

仿生阻尼材料3D打印研究进展

尹念¹, 王建平^{2*}, 陈耿彪¹, 易继军¹

1. 长沙理工大学汽车与机械工程学院, 长沙 410114

2. 上海工程技术大学高等职业技术学院, 上海 200437

摘要 相比于传统的材料制造技术,3D打印技术自下而上的增材制造过程和生物结构的形成过程具有高度的相似性,能够更有效地模仿出生物材料的复杂结构和功能,但目前在技术、材料等方面仍存在一些问题。以应用于制备仿生阻尼材料的不同3D打印技术为切入点,综述了光固化技术、材料挤出技术、材料喷射技术和粉末床熔融技术的工艺特点,总结了打印技术将走向微观尺度的发展趋势,分析了不同打印技术在仿生骨梯度孔隙结构、仿贝壳软硬相堆叠夹层结构、仿蜂窝轻质多孔结构、仿甲壳螺旋夹层结构和仿角蹄空心管层状结构等仿生阻尼材料打印过程中的技术要点与仍需解决的问题,从新材料、新设计、新手段和新途径等方面探讨了仿生阻尼材料3D打印技术的发展趋势。

关键词 3D打印;仿生材料;微结构;工艺特点

无论是在工业生产领域还是在人们的日常生活中,都存在因振动和噪声影响结构精度、工作寿命和结构稳定性的问题。因此,如何有效减振降噪成为各领域需要解决的共性问题。阻尼设计的最终目的是提高损耗模量,以增强能量耗散或者提高比损耗模量以增强阻尼和减少质量。自然界生物体利用其自身阻尼结构实现减振效果的例子比比皆是,向它们学习可持续发展的能力和机制是较为

前沿的研究思路。自然界的生物经过长期的环境选择和优胜劣汰,演变出适合自身生存环境的复杂身体结构和材料构成,如珍珠母贝壳具有特殊的“砖墙”式微结构^[1],在有限材料组分条件下即可表现出极高的强度和韧性^[2];蜂窝的多孔结构使其具有高弹性和优异的阻尼性能^[3];骨特有的梯度孔隙结构表现出良好的压缩性能和阻尼性能^[4];柚子皮的梯度多层多孔结构具有很强的能量耗散能力^[5]。

收稿日期:2023-09-16;修回日期:2024-03-29

基金项目:国家自然科学基金项目(52005053);湖南省自然科学基金项目(2022JJ30610);长沙理工大学研究生科研创新项目(CSL-GCX23046)

作者简介:尹念,硕士研究生,研究方向为仿生结构3D打印,电子信箱:yinnianpoe@163.com;王建平(通信作者),讲师,研究方向为先进制造技术,电子信箱:wangjianping@sues.edu.cn

引用格式:尹念,王建平,陈耿彪,等. 仿生阻尼材料3D打印研究进展[J]. 科技导报, 2024, 42(8): 63-75;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.09.01412

仿贝壳珍珠层合金具有优异的高强度、高弹性组合性能^[6]。许多研究表明,骨和珍珠层结构具有很强的能量吸收能力^[7],可减弱纳米尺度的波传播,拥有较好的减振效果。

仿生阻尼材料也适用于医学、工业应用和材料等领域。在防弹防冲击领域中,仿贝壳层状复合材料是一种性能优异的装甲材料,常以陶瓷/树脂或金属/树脂粉作为软硬层材料来制备,其软硬层相互叠加的微观结构使得该材料具有优异的力学性能和阻尼性能。在生物医学领域中,骨结构代替已成为一种治疗骨损伤的主要方式,常以无机陶瓷材料制备仿生骨结构,而现在正在向应用有机-无机复合材料发展。蜂窝芯材的复合夹层材料在机翼和内饰上的应用日益增加,能够有效地减轻飞机整体质量,提升吸音、隔振等性能。

一直以来,许多研究都希望能通过模仿生物材料的形成过程,制备一些具有特殊优异性能的材料。为了克服陶瓷材料本身的脆性缺陷,Clegg等^[8]在SiC薄片上涂抹石墨,利用无压烧结法,制得SiC薄片厚度150 μm、石墨片厚度3~25 μm的复合夹层材料。研究表明,此夹层材料相对原始材料断裂韧性提高了接近4倍,断裂功提升了约100倍。Lanney等^[9]采用冰冻铸造法(freezing casting)制备了体积分数为40%Al₂O₃/Al-Si的复合夹层材料,叠层厚度可达10 μm。该材料在约300 MPa的拉伸强度下断裂韧性达到40 MPa·m^{1/2}。Li等^[10]通过片状粉末冶金法制备出应用还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, RGO)增强后的铝基叠层复合材料。研究表明,与原铝基材料相比,复合材料刚度和强度具有较大的提升。中国科学技术大学的俞书宏提出了一种“组装与矿化”相结合的方法,由一维硅酸钙纳米纤维(nanofibrillar xonotlite, NFX)和二维网状蒙脱石片(montmorillonite, MTM)在聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)的辅助下进行交替叠加,构建了三元层状复合薄膜,所获得的复合材料强度更高并且韧性提升了数倍^[11]。虽然上述仿珍珠层复合材料的力学性能得到了较大的提升,但相比生物珍珠层的性能仍有较大差距,这是因为目前的制备方法大多只能制备叠层厚度为几

十至几百微米级别的材料,而珍珠层的微观结构控制需要在更精密的尺度上进行。此外,上述制备方法受材料和环境限制较大,多处于实验阶段,在大规模商用和大尺寸制造上仍存在极大的限制。

由于医学应用上的需求^[12],对于人体骨结构已有较为详细的研究,仿骨材料的制备方法也已较为成熟。王欣宇等^[13]以羟基磷灰石粉末为原料,添加一定量的生物玻璃粘结剂和柠檬酸造孔剂,进行模压成型和高温烧结后得到羟基磷灰石仿骨材料。研究表明,该材料外层较致密,含有微孔,内层多孔疏松且含有少量微孔和大量孔径为300~500 μm的球形气孔。该材料的孔隙大小和分布呈现梯度变化,与天然骨结构存在一定的相似性。Gomez等^[14]应用Voronoi镶嵌法设计制备出仿骨小梁三维多孔结构,较好地再现了天然骨结构的微观结构、机械特性和生物特性。研究表明,在该结构的微观结构和组织形态的初始设计阶段进行测量,能使得仿骨小梁结构的最终性能得到提升。上述方法所制备的仿骨结构都具有一定的生物相容性和良好的机械性能,但内部的孔隙大多为不规则结构且尺寸很难精确控制,无法准确保证结构的性能参数。

