

具有形状记忆效应的陶瓷前驱体光固化 4D 打印与性能调控

马俊鹏¹, 吴敬文¹, 刘飞腾¹, 魏琦¹, 田恩浩¹, 屈鹏¹, 王绍清¹,
郭帅², 李红双¹, 郭琳³, 吴甲民³, 郭安福¹

(1. 聊城大学机械与汽车工程学院, 山东 聊城 252000; 2. 聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城 252000; 3. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 4D 打印在 3D 打印基础上引入时间维度, 使结构能在外界刺激下发生形状或结构变化, 拓展了复杂构型的制造潜力, 但陶瓷的脆性与刚性制约了陶瓷 4D 打印的发展。本工作采用光固化 4D 打印技术, 制备了具有形状记忆功能的氧化铝陶瓷前驱体结构。通过配制含纳米氧化铝颗粒的陶瓷浆料, 系统分析其流变性能, 实现了基于立体光刻技术的高精度打印。结果表明, 所制备的陶瓷浆料具有良好的剪切稀化行为, 适合用于光固化打印。打印成型的陶瓷前驱体表现出显著的形状记忆特性, 形状固定率与形状恢复率分别可达约 97% 和 98%, 并可通过热刺激实现可控的形状重构与恢复。通过焦耳热驱动实现了前驱体结构的形状恢复行为, 初步展示了其在航空航天智能铰链等领域的应用潜力。此外, 热重-差示扫描量热分析为脱脂与烧结工艺提供了依据, 经热处理后成功获得结构完整的致密氧化铝陶瓷。本工作为陶瓷材料的 4D 打印与形状记忆结构设计提供了可行的技术途径。

关键词: 光固化; 4D 打印; 陶瓷前驱体; 形状记忆

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-2950-11

网络出版时间: 2026-08-18



三维(3D)打印^[1]是一种基于三维 CAD 模型数据, 以逐层堆叠材料方式构建实体零件的制造工艺^[2-4]。四维(4D)打印技术^[5]是在 3D 打印基础上发展起来的一种先进制造方法, 其特点在于制备的结构或构件能够在外界刺激(如温度^[6]、湿度^[7]、光照^[8]、电场^[9]等)下发生可编程的形状或结构变化^[10, 11]。该技术通过将材料与预设的变形设计直接集成于物料体系中, 从而简化了从概念设计到实体物件的制造流程, 并实现了结构的自组装与重构^[12, 13]。这一过程推动了产品设计、制造与装配环节的一体化融合, 为复杂结构的智能制备提供了新途径^[14-16]。传统陶瓷虽以高硬度、耐高温和抗腐蚀著称, 但其固有的脆性及加工困难, 极大地制约了陶瓷 3D 结构的成型能力^[17, 18]。陶瓷 4D 打印技术的核心在于将智能材料特性与先进打印工艺相结合, 使制备出的陶瓷结构能够在时间维度上按预设程序发生形态演变, 从

而在智能制造领域展现出重要的突破性意义^[19-21]。目前, 其应用已拓展至航空航天热防护系统、第五代移动通信技术(5G)通信陶瓷基板以及生物医用陶瓷植入体等多个前沿领域^[22-24]。

陶瓷 4D 打印技术已引起诸多学者的广泛关注, 它基于具有空间梯度固含量的陶瓷浆料体系, 借助烧结过程中的收缩失配驱动形状转变^[25]。Wang 等^[26]通过打印具有不同固含量梯度的双层氧化锆陶瓷结构, 利用烧结过程中产生的差异收缩, 驱动平面结构转变为曲面, 展示了该技术在复杂曲面构件成型中的应用潜力。Wan 等^[27]基于预先编程的梯度结构, 可在烧结过程中自发发生形状转变, 无须依赖外部物理作用或额外刺激, 通过设计并制备不同拓扑特征的结构, 证明了该策略在形状设计上的灵活性与可控性。Zhao 等^[28]开发了一种基于多材料还原光聚合与高温原位形状-材料同步转化的陶瓷 4D 打印技

收稿日期: 2026-02-06。 修订日期: 2026-03-30。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2023ME154);

国家自然科学基金(52405371)。

第一作者: 马俊鹏(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郭安福(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-02-06. Revised date: 2026-03-30.

First author: MA Junpeng (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 18864988762@163.com

Correspondent author: GUO Anfu (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guoanfu@lccu.edu.cn

术, 通过熔融二氧化硅(SiO_2)向氧化铝(Al_2O_3)基体中渗透并形成致密 Al_2O_3 - SiO_2 复合区实现材料间的收缩失配, 验证了该方法在成形具有多尺度、多形态特征陶瓷构件方面的能力。采用弹性陶瓷前驱体材料体系, 通过其交联网络与打印技术, 可控变形能力实现结构演变^[29]。Chen 等^[30]开发了一种兼具可重构性与形状记忆效应的新型陶瓷前驱体复合材料, 可通过打印与热解, 实现可编程的形状转变并转化为轻质陶瓷, 为智能热敏电阻及可展开结构提供了新的材料与工艺途径。Jiang 等^[31]提出一种基于紫外光固化聚合物前驱体的两阶段折叠辅助热解策略, 实现了 4D 打印可编程形状 SiOC 陶瓷的制备, 成功获得结构致密、无裂纹的复杂陶瓷构件, 为光聚合 4D 打印聚合物衍生陶瓷提供了可行路径。然而, 要制造出具有高精度、复杂形状和出色形状记忆功能的陶瓷结构仍然是一个重大挑战, 主要困难在于无法制备出适用于高分辨率打印的陶瓷浆料, 并且难以精确控制打印前驱体的形状记忆行为以及烧结过程。

本工作采用光固化 4D 打印技术, 制备具有形状记忆效应的氧化铝陶瓷前驱体结构。首先, 配制具有高固含量的纳米氧化铝陶瓷浆料, 通过分析其流变性能, 以适用于光固化打印。在此基础上, 通过热刺激实现打印成型的前驱体可控形状重构与恢复, 进一步通过焦耳热驱动实现了前驱体的形状恢复行为, 初步展示了其在航空航天智能铰链等领域的应用潜力, 为陶瓷材料的 4D 打印与形状记忆结构设计提供了可行的技术路径。此外, 通过热重-差示扫描量热分析指导脱脂与烧结工艺, 经热处理后获得结构完整的陶瓷试件。

1 实验

1.1 原材料

纳米级氧化铝(Al_2O_3)颗粒(平均粒径为 100 nm, 99.9%)由济南中冶新材料有限公司提供。使用的形状记忆聚合物为聚氨酯丙烯酸酯(PUA, 作为低聚物, 分析纯)、丙烯酸异冰片酯(IBOA, 作为单体, 分析纯)和乙基(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基苯)基膦酸酯(TPO-L, 作为光引发剂, 分析纯)组成, 由上海引昌新材料有限公司提供。上述化学结构如图 1 所示。所有材料均按原样使用。

1.2 浆料制备

根据前人工作^[32-34]及初步实验, 确定最优陶瓷浆料配比。前驱体陶瓷浆料的制备第 1 步将 PUA、

IBOA 和 TPO-L 以 51 : 45 : 4 的质量比混合, 充分搅拌制备形状记忆聚合物(SMP); 第 2 步用电动搅拌机(JJ-160W, 江苏常州金坛区西城新瑞仪器厂)将 Al_2O_3 陶瓷颗粒和 SMP 以 55:45 质量比混合在一起, 在加热和超声波振动下, 以 2000 r/min 的速率搅拌 30 min 以确保陶瓷颗粒在树脂中均匀分散。如图 2 所示。

