



Research  
Additive Manufacturing—Review

## 双向 4D 打印——对 3D 打印形状记忆材料可逆性的回顾

Amelia Yilin Lee\*, Jia An\*, Chee Kai Chua\*

Singapore Centre for 3D Printing, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 June 2017

Revised 4 September 2017

Accepted 7 September 2017

Available online 31 October 2017

#### 关键词

4D 打印

增材制造

形状记忆材料

智能材料

形状记忆合金

形状记忆聚合物

### 摘要

增材制造技术的快速发展和形状记忆材料的进步推动了四维（4D）打印的发展。由于一定程度上的外部刺激，人机交互作用、传感器和电池的需求将被消除，通过使用增材制造技术，可以生产出更复杂的设备和零部件。随着目前对形状记忆机制的理解和对增材制造技术的改进设计，4D 打印的可逆性已经被证明是可行的。传统的单向 4D 打印需要在编程（或定型）阶段进行人机交互，但是可逆的 4D 打印或双向 4D 打印将完全消除对人为干预的需求，因为编程阶段被另一种外界刺激所取代。这使得可逆 4D 打印部件完全依赖外部刺激。零部件在每次回收后都可能被重复利用，甚至在某个周期中可以持续使用——这是一个具有工业运用吸引力的方面。本文综述了影响 4D 打印的形状记忆材料的机制，目前在合金和聚合物上的 4D 打印研究结果，以及它们各自存在的一些局限性。对形状记忆材料的可逆性和利用三维（3D）打印技术制作的可行性进行了总结和分析。在对可逆 4D 打印技术相关内容的介绍中，本文也强调了 3D 打印技术的方法、相关驱动的机制以及实现可逆性的策略。最后，提出了可逆 4D 打印技术未来的研究方向。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

3D 打印技术也被称为“增材制造技术”或是“快速成型技术”，自 1987 年以立体平版印刷技术[1]模式实现商业化以来，已经有 30 年的历史了。利用 3D 技术打印所产生的零件已广泛用于新产品的原型制造，以及通过传统制造技术无法实现的结构和物体的制造。随着 3D 打印技术的发展，根据美国材料与试验协会（ASTM）的标准，将其分为 7 个工艺类别[2–4]：材料挤压、材料喷射、薄板层压、黏结剂喷射、粉末床融化、定向能量沉积和光固化成型。3D 打印技术的使用目前已经非常广泛，该项技术不再仅仅是用于工业生产或是学术研

究[5]；相反，它正在从一种原型方法转变为一种成熟的制造方法。然而，由于材料的局限性、铸造尺寸和成本问题[6]，3D 打印仍然无法取代大多数传统的制造方法。但是反过来，它却弥补了传统制造业生产的一些不足，可以制造出更加复杂和功能更加多样的新产品。然而，3D 打印技术应用的前景很大程度上依赖于新材料的开发。

在过去的 20 年里，关于形状记忆材料的研究已经有很多[7–12]，也被称之为“智能”材料。这些材料具有在适当的刺激下改变其形状或性质的能力。金属合金和聚合物是这些材料中最受欢迎的，并且已经引起了广泛的关注[13,14]。

\* Corresponding author.

E-mail address: [ylee057@e.ntu.edu.sg](mailto:ylee057@e.ntu.edu.sg); [anjia@ntu.edu.sg](mailto:anjia@ntu.edu.sg); [mckchua@ntu.edu.sg](mailto:mckchua@ntu.edu.sg)

3D打印“智能”材料的发展推动3D打印技术达到了更高的水平，即4D打印。4D打印是3D打印和第四维度（即时间维度）[15–17]的结合。这种技术允许打印的物体在适应环境的同时进行形状变化。这一突破性的技术主要是由于智能材料的快速发展和多材料打印的最新进展而发展起来的。特别是多材料聚合物打印的发展，使得聚合物的4D打印成为可能[16]，并且更多的机会和应用等待着被发现。

麻省理工学院（MIT）的自组装实验室是第一批开发和演示4D打印可能性的实验室之一。在2013年的一次TED（TED代表科技、娱乐和设计）演讲中，Skylar Tibbits，这位麻省理工学院自组装实验室的联合主任和4D打印的先驱，演示了3D打印材料如何适应他们的环境（比如水）和自组装[18]的过程。

虽然4D打印的前景在包装、医疗、建筑和汽车等许多应用领域被广泛看好，但不可否认的是，它仍然是一个非常原始的新技术，也面临着许多挑战和问题。这些重要的问题包括如何发展具有可逆性的形状记忆材料，如何改善形状记忆材料的可印刷能力，特别是可翻转的形状记忆材料，以及4D打印对象的可重复性问题。