仿蜂窝材料能够将大量的机械振动转换为热能散发出去,从而达到减振降噪的效果^[15],这种材料也因此受到许多学者关注。Fang等^[16]用Ti₃AlC₂粉末为原料,通过挤压工艺制备出具有平行均匀孔洞的叠层蜂窝材料,具有(133±11) MPa的垂直抗压强度和良好的导电性,能在汽车尾气清洁方面发挥重要作用。Zhao等^[17]通过模板法制备出有序蜂窝状SnO₂泡沫,具有优异的电磁波吸收性能,最小反射损耗在17.1 GHz时可达37.6 dB,同时还具有轻质、高强度等优点。张金山等^[18]应用钎焊工艺制备出铝圆管蜂窝吸能材料。研究表明,该材料整体具有较好的力学性能,但钎焊产生的硬质缺陷会导致蜂窝过早发生密实,无法形成良好的孔隙,并且该工艺所产生的焊缝对材料的力学性能具有较大的影响。上述方法中所制备的仿蜂窝材料虽然力学性能都有较大的提升,但与自然蜂窝材料的性能标准仍有较大差距,这是由于以上方法无法在微观尺度上精确控制孔隙大小和孔隙数量,难以保证蜂

窝材料的结构稳定。上述工艺的制造成本较高且原料范围受限较大,无法用于蜂窝材料的大规模制备,需要在材料、制造工艺、低成本设计等方面进一步研究。

生物材料由于具有独特、精密的复杂内部结构及功能的有效性,传统的制造方法技术难以做到较好地仿生制造。3D打印技术自下而上的原料累积过程是一种增材制造技术,与生物结构的形成过程具有高度的相似性,能够有效地克服传统制备工艺的缺点,具有设备简单、成本低、可使用材料种类多、高精度、高质量等优点,因此成为制备仿生阻尼材料的有效工具和技术。韩国的Ko团队^[19]设计了不同类型的仿珍珠层结构,应用材料挤出技术打印样品,通过试验和数值模拟研究了尺寸参数和材料特性对仿珍珠层材料抗冲击性能的影响。上海硅酸盐研究所吴铁成团队通过模拟骨的多层多孔结构,应用光固化3D打印技术制备出仿哈弗斯骨结构生物陶瓷支架,该支架具有优异的力学和阻尼性能^[20]。西安交通大学制造系统工程国家重点实验室李涤尘团队通过对软骨组织和骨组织微观结构的观察和分析,设计并利用3D打印技术制造了一种仿软骨界面结构的支架,发现其软骨厚度和界面结构都能够有效地实现应力和应变的分散,从而提升结构的整体强度和能量吸收能力^[21]。

在打印过程中,采用的3D打印方式对仿生阻尼材料的最终质量起着决定作用,目前常用于仿生阻尼材料制备的3D打印技术有光固化技术、材料挤出技术、材料喷射技术、粉末床熔融技术和微纳3D打印技术5种。本文综述这几种3D打印技术在仿骨结构、仿贝壳结构、仿蜂窝结构、仿甲壳结构和仿角蹄结构等仿生阻尼材料中的应用现状和发展方向。

1 3D打印技术概述

光固化技术包括立体光刻(stereo lithography appearance, SLA)技术、数字光处理(digital light processing, DLP)技术和双光子聚合(two-photon polymerization, TPP)技术^[22]等。光固化技术是一种

通过对液态光固化材料应用特定强度和波长的激光(紫外或可见光)进行选择性的光照,使得光固化材料由液态迅速凝固,逐层形成结构轮廓的3D打印技术^[23],广泛应用于仿生结构的制备,打印过程如图1^[24]所示。

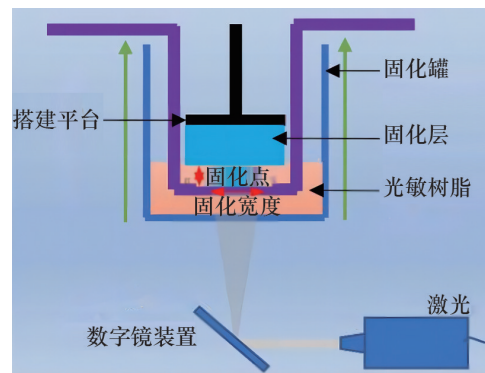


图1 光固化3D打印过程

材料挤出技术主要分为熔融沉积成型(fused deposition modeling, FDM)技术和墨水直写(direct ink writing, DIW)技术,广泛应用于复杂结构和医学仿生结构制备领域。FDM技术是利用高温将可打印材料的熔丝从喷嘴中挤出,按照预先计算出的每一层移动轨迹,以稳定的挤出速率进行熔体堆积成型,经过快速冷却后形成一层薄层材料,然后通过喷头与基台的相对运动完成下一层打印^[25]。FDM技术打印过程如图2^[24]所示。

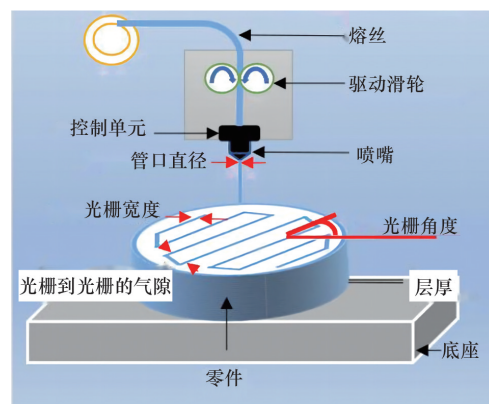


图2 FDM打印过程

材料喷射(material jetting, MJ)技术是指先通过打印喷头将材料(光敏树脂、金属等)加热到一定

温度使其具有最佳黏度,然后通过喷头在构建平台上移动将材料喷射沉积到预定位置,再经紫外线照射迅速固化成层,接着构建平台下降一层重复该过程直到零件成型^[26],打印过程如图3^[27]所示。它可以在不影响构建速度的情况下生产多个零件,还能保证各零件的尺寸精度。MJ技术包括连续材料喷射(continuous material jetting, CMJ)技术、按需喷射(drop-on-demand, DOD)技术和黏结剂喷射(binder jetting, BJ)技术。