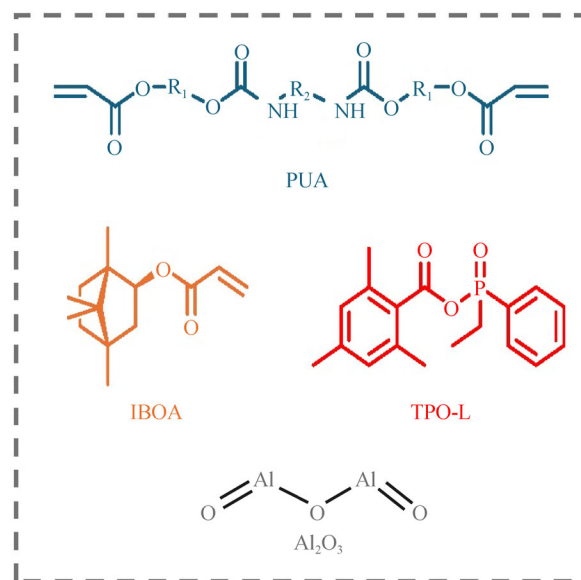


图 1 光敏树脂及陶瓷颗粒化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of photosensitive resins and ceramic particles

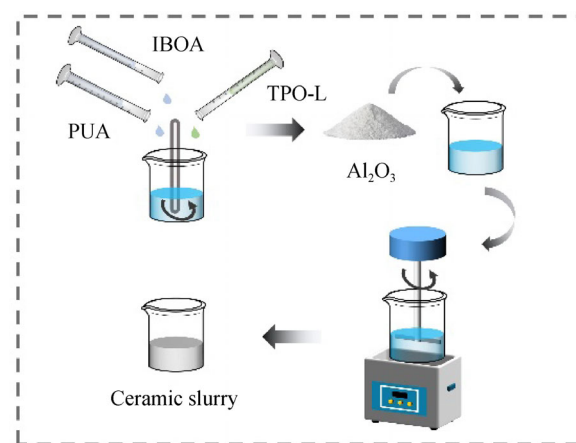


图 2 前驱体陶瓷浆料的制备

Fig. 2 Preparation of precursor ceramic slurry

1.3 3D 打印

所制备的陶瓷浆料使用光固化打印机(AME RP1500, 上海联泰科技股份有限公司)打印。通过初步试验确定了最优工艺参数, 即膜层厚度为 50 μm 、激光功率为 100 mW、扫描间距为 0.03 mm, 并采用 X-Y 填充方式, 这些参数确保了陶瓷前驱体的生产没有严重缺陷。

1.4 3D 打印前驱体结构的重构

在打印陶瓷前驱体材料时,使用激光诱导光敏树脂其中的光敏基团发生聚合反应,这个过程是迅速的,所以,可以在短时间内将光敏树脂从液态转变为具有固定形状的固态。陶瓷前驱体被加热至玻璃化转变温度(80 °C)以上并保持 5 min,在这种状态下,陶瓷前驱体保持高度柔性状态,可以在模具或夹具的帮助下改变打印过程中设定的初始形状。修改后的形状在室温(25 °C)下静置 10 min,在移除模具或夹具后,陶瓷前驱体仍然可以保持其新的形状,再次将温度提高到 80 °C 时,设计形状自动转换回打印过程中设定的初始形状。

1.5 形状记忆性能表征

首先将矩形试件(1.5 mm×5.0 mm×30.0 mm)加热至略高于玻璃化转变温度(80 °C),弯曲试件,并将试件冷却到 25 °C 固定,记录该部分的固定角度 θ_f ,随后加热到 80 °C,并记录零件的恢复角 θ_s ,如图 3 所示。形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)可按以下公式计算。为了确保测试的准确性,进行了 10 个循环的测试。

$$R_f = \frac{180^\circ - \theta_s}{180^\circ} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\theta_r}{180^\circ - \theta_s} \quad (2)$$

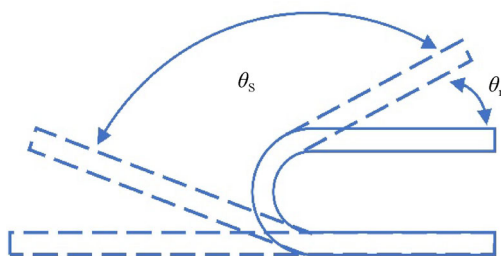


图 3 形状固定角与形状恢复角示意图

Fig. 3 Diagram of fixed shape angle and recovery shape angle

1.6 脱脂烧结

陶瓷前驱体的增材制造工艺包括脱脂和在高温炉中烧结(BF1700-30, 上海微行炉业有限公司)。为了确定陶瓷前驱体的脱脂和烧结参数,使用高温同步热分析仪(TG-DSC, STA200, HITACHI, Japan)对打印产生的生坯进行了热重(TG)和差示扫描量热法(DSC)测试。测试采用 10 °C/min 的升温速率,30~800 °C;在氮气环境下进行。

1.7 样品表征

使用旋转流变仪(MCR302, Anton Paar, Graz,

Steiermark, Austria)在室温下测量了陶瓷浆料的流变性能,以确定制备的陶瓷浆料是否适合光固化打印。使用傅里叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20, USA)对样品进行分析。在室温条件下,对 32 次扫描进行了信号平均处理,分辨率为 4 cm⁻¹;测试光谱范围为 600~4000 cm⁻¹。使用动态力学分析(DMA)测试仪(Q800, TA, USA)确定陶瓷前驱体的玻璃化转变温度。频率为 1 赫兹;测试采用 5 °C/min 的升温速率,25~120 °C;夹具类型为单悬臂。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷前驱体的合成

使用光固化打印机进行打印,在打印过程中,刮刀将陶瓷浆料均匀分散到打印成型平台上。位于成型平台上方的激光器按照规定的路径照射陶瓷浆料以实现固化。然后,成型平台下降 1 层的高度以打印另一层。通过逐层积累,形成前驱体。图 4 为陶瓷前驱体合成及重构机制示意图。由图 4a~图 4c 可见,陶瓷复合材料是基于光固化 3D 打印的光聚合。紫外光按照规定路线照射激活光引发剂来产生自由基,这些自由基通过 PUA 和 IBOA 分子传播(图 4a),这些分子通过化学交联而形成共价网络(图 4b),其中详细的化学结构如图 4c 所示。图 4d 展示了陶瓷前驱体的重构与脱脂烧结成陶瓷的过程,形状记忆效应是陶瓷前驱体的独特特征^[35]。首先,将陶瓷前驱体加热到略高于其玻璃化转变温度(80 °C),这时陶瓷前驱体表现出较高的柔韧性,允许使用模具、夹具或折纸重新配置任何所需形状。重新配置结构在低温下卸载外力后仍能保持,有利于节省空间体积。在此基础上,重新将试件加热到 80 °C,设计形状就自动转变为初始形状。进一步地,陶瓷前驱体可以通过脱脂烧结过程直接转化为陶瓷。

2.2 设计与验证

开发一种基于光固化打印机陶瓷浆料是非常关键的^[36-38],它要求陶瓷浆料具有合适的流变性能,特别是打印机刮刀运动所需的良好控制的剪切稀化效应和足够的存储模数,以实现陶瓷浆料固化后的形状保持和自支撑。图 5 为陶瓷浆料的流变性能。由图 5a 可见,随着剪切速率从 0 s⁻¹ 增加到 50 s⁻¹,陶瓷浆料的黏度显著下降,这表明陶瓷浆料具有明显的剪切稀化行为,可以使陶瓷浆料在刮刀涂覆后保持形状,确保打印的前驱体没有重大缺陷。由图 5b 可见,随着剪切速率的增加,剪切应力呈现出线性增长。由图 5c 可见,在相应的剪切应力下,

