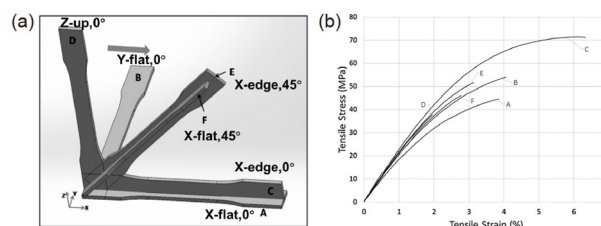


图3 3D打印拉伸样条力学性能各向异性. (a) 拉伸样条打印平面取向; (b) 打印样条的应力-应变曲线^[18]

Figure 3 Mechanical anisotropy of 3D printed tensile specimens. (a) Build orientation of tensile specimens; (b) typical stress-strain curves for tensile specimens^[18].

究^[30], 希望提升打印件的高温承载能力. 由于AURUM树脂熔体流动性差, FDM成型困难, 导致打印样条的力学性能不足. 打印工艺优化后, 在XY平面上以0°填充方向打印的聚酰亚胺样条的常温拉伸强度和弯曲强度最大值仅为55和92 MPa.

为进一步提升打印制件性能, 研究人员尝试将纳米^[31]、微米纤维增强体甚至连续纤维引入到聚酰亚胺基体中, 发展可打印的复合材料体系。目前主要通过将聚合物与纳米或微米纤维增强体以及连续纤维熔融共挤出制备复合材料打印丝材^[32], 而后采用传统FDM设备打印复合材料样件^[33]; 或采用具有双进料通道的打印喷头, 同时将连续碳纤维和聚合物丝材送入到液化室, 纤维在液化室内被熔融聚合物原位热浸渍后, 从打印头挤出沉积成型, 制备连续纤维增强复合材料制件^[34](图4)。

但在聚酰亚胺中引入纤维增强体后, 会造成树脂熔体黏度急剧增大, 此负面影响甚至可能会抵消纤维的增强效应, 导致打印样条力学性能进一步劣化。俄罗斯高分子化合物研究所^[35]向PEI Ultem 1000中加入直径为50~200 nm, 长径比为100~500的气相生长碳纤维(VGCF), 发展了聚酰亚胺复合材料打印体系。研究发现, 当VGCF的添加量超过1.0 wt%后, 随着添加量的增加, 树脂体系熔体黏度明显提高, 造成打印制件的高孔隙率(微观形貌详见图5(a)), 导致打印制件的力学性能出现下降。研究人员^[29]将AS4短切碳纤维引入到Ultem 1000中发展了复合材料打印体系, 发现当AS4短切纤维含量达到10 wt%后, 熔融沉积3D打印制件的孔隙率将高达23%~26%, 拉伸强度也降低到纯树脂打印制件强度的70%左右。吉林大学研究人员利用熔融沉积打印机通过原位热浸渍工艺制备了连续碳纤维增强聚酰亚胺Aurum复合材料制件^[34], 受基体树脂高黏度的影响, 打印制件具有高孔隙率(微观形貌详见图5(b)), 制件拉伸强度仅在40 MPa左右。

聚酰亚胺材料的高熔体黏度使得打印过程中聚合物分子链在层间界面处扩散缠结困难, 难以良好熔并, 导致制件孔隙率高、层间结合力弱。引入纤维增强体会加剧这一现象。同时现有3D打印用聚酰亚胺的耐热性远低于传统成型工艺用聚酰亚胺的耐热性。上述两方面因素导致熔融沉积成型制备样条的耐温承载性能难以达到传统成型工艺制备样条的水平。

目前通过施加红外辅助加热^[36]、激光辅助加热^[37]、微波感应加热^[38]以及超声振动^[39]等外部激励可明显提升聚合物分子链运动性, 使得分子链易在层间界面处发生扩散与缠结, 从而大幅度提高打印聚合物的力学性能和界面黏接强度, 但由于外部激励未对聚合物材料化学结构产生影响, 因而3D打印聚合物材

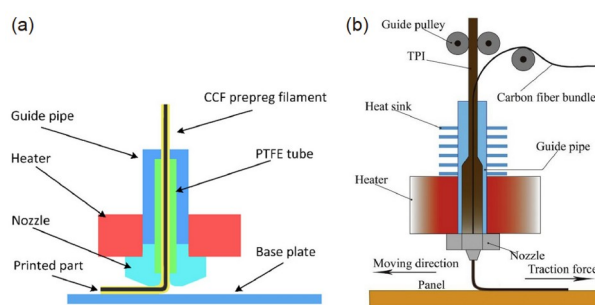


图4 熔融沉积3D打印成型连续纤维增强热塑性聚酰亚胺复合材料。(a) 用于熔融沉积成型3D打印的连续碳纤维预浸料长丝^[32]; (b) 热塑性聚酰亚胺在喷头内热熔浸渍连续纤维后沉积成型^[34] (网络版彩图)

Figure 4 3D printing of continuous fiber reinforced thermoplastic polyimide composites using FDM. (a) Continuous carbon fiber prepreg filament used for FDM 3D printing [32]. (b) The deposition of thermoplastic polyimide with continuous fibers inside [34] (color online).

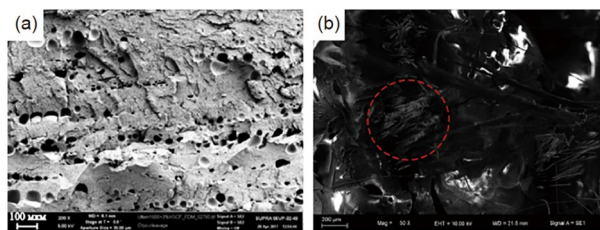


图5 3D打印聚酰亚胺复合材料的SEM图像。(a) 3 wt% VGCF+Ultem 1000^[35]; (b) 连续碳纤维fiber+Aurum PL450C^[34] (网络版彩图)

Figure 5 SEM micrographs of printed polyimide composites. (a) 3 wt % VGCF+Ultem 1000 [35]; (b) continuous fiber+Aurum PL450C [34] (color online).

料的耐热性基本保持不变。通过物理共混引入增塑剂^[40]或化学无规共聚破坏分子链规整性^[41], 可明显降低聚合物材料的熔体黏度, 提升3D打印聚合物的力学性能, 降低力学性能各向异性, 但会造成聚合物材料 T_g 或 T_m 下降, 影响熔融沉积成型聚合物材料的高温承载能力。现阶段的研究方法无法实现3D打印聚合物制件耐温与承载性能的同步提升。

众多研究表明, 3D打印聚合物制件的性能在很大程度上依赖于聚合物材料本征特性。具有刚性主链结构和强分子链间相互作用的聚合物表现出优异的耐热性, 但其往往具有较高的熔体黏度, 导致打印制件孔隙率高、力学性能低以及力学性能各向异性大。柔性聚合物材料熔体流动性好, 易实现致密制件的打印成型, 但打印件耐热性较低, 高温承载能力有限。开发具有良好熔体流动性和耐热性的FDM专用聚酰亚胺材料理

论上可同时提升打印制件的耐热与承载性能. 文献中报道的可行研究方案为采用刚柔并济主链结构, 结合反应性基团封端控制分子量制备具有良好熔体流动性的聚酰亚胺材料, 以满足FDM成型工艺要求, 而后对打印件进行后处理, 通过构建化学交联点同步提升打印制件的耐热性和力学性能. 代顿大学研究院的工作人员将苯乙炔基引入到PI的分子链两端, 通过协同设计主链结构和分子量, 实现交联反应动力学的可控调控, 使得PI在打印温度下具有较低的交联反应速率, 可通过与传统热塑性聚合物类似的工艺打印制备拉伸样条, 而后通过高温处理实现树脂交联固化完全, 以提高打印件的耐热性、力学性能以及层间结合力. 打印制件的 T_g 达到250℃, XY_T 平面打印样条的拉伸强度为86 MPa, ZX 平面打印样条的拉伸强度为42 MPa (图6)^[42].

目前, FDM成型用聚酰亚胺主要以商品化的材料为主, 通过优化工艺参数、引入增强材料以及施加外部激励等方法难以实现兼具优异常温与高温力学性能以及低力学性能各向异性制件的打印制备, 急需发展本征兼具优异熔体流动性和耐热性的FDM专用聚酰亚胺材料, 完成耐温承载零部件高效打印成型.