可逆性通常被称为“双程记忆”，因为它给了材料两个永久的形状[19]。当前大多数的4D打印演示是单程的，这意味着设备必须在每次恢复之后重新编程。而在这里，编程或重新编程是指手动设置临时形状。将可逆性添加到4D打印中，这将允许重复执行并避免重新编程，意味着缩减了时间和人力成本。图1描述了不可逆（单程）形状记忆和可逆（双程）形状记忆的影响，以加热和冷却作为刺激。

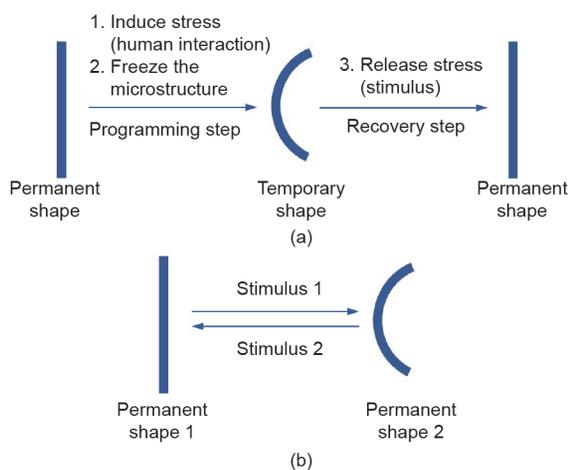


图1. (a) 不可逆（单程）形状记忆效应的过程链；(b) 可逆（双程）形状记忆效应的过程链。

另外，可重复性指的是在没有结构破裂或永久性改变的情况下重复整个周期的能力。本文讨论的主要议题是形状记忆材料，它可以用来进行3D打印，具有可逆性以及可重复性。

## 2. 3D 打印形状记忆合金和形状记忆金属

形状记忆合金（SMA）属于一种特殊的金属合金，能够在一定的刺激下恢复原来的形状。SMA通常在金属合金的两个转变阶段之间经历编程过程。这些阶段取决于温度[20]或磁场的差异[21]。这种转化现象被称之为形状记忆效应（SME）。

为了实现SMA和形状记忆金属（SMM）的3D打印过程，需要了解不同SMA和SMM的功能机制，然后才能评估它们的可重复性和当前的可打印性。

### 2.1. 形状记忆合金和形状记忆金属的功能机制

#### 2.1.1. 热形状记忆效应

首先，我们需要知道的是，合金可以存在于不同的阶段，并能获得不同的晶体结构。SMA通常存在于两个不同的阶段，并且有3种不同的晶体结构（孪晶型马氏体、非孪晶型马氏体、奥氏体），由此即产生了6种可能的转变[22]。SMA的形状记忆特征有3种类型[23,24]，即单程形状记忆效应（OWSME）、双程形状记忆效应（TWSME）和伪弹性（PE），如图2所示[23]。

在OWSME中，OWSMA在去除外力后仍保持变形状态。加热后，它会恢复原来的形状。实现这种转变的驱动力是奥氏体起始温度（ $A_s$ ）以上阶段之间的化学自由能之差，而这种起始温度是允许晶体可逆性的[25]。在较低的温度下，马氏体结构是稳定的，但在较高的温度下，奥氏体结构则会更稳定。变换的开始和结束有一个温度范围：马氏体转变的开始温度是马氏体起始温度（ $M_s$ ），而转变终止温度是马氏体终温（ $M_f$ ）[26]。SMA通常存在于两层马氏体结构中。对SMA来说，当施加载荷之后，通常会形成一个孪晶型马氏体结构。而当SMA的载荷被卸去以后，它便会保留原来的非孪晶型马氏体结构。奥氏体转变开始的温度是奥氏体转变初温（ $A_s$ ），奥氏体转变终止的温度是奥氏体终温（ $A_f$ ）。当加热后，孪晶型马氏体结构开始收缩并转变为奥氏体结构，从而导致形状的恢复。如果奥氏体被加热温度超过 $M_d$ ，那么马氏体不再受应力的最高温度，SMA将永久