陶瓷浆料的损耗模量始终超过存储模量, 这揭示了该浆料是一种具有黏弹性的液态材料, 这些流变性

能保证了本研究所制备的陶瓷浆料可以应用于光固化打印。

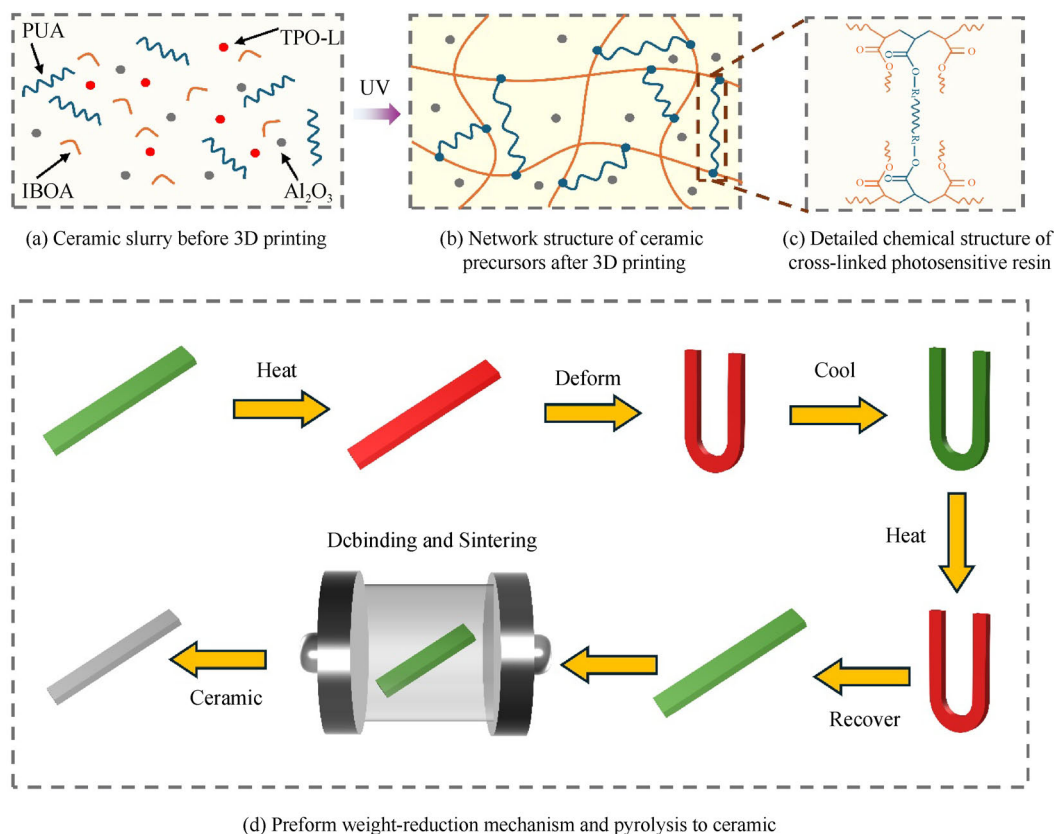


图 4 陶瓷先驱体合成及重构机制示意图

Fig. 4 Schematic diagram of ceramic precursor synthesis and reconfiguration mechanism

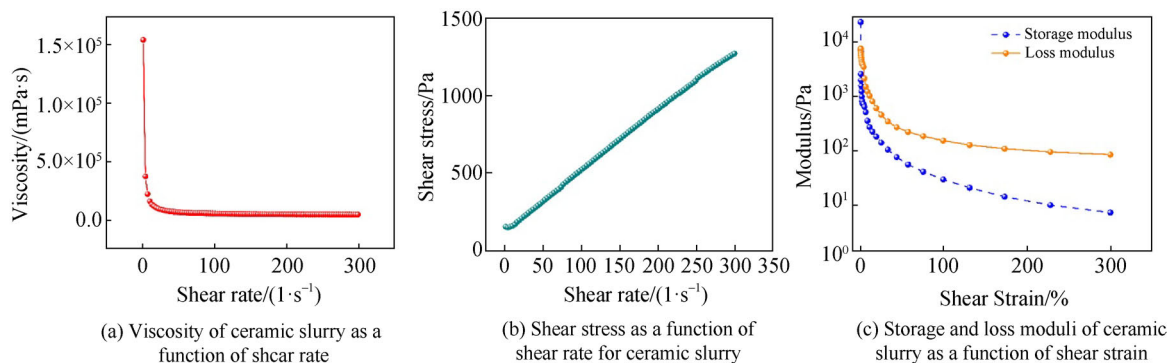


图 5 陶瓷浆料的流变性能

Fig. 5 Rheological properties of ceramic slurries

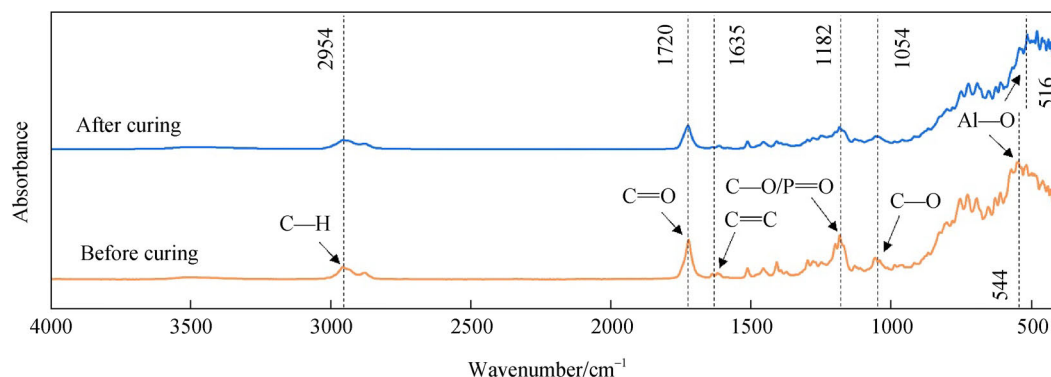
图 6 为陶瓷先驱体的性能表征。由图 6a 可见, 在固化前样品的红外图谱中, 544 cm^{-1} 附近的吸收峰主要与 $\text{Al}-\text{O}$ 伸缩振动和晶格振动模式相关, 样本中氧化铝组分占比较高, 因此在短波数区域吸收峰较为明显^[39,40]。在 2954 cm^{-1} 和 2879 cm^{-1} 处的吸收峰主要归属于烷烃 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动模式。 1720 cm^{-1} 处的吸收峰主要与 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动模式相关, 是氨基酯类化合物的典型特征峰。 1635 、 1617 cm^{-1} 和 1510 cm^{-1}

处的吸收峰与 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动模式相关, 来源于不饱和烯烃以及引发剂中的芳香环结构。在 1454 、 1406 cm^{-1} 处的吸收峰归属于亚甲基弯曲振动模式。在 1182 、 1054 cm^{-1} 附近的重叠峰主要与 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{P}=\text{O}$ 伸缩振动模式相关, 整体展现出典型的有机-无机复合材料的红外特征。

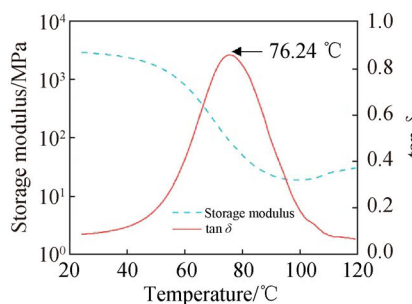
固化后聚合物的红外特征略有变化, 其中 544 cm^{-1} 附近 $\text{Al}-\text{O}$ 吸收峰向 516 cm^{-1} 附近偏移, 且有机结