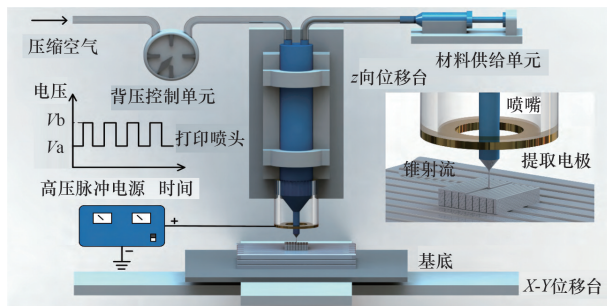


图3 电场驱动喷射沉积3D打印结构示意图

粉末床熔融(powder bed fusion, PBF)技术主要分为选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)技术和选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)技术,SLM所制备零件的精度和机械性能优于SLS。SLS技术是应用计算机程序精确控制激光枪的照射位置,通过激光对铺层粉末材料进行照射,照射过程中所产生的温度使低熔点材料熔化而高熔点的材料不受影响,被熔化的材料产生黏结剂的效果使得粉末由点成线逐层黏结堆积成型,打印过程如图4^[24]所示。SLS所打印出的结构材料孔隙大且力学性能较差。而用激光针对单一金属粉末

进行扫描加温到熔点之上,使其烧结且与下面已成形的部分完成黏结,所得到的零件相对密度可达99.9%。SLM技术就是在加工的过程中用高强度激光使粉体快速完全熔化,在不使用黏结剂的情况下迅速凝固直接成型。

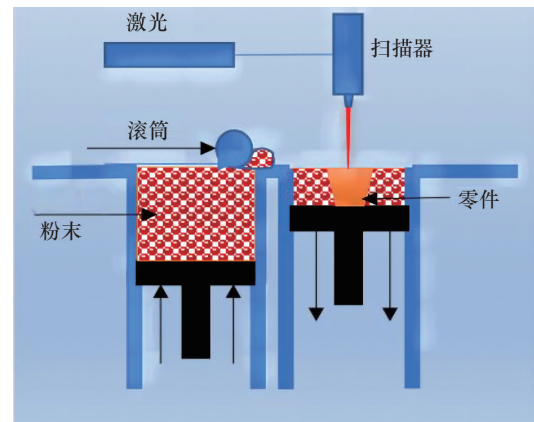


图4 SLS打印过程

表1对上述4种技术的优缺点进行了对比。结果表明,光固化技术的优势在于打印速度快,可加工复杂外形且具有较高的表面质量,但它要求打印材料具有较强的光敏性,而光敏树脂类成品强度、刚度和耐热度有限,且不易长时间保存。此外,激光设备的成本高,对环境的要求也高;材料挤出技术所用设备简单,成品强度和韧性高,但打印速度慢,尺寸精度和表面质量都较差。材料喷射技术成型速度快,可用多个喷头同时打印,但精度和表面质量差,成品强度和韧性较差,且材料价格较贵。粉末床熔融技术可以实现金属零件的无模成型,能有效缩短加工时间,但它对于粉末材料的利用率不

表1 3D打印工艺比较

技术名称	打印材料	优势	缺点
光固化	光敏聚合材料	能耗小,速度快,精度高,可实现大尺寸制造	材料单一,分辨率低,需要支撑结构,成品在光照下会逐渐解体
材料挤出	材料单一,光敏树脂	价格低廉,体积小,设备简单	成品表面有明显条纹层间结合强度低,打印速度慢,操作温度较高
材料喷射	聚合材料、蜡	成型精度高,可实现多材料打印	成品机械强度不高
粉末床熔融	石蜡、金属、陶瓷、高分子等复合材料粉末	可打印金属和多种热塑性材料,成品机械性能好	加工过程产生粉尘和有毒气体,烧结后精度不高,大功率激光器价格昂贵

高,成型过程中的能量消耗也较大,另外加工过程中产生的热应力较大,可能会影响零件的质量,制品的表面精度较差,通常需要进一步处理。

现有的3D打印技术在宏观尺度上已有较多的研究,基本实现了宏观复杂三维结构快速、低成本制备。微纳3D打印技术是在现有3D打印技术的基础上进一步提升分辨率,用于实现复杂三维微纳结构、复合材料微纳结构和仿生微观结构的制备,能够更为精确地实现生物微观结构的模仿。现有的微纳3D打印技术可大致划分为:微激光烧结成型技术(MSLS)、微滴喷射成型技术(MDJ)、TPP、微立体光刻成型技术(MSLA)、薄材叠层实体制造成型技术(LOM)、丝材FDM等。每种微纳3D打印技

术都存在其优势和不足,表2分别从打印材料、分辨率、打印质量等方面对常用的微纳3D打印技术进行了对比。结果表明,TPP具有最高的分辨率,可以达到50 nm以下,但是成本较高,多用于生物医学和超材料等领域。微立体光刻成本较低、效率高,但在分辨率、打印材料方面需要进一步发展。微滴喷射成型技术成本低、设备简单,可以实现多喷头多材料打印,在生物医疗、电子印刷等方面有很好的发展前景。多喷头、多材料打印是未来发展的一个重要方向。微激光烧结成型技术可用于制备复杂立体金属微结构,但成本较高,且分辨率需要进一步提升,是未来金属复杂微结构制备领域的一个重要发展方向。

表2 微纳3D打印工艺比较

技术名称	原理	打印材料	分辨率	打印质量	成本	效率	应用领域	优势	缺点	特点
微立体光刻成型	减小激光光斑	材料较少,光敏树脂、陶瓷、液态金属等	几微米	高	低	高	超材料、生物工程	成本低、效率高、可实现大尺寸制造	材料单一,分辨率低,需要支撑结构	面投影微立体光刻应用前景良好
双光子聚合成型	基于双光子聚合	材料单一,光敏树脂	≥10 nm	最高	高	低	微纳医疗、生物工程	精度最高	成本高、材料单一、加工过程复杂	可实现纳米尺度打印
微滴喷射成型	材料喷射	树脂基溶液	亚微米	较高	低	低	生物医疗、微纳电子印刷、微纳光学	成型精度高、可实现多材料打印	打印效率较低	结合新型复合材料可实现4D打印
微激光烧结成型技术	减小激光光斑,精密涂布微度材料	石蜡、金属、陶瓷、高分子等复合材料粉末	几十微米	很高	高	低	复杂三维金属微结构制造	制造复杂三维金属微结构	成本高、分辨率需要进一步提高,不适合大规模生产	实现金属复杂三维微结构制造的主要技术

2 仿生阻尼材料3D打印

生物结构的优越性能主要依赖于精妙的微观结构和多材料的精确配合。3D打印不仅能在短时间内制备出具有优异力学性能和阻尼性能的仿生阻尼材料,且有利于对生物结构深入分析与研究。

2.1 仿生骨结构3D打印

人类骨结构具有高强度、高阻尼、质量轻和良好的生物相容性等性能。因此,以真实的生物骨结构为模型来构建复杂的仿生骨结构一直是生物组织工程的重要主题。传统的制造技术无法精确地控制结构内部的孔隙、孔径和孔形状等参数,难以