2.2 光固化3D打印聚酰亚胺

光固化(VP) 3D打印以液态光敏树脂溶液为原料, 以一定波长的紫外光束扫描树脂溶液使其逐层固化, 经层层累加得到设计三维形状的制件^[43]. 常见的光固化3D打印技术有SLA和DLP等^[44]. 用于光固化3D打印的光敏树脂必须含有可进行光交联的反应性基团, 如丙烯酸酯等, 其与活性稀释剂和光引发剂等助剂复配后形成光固化树脂溶液. 聚酰亚胺自身没有可进行光固化反应的基团, 研究人员尝试将光敏性基团以共价键的形式接枝到聚酰胺酸或聚酰亚胺分子链上, 或将含氨基的活性单体与聚酰胺酸离子键合制备光敏性聚酰胺酸盐溶液, 以实现聚酰亚胺的光固化3D打印.

弗吉尼亚理工大学研究人员^[45]将均苯四甲酸二酐(PMDA)与丙烯酸羟乙酯(HEA)反应得到二丙烯酸酯-二酸, 并将其在典型反应条件下转化为二丙烯酸酯-二酸的氯化物, 进一步与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)缩聚制备了含光交联基团丙烯酸酯的可溶性前驱体(PADE), 其制备过程如图7所示. 将PADE溶于*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中(固含量为15 wt%)并与一定量的光

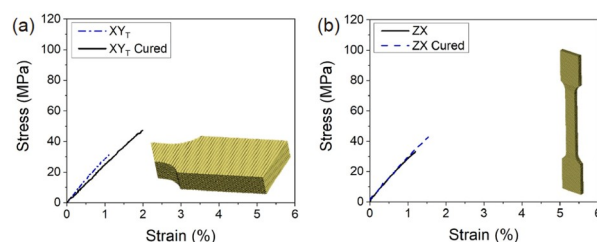


图6 XY_T 和 ZX 平面打印拉伸样条固化前后的应力-应变曲线^[42] (网络版彩图)

Figure 6 Representative stress-strain curves of uncured and cured tensile specimens printed in XY_T plane and ZX plane ^[42] (color online).

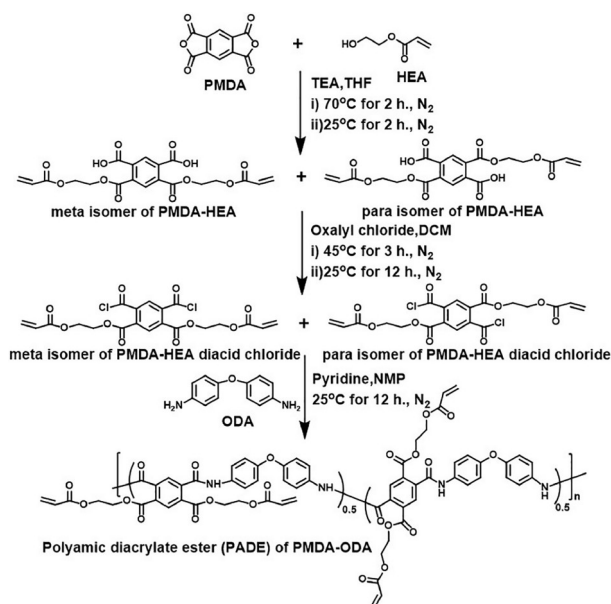


图7 含丙烯酸酯基团的可溶预聚物(PADE)的合成^[45]

Figure 7 Synthesis of soluble precursor polymer (PADE) containing acrylate groups ^[45].

引发剂苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(PPO)和光吸收剂4-硝基苯酚混合, 制备得到适用于掩膜投影立体光刻技术的光敏树脂溶液. PADE溶液在紫外光照射下发生化学交联形成有机凝胶, 后经干燥和热亚胺化反应得到Kapton型聚酰亚胺制件(图8). 打印制件综合性能优异, T_g 超过400℃, 拉伸模量为2.2 GPa, 拉伸强度约为80 MPa. 但在干燥和热亚胺化过程中, 随着大量溶剂的挥发和脱水反应的发生, 样品收缩明显, 收缩率达50%以上. 同时PADE的多步合成方法限制了其商业化应用的可行性. 为了简化合成光敏性聚酰亚胺前驱体的反应步骤, 弗吉尼亚理工大学研究团队^[45]

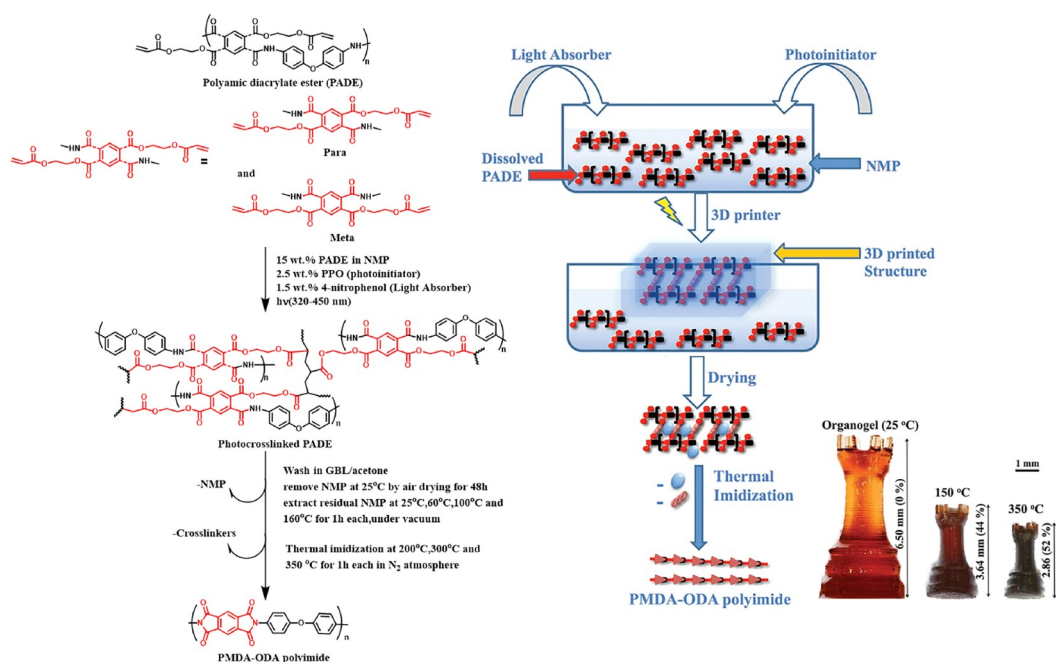


图8 PMDA-ODA聚酰亚胺的3D打印和打印后处理的工艺步骤^[45] (网络版彩图)

Figure 8 Representation of 3D printing and post-printing process steps to obtain PMDA-ODA polyimide ^[45] (color online).

直接向PMDA-ODA聚酰胺酸(PAA)溶液(固含量为15 wt%)中加入甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA), 通过阴阳离子配位方式制备了光敏性聚酰胺酸盐溶液, 与光引发剂PPO共混后得到了光敏性树脂溶液^[46]。该方法明显简化了光敏性聚酰亚胺前驱体的制备过程, 提高了聚酰亚胺光固化3D打印技术商业应用的可行性。但此方法未明显改善尺寸收缩问题, 热处理后打印件的收缩率达48%。

研究人员拟采用提高光敏树脂溶液固含量的方式降低打印制件的尺寸收缩率。但对于聚酰胺酸溶液, 固含量的提高会造成溶液黏度上升导致光固化3D打印成型困难。为解决上述问题, 弗吉尼亚理工大学研究人员^[47]通过将均苯四甲酸二酐(PMDA)与丙烯酸羟乙酯(HEA)反应合成的丙烯酸酯二羧酸与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)混合制备了具有高固含量的低黏度聚盐溶液, 具体过程如图9所示。当聚盐溶液的固含量提高至50%时其溶液黏度仍小于1 Pa s, 满足光固化3D打印工艺需求。热处理后光固化聚盐有机凝胶转换为聚酰亚胺, 打印件的形状可以很好保持(图9), 且打印制件的尺寸收缩率仅有26%。同时打印制件表现出优异的耐热性与力学性能, 当动态机械热分析测试温度达到