构特征吸收峰相对强度整体减弱^[41, 42]。这表明固化过程不仅完成了有机相的交联聚合, 更显著增强了有机组分与氧化铝填料之间的界面相互作用, 并对填料的局部微环境产生了影响, 固化后形成的致密交联网络可能使部分有机物被包埋得更深, 或填料与树脂的界面结合更加紧密, 减少了吸收峰相对强

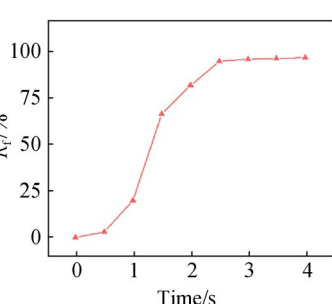
度。此外, 1635 cm^{-1} 附近来自聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸异冰片酯的双键吸收峰明显减弱甚至基本消失, 表明样本在引发剂作用下完全聚合, 双键被明显消耗, 形成氨酯键和丙烯酸酯交联网络。综上所述, 陶瓷浆料通过紫外光固化机理, 使聚合物完全交联形成陶瓷前驱体。



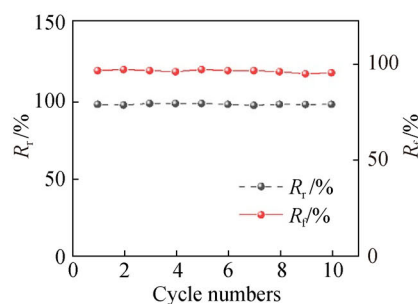
(a) FTIR characteristics of the polymer before and after curing



(b) Storage modulus and $\tan \delta$ versus temperature for the ceramic precursor composite



(c) Shape recovery process of ceramic precursors



(d) Quantitative shape memory properties of the ceramic precursor

图 6 陶瓷前驱体的性能表征

Fig. 6 Characterization of ceramic precursors

动态热机械分析测试(DMA)被认为是表征形状记忆性能的最佳方法^[43–45]。由图 6b 可见, 试件的储能模数随温度在 $25\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内升高而急剧下降, 表现出明显的玻璃化转变过程和优异的形状记忆行为。根据损耗模数与储能模数之比, 即损耗因数($\tan \delta$)的峰值, 确定试件的玻璃转化温度(T_g)约为 $76.24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图 6c 和图 6d 可见, 为观察到了稳定的形状记忆行为, 将试件放置在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热水中, 试件在 4 s 内完成形状恢复过程, 形状恢复率达到 98% 。又对同一试件进行 10 次形状记忆测试, 计算的平均形状固定率(R_f)和形状恢复率(R_r)约为 97% 和 98% , 证实了 3D 打印的陶瓷前驱体具有良好的形状固定和形状恢复能力。

2.3 具有形状恢复行为的陶瓷结构

图 7 所示为简单陶瓷结构 4D 打印。它展示

了试件在不同时期的形状状态, 以呈现简单矩形陶瓷前驱体的形状记忆性能。图 7a~图 7c 展示了矩形试件的初始状态, 即通过打印机直接打印的形状, 这极大节省了打印所需的原材料, 并减少了构建复杂形状所需的时间。将陶瓷矩形试件加热至略高于其玻璃转化温度($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), 这时矩形试件展现出较高的柔韧性, 利用其柔韧性, 使用模具或夹具将试件固定为重新配置的形状。然后在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下卸载外力仍能保持形状。图 7a 所示为“U”形件, 图 7b 所示为螺旋状试件, 图 7c 所示为局部弯曲形状的试件。如图 7a~图 7c 最后 3 张图所示, 将试件再次加热到略高于其玻璃转化温度($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), 由于陶瓷前驱体的形状记忆效应, 试件可以自动快速地从设计形状恢复到初始形状。

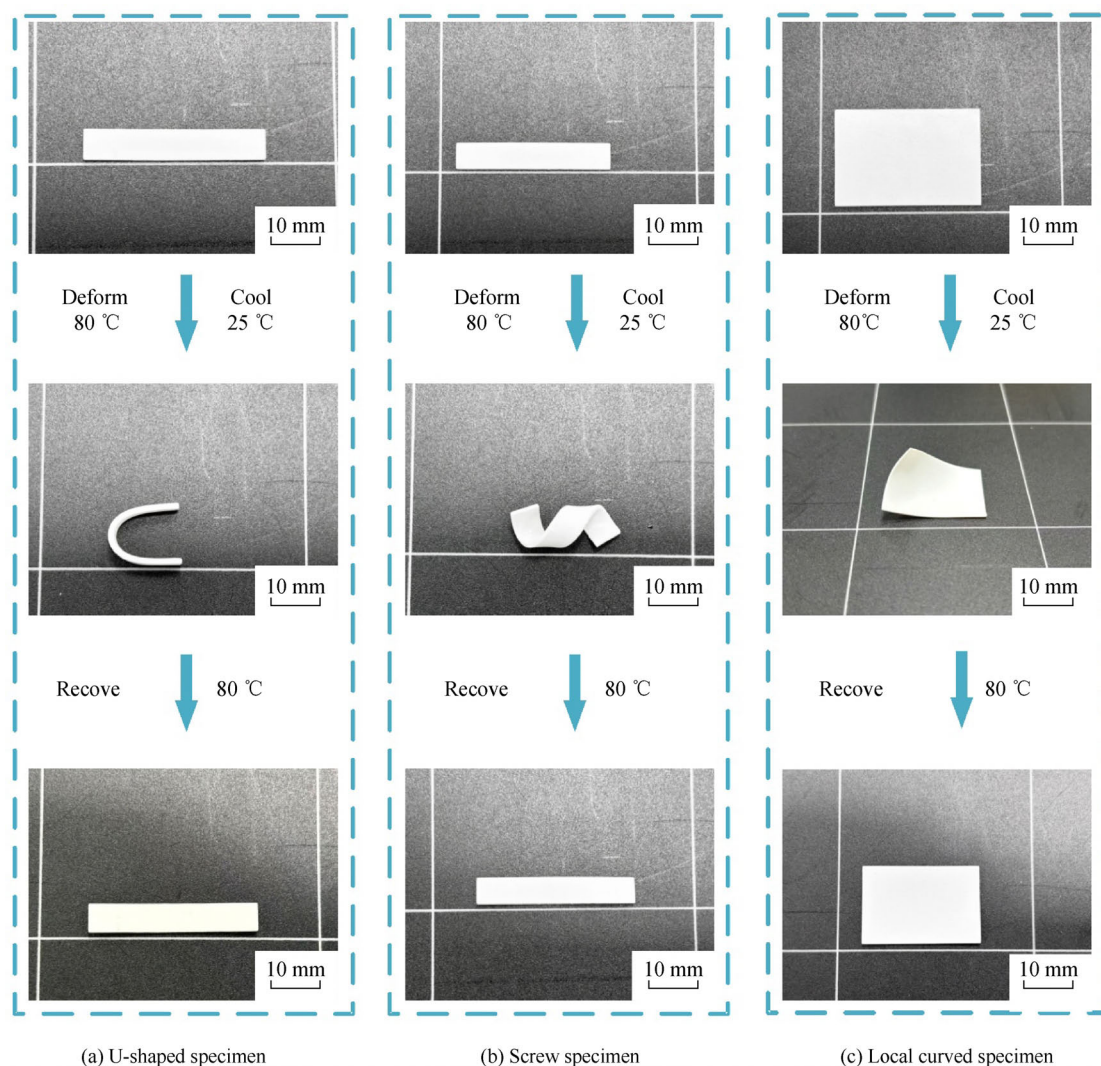


图 7 简单陶瓷结构 4D 打印
Fig. 7 4D printing of simple ceramic structures

图 8 所示为复杂陶瓷结构 4D 打印。由图 8 可见, 设计了 2 种较复杂陶瓷前驱体结构, 进一步验证陶瓷前驱体结构的形状记忆功能, 它包括盒子模型和花模型, 2 种模型都具有 1 mm 的厚度。当 2 种模型被加热到 80 °C 时, 可以固定成立体的设计形状。当冷却到 25 °C 时, 移去所施加的力, 所固定的形状仍保持不变(图 8b 和图 8e)。当将这些变形的结构加热到 80 °C 时, 设计形状迅速恢复为初始形状(图 8c 和图 8f)。以上结果证实, 基于 VPP 技术能够制备出具有优异形状恢复能力的复杂陶瓷前驱体, 这类前驱体具备良好的弯曲、扭曲与折叠变形能力, 充分体现了该工艺在成型复杂几何形状方面的灵活性。