模仿骨内部的复杂结构,基于计算机建模的3D打印技术较好地解决了这一难题。

Yoon 等^[28]利用计算机辅助设计软件(computer aided design, CAD)设计了骨小梁和蜂窝结构的仿生三维结构,经过计算机处理后应用FDM技术进行打印。用直径为 1.78 mm 的喷嘴将熔化至半液态的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)材料挤出后沉积凝固,另一个喷头持续挤出材料打印支撑结构,以保证仿生三维结构的成型稳定性。研究表明,3D打印出的仿蜂窝和仿骨小梁结构的峰值压缩应力分别为 11.53 MPa 和 8.74 MPa,峰值压缩应变分别为自身结构尺寸的 5.94% 和 6.62%,仿骨小梁结构具有更好的弹性性能和能量吸收能力。为提升仿生骨结构的力学性能,Martin 等^[29]开发出一种基于SLA技术的3D磁性打印系统。数字光处理器利用紫外线对树脂进行光聚合,打印过程中通过电磁阀施加磁场,利用磁化的氧化铝等材料的特异性^[30]在复合材料中实现取向增强,打印过程如图 5^[29]所示。打印出的仿生骨结构相比未取向试件刚度提升了 20%,硬度提升了 23%,破裂应变提升了 100%。该技术具有稳定、低成本、可扩展、材料原型可编程等优点,能够有效提升仿生骨结构的力学性能,但打印过程较复杂,打印速度较慢。为简化打印流程,Song 等^[31]提出了一种简单、快速的原位化学发泡辅助FDM打印方法。将聚偏氟乙烯(PVDF)、交流发泡剂和离子液体加入高速混合机以 34000 rpm 的转速持续 5 min,将均匀混合的粉末加入双螺杆挤出机形成直径(1.75±0.05) mm 的打印丝,再应用 RepRap X 350 pro 打印机进行打印。该技术主要

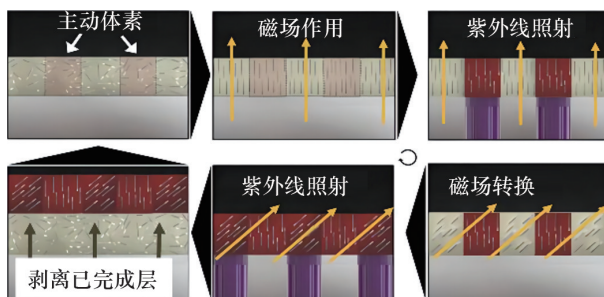


图5 3D磁性打印过程

是对打印材料的改进,打印材料本身就能够很好地模仿出骨内部的孔隙结构,对打印设备要求不高且打印过程简单。为扩展该仿生骨结构的应用范围,Chen 等^[32]将高性能压电能量收集与3D仿生结构设计相结合,采用FDM技术制备出一种三维分层多孔仿生骨结构,不仅发挥了结构本身的力学性能,还放大了应力-应变效应,提高了压电输出能力,丰富了仿生骨结构制备的理论基础和应用范围。

与骨小梁功能不同,软骨组织主要用于缓解运动中的振动和摩擦,再生能力极弱,因此关节软骨的修复和再生是极具挑战性的难题。Zhou 等^[33]将 20% 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)溶液和 15% 甲基丙烯酰化明胶(gelatin methacrylate, GelMA)溶液溶入磷酸盐缓冲盐水溶液中,加入不同浓度的氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为复合材料,利用SLA技术打印出具有分层结构的GelMA-PEGDA-GO仿软骨支架,打印过程如图 6^[33]所示,这种含GO复合材料打印出的仿软骨结构具有优异的生物相容性,蛋白质和细胞吸附能力大幅提升,有利于细胞增殖和存活,能够有效地应用于医学软骨替代。该技术分辨率较高,打印出的结构孔隙率较小。

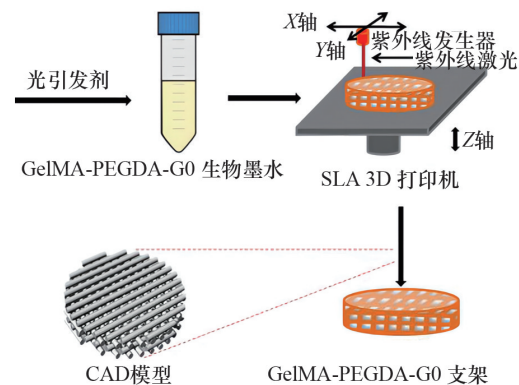


图6 3D打印软骨支架示意

半月板撕裂是最常见的软骨组织疾病,半月板切除手术会增加骨关节炎发病风险,而移植则受到供体短缺和组织不匹配等限制^[34],因此人工半月板替代是目前最佳的解决方法。人工半月板通常由聚合物或通过静电纺丝排列的支架制成^[35],但这些支架只能部分模拟周向结构,生物力学性能有待改

进。半月板的力学性能主要依赖于独特的纤维排列结构(图7)^[36], Yang等^[36-37]引入电场辅助方法进行3D打印,应用径向和圆周对准方法成功制备出表面改性多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)人造半月板,提高了人造半月板结构的周向和径向拉伸模量,同时能实现对仿软骨结构各分层的定向控制。相比天然半月板材料,其力学性能和阻尼性能提升明显,更大的断裂应变也增强了抗撕裂能力。利用MWCNTs特有的各向异性性能,使其旋转能准确地改变对准方向,从而通过重新排列实现力学性能的提升,原理如图8^[36]所示。但因自身结构和电辅助等材料精确定向控制技术的成熟,多数情况下MWCNTs只能用于层状结构打印,且无法针对某种性能进行准确改进。

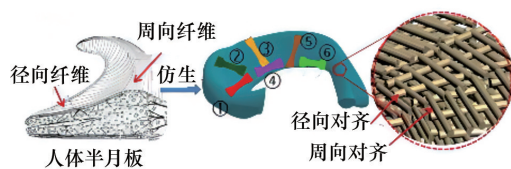


图7 人体半月板纤维排列

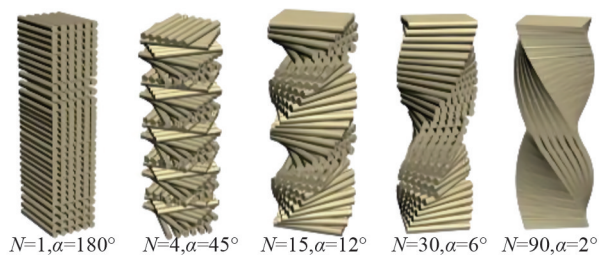


图8 不同旋转角度的层状MWCNTs材料

聚醚醚酮(polyetheretherketone, PEEK)也常作为骨修复材料,具有耐高温、耐化学腐蚀、高强度和优异生物相容性的优点。但PEEK熔点高,可用3D打印设备短缺。为此,赵峰等^[38]对FDM 3D打印设备进行改进,在成型空间中设置了加热和保温设备来控制温度变化对PEEK结晶和收缩的影响。采用直径为0.40 mm的喷嘴,30 mm/s的打印速度,以45°斜填充的方式打印出仿生骨结构,该结构平均拉伸强度可达45~70 MPa。这为未来医学上骨替