400 °C时打印件储能模量保持在1 GPa以上。

为进一步降低光固化3D打印制件的尺寸收缩率, 研究人员尝试合成接枝光敏性基团的聚酰亚胺低聚物, 而后与活性稀释剂、光引发剂等混合, 发展了无溶剂型光敏聚酰亚胺树脂溶液。中国科学院兰州化学物理研究所研究人员^[48]以4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)、1,3-双(3-氨基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(SiDA)、2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷(6FOHA)和顺丁烯二酸酐(MA)为单体制备了可溶性聚酰亚胺低聚物, 具体过程详如图10所示。而后将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到低聚物侧链上得到含光交联基团的PI-g-GMA低聚物。该低聚物在N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)等活性稀释剂中有良好的溶解性, 可制备得到无溶剂光固化聚酰亚胺树脂溶液用于DLP打印。打印制件尺寸收缩率很低。但受活性稀释剂残留影响, 打印样品的耐热性能较Kapton有所下降, 热分解温度 $T_{d5\%}$ 在335.9~354.3 °C范围, T_g 为242 °C, 室温拉伸强度为25 MPa。此外, 该团队人员采用4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、6FOHA、SiDA和MA发展了具有自润滑功能的光敏聚酰亚胺^[49], 并与聚四氟乙烯(PTFE)原位复合制备了润滑性

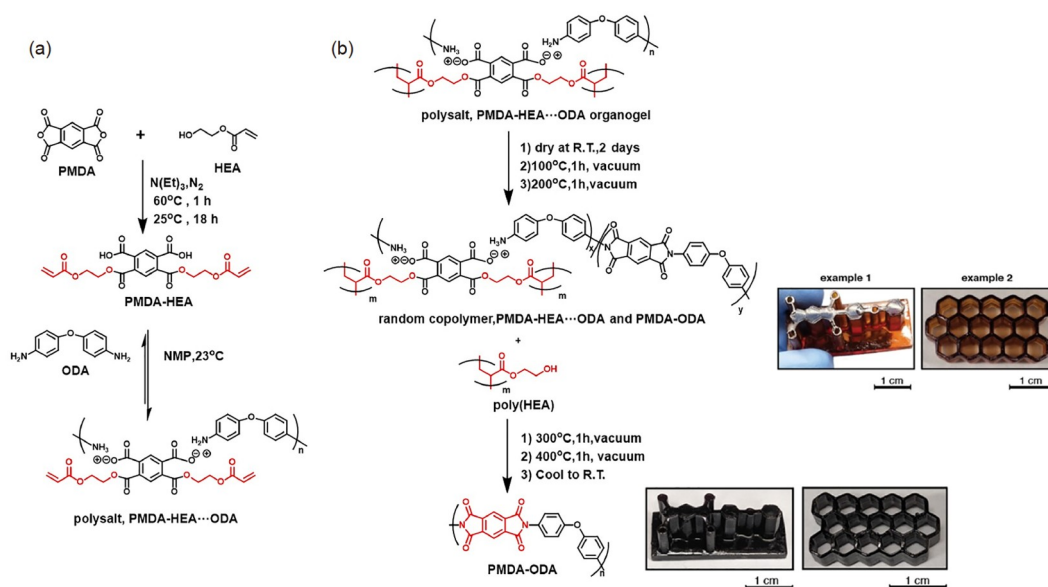


图 9 用于3D打印聚酰亚胺的超分子盐。(a) PMDA-HEA和PMDA-HEA...ODA聚盐的合成; (b) PMDA-HEA...ODA凝胶热转化得到PMDA-ODA^[47] (网络版彩图)

Figure 9 Supramolecular salts for 3D printing of polyimide. (a) Synthesis of PMDA-HEA and subsequent formation of PMDA-HEA...ODA polysalt using ODA; (b) thermal conversion of PMDA-HEA...ODA organogel to PMDA-ODA^[47] (color online).

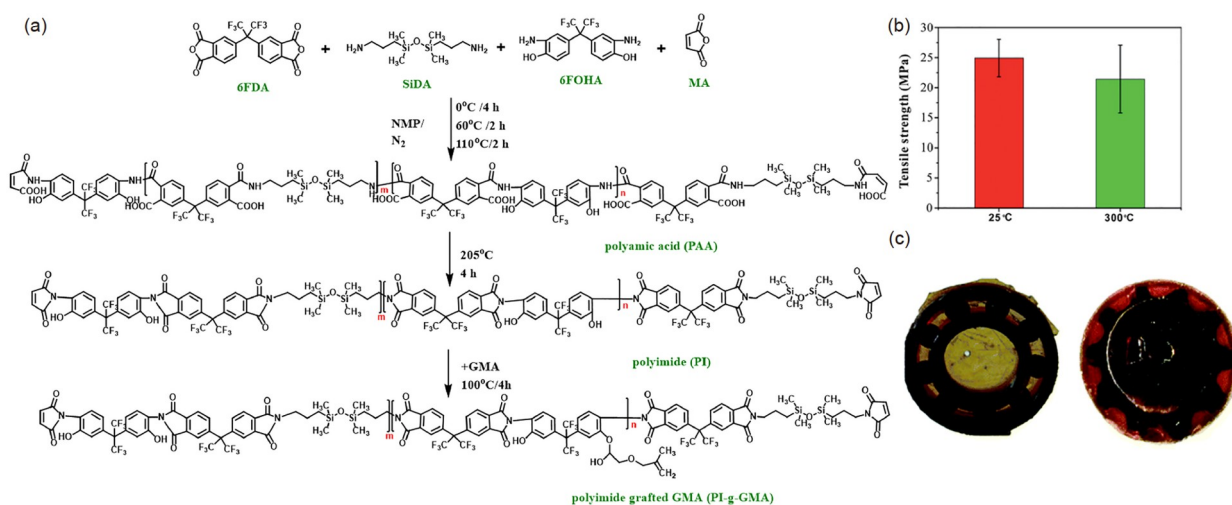


图 10 用于数字光处理3D打印的甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝马来酐封端聚酰亚胺低聚物以及相应3D打印制件的性能。(a) 光敏性聚酰亚胺低聚物的制备; (b) 紫外光固化聚酰亚胺在 300°C 热处理3 h前后的拉伸强度; (c) 紫外光固化聚酰亚胺制件^[48] (网络版彩图)

Figure 10 Maleic anhydride-terminated polyimide oligomers with a glycidyl methacrylate graft for DLP 3D printing and property of corresponding 3D printed part. (a) Preparation of photosensitive polyimide oligomer. (b) Tensile strength of UV cured polyimide before and after baking at 300°C for 3 h. (c) UV-cured polyimide parts^[48] (color online).

能优异的3D打印器件^[50]。武汉理工大学研究人员^[51]以均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、6FOHA和顺丁烯二酸酐为单体合成了溶解

性良好的聚酰亚胺低聚物, 然后经过甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)的接枝制备了光敏性聚酰亚胺低聚物, 具体过程详如图11所示。与一定量的三羟甲基丙三

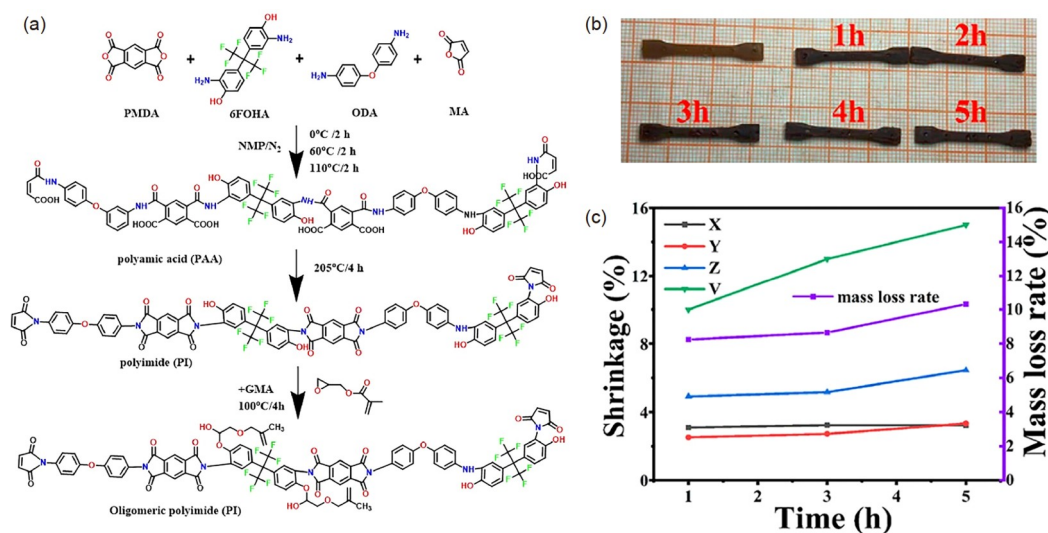


图 11 一种适用于数字光处理3D打印的光固化聚酰亚胺预聚物, 此预聚物可用于打印制备具有低收缩率的聚酰亚胺三维结构. (a) 聚酰亚胺预聚物的合成; (b) 打印拉伸样条在190℃热固化0~5 h前后的外形变化图; (c) 打印样条在x、y和z方向的收缩率和体积收缩率^[51] (网络版彩图)

Figure 11 A photocurable oligomeric polyimide for digital light processing 3D printing to prepare 3D structures with low shrinkage. (a) Synthesis of oligomeric polyimide; (b) shrinkage diagrams of printed tensile sample before and after thermal curing at 190 °C for 0–5 h; (c) shrinkage rate in x-, y-, and z-directions and volume shrinkage rate^[51] (color online).