2.4 陶瓷前驱体应用探索

用光固化打印机打印的陶瓷前驱体智能铰链,

展示了陶瓷前驱体在航空航天领域的潜在应用。图 9 为陶瓷前驱体在航空航天领域的应用。图 9a 展示了石墨纸在电压 2.5 V、电流 1 A 作用下产生的均匀热量。由图 9b 可见, 在试件(60.0 mm × 10.0 mm × 1.5 mm)表面附着了石墨纸, 通过电流作用产生焦耳热, 使陶瓷前驱体产生均匀热量, 从而驱动陶瓷前驱体的形状恢复行为。图 9c 展示了在焦耳热的刺激下, “U”形陶瓷前驱体试件形状恢复过程。用 1 A 电流加热试件, 试件被加热到其玻璃转化温度以上, 在 180 s 内恢复到打印完成后的初始形状。进一步设计了使用在卫星太阳能电池板上的智能铰链。其中太阳能电池板通过智能铰链连接, 如图 9d 所示, 陶瓷前驱体智能铰链(30.0 mm × 20.0 mm × 1.5 mm) 可以使太阳能电池板弯曲成设计的形状。图 9e 和图 9f 展示了太阳能电池板和焦耳加热

驱动的智能铰链形状恢复的展开过程，逐渐的形状恢复过程确保了稳定的变形，这一演示为本工作的

陶瓷前驱体在航空航天智能铰链领域的应用开辟了可能性。

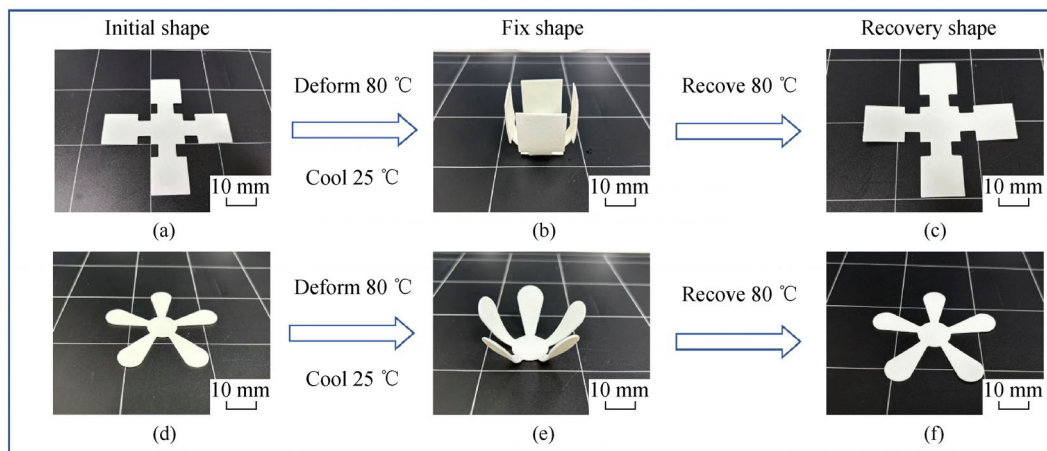


图 8 复杂陶瓷结构 4D 打印
Fig. 8 4D printing of complex ceramic structures

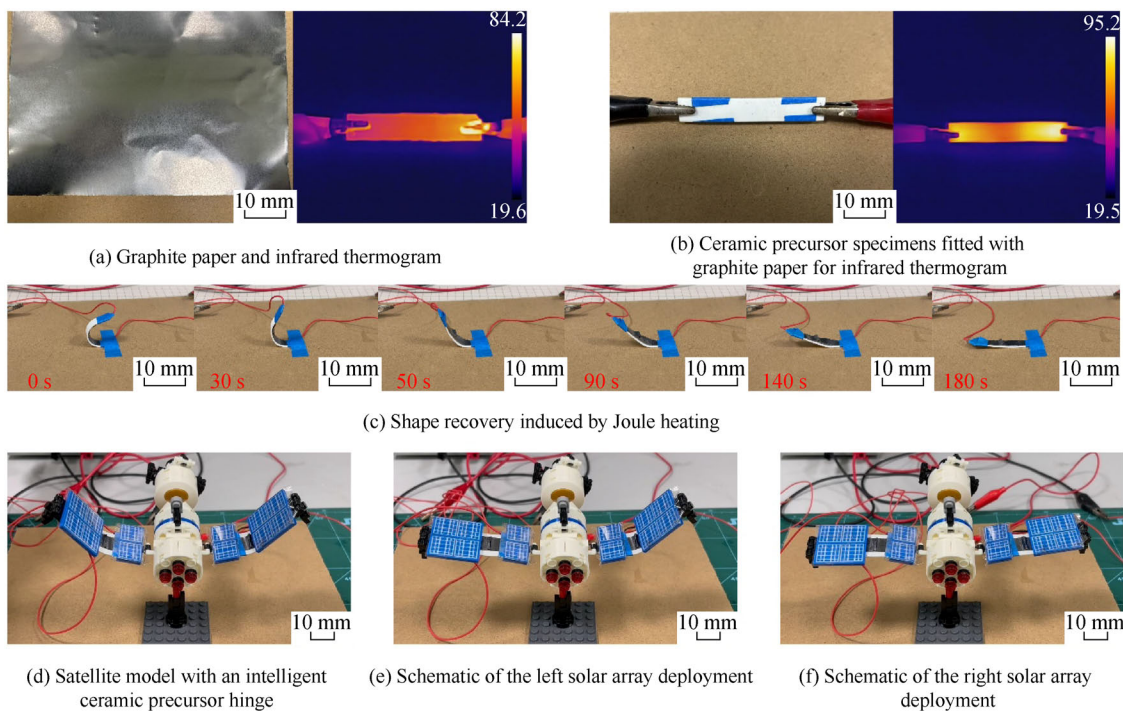


图 9 陶瓷前驱体在航空航天领域的应用
Fig. 9 Applications of Ceramic Precursors in Aerospace

2.5 脱脂和烧结工艺

图 10 为脱脂烧结策略。由图 10a 可见，在第 1 阶段 25~218 °C，样品的质量损失量为 3.38%，这主要是因为残留水分、未反应丙烯酸异冰片酯单体或低沸点溶剂的挥发；在第 2 阶段 218~343 °C，因为聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸异冰片酯的主链热分解，样品的质量损失量为 14.96%，聚氨酯中的氨基甲酸酯键发生断裂，生成异氰酸酯、多元醇碎片，并释