代假体的制备提供了新的技术手段,该方法相比文献[36]的打印方法更简便,但结构层间会出现较大的孔隙,且同样无法对结构的力学性能实现精确控制,有待进一步改进。

除了针对打印材料的改进,不同仿生结构之间的复合也受到了广泛的关注。受骨和珍珠层结构的启发,Zhang等^[39]将刚性光聚合物VeroWhitePlus和类似橡胶的数字软材料D9860分别作为硬相和软相,应用聚合物材料喷射技术打印出仿骨交错复合材料,软相的剪切变形用于提高能量耗散能力,硬相赋予复合材料高刚度,当硬相和软相对复合材料的整体存储模量的贡献相等时,可达到最佳的阻尼状态,阻尼性能优于大多数单一仿生结构。这种双料打印方法能有效地控制孔隙大小和孔隙率,从而合理地改变结构的机械强度和阻尼性能,对未来高阻尼聚合物复合材料制备具有重要的参考价值。

2.2 仿贝壳珍珠层结构3D打印

天然生成的贝壳珍珠层依靠独特的“砖墙式”微结构也表现出高强度、高韧性和强阻尼等优异性能。贝壳珍珠层结构中的无机硬物质保证强度,夹层中的有机软物质则提供韧性,两者相互配合能够在受到外界碰撞时很好地吸收和耗散能量。这为仿生阻尼材料的开发提供了重要的技术参考。

Dimas等^[40]使用Objet Connex 500 3D多材料打印机基于SLA技术制备出硬相和软相结合且微观尺寸和形状可控的仿贝壳珍珠层材料,该材料具备优异的抗断裂力学性能。打印过程中2个带有96个直径为50 μm喷嘴的打印头同时打印刚性材料VeroWhitePlus和柔性材料TangoBlackPlus,另外采用4个打印头输出辅助材料用于打印支撑结构,同时利用紫外线激光枪跟随打印头对喷射形成的层进行立即固化处理。该技术能够从多个通道输送不同的材料,极大地提升了系统的材料输送能力。配套的多个激光枪跟随喷头,也提升了材料的固化速度,增强了材料在原位的黏附能力,提升了打印速度。在此基础上,马骁勇等^[41]应用SLA技术,采用不透明蓝色硬材料VeroBlue RGD840和黑色类橡胶软材料TangoBlack FLX973打印出仿贝壳珍珠层的“砖墙式”微结构样品,并通过改变微尺寸的方

法增强了仿贝壳珍珠层材料的抗断裂性能。

鲍鱼壳具有5层锥形圆顶结构,这种结构排列方式不仅具有更高的强度和韧性,而且还具有优异的抗冲击和能量耗散能力。Aniket等^[42]以聚乳酸(PLA)为软基质分别加入尼龙与热塑性聚氨酯(TPU)形成2种复合材料,应用Ultimaker dual-extruder 3D打印机基于FDM技术制备出仿鲍鱼壳珍珠层材料,2种材料的能量吸收能力分别增强了25%和120%,再次证明了打印材料对仿珍珠层材料阻尼性能的影响。Ko等^[19]利用双材料挤出打印机在聚乳酸中分别加入尼龙和TPU制备出2组对比样品,通过冲击试验发现阻尼性能的明显变化主要取决于微观结构的尺寸,提高阻尼性能需要打印材料具有高的黏附性和延展性,而非高弹性或者抗拉强度。虽然制备技术有了长足发展,但仿生阻尼材料还不能完全复现天然珍珠层的非凡性能,需要发展更好的制备工艺来实现人工合成材料内部的微观尺寸匹配与排列。

2.3 仿蜂窝结构3D打印

由于蜂窝材料具有高比强度和高比刚度、良好的冲击吸收以及隔热和隔音等性能,从简单的包装到航天工艺都有广泛应用。Simon等^[43]应用FDM技术,用TPU打印出具有高弹性和高阻尼性能的仿蜂窝材料,该材料可重复压缩且不发生断裂。但经重复压缩后会发生显著的循环软化行为,从第1次压缩循环到第2次压缩循环,能量吸收减少了25%。该方法打印出的材料表面光洁度较低,但可通过调整层厚和喷嘴直径等参数提高表面光洁度和尺寸公差,去除结构中的可见孔隙,适合低成本制备。为了进一步优化材料微结构,Ajdari等^[44]提出了一种密度分级蜂窝材料,与均匀密度结构相比,显著改变了变形模式,优化了材料的能量吸收特性。Bates等^[3]在文献[43]的基础上开发出一种新的3D打印程序,首次应用FDM打印技术来研究密度分级对TPU仿蜂窝材料的阻尼性能的影响。试验结果表明,结构被压缩到致密化接近其最大能量吸收效率时,分级结构比均匀密度蜂窝消耗更多的能量,能更有效地抵抗能量冲击。Bates等考虑的是线性密度分级方法,还有其他的分级方法有待探

讨,如结构层次分级等。

基于多材料3D打印技术,Guell等^[45]开发了一种具有负刚度的仿蜂窝材料,该材料具有远超原材料本身的杨氏模量和阻尼,其内部具有自由度,在加载-卸载循环下引入滞后,能在保持材料刚度的条件下耗散大量能量。此结构具有很好的打印移植性,适用于多种3D打印方法,且都表现出极好的力学性能。研究表明,复合材料往往比单一材料具有更多功能,打印所需设备也比多种材料更为简单,因此得到了广泛的应用。Wu等^[46]制备出碳纤维增强塑料(CFRP)面板和铝蜂窝组成的仿生夹层材料,与裸CFRP面板对比,能量吸收能力具有显著提升,且具有更低的峰值载荷。可见,基于蜂窝结构的复合材料在能量吸收应用领域具有巨大潜力,相应的多材料3D打印技术也是制备仿生阻尼材料的重要手段。