丙烯酸酯(TMPTA)、NVP和聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA400)混合制备了适用于DLP成型的光敏树脂溶液. 190℃热处理5 h后打印PI制件的X方向收缩率和Y方向收缩率低于4%, Z方向收缩率低于8%, 体积收缩率低于16% (图11).

光固化3D打印聚酰亚胺树脂溶液为光敏性聚酰亚胺前驱体或低聚物与活性稀释剂和光引发剂等助剂组成的混合溶液, 打印完成后需通过后处理去除助剂, 将聚酰亚胺前驱体或低聚物转换成聚酰亚胺. 这不可避免地带来打印制件的尺寸收缩, 同时助剂分子残留也会降低打印件的耐热性. 未来, 发展高固含量甚至纯聚酰亚胺光敏材料是光固化3D打印的重要发展趋势.

2.3 直接墨水书写3D打印聚酰亚胺

直接墨水书写3D打印技术(DIW)采用高黏度液体或固液混合浆料作为墨水材料, 借助压力推动料筒内墨水从喷头连续挤出并沉积在基底上自支撑预成型, 经后处理得到三维形状打印制件^[52]. 一般地, 墨水材料需要满足两方面要求: 首先墨水需在特定剪切速率下具有剪切变稀的能力; 其次墨水材料从喷嘴挤出后

需能自支撑, 此时墨水材料的流变剪切储能模量(G')>损耗模量(G''). 国内外研究人员发展了光敏性聚酰亚胺墨水材料、聚酰亚胺铵盐水凝胶墨水材料以及固体颗粒共混改性聚酰亚胺墨水材料等, 直接挤出沉积或紫外光固化辅助得到自支撑预成型体^[53], 而后借助热等外场作用将前驱体预成型件转换为聚酰亚胺制件.

弗吉尼亚理工大学研究人员将甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA)直接加入到由均苯四酸二酐(PMDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)制备的聚酰亚胺溶液(固含量为17.8 wt%)中, 通过阴阳离子配位方式制备了光敏性聚酰亚胺铵溶液, 与一定量的光引发剂PPO共混后得到打印墨水材料^[54]. 此墨水材料的零剪切黏度为770 Pa·s, 紫外光固化凝胶时间小于1.7 s, 光固化凝胶弹性模量 $G' = 5 \times 10^5$ Pa. 该墨水材料挤出后经紫外光照射可快速固化形成具有自支撑的有机凝胶. 经高温热处理脱除溶剂、降解DMAEMA形成的脂肪族交联结构和酰亚胺化后得到PI打印制件, 具体过程详见图12. 该方法制得的打印制件5%失重温度达到534℃, 400℃下储能模量保持在1 GPa以上. 此墨水材料可用于桁架和蜂窝等复杂结构的打印制备. 但与光固化3D打印技术类似, 紫外辅助墨水直写(UV-DIW)同样存在打印件

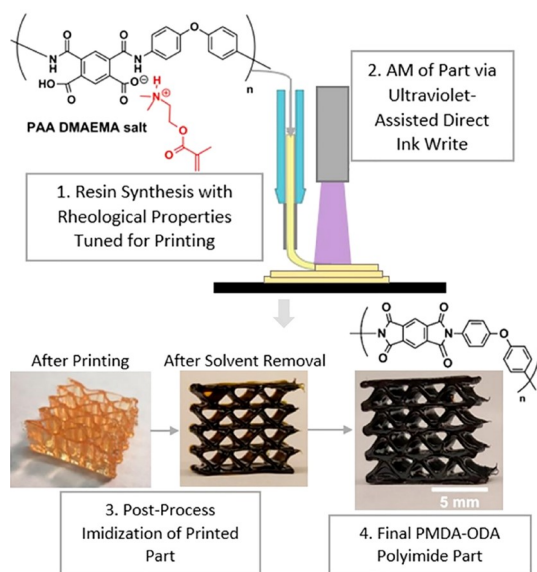


图 12 紫外光固化聚酰亚胺油墨合成及3D打印流程^[54] (网络版彩图)

Figure 12 3D printing of PMDA-ODA PI parts starting with the synthesis of a tailored UV-curable ink ^[54] (color online).

尺寸收缩问题, 尺寸收缩率高达45%。中国科学院兰州化学物理研究所^[55]通过将甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)与3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)/4,4'-二氨基二苯醚(ODA)型聚酰胺酸的羧基反应, 将光敏性基团接枝到聚酰胺酸的侧链, 而后与一定量的光引发剂IRGACURE 819和扩链剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯TMPTA混合, 得到了固含量50 wt%左右的打印墨水材料, 具体过程详如图13所示。得益于墨水的高固含量, 经UV-DIW打印与高温热处理后, 打印制件尺寸收缩率约为6%。同时打印制件综合性能优异, T_g 为240℃, 拉伸强度可达96 MPa。

此外, 该研究团队^[56]利用4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BDM)、2,2'-二烯丙基双酚A (DBA)、活性稀释剂NVP和光引发剂Irgacure 819制备了具有优异UV固化性能和流变性能打印油墨(图14), 实现了室温下UV-DIW打印双马来酰亚胺(BMI)复杂结构, 经光热两步固化后的BMI具有优异的耐热性、尺寸稳定性和力学性能。其 T_g 为210℃, 尺寸收缩率仅为2%~3%, 抗拉强度达91 MPa。

利用紫外光固化辅助得到具有自支撑的预成型件, 避免了对墨水材料本征流变特性的调控。但需在聚酰胺酸中引入光敏性基团, 并与光引发剂、光交联剂

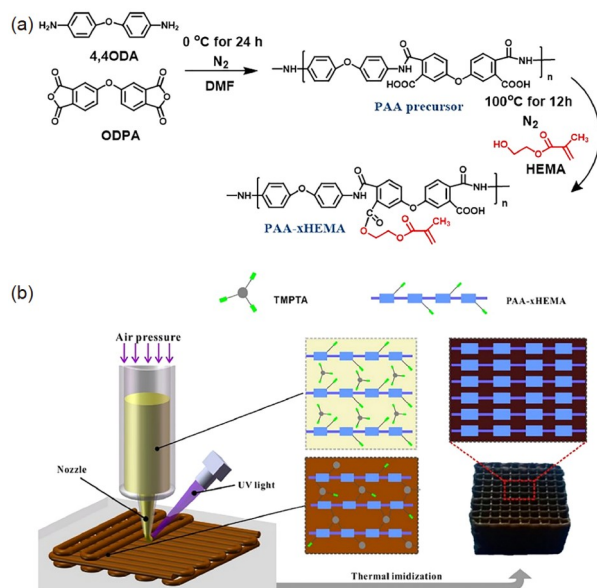


图 13 两步法实现聚酰亚胺的直接墨水书写3D打印成型。(a) 紫外光固化PAA-xHEMA的合成; (b) 利用UV-DIW对PAA进行3D打印, 经热亚胺化得到聚酰亚胺制件^[55] (网络版彩图)

Figure 13 UV-DIW 3D printing of polyimides with two-stage curing. (a) Synthesis of UV-curable PAA-xHEMA; (b) 3D printing of polyimides via UV-DIW of PAA followed by thermal imidization ^[55] (color online).

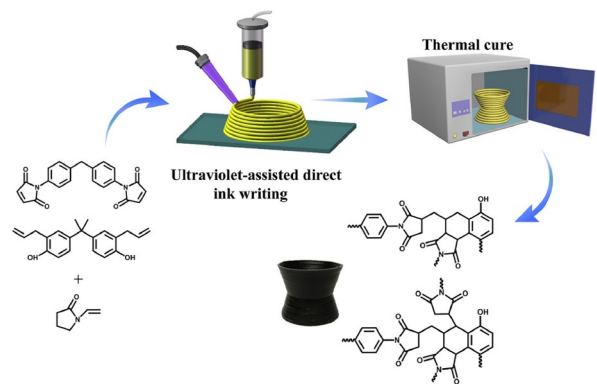


图 14 UV-DIW 3D打印双马来酰亚胺^[56] (网络版彩图)

Figure 14 UV-DIW 3D printing of BMI ^[56] (color online).