放二氧化碳(CO_2)，丙烯酸酯的酯基断裂，产生丙烯酸、异冰片醇等，进一步裂解为小分子气体，如一氧化碳(CO)、甲烷(CH_4)等，导致质量进一步损失；在第 3 阶段 343~548 °C，因为高分子碳链的深度裂解与碳化过程，生成挥发性裂解产物，如烃类、 CO 、氢气(H_2)等，样品的质量损失量为 22.38%，前一阶段未完全分解的交联结构或碳氢链段进一步断裂，伴随少量碳质残留物的形成；在第 4 阶段 548~

800 °C, 样品的质量损失量为 1.13%, 这主要是因为碳质残留物的缓慢稳定化, 高度碳化的残留物中残余氢的脱除, 质量损失极小, 表明有机部分已基本分解完全。

由图 10b 可见, 30~218 °C 区间范围内有 1 个明显的吸热宽峰, 峰值温度为 173 °C, 这主要因为聚合物的玻璃化转变与软化, 残留溶剂与单体挥发吸热, 从而产生了吸热宽峰; 218~343 °C 区间范围内有 1 个明显的吸热尖峰, 峰值温度为 304 °C, 这主要因为聚合物主链的吸热裂解反应, 聚氨酯键和丙烯酸酯键的断裂需要吸收热量, 从而产生了吸热尖峰; DSC 位于 343~800 °C 区间范围内有 1 个明显的放热宽峰, 峰值温度为 573 °C, 这主要因为碳质残留物的结构重排与芳构化。碳化过程中的交联、石墨化等结构重组放热, 从而产生了放热宽峰, 表明

在高温下碳残留物趋于稳定化。

通过结合了热重分析和差示扫描量热法, 确定脱脂过程中的临界温度节点(173、218、304、343、548 °C 和 573 °C)。为了确保树脂的完全挥发, 并且防止前驱体在脱脂过程中开裂和变形, 选择了较低的升温速率。其中, 脱脂温度曲线如图 10c 所示。完成脱脂过程后, 进一步生产致密的氧化铝试件, 对脱脂后的前驱体进行了高温烧结。烧结温度曲线如图 10d 所示。经过脱脂和烧结策略, 成功地将陶瓷前驱体转变为致密的陶瓷部件。图 10e 显示了脱脂烧结后的陶瓷试件。使用光学显微镜(XJG-05, 上海精密仪器仪表有限公司)拍摄的陶瓷前驱体在脱脂烧结后的表面形貌如图 10f 所示, 陶瓷前驱体的表面非常光滑, 没有明显的层纹和其他缺陷。

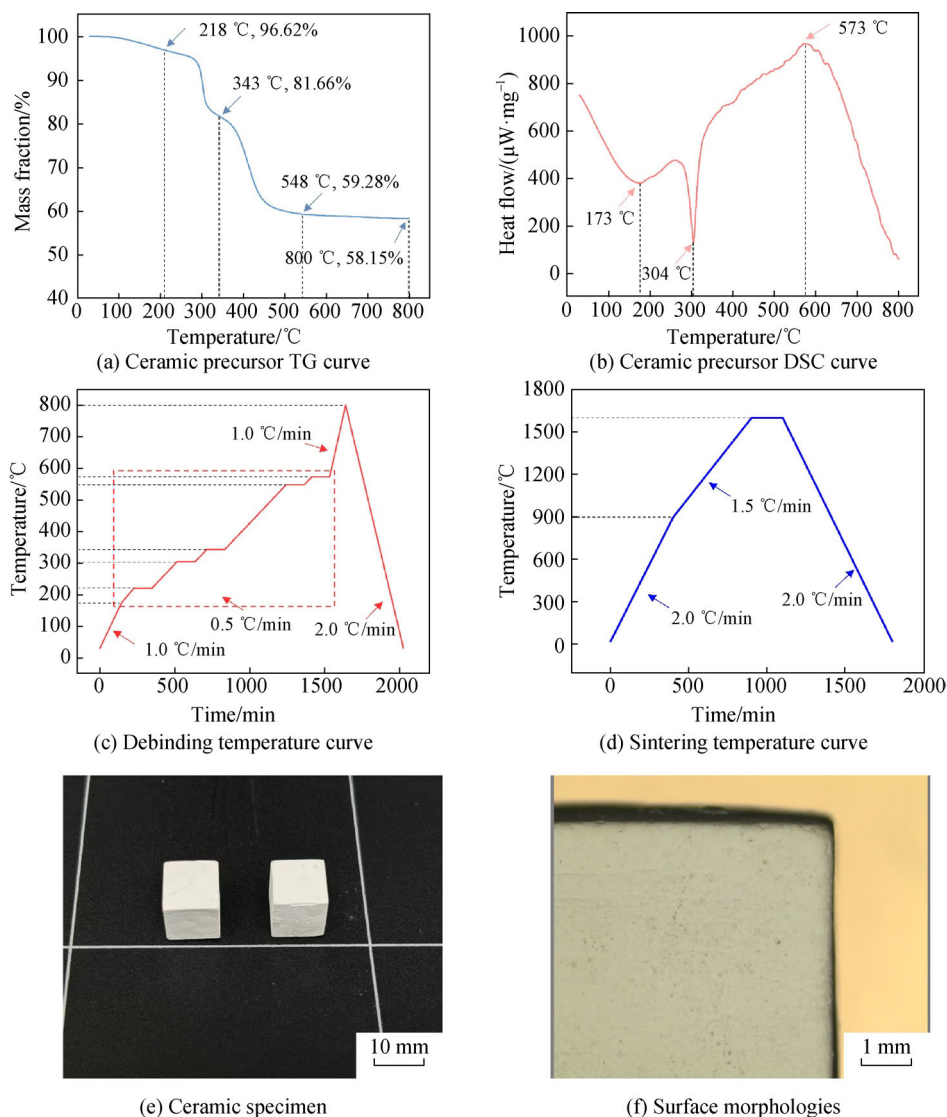


图 10 脱脂烧结策略

Fig. 10 Debinding and sintering strategy

3 结论

本工作通过光固化 4D 打印技术成功制备了具有形状记忆效应的氧化铝陶瓷前驱体, 并系统研究了其打印工艺、形状记忆性能及烧结行为。结果表明, 所配置的陶瓷浆料具备良好的剪切稀化特性与流变性能, 适用于高精度光固化打印。打印成型的前驱体表现出显著的形状记忆功能, 其形状固定率与形状恢复率分别可达约 97% 和 98%, 且能够通过热刺激实现可控的形状重构与恢复。通过焦耳热驱动实现了前驱体结构的形状恢复, 展示了在航空航天智能铰链等领域的应用潜力。此外, 热分析结果表明, 经优化的脱脂与烧结工艺可获得结构完整的致密陶瓷零件。本工作为陶瓷材料的 4D 打印与形状记忆结构设计提供了可行的技术途径, 具有重要的理论与应用价值。

参考文献:

- [1] 许西庆, 樊嘉显, 牛书鑫, 等. 3D 打印氧化铝陶瓷型芯的各向异性调控及高温强化性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(9): 2422–2429.
XU Xiqing, FAN Jiaxian, NIU Shuxin, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(9): 2422–2429.
- [2] WU H L, GUO A F, KONG D K, et al. Additive manufacturing of bionic layered ceramic-metal composites for enhanced toughness and damage resistance[J]. Virtual Phys Prototyp, 2025, 20: e2443102.
- [3] YANG W L, GUO A F, SHENG X L, et al. Preparation of 316L stainless steel/WC gradient layered structures with excellent strength-elongation synergy using laser powder bed fusion[J]. J Manuf Process, 2025, 133: 692–704.
- [4] ZHANG F, ZHANG Y J, KANG J F, et al. Composite powder design strategy enabling vat photopolymerization 3D printing of lithium disilicate glass-ceramics with high precision, strength, and antibacterial properties[J]. J Adv Ceram, 2026, 15(3): 9221253.
- [5] KUANG X, ROACH D J, WU J T, et al. Advances in 4D printing: Materials and applications[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(2): 1805290.
- [6] HUANG S, ZHANG H, SHENG J, et al. Digital light processing 4D printing multilayer polymers with tunable mechanical properties and shape memory behavior[J]. Chem Eng J, 2023, 465: 142830.
- [7] ARSUFFI B, MAGRINI T, CHAMPEAU M, et al. 4D printing of natural materials: A review[J]. Sustain Mater Technol, 2025, 44: e01346.
- [8] MIAO S S, XING Y, LI X, et al. NIR-II light-encoded 4D-printed magnetic shape memory composite for real-time reprogrammable soft actuator[J]. Appl Mater Today, 2024, 40: 102413.
- [9] WU P, YU T Y, CHEN M J, et al. Electrically/magnetically dual-driven shape memory composites fabricated by multi-material magnetic field-assisted 4D printing[J]. Adv Funct Mater, 2024, 34(27): 2314854.
- [10] WU J W, GUO A F, WU H L, et al. Programmable polylactic acid-ceramics 4D printing with shape memory function[J]. Virtual Phys Prototyp, 2025, 20: e2505621.
- [11] WU J W, GUO A F, WU H L, et al. 4D printing of ceramics based on a dual hydrogel system[J]. Ceram Int, 2025, 51(27): 54800–54810.
- [12] VAN MANEN T, JANBAZ S, JANSEN K M B, et al. 4D printing of reconfigurable metamaterials and devices[J]. Commun Mater, 2021, 2: 56.
- [13] ZHAO W, LI N, LIU L W, et al. Origami derived self-assembly stents fabricated via 4D printing[J]. Compos Struct, 2022, 293: 115669.
- [14] DIMASSI S, DEMOLY F, CRUZ C, et al. An ontology-based framework to formalize and represent 4D printing knowledge in design[J]. Comput Ind, 2021, 126: 103374.
- [15] DONG Y T, WANG S C, KE Y J, et al. 4D printed hydrogels: Fabrication, materials, and applications[J]. Adv Mater Technol, 2020, 5(6): 2000034.
- [16] WU Q, WANG J, LIU Y N, et al. 4D-printed soft exoskeleton for grasping assistance[J]. Mater Des, 2025, 260: 115111.
- [17] CHAUDHARY R P, PARAMESWARAN C, IDREES M, et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics: Materials, technologies, properties and potential applications[J]. Prog Mater Sci, 2022, 128: 100969.
- [18] WU J W, GUO A F, WU H L, et al. 4D printing of magneto-thermally-hydro-responsive ceramic precursors[J]. Virtual Phys Prototyp, 2026, 21: e2635781.
- [19] LU X Y, LIU G, LU J. Development of ceramic 3D/4D printing in China[J]. Addit Manuf Front, 2024, 3(4): 200158.
- [20] JOSHI S, RAWAT K, KARUNAKARAN C, et al. 4D printing of materials for the future: Opportunities and challenges[J]. Appl Mater Today, 2020, 18: 100490.
- [21] KHOO Z X, TEOH J E M, LIU Y, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing[J]. Virtual Phys Prototyp, 2015, 10(3): 103–122.
- [22] WANG X F, HE Y, LIU Y J, et al. Advances in shape memory polymers: Remote actuation, multi-stimuli control, 4D printing and prospective applications[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2022, 151: 100702.
- [23] CHEN M, GAO M, BAI L C, et al. Recent advances in 4D printing of liquid crystal elastomers[J]. Adv Mater, 2023, 35(23): 2209566.
- [24] 陈雨谷, 郭蔚嘉, 马志宇, 等. 面向 6G 应用的超低介电常数定向通孔 Al_2O_3 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 859–865.
CHEN Yugu, GUO Weijia, MA Zhiyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(4): 859–865.
- [25] DING Z Z, ZREIQAT H, MIRKHALAF M. Rationally-designed self-shaped ceramics through heterogeneous green body compositions[J]. Mater Horiz, 2022, 9(11): 2762–2772.
- [26] WANG F, LIU C C, YANG H T, et al. 4D printing of ceramic structures[J]. Addit Manuf, 2023, 63: 103411.
- [27] WAN L, MAO Z Y, LIU H, et al. Direct 4D printing of gradient structure of ceramics[J]. Chem Eng J, 2023, 465: 142804.
- [28] ZHAO P C, HU K H, WANG Q, et al. Programmable ceramic 4D printing via multi-material vat photopolymerization[J]. Addit Manuf, 2024, 87: 104235.
- [29] KONG D K, GUO A F, WU H L, et al. Four-dimensional printing of polymer-derived ceramics with high-resolution, reconfigurability, and shape memory effects[J]. Addit Manuf, 2024, 83: 104050.
- [30] CHEN S Y, LI J P, SHI H F, et al. Lightweight and geometrically complex ceramics derived from 4D printed shape memory precursor with reconfigurability and programmability for sensing and actuation applications[J]. Chem Eng J, 2023, 455: 140655.
- [31] JIANG L, LONG C Y, XIONG S F, et al. 4D printing of shape-programmable polymer-derived ceramics via two-stage folding-assisted pyrolysis strategy[J]. Virtual Phys Prototyp, 2024, 19:

- e2406408.
- [32] 郝舒琪, 苏海军, 赵迪, 等. 粉体特性对光固化 3D 打印陶瓷浆料性质影响的研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(17): 86–95.
HAO Shuqi, SU Haijun, ZHAO Di, et al. Mater Rep, 2024, 38(17): 86–95.
- [33] LI X, SU H J, DONG D, et al. Strategic design and functional evaluation of oligomer components in vat photopolymerization 3D printing of alumina ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2025, 45(16): 11766.
- [34] LI X, SU H J, DONG D, et al. Insight into the limitation of the Beer–Lambert law in stereolithography ceramic 3D printing: A study on irradiance parameters and slurry curing[J]. Virtual Phys Prototyp, 2025, 20: e2544761.
- [35] WANG R, YUAN C, CHENG J X, et al. Direct 4D printing of ceramics driven by hydrogel dehydration[J]. Nat Commun, 2024, 15: 758.
- [36] 梁馨之, 王晴, 李乔磊, 等. SiO₂ 含量对光固化 3D 打印 SiC 浆料及素坯性能的影响[J]. 材料工程, 2024, 52(7): 71–82.
LIANG Xinzhi, WANG Qing, LI Qiaolei, et al. J Mater Eng, 2024, 52(7): 71–82.
- [37] 李鹏飞, 祁海, 郭方全, 等. 光固化 3D 打印氮化硅陶瓷浆料的制备与性能研究[J]. 中国陶瓷工业, 2025, 32(6): 54–60.
LI Pengfei, QI Hai, GUO Fangquan, et al. China Ceram Ind, 2025, 32(6): 54–60.
- [38] 蔡锦阳, 楼熠辉, 付明, 等. 高固含量 MgTiO₃ 基微波介质陶瓷 3D 打印浆料的流变与光固化特性研究[J]. 电子元件与材料, 2025, 44(12): 1426–1433.
CAI Jinyang, LOU Yihui, FU Ming, et al. Electron Compon Mater, 2025, 44(12): 1426–1433.
- [39] 左锐, 戴慧, 蒋小平, 等. 丙烯酸酯类聚合物充填绿松石的红外光谱特征[J]. 安徽地质, 2017, 27(3): 222–224.
ZUO Rui, DAI Hui, JIANG Xiaoping, et al. Geol Anhui, 2017, 27(3): 222–224.
- [40] 孙晓君, 宫正, 魏金枝, 等. 多孔聚合物水凝胶的合成及正渗透性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(8): 11–15.
SUN Xiaojun, GONG Zheng, WEI Jinzhi, et al. Polym Mater Sci Eng, 2015, 31(8): 11–15.
- [41] 陈军武, 沈家瑞. 高吸水聚丙烯酸钠的表征[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2000, 28(8): 67–71.
CHEN Junwu, SHEN Jiarui. J South China Univ Technol: Nat Sci Ed, 2000, 28(8): 67–71.
- [42] 尉念伦, 赵茉含, 陈丽云, 等. 聚苯乙烯变温红外光谱研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, 36(1): 129–133.
YU Nianlun, ZHAO Mohan, CHEN Liyun, et al. J Text Sci Eng, 2019, 36(1): 129–133.
- [43] ZHANG H, HUANG S, SHENG J, et al. 4D printing of shape memory polymer nanocomposites for enhanced performances and tunable response behavior[J]. Eur Polym J, 2023, 201: 112568.
- [44] BOONNAO N, LUENGROJANAKUL P, GHOLAMI R, et al. High-performance 4D printing of shape memory polymers with interpenetrating networks from hybrid biobased benzoxazine with acrylic resin blends[J]. Appl Mater Today, 2025, 44: 102774.
- [45] WAN X, HE Y, LIU Y J, et al. 4D printing of multiple shape memory polymer and nanocomposites with biocompatible, programmable and selectively actuated properties[J]. Addit Manuf, 2022, 53: 102689.