2.4 仿甲壳结构3D打印

地球上最大的生物群甲壳类生物经过数亿年的进化形成了精致的生理结构,如龙虾壳、螃蟹壳和甲虫壳等的Bouligand夹层结构由纤维层螺旋堆叠而成,具有质量轻、高强度、高刚度等优点^[47],如图9^[48-49]所示。聚合物复合材料的3D打印技术是制造Bouligand夹层结构的主要手段。

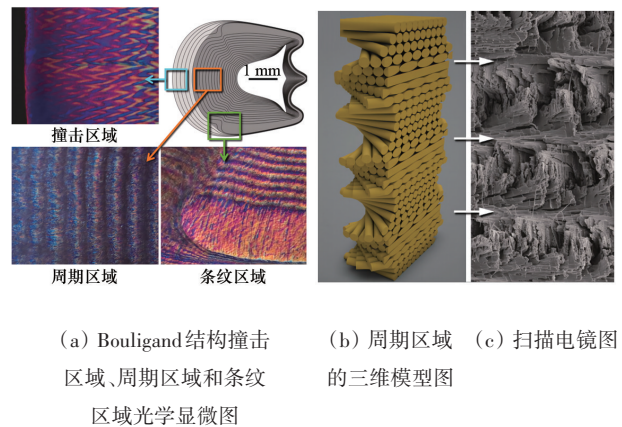


图9 Bouligand夹层结构的形态特征

雀尾螳螂虾常利用撞击捕猎硬壳类动物,它与外界接触的部分具有极强的耐冲击能力^[49]。基于对螳螂虾壳微观结构的模仿,Ribbans等^[50]利用纤

维芯和聚合物基质复合材料3D打印出螺旋增强纤维试样,扭转实验结果显示,相邻螺旋纤维层之间的旋转角度和螺旋纤维的数量对试件的抗剪强度有显著影响,这说明螺旋能够有效抵消扭转产生的主拉应力。为进一步研究螳螂虾壳结构的力学性能,Yaraghi等^[51]以TangoBlackPlus和VeroWhitePlus为材料用Objet Connex 350 3D打印机制备出黏弹性材料仿生螺旋结构样品。研究表明,应力的重新分布提升了整体的刚度和阻尼性能,在此基础上开发出的人字形结构具有更快的应力响应和更高的刚度,这2种结构由于具有更大的应力再分配机制,能量吸收能力都增强了3~4倍,缺点是应力分配也会直接转化为损伤的再分配,导致结构整体容易出现裂纹。Ren等^[52]采用SLA磁性3D打印技术制备出Bouligand和人字形结构,通过压缩和冲击试验发现,前者具有更优越的抗冲击性,而后者的抗压缩性更好。这种磁性打印方法能够通过控制复合材料中纤维的取向和分布实现对结构性能的定向控制。为研究Bouligand结构扭曲裂纹扩展的机理和断裂行为,Suksangpanya等^[53]使用Objet Connex 350 3D打印机打印出玻璃纤维/环氧树脂复合材料Bouligand结构。通过三点弯曲试验发现,该结构的裂纹扭转可以延缓裂纹的扩展,从而提高了结构的抗断裂性和能量耗散能力。3D打印技术使仿甲壳材料应用变得普及,但仍有许多问题需要解决,如怎样更好地控制不同材料界面之间的微纳米特性融合问题。

2.5 仿角蹄结构3D打印

牛、马、山羊和羚羊等的角和蹄具有高硬度和高阻尼性能,可承受剧烈的撞击或运动负荷。角是由角细胞围绕空心圆管纵向定向堆叠^[54]的层状结构。与角结构类似,马蹄是由蛋白纤维围绕空心小管形成的多孔层状结构(图10^[55])。空心管是此类结构具有高阻尼性能和抗冲击能力的关键,当结构受到径向加载时,空心管变形以吸收更多的能量,纵向排列的空心管在运动时还能承载足够的抗压强度。

Huang等^[56]以刚性材料VeroClear和柔性材料TangoBlackPlus为打印材料打印出具有和不具有空

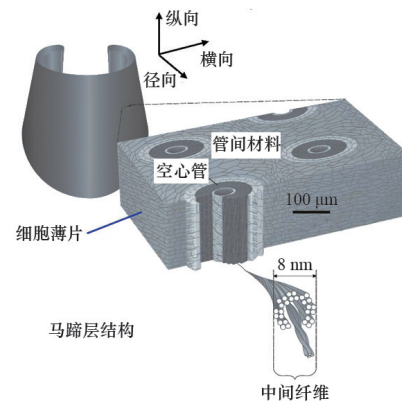


图10 马蹄微观结构

心管的2种层状结构。冲击试验对比结果表明,经空心管增强的结构具有更强的抗冲击性和能量吸收能力。Rice等^[57]忽略空心管的作用而仅研究马蹄夹层结构的性能,应用FDM技术打印出2种仿马蹄夹层结构,一种结构的刚性材料与柔性材料厚度相近,另一种结构的柔性材料相对较薄。研究发现,软硬层界面均出现裂纹,但裂纹有效地扩散了应力,避免了整体结构的失效,且柔性层厚度的增加更利于能量吸收,但与具有空心管的结构相比,其径向阻尼性能较差。为探讨空心管的作用机理,Wang等^[58]设计了一种具有一定平面倾角的六角棱形空心管结构,并以球状塑料聚乳酸为材料,采用FDM技术打印出仿蹄形结构,打印过程中用六角棱形不同方向的排列模拟蹄上丝层的不同方向。研究发现,该结构相比无空心管结构强度和阻尼性能都有显著提升,不同倾角对结构性能的影响不大。虽然角和蹄结构具有优异的力学性能,但根据其微观结构来制备仿生阻尼材料的报道不多,是值得探索的研究主题。

3 结论

揭示生物材料结构与性能的关系是目前非常热门的研究课题。本文综述了5种具有独特微结构特点的仿生阻尼材料在制备时可选用的3D打印技术。

1) 打印材料范围不够广,多数还是光固化材

料或基于光固化材料的复合材料,虽然已开发出利用磁场或电场控制材料内部取向的方法,但仍缺少精确控制技术和可控性能的新材料。

2) 复合材料界面间的不可控性问题仍未解决。

3) 打印过程精确性不佳,对大多生物微观结构还处于微米尺度的模仿,导致无法准确理解微观结构尺寸对性能参数的准确影响,也使得检测和调控较大程度依赖于人的经验,从而制约了其高端装备制造的发展。