等助剂复配, 墨水材料制备过程较为繁琐。吉林大学研究人员^[57]提出了一种绿色简单合成墨水材料的新策略(图15), 通过将3,3',4,4'-联苯四酸二酐(s-BPDA)和对苯二胺(PDA)在三乙胺的水溶液中反应, 直接得到聚酰胺酸铵盐水凝胶。该水凝胶分子量高且内含氢键和 π - π 共轭作用等多种非共价键相互作用, 表现出优异

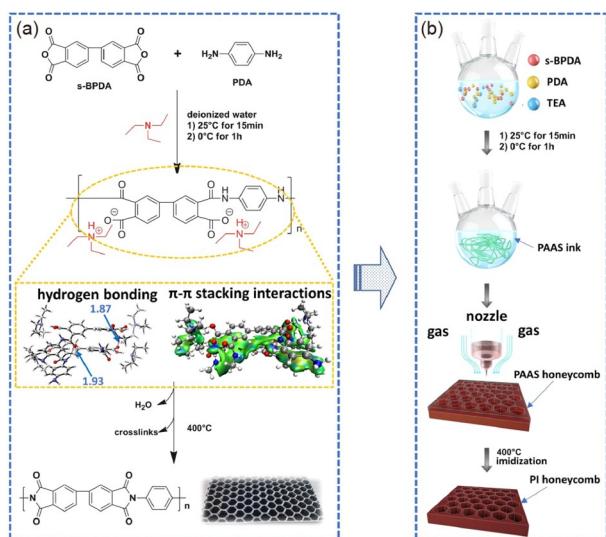


图 15 通过直接墨水书写技术将PAAS水凝胶先驱体打印成型, 而后经热处理得到聚酰亚胺^[57] (网络版彩图)

Figure 15 Polyimide components fabricated by DIW 3D printing of PAAS hydrogel precursor and postprinting thermal treatment to transform PAAS precursor to polyimide^[57] (color online).

的热敏性和自愈性。通过对油墨黏度、成分、溶剂去除(热辅助干燥)方式和热亚胺化条件的优化打印制备了聚酰亚胺蜂窝结构, T_g 约为380°C, 抗压强度可达43.5 MPa, 体积收缩率在30%~40%。中国科学院兰州化学物理研究所团队将3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)/4,4'-二氨基二苯醚(ODA)型聚酰胺酸与2-(二甲氨基)乙醇(DMEA)、或三乙醇胺(TEOA)或三乙胺(TEA)在水溶液中共混, 制备聚酰胺酸铵盐水凝胶^[58] (图16)。通过对有机胺种类和水凝胶固含量的调控, 制备了具有优异粘弹性和流变特性的DIW用墨水材料。将打印预成型件冷冻干燥和热亚胺化后得到了热导率(100°C)低至0.061 W m⁻¹ K⁻¹, 密度仅为0.2731 g cm⁻³的气凝胶。

除光敏性聚酰胺酸墨水材料和聚酰胺酸铵盐水凝胶墨水材料外, 研究人员还将纳米或微米颗粒作为流变改性剂加入到聚酰胺酸溶液中, 发展了固体颗粒共混改性聚酰胺酸墨水材料^[59]。中国科学院兰州化学物理研究所通过将一定量的纳米二氧化硅颗粒加入到固含量为70%的苯乙炔基封端聚酰胺酸(具体详见图17(a))溶液中, 制备了具有自支撑性的墨水材料。通过对挤出压力、喷嘴与底板间隙以及喷嘴移动速度等打印参数优化成功打印了具有复杂几何形状的结构。经

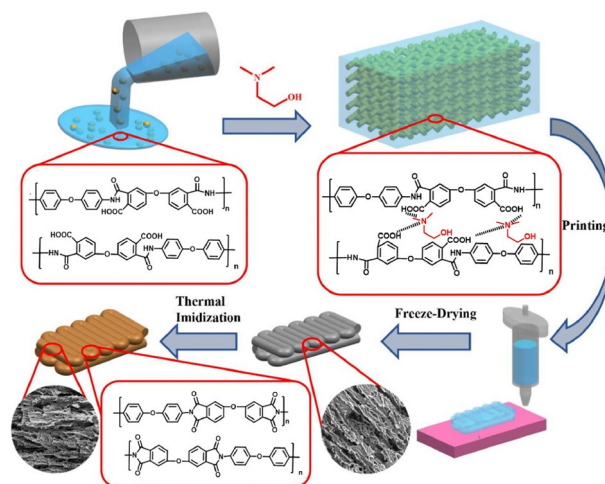


图 16 PAA与有机胺于水中反应制备PAAS水凝胶用于直接墨水书写3D打印^[58] (网络版彩图)

Figure 16 PAAS hydrogel prepared by the reaction of PAA with organic amines in water for DIW 3D printing^[58] (color online).

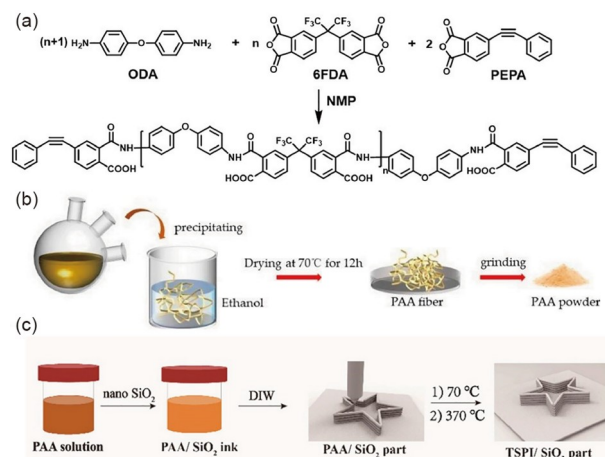


图 17 通过对苯乙炔基封端酰亚胺预聚物/SiO₂的直接墨水书写成型实现聚酰亚胺复合材料的增材制造。(a)苯乙炔基封端PAA低聚物的合成;(b)PAA粉末制备;(c)SiO₂/热固性聚酰亚胺复合材料的3D打印制备过程^[60] (网络版彩图)

Figure 17 DIW of phenylethynyl end-capped oligoimide/SiO₂ to additively manufacture polyimide composites. (a) Synthesis of phenylethynyl end-capped PAA oligomer; (b) Preparation of PAA powders; (c) Fabrication of 3D printed parts of SiO₂/thermosetting polyimide composite^[60] (color online).

梯度升温处理去除溶液、酰亚胺化与热固化交联后, 得到尺寸收缩率在13.63%~16.27%范围的打印件, 具体过程详见图17(b, c)。打印件表现出优异耐热性, T_g 超过300°C, $T_{d5\%}$ 值高于515°C。但打印件表现出力学性能各向异性, 打印件X轴方向平均拉伸强度为

95.0 MPa, 而Y轴方向拉伸强度仅为34.9 MPa^[60]. 三峡大学研究人员采用相同的策略, 向聚酰胺酸溶液中加入作为流变改性和造孔剂的PMMA微球, 墨水直写打印后经热处理和模板去除, 实现了具有良好储油能力的自润滑多孔聚酰亚胺3D打印^[61]. 多孔聚酰亚胺制件 $T_{d5\%}$ 为475 °C, X轴方向拉伸强度为84 MPa, Y轴方向拉伸强度为29 MPa, 在径向方向上尺寸收缩率在14%左右.

目前开发的DIW墨水材料主要成分为聚酰胺酸, 打印完成后一般需要经过高温后处理将聚酰胺酸转换为聚酰亚胺, 同时这不可避免带来打印件的尺寸收缩. 针对上述问题, 美国空军研究实验室工作人员发展了聚酰亚胺墨水材料. 通过依次将聚乙二醇(PEG-400)和聚酰亚胺Matrimid 5218粉末溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶液中制备了固含量在50 wt%左右的自支撑墨水^[62]. 打印完成后, 将预成型件放入甲醇与水的混合溶液中定型, 同时去除聚乙二醇, 干燥后得到孔隙率在35%、相对介电常数约为2、 T_g 为315 °C的多孔聚酰亚胺结构, 具体过程详见图18. 打印制件的线收缩率<10%, 且保持了良好的力学性能, 比拉伸强度在50~60 MPa g⁻¹ cm⁻³.

DIW打印聚酰亚胺的主要研究工作集中在墨水材料流变性能的调控. 研究人员通过光敏性基团引入、添加有机胺以及加入固体颗粒流变改性剂等方式开发了系列聚酰亚胺前驱体墨水材料, 经打印—后处理得到3D打印制件. 减少DIW打印聚酰亚胺制件的尺寸收缩、制备功能性多孔性聚酰亚胺制件、发展新型聚酰亚胺墨水材料将极大推动DIW技术的发展.