作者贡献声明:

马俊鹏: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、验证、绘制图表、审阅与修订
吴敬文: 设计研究方法和实验方案、调查研究
刘飞腾: 调查研究、数据管理
魏琦: 调查研究、数据管理
田恩浩: 验证、绘制图表
屈鹏: 验证、绘制图表、项目管理、监督指导
王绍清: 软件使用、验证、绘制图表
郭帅: 审阅与修订
李红双: 监督指导、审阅与修订
郭琳: 审阅与修订
吴甲民: 项目管理、监督指导、审阅与修订
郭安福: 论文构思、设计实验方案、调查研究、数据管理、分析数据并推导结论、提供资源、获取资助、项目管理、监督指导、审阅与修订

Photopolymerization-Based 4D Printing of Ceramic Precursors with Shape Memory and Tunable Performance

MA Junpeng¹, WU Jingwen¹, LIU Feiteng¹, WEI Qi¹, TIAN Enhao¹, QU Peng¹, WANG Shaoqing¹, GUO Shuai²,
LI Hongshuang¹, GUO Lin³, WU Jiamin³, GUO Anfu¹

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, Shandong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, Shandong, China; 3. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Extended Abstract

Introduction Four-dimensional (4D) printing, as an advanced additive manufacturing technology, enables the fabricated structures to undergo programmable shape or performance changes over time in response to external stimuli. This technology has a significant application potential in aerospace, communication, and biomedical engineering. However, achieving ceramic structures with high precision, complex shapes, and excellent shape memory functionality remains a major challenge. The main difficulty lies in the inability to formulate ceramic slurry suitable for high-resolution printing and precisely controlling the shape memory behavior of the printing precursors and the sintering process. To address these challenges, this study was to use a photopolymerization 4D printing technique to prepare alumina ceramic precursors with shape memory effects. An effective printing of ceramic specimens was ensured

via formulating high-solid-content ceramic slurry and optimizing their rheological properties. The shape memory performance was characterized, and the debinding and sintering strategy was adopted based on the results of thermal analysis to obtain dense and crack-free ceramic parts. Also, the shape recovery was achieved through Joule heating, having an application potential of the ceramic precursors in aerospace intelligent hinges. This study could provide a feasible technical approach for designing and manufacturing shape memory ceramic structures through 4D printing and offer practical methods for developing advanced intelligent ceramic components.

Methods For the preparation of the ceramic slurry, polyurethane acrylate, acrylic isoprene ester, and ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphoric acid ester were mixed in a weight ratio of 51 : 45 : 4 to prepare the shape memory polymer (SMP) resin. Afterwards, the SMP resin was mixed with alumina powder in a weight ratio of 55:45, and was stirred by a mechanical mixer under heating and ultrasonic vibration for 30 min to obtain a uniform ceramic slurry. The rheological properties of the slurry were tested using a rotational rheometer. The 3D printing was completed by a vat photopolymerization (VPP) printer, with the process parameters including a layer thickness of 50 μm , a laser power of 100 mW, and a scanning interval of 0.03 mm. To characterize the shape memory performance, the rectangular samples (1.5 mm $\times$ 5.0 mm $\times$ 30.0 mm) were heated at 80 $^{\circ}\text{C}$ to deform, and then cooled to 25 $^{\circ}\text{C}$ to fix the temporary shape. The shape fixation rate (R_f) and shape recovery rate (R_r) were calculated based on the shape fixation angle and shape recovery angle, and 10 cycles of tests were conducted. The glass transition temperature (T_g) of the printed precursor was determined by a dynamic thermal mechanical analyzer (DMA). The chemical structure evolution before and after curing was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The potential applications in fields such as aerospace intelligent hinges were initially demonstrated under the influence of Joule heating. The temperature rise rate was tested by thermogravimetric differential scanning calorimetry (TG–DSC) in a nitrogen environment at a rate of 10 $^{\circ}\text{C}$ per minute, starting from 30 $^{\circ}\text{C}$ to 800 $^{\circ}\text{C}$, to guide the debinding and sintering processes.

Results and discussion The prepared ceramic slurry exhibits a distinct shear-thinning behavior, with decreasing viscosity significantly as the shear rate increases, making it suitable for use in UV photopolymerization-based printers. The dynamic thermomechanical analysis reveals a glass transition temperature (T_g) of approximately 76.24 $^{\circ}\text{C}$ for the ceramic precursor. The printed precursor demonstrates excellent shape memory properties, achieving R_f and R_r rates of approximately 97% and 98%, respectively, for 10 test cycles, confirming stable and reliable shape memory performance. The Fourier transform infrared spectra confirm that the ceramic slurry successfully undergoes a photopolymerization and forms a cross-linked network. Furthermore, complex structures such as box and flower models are successfully printed, and they show the excellent shape recovery under thermal stimulation, highlighting a flexibility of this process for fabricating intricate shapes. The study utilizes the Joule heating as an external stimulus to drive shape recovery, demonstrating a potential of ceramic precursor as an intelligent hinge for aerospace applications. The thermogravimetric-differential scanning calorimetry indicates key temperature stages for organic component decomposition. In addition, a debinding and sintering strategy is implemented, effectively preventing cracking and deformation, and yielding dense, crack-free alumina ceramic parts.

Conclusions This study fabricated an alumina ceramic precursor with a shape memory effect by the photopolymerization 4D printing technology, and systematically investigated its printing process, shape memory performance, and sintering behavior. The study demonstrated that the configured ceramic slurry had excellent shear thinning properties and rheological performance, making it suitable for high-precision stereolithography printing. The precursor printed was found to exhibit a significant shape memory function, with a shape fixation rate of approximately 97% and a shape recovery rate of approximately 98%. It could be controlled to undergo shape reconstruction and recovery through thermal stimulation. The shape recovery of the precursor structure was achieved through the Joule heating, demonstrating its potential application in fields such as aerospace intelligent hinges. Moreover, the thermal analysis results indicated that the optimized degreasing and sintering process could yield structurally complete and dense ceramic parts. This research could provide a feasible technical approach for 4D printing of ceramic materials and the design of shape memory structures, having a significant theoretical and application value.

Keywords photopolymerization; 4D printing; ceramic precursor; shape memory