4) 多数仿生阻尼材料的打印技术成本仍然较高,且工艺流程较复杂,不适合大规模商业生产。

解决上述问题的可能途径如下。

1) 开发适合仿生阻尼结构3D打印的新材料,特别是金属及其合金材料、可控性能材料,为多材料、多结构打印创造条件。

2) 进一步发展微纳3D打印,实现对生物微观结构微纳尺度的模仿,通过对结构各参数尺寸的更精确控制,实现对结构性能的精密调控。

3) 以生物体的阻尼结构仿生为目标,研究生物系统的功能相似特性及其数字表征的制造再现方法,仿生阻尼材料的跨尺度仿生、多元耦合仿生以及材料、结构、功能一体化仿生设计与制造原理。

4) 重点突破增材制造控形控性工艺基础、配套核心工艺装置及设备、点阵、拓扑等超常规创新结构设计方法,进一步实现传统制造技术的替代和互补,提升智能制造与绿色制造水平。

5) 完善3D打印工艺与仿生阻尼产品使用数据库,开发建模与模拟仿真软件,对制造各环节进行建模,对制造工艺、产品使用性能、寿命等进行全流程模拟仿真,从而缩短产品设计时间、提前预知工艺与产品缺陷并进行优化,降低打印成本,促进仿生阻尼材料的工业化大规模商用。

6) 可编程活性材料的发展也将促使3D打印向4D打印转化,4D打印结构能够通过编程改变材料的物理/化学性质,例如刚度、密度等性能可由磁场、压力和电等刺激来实现调节,如形状记忆效应结构可在外部刺激下恢复或变形为某种形状,这将使仿生阻尼材料制备进入智能生物材料打印和智能设计新阶段。

参考文献 (References)

- [1] 侯祥龙, 雷建银, 李世强, 等. 3D打印贝壳仿生复合材料的拉伸力学行为[J]. 高压物理学报, 2020, 34(1): 74-80.
- [2] William P J, Kwei L R, Petzold L R, et al. GPU-based simulations of fracture in idealized brick and mortar composites[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2015, 80: 68-85.
- [3] Bates S R G, Farrow I R, Trask R S. Compressive behaviour of 3D printed thermoplastic polyurethane honeycombs with graded densities[J]. Materials & Design, 2019, 162: 130-142.
- [4] Beller G, Burkhart M, Felsenberg D, et al. Vertebral body data set ESA29-99-L3[EB/OL]. [2023-09-20] <http://bone3d.zib.de/data/2005/ESA29-99-L3>.
- [5] Thielen M, Speck T, Seidel R. Viscoelasticity and compaction behaviour of the foam-like pomelo (*Citrus maxima*) peel[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(9): 3469-3478.
- [6] 卢子兴, 崔少康, 杨振宇. 珍珠母及其仿生复合材料力学行为的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 641-667.
- [7] Yin J, Huang J, Zhang S, et al. Ultrawide low frequency band gap of phononic crystal in nacreous composite material[J]. Physics Letters A, 2014, 378(32): 2436-2442.
- [8] Clegg W J, Kendall K, Alford N M, et al. A simple way to make tough ceramics[J]. Nature, 1990, 347: 455-457.
- [9] Launey M E, Munch E, Alsem D H, et al. A novel biomimetic approach to the design of high-performance ceramic-metal composites[J]. Journal of the Royal Society, Interface, 2010, 7(46): 741-753.
- [10] Li Z, Guo Q, Li Z Q, et al. Enhanced mechanical properties of graphene (reduced graphene oxide)/aluminum composites with a bioinspired nanolaminated structure [J]. Nano Letters, 2015, 15(12): 8077-8083.
- [11] Li S K, Mao L B, Gao H L, et al. Bio-inspired clay nanosheets/polymer matrix/mineral nanofibers ternary composite films with optimal balance of strength and toughness[J]. Science China Materials, 2017, 60(10): 909-917.
- [12] 陈斌. 标准化助推3D打印在医疗领域的应用[J]. 科技导报, 2019, 37(5): 31-38.
- [13] 王欣宇, 韩颖超, 戴红莲, 等. 多孔梯度结构羟基磷灰石仿骨材料的制备和微观形貌观测[J]. 中国生物医学工程学报, 2003, 22(3): 274-278.

- [14] Gómez S, Vlad M D, López J, et al. Design and properties of 3D scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 42: 341–350.
- [15] Porter M M, Imperio R, Wen M, et al. Bioinspired scaffolds with varying pore architectures and mechanical properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(14): 1978–1987.
- [16] Fang X M, Wang X H, Zhang H, et al. Electrically conductive honeycomb monolith of nanolaminated Ti_3AlC_2 : Preparation and characterization[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(1): 125–128.
- [17] Zhao B, Fan B B, Xu Y W, et al. Preparation of honeycomb SnO_2 foams and configuration-dependent microwave absorption features[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26217–26225.
- [18] 张金山, 乔及森, 孔海勇, 等. 铝圆管蜂窝材料制备及其准静态压缩性能研究[J]. *机械工程学报*, 2020, 56(16): 78–83.
- [19] Ko K, Jin S, Lee S E, et al. Impact resistance of nacre-like composites diversely patterned by 3D printing[J]. *Composite Structures*, 2020, 238: 111951.
- [20] Zhang M, Lin R C, Wang X, et al. 3D printing of Haversian bone-mimicking scaffolds for multicellular delivery in bone regeneration[J]. *Science Advances*, 2020, 6(12): eaaz6725.
- [21] 李涤尘, 贺健康, 田小永, 等. 增材制造: 实现宏微结构一体化制造[J]. *机械工程学报*, 2013, 49(6): 129–135.
- [22] Xing J F, Zheng M L, Duan X M. Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: An advanced 3D printing technology for tissue engineering and drug delivery[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5031–5039.
- [23] 崔可建, 朱才镇, 轩钦, 等. 3D打印用光敏树脂的高性能化及功能化研究进展[J]. *高分子通报*, 2017(12): 28–38.
- [24] Kafle A, Luis E, Silwal R, et al. 3D/4D printing of polymers: Fused deposition modelling (FDM), selective laser sintering (SLS), and stereolithography (SLA) [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3101.
- [25] 高士友, 黎宇航, 周野飞, 等. 熔融沉积(FDM) 3D打印成形件的力学性能实验研究[J]. *塑性工程学报*, 2017, 24(1): 200–206.
- [26] Christian H P. A study of sprayforming using uniform droplet sprays[D]. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, 1992.
- [27] 钱垒, 兰红波, 赵佳伟, 等. 电场驱动喷射沉积3D打印[J]. *中国科学: 技术科学*, 2018, 48(7): 773–782.
- [28] Yoon Y J, Moon S K, Hwang J. 3D printing as an efficient way for comparative study of biomimetic structures—trabecular bone and honeycomb[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2014, 28(11): 4635–4640.
- [29] Martin J J, Fiore B E, Erb R M. Designing bioinspired composite reinforcement architectures via 3D magnetic printing[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8641.
- [30] Erb R M, Segmehl J, Charilaou M, et al. Non-linear alignment dynamics in suspensions of platelets under rotating magnetic fields[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(29): 7604–7609.
- [31] Song L, Dai R X, Li Y J, et al. Polyvinylidene fluoride energy harvester with boosting piezoelectric performance through 3D printed biomimetic bone structures[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(22): 7561–7568.
- [32] Chen C, Wang X, Wang Y, et al. Additive manufacturing of piezoelectric materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 2005141.
- [33] Zhou X, Nowicki M, Cui H T, et al. 3D bioprinted graphene oxide-incorporated matrix for promoting chondrogenic differentiation of human bone marrow mesenchymal stem cells[J]. *Carbon*, 2017, 116: 615–624.
- [34] Wei J H, Wang J L, Su S H, et al. 3D printing of an extremely tough hydrogel[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(99): 81324–81329.
- [35] Kobayashi M, Chang Y S, Oka M. A two year in vivo study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(16): 3243–3248.
- [36] Yang Y, Chen Z Y, Song X, et al. Biomimetic anisotropic reinforcement architectures by electrically assisted nanocomposite 3D printing[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(11): 1605750.
- [37] Yang Y, Chen Z Y, Song X, et al. Three dimensional printing of high dielectric capacitor using projection based stereolithography method[J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 414–421.
- [38] 赵峰, 李涤尘, 靳忠民, 等. PEEK熔融沉积成形温度对零件拉伸性能的影响[J]. *电加工与模具*, 2015(5): 43–47.
- [39] Zhang P, Heyne M A, To A C. Biomimetic staggered composites with highly enhanced energy dissipation: Modeling, 3D printing, and testing[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2015, 83: 285–300.
- [40] Dimas L S, Bratzel G H, Eylon I, et al. Tough compos-