2.4 选择性激光烧结3D打印聚酰亚胺

选择性激光烧结3D打印技术(SLS)采用聚合物粉末作为原材料, 使用激光束有选择地扫描粉末床, 将粉末颗粒一层一层地融合, 形成设计几何形状的制件^[63]. SLS成型工艺特性要求聚合物必须以粉末状态存在, 具有优异的流动性且可在激光加热下发生熔融, 同时要求粉末具有良好的球形度及堆密度. 国内外研究人员制备了具有一定颗粒形貌与粒径的热塑性和热固性聚酰亚胺粉末, 尝试进行SLS成型研究.

俄罗斯科学院大分子化合物研究所制备了热塑性聚酰亚胺R-BAPB(化学结构详见图19)粉末, 通过对颗粒形貌、粒径以及激光功率的调控, 实现了薄膜样条的SLS成型, 拉伸强度为36.8 MPa, 拉伸模量达1.3 GPa^[64,65].

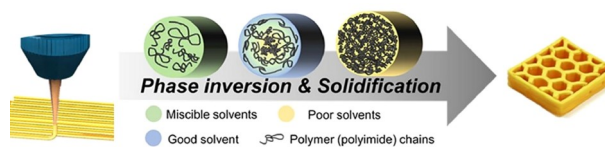


图18 3D打印和凝固过程相转变示意图^[62] (网络版彩图)
Figure 18 Schematic of 3D printing and phase inversion process during solidification ^[62] (color online).

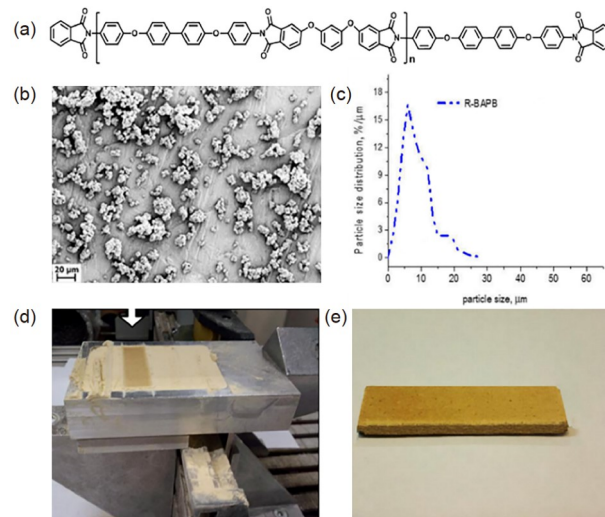


图19 选择性激光烧结用热塑性聚酰亚胺粉末制备.(a)热塑性聚酰亚胺的化学结构; (b)聚酰亚胺粉末的SEM图; (c)聚酰亚胺粉末颗粒的粒度分布; (d)SLS 3D打印设备; (e)SLS成型的聚酰亚胺样品^[64,65] (网络版彩图)

Figure 19 Development of thermoplastic polyimide powder for SLS. (a) Chemical structure of thermoplastic polyimide; (b) SEM micrographs of polyimide powder; (c) Size distribution of polyimide powder particles; (d) The setup for SLS 3D printing; (e) Polyimide sample fabricated by SLS ^[64,65] (color online).

北京航空航天大学研究人员基于SLS技术, 将商品化聚酰亚胺粉末一层一层地烧结同时完成石墨烯转变, 制备了具有力传感、防冰/除冰以及微波屏蔽与吸收的多功能飞机机翼模型(图20)^[66].

NASA格林研究中心尝试通过SLS技术将苯乙炔基封端聚酰亚胺预聚物(RTM370)粉末熔融预成型, 而后高温固化实现热固性聚酰亚胺制件打印制备^[67]. 由于激光烧结时聚酰亚胺预聚物粉末颗粒只是发生了熔并, 基本未发生交联反应, 同时预聚物分子量较低, 这导致预成型件脆性较大. 高温处理时, 在交联反应发生之前预成型件就发生了坍塌, 制件形状难以维持, 但此研究为耐高温热固性聚酰亚胺SLS成型提供了参考.

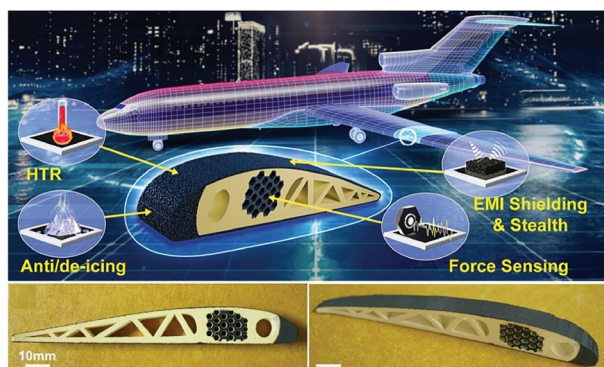


图 20 3D打印成型飞机机翼模型的概念和照片^[66] (网络版彩图)

Figure 20 Concept and photographs of printed aircraft-wing section model [66] (color online).

德克萨斯大学埃尔帕索分校研究人员通过对双马来酰亚胺树脂(BMI I-841)粉末粉末粒径、激光功率、扫描间距、粉末床温度、粉末层厚、高温固化工艺的协同优化实现了热固性树脂的SLS成型^[68]。打印件压缩强度到87.2 MPa, 玻璃化转变温度为297.7℃。

SLS成型聚酰亚胺研究报道相对较少, 研究工作主要以传统工艺用热塑性和热固性聚酰亚胺粉末为原材料, 通过对烧结工艺以及固化工艺的优化来打印制备聚酰亚胺制件。目前功能性制件打印研究取得一定进展, 但打印结构件力学性能不足。发展SLS专用聚酰亚胺粉末结合打印与固化工艺优化实现高性能聚酰亚胺制件的制备是未来重要的研究方向。

3 3D打印聚酰亚胺发展面临的挑战

3.1 扩展适用于3D打印聚酰亚胺材料的种类

3D打印聚酰亚胺研究工作的出发点与目标是实现航空航天以及电子工业等领域耐高温高尺寸精度复杂零部件的快速低成本制备。但是, 现阶段FDM和SLS成型材料以少量商品化热塑性和热固性聚酰亚胺为主, 材料种类远少于传统成型工艺聚酰亚胺材料种类。采用优化工艺打印制备聚酰亚胺的耐热承载能力也难以达到传统成型工艺制备样条的水平。SLA、DLP、DIW以及UV-DIW成型材料主要为聚酰亚胺前驱体溶液或凝胶, 打印完成后需通过后处理去除小分子溶剂与助剂, 并完成酰亚胺化得到打印制件。打印制件尺寸稳定性、孔隙率以及耐热性等不可避免地受到影

响。适用于上述不同3D打印成型方法的代表性聚酰亚胺树脂体系及打印件性能数据汇总于表1。3D打印聚合物制件的性能和尺寸精度很大程度上依赖于聚合物材料本征特性, 根据3D打印工艺特点, 开发本征具有良好熔体流动性和耐热性的聚酰亚胺材料, 发展高固含量聚酰亚胺前驱体甚至聚酰亚胺光敏材料与凝胶, 理论上可实现打印件尺寸稳定性、耐热性以及力学性能等的同步提升。

3.2 发展连续纤维增强聚酰亚胺复合材料3D打印成型技术

在轨道交通以及航空航天领域, 聚合物主要作为连续纤维增强复合材料的基体, 应用于零部件的成型制造。现阶段3D打印聚酰亚胺的研究基本以聚酰亚胺树脂打印为主, 仅有少量关于FDM技术应用于连续纤维增强聚酰亚胺复合材料成型的探索性报道。需从打印设备、技术原理、聚酰亚胺材料体系、工艺方法等多角度入手, 发展连续纤维增强聚酰亚胺复合材料的3D打印成型技术, 满足工业领域的应用需求。

3.3 满足打印制件结构/功能一体化的发展趋势

近年来, 结构/功能一体化制件的增材制造需求不断涌现。目前, 已有耐磨自润滑滚动和滑动组件、透波天线罩以及耐高温轻质高强蜂窝等的打印制备研究工作。发展兼具高性能与功能性的3D打印聚酰亚胺材料, 实现打印制件结构/功能一体化有助于拓展聚酰亚胺打印制件的应用领域范围, 推动3D打印技术与聚酰亚胺材料的协同发展。