- ites inspired by mineralized natural materials: Computation, 3D printing, and testing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(36): 4629–4638.
- [41] 马骁勇, 梁海弋, 王联凤. 三维打印贝壳仿生结构的力学性能[J]. *科学通报*, 2016, 61(7): 728–734.
- [42] Ingrole A, Aguirre T G, Fuller L, et al. Bioinspired energy absorbing material designs using additive manufacturing[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2021, 119: 104518.
- [43] Bates S R G, Farrow I R, Trask R S. 3D printed polyurethane honeycombs for repeated tailored energy absorption[J]. *Materials & Design*, 2016, 112: 172–183.
- [44] Ajdari A, Nayeb-Hashemi H, Vaziri A. Dynamic crushing and energy absorption of regular, irregular and functionally graded cellular structures[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2011, 48(3/4): 506–516.
- [45] Guell I A, Fabian A R, McKnight G, et al. Optimal design of a cellular material encompassing negative stiffness elements for unique combinations of stiffness and elastic hysteresis[J]. *Materials & Design*, 2017, 135: 37–50.
- [46] Wu Y H, Liu Q, Fu J, et al. Dynamic crash responses of bio-inspired aluminum honeycomb sandwich structures with CFRP panels[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 121: 122–133.
- [47] Grunenfelder L K, Suksangpanya N, Salinas C, et al. Bio-inspired impact-resistant composites[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(9): 3997–4008.
- [48] Caldwell R L, Dingle H. Ecology and evolution of agonistic behavior in stomatopods[J]. *Naturwissenschaften*, 1975, 62(5): 214–222.
- [49] Weaver J C, Milliron G W, Miserez A, et al. The stomatopod dactyl club: A formidable damage-tolerant biological hammer[J]. *Science*, 2012, 336(6086): 1275–1280.
- [50] Ribbans B, Li Y J, Tan T. A bioinspired study on the interlaminar shear resistance of helicoidal fiber structures[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 56: 57–67.
- [51] Yaraghi N A, Guarín-Zapata N, Grunenfelder L K, et al. A sinusoidally architected helicoidal biocomposite[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6835–6844.
- [52] Ren L Q, Zhou X L, Liu Q P, et al. 3D magnetic printing of bio-inspired composites with tunable mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(20): 14274–14286.
- [53] Suksangpanya N, Yaraghi N A, Pipes R B, et al. Crack twisting and toughening strategies in Bouligand architectures[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 2018, 150: 83–106.
- [54] McKittrick J, Chen P Y, Tombolato L, et al. Energy absorbent natural materials and bioinspired design strategies: A review[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2010, 30(3): 331–342.
- [55] Huang W, Zaheri A, Jung J Y, et al. Hierarchical structure and compressive deformation mechanisms of Big-horn sheep (*Ovis canadensis*) horn[J]. *Acta Biomaterialia*, 2017, 64: 1–14.
- [56] Huang W. Impact resistant and energy absorbent natural keratin materials: Horns and hooves[D]. San Diego: University of California, 2018.
- [57] Rice C, Tan K T. Horse hoof inspired biomimetic structure for improved damage tolerance and crack diversion[J]. *Composite Structures*, 2019, 220: 362–370.
- [58] Wang B F, Zhou B Q, Zhang X Y. A high toughness and light weight armor structure bioinspired design based on a bovine hoof wall[J]. *Materials Letters*, 2020, 264: 127296.

Research progress of 3D printing of bionic damping materials

YIN Nian¹, WANG Jianping^{2*}, CHEN Gengbiao¹, YI Jijun¹

1. School of Automobile and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China

2. Higher Vocational and Technical College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 200437, China

Abstract Compared with the traditional material manufacturing technology, the bottom-up additive manufacturing process of 3D printing technology has a high degree of similarity with the formation process of biological structures, which can more effectively mimic the complex structure and functionality of biomaterials. However, there are still some problems in technology and materials. And there is a lack of systematic research review. Based on different 3D printing technologies applied to the preparation of biomimetic damping materials, the technical characteristics of 3D printing technologies such as light curing technology, material extrusion technology, material jetting technology and powder bed fusion technology are reviewed. This paper summarises the development tendency of the 3D printing technology towards the microscopic scale. In this paper, the performance of pore structure, shell-like soft-hard phase stack sandwich structure, honeycomb-like lightweight porous structure, carapace-like spiral sandwich structure, horn-hoof hollow tube layered structure and other biomimetic damping materials are analyzed. The technical points and problems to be solved in the printing process of different printing technologies in the bionic damping materials are analyzed. The development trend of the 3D printing technology of the bionic damping materials is discussed from the aspects of new materials, new design, new means and new ways, so as to provide references for the rapid advancement of the technology.

Keywords 3D printing; biomimetic material; microstructure; technical characteristics ●



(责任编辑 王丽娜)