4 总结与展望

目前, 3D打印技术与聚酰亚胺材料相结合的可行性已得到初步证明。基于立体光刻、数字光处理、直接墨水书写、紫外辅助直接墨水书写、熔融沉积成型和选择性激光烧结等3D打印技术, 实现了聚酰亚胺制件的打印制备, 建立了聚酰亚胺材料特性调控、材料制备与改性以及3D打印与后处理工艺参数优化等对打印件的尺寸稳定性、性能以及功能的影响规律, 但研究工作的进一步深入完善是十分必要的。开发3D打印专用聚酰亚胺材料、完成连续纤维增强聚酰亚胺复合材料打印成型、实现聚酰亚胺打印件结构/功能一

表 1 3D打印聚酰亚胺性能对比
Table 1 Performance comparison of 3D printed polyimides

3D打印技术	成型工艺要求	材料体系	耐热性	拉伸强度	线性收缩率	文献
FDM	材料体系具有优异的熔体流动, 可制备成直径在1.75 mm左右的丝材	ULTEM® 9085	T_g : 168~175℃	71.03 MPa	低	[18]
				50.1 MPa		[20]
				87.1 MPa		[22]
				89.0 MPa		[25]
				~77 MPa		[28]
		ULTEM 1010	T_g : 210~215℃	~79 MPa	低	[21]
		ULTEM 1000	T_g : 217.09℃	104 MPa	低	[26]
VP	材料为液态, 且具有光敏性	AURUM PL450C	T_g : 248℃, T_m : 388℃	55 MPa	低	[30]
		TSPI	T_g : 250℃	86 MPa	固化变形	[42]
		PMDA-ODA	T_g : ~400℃	80 MPa	>50%	[45]
				—	48%	[46]
				—	26%	[47]
		6FDA-SiDA-6FOHA-MA	T_g : 242℃	25 MPa	—	[48]
		ODPA-SiDA-6FOHA-MA	$T_{5\%}$: 384.80℃	100.21 MPa	—	[50]
DIW UV-DIW	材料体系具有剪切变稀能力, 沉积后具有自支撑性. UV-DIW还额外要求材料具有光敏性	PMDA-ODA-6FOHA-MA	—	—	体积收缩率: <16%	[51]
		PMDA-ODA	$T_{d5\%}$: 534 °C	—	45%	[54]
		ODPA-ODA	T_g : 240℃	96 MPa	体积收缩率: ~6%	[55]
		BDM-DBA	T_g : 210℃	91 MPa	2%~3%	[56]
		sBPDA-PDA	T_g : 380℃	抗压强度: 43.5 MPa	体积收缩率: 30%~40%	[57]
		6FDA-ODA-PEPA+SiO ₂	T_g : >300℃	95 MPa	13.63%~16.27%	[60]
		ODPA-ODA+PMMA	$T_{d5\%}$: 475℃	84 MPa	~14%	[61]
SLS	材料体系为粉末状态, 具有优异流动性, 可在激光作用下熔融成型	Matrimid 5218	T_g : 315℃	50~60 MPa g ⁻¹ cm ⁻³	<10%	[62]
		R-BAPB	T_g : 199~200℃, T_m : 318℃	36.8 MPa	低	[64,65]
		双马来酰亚胺	T_g : 297.7℃	抗压强度: 87.2 MPa	—	[68]

体化等是未来研究工作面临的重要挑战. 3D打印聚酰亚胺研究工作的开展有望打破聚合物打印零部件主要作为概念原型展示或功能制件应用的限制, 促进3D打印技术和聚酰亚胺材料的协同发展与应用.

参考文献

1 Ligon SC, Liska R, Stampfl J, Gurr M, Mülhaupt R. *Chem Rev*, 2017, 117: 10212–10290

2 Calignano F, Manfredi D, Ambrosio EP, Biamino S, Lombardi M, Atzeni E, Salmi A, Minetola P, Iuliano L, Fino P. *Proc IEEE*, 2017, 105: 593–612

3 de Leon AC, Chen QY, Palaganas NB, Palaganas JO, Manapat J, Advincula RC. *React Funct Polym*s, 2016, 103: 141–155

4 Li DC, Lu ZL, Tian XY, Zhang H, Yang CC, Cao Y, Miao K. *AAAS*, 2022, 43: 525387 (in Chinese) [李涤尘, 鲁中良, 田小永, 张航, 杨春成, 曹毅, 苗恺. 航空学报, 2022, 43: 525387]

5 Gao X, Qi SX, Kuang X, Su YL, Li J, Wang DJ. *Addit Manuf*, 2021, 37: 101658

6 Weyhrich CW, Long TE. *Polym Int*, 2022, 71: 532–536

- 7 Wang X, Jiang M, Zhou ZW, Gou JH, Hui D. *Compos Part B-Eng*, 2017, 110: 442–458
- 8 Li H, Zhang S, Yi ZR, Li J, Sun AH, Guo JJ, Xu GJ. *RPJ*, 2017, 23: 973–982
- 9 Park S, Fu K. *Compos Sci Tech*, 2021, 213: 108876
- 10 Chacón JM, Caminero MA, Núñez PJ, García-Plaza E, García-Moreno I, Reverte JM. *Compos Sci Tech*, 2019, 181: 107688
- 11 Li QS, Zhao W, Li YX, Yang WW, Wang G. *Polymers*, 2019, 11: 656
- 12 Meador MA. *Annu Rev Mater Sci*, 1998, 28: 599–630
- 13 Gouzman I, Grossman E, Verker R, Atar N, Bolker A, Eliaz N. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807738
- 14 Zhao YF, Pan LY. *Aerosp Sci Technol*, 2021, 51: 29–36 (in Chinese) [赵云峰, 潘玲英. 宇航材料工艺, 2021, 51: 29–36]
- 15 Guo YX, Qin SY, Jiang Y, Jia X, Wang XL. *Polym Bull*, 2022, 8: 12–20 (in Chinese) [郭玉雄, 秦世煜, 姜宇, 贾鑫, 王晓龙. 高分子通报, 2022, 8: 12–20]
- 16 Gao X, Qi SX, Su YL, Li J, Wang DJ. *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 1214–1226 (in Chinese) [高霞, 戚顺新, 苏允兰, 黎静, 王笃金. 高分子学报, 2020, 51: 1214–1226]
- 17 Qi SX, Gao X, Su YL, Dong X, Cavallo D, Wang DJ. *Polymer*, 2021, 213: 123318
- 18 Zaldivar RJ, Witkin DB, McLouth T, Patel DN, Schmitt K, Nokes JP. *Addit Manuf*, 2017, 13: 71–80
- 19 Ajinjeru C, Kishore V, Lindahl J, Sudbury Z, Hassen AA, Post B, Love L, Kunc V, Duty C. *Int J Adv Manuf Technol*, 2018, 99: 411–418
- 20 Zaldivar RJ, McLouth TD, Ferrelli GL, Patel DN, Hopkins AR, Witkin D. *Addit Manuf*, 2018, 24: 457–466
- 21 Ding SL, Zou B, Wang P, Ding HJ. *Polym Testing*, 2019, 78: 105948
- 22 Shelton TE, Willburn ZA, Hartsfield CR, Cobb GR, Cerri JT, Kemnitz RA. *Polym Testing*, 2020, 81: 106255
- 23 El Magri A, Vanaei S, Vaudreuil S. *High Perform Polym*, 2021, 33: 862–880
- 24 Mohamed OA, Masood SH, Bhowmik JL. *Adv Manuf*, 2015, 3: 42–53
- 25 Byberg KI, Gebisa AW, Lemu HG. *Polym Testing*, 2018, 72: 335–347
- 26 Jiang SL, Liao GX, Xu DD, Liu FH, Li W, Cheng YC, Li ZX, Xu GJ. *High Perform Polym*, 2019, 31: 97–106
- 27 Fischer M, Schöppner V. *JOM*, 2017, 69: 563–568
- 28 Forés-Garriga A, Pérez MA, Gómez-Gras G, Reyes-Pozo G. *Mater Des*, 2020, 193: 108810
- 29 Chuang KC, Grady JE, Draper RD, Shin EE, Patterson C, Santelle TD. *CAMX Conference Proceedings—The Composites and Advanced Materials Expo*. Dallas, 2015
- 30 Ye WL, Wu WZ, Hu X, Lin GQ, Guo JY, Qu H, Zhao J. *Compos Sci Tech*, 2019, 182: 107671
- 31 Polyakov I, Vaganov G, Didenko A, Ivan'kova E, Popova E, Nashchekina Y, Elokhevskiy V, Svetlichnyi V, Yudin V. *Polymers*, 2022, 14: 3803
- 32 Hu QX, Duan YC, Zhang HG, Liu DL, Yan BA, Peng FJ. *J Mater Sci*, 2018, 53: 1887–1898
- 33 Frketic J, Dickens T, Ramakrishnan S. *Addit Manuf*, 2017, 14: 69–86
- 34 Ye WL, Lin GQ, Wu WZ, Geng P, Hu X, Gao ZW, Zhao J. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2019, 121: 457–464
- 35 Polyakov IV, Vaganov GV, Yudin VE, Ivan'kova EM, Popova EN, Elokhevskii VY. *Mech Compos Mater*, 2018, 54: 33–40
- 36 Kishore V, Ajinjeru C, Nycz A, Post B, Lindahl J, Kunc V, Duty C. *Addit Manuf*, 2017, 14: 7–12
- 37 Du J, Wei ZY, Wang X, Wang JJ, Chen Z. *J Mater Proc Tech*, 2016, 234: 332–341
- 38 Sweeney CB, Lackey BA, Pospisil MJ, Achee TC, Hicks VK, Moran AG, Teipel BR, Saed MA, Green MJ. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700262
- 39 Qu H, Wu ZX, Hou LY, Zhang ZT, Wu WZ. *Polym Compos*, 2023, 44: 1684–1695
- 40 Li QS, Zhao W, Niu BJ, Wang YL, Wu XH, Ji JW, Li YX, Zhao TT, Li H, Wang G. *Mater Des*, 2021, 198: 109333
- 41 Shang YS, Xu QF, Jiang B, Yang Y, Liu X, Jiang ZL, Yu C, Li XF, Zhang HB. *Addit Manuf*, 2022, 59: 103104
- 42 Abbott A, Gibson T, Tandon GP, Hu L, Avakian R, Baur J, Koerner H. *Addit Manuf*, 2021, 37: 101636
- 43 Yao XL, Wang CS, Yang YJ, Guo R, Ji ZY, Guo YX, Xiao JF, Sun CF, Wang XL. *Polym Bull*, 2023, 36: 901–913 (in Chinese) [姚昕乐, 王成硕, 杨雨洁, 郭蕊, 姬忠莹, 郭玉雄, 肖骏峰, 孙初锋, 王晓龙. 高分子通报, 2023, 36: 901–913]
- 44 Quan HY, Zhang T, Xu H, Luo S, Nie J, Zhu XQ. *Bioact Mater*, 2020, 5: 110–115
- 45 Hegde M, Meenakshisundaram V, Chartrain N, Sekhar S, Tafti D, Williams CB, Long TE. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701240
- 46 Herzberger J, Meenakshisundaram V, Williams CB, Long TE. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 493–497
- 47 Arrington CB, Hegde M, Meenakshisundaram V, Dennis JM, Williams CB, Long TE. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 48061–48070
- 48 Guo YX, Ji ZY, Zhang Y, Wang XL, Zhou F. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 16307–16314

- 49 Yao XL, Sun CF, Guo YX, Zhang XQ, Ji ZY, Guo R, Wang XL, Wang QH. *Tribol*, 2022, 42: 812–821 (in Chinese) [姚昕乐, 孙初锋, 郭玉雄, 张晓琴, 姬忠莹, 郭蕊, 王晓龙, 王齐华. 摩擦学学报, 2022, 42: 812–882]
- 50 Yao XL, Liu S, Ji ZY, Guo R, Sun CF, Guo YX, Wang XL, Wang QH. *Tribol Int*, 2022, 167: 107405
- 51 Liu ZQ, Cai YL, Song FF, Li JJ, Zhang J, Sun Y, Luo GQ, Shen Q. *ACS Omega*, 2022, 7: 9582–9593
- 52 Saadi M, Maguire A, Pottackal NT, Thakur MSH, Ikram MM, Hart AJ, Ajayan PM, Rahman MM. *Adv Mater*, 2022, 34: e2108855
- 53 Lebel LL, Aissa B, El Khakani MA, Therriault D. *Adv Mater*, 2010, 22: 592–596
- 54 Rau DA, Herzberger J, Long TE, Williams CB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 34828–34833
- 55 Guo YX, Xu JW, Yan CY, Chen YQ, Zhang XQ, Jia X, Liu Y, Wang XL, Zhou F. *Adv Eng Mater*, 2019, 21: 1801314
- 56 Wu T, Jiang P, Zhang XQ, Guo YX, Ji ZY, Jia X, Wang XL, Zhou F, Liu WM. *Mater Des*, 2019, 180: 107947
- 57 Wang CY, Ma SQ, Li DD, Zhao JY, Zhou HW, Wang DZ, Zhou DP, Gan TH, Wang DM, Liu CW, Qu CY, Chen CH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 15690–15700
- 58 Qin SY, Jiang Y, Ji ZY, Yang C, Guo YX, Zhang XQ, Qin HL, Jia X, Wang XL. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138: 50636
- 59 Feng C, Yu SS. *Polymers*, 2021, 13: 3614
- 60 Li KD, Ding JH, Guo YX, Wu HC, Wang WW, Ji JQ, Pei Q, Gong CL, Ji ZY, Wang XL. *Polymers*, 2022, 14: 2669
- 61 Yang C, Jiang P, Qin HL, Wang XL, Wang QH. *Tribol Int*, 2021, 160: 107009
- 62 Liu HC, Auguste AD, Hardin JO, Sharits A, Berrigan JD. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 27364–27371
- 63 Chatham CA, Long TE, Williams CB. *Prog Polym Sci*, 2019, 93: 68–95
- 64 Vaganov G, Didenko A, Ivan'kova E, Popova E, Yudin V, Elokhovskii V, Lasota I. *J Mater Res*, 2019, 34: 2895–2902
- 65 Arzhakova OV, Arzhakov MS, Badamshina ER, Bryuzgina EB, Bryuzgin EV, Bystrova AV, Vaganov GV, Vasilevskaya VV, Vdovichenko AY, Gallyamov MO, Gumerov RA, Didenko AL, Zefirov VV, Karpov SV, Komarov PV, Kulichikhin VG, Kurochkin SA, Larin SV, Malkin AY, Milenin SA, Muzafarov AM, Molchanov VS, Navrotsky AV, Novakov IA, Panarin EF, Panova IG, Potemkin IL, Svetlichny VM, Sedush NG, Serenko OA, Uspenskii SA, Philippova OE, Khokhlov AR, Chvalun SN, Sheiko SS, Shibaev AV, Elmanovich IV, Yudin VE, Yakimansky AV, Yaroslavov AA. *Russ Chem Rev*, 2022, 91: RCR5062
- 66 Liu F, Gao Y, Wang GT, Wang D, Wang YA, He MH, Ding XL, Duan HB, Luo SD. *Adv Sci*, 2023, 10: 2204990
- 67 Chuang KC, Gornet T, Koerner H. 2016, <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20160011504> 2019-04-09T02:13:57+00:00Z
- 68 Hassan MS, Billah KMM, Hall SE, Sepulveda S, Regis JE, Marquez C, Cordova S, Whitaker J, Robison T, Keating J, Shafirovich E, Lin Y. *J Compos Sci*, 2022, 6: 41

Research progress in 3D printing of polyimide material

Xin-Yu Du^{1,2}, Yi Liu^{1*}, Song Mo¹, Min-Hui He¹, Lei Zhai¹, Lin Fan^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Science and Technology on High-tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China

*Corresponding authors (email: liuyipi@iccas.ac.cn; fanlin@iccas.ac.cn)

Abstract: 3D printing is defined as the process of fabricating parts from a three-dimensional data model by joining materials layer by layer, which could more efficiently and economically fabricate complex components than traditional molding technology. Therefore, 3D printing technology has been applied in rail transportation, aerospace, and other fields. However, the evolution of 3D printing from a prototyping tool to a manufacturing technology is impeded by the limited selection and inadequate properties of polymeric materials suitable for 3D printing. Polyimide exhibits intrinsically outstanding mechanical and thermal performance. By combining polyimide materials with 3D printing technique, narrowing the gap between 3D printing and traditional molding technology and releasing potential in industrial applications can be achieved. In this review, recent research progress in the 3D printing of polyimide by fused deposition modeling, stereolithography, digital light processing, direct ink writing, UV-assisted direct ink writing, and selective laser sintering was summarized. The controlling of physical and chemical features of polyimide, synthesis and modification of polyimide material, optimization of the 3D printing process and post-processing, performance and functionality, as well as dimensional stability of printed part were clearly discussed. Finally, the challenges for the future development of 3D printing of polyimide were analyzed.

Keywords: 3D printing, polyimide, mechanical property, heat resistance, dimensional stability

doi: [10.1360/SSC-2023-0221](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0221)