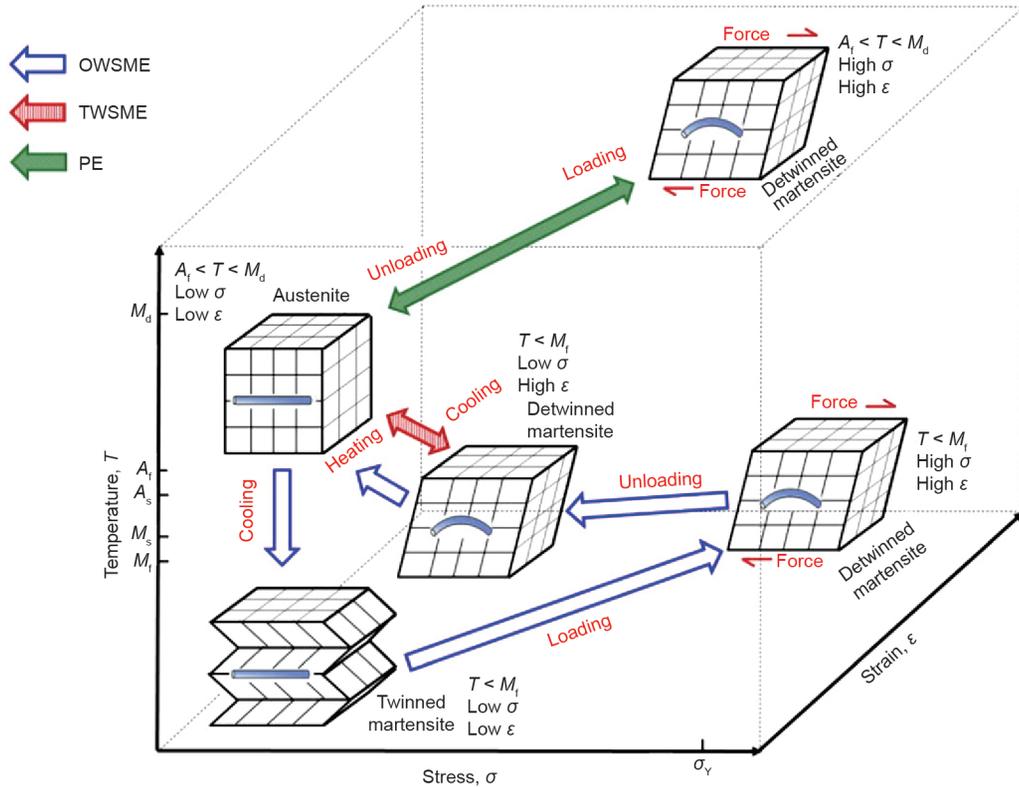


图2. SMA分相和晶体结构。当一个成双成对的马氏体加载到屈服强度 $\sigma_y$ ，高应力应变会改变马氏体为孪晶型马氏体。在应力解除后，结构保持不变，直到加热到 $A_i$ 和 $M_d$ 之间。当冷却到 $M_f$ 以下时，孪晶型马氏体就会形成；如果在 $M_i$ 以上，非孪晶型马氏体就会形成。（从参考文献[23]获得的许可）

变形[27]。一旦SMA再次冷却到马氏体起始温度（ $M_s$ ）后，转换将导致奥氏体恢复到马氏体结构，并在马氏体终温（ $M_f$ ）下完成。

一些通过合适的形变热处理获得的SMA可以显示TWSME[28]，也称为可逆SME。双程形状记忆合金（TWSMA）不像单程形状记忆合金（OWSMA）只能记住一个永久的形状，它可以同时记住材料在高温和低温下的形状。这种效应的独特功能是，合金不需要承受外部的机械应力[29]。对于TWSME，SMA将在两个阶段之间进行转换，一般来说，是在高温下奥氏体阶段和低温下的非孪晶相马氏体相之间转变。TWSME通常是通过裁剪一个有偏差的OWSMA驱动器来实现的，该驱动器在结构级别上表现为TWSMA[30]。

SME的最后一类是伪弹性（PE）。然而，这种效果并不像其他两种形式的SME那样令人满意。在PE的机制中，当载荷在 $A_i$ 和 $M_d$ 之间移除时，SMA完全恢复到原来的形状，并且不会释放任何热量。这个功能更像是弹性固体，因此，在智能材料的大背景下，它就不那么重要了。

磁滞是用来测量SMA在加热和冷却之间的过渡温

度差异的指标。一般来说，它是根据50%的材料冷却后转化为马氏体的温度和加热后将50%的材料转化为奥氏体[31]的温度的区间定义得到。对于应用程序的规范，这是一个非常重要的特性，因为快速执行应用程序需要一个小的磁滞，而一个大的磁滞则对慢速驱动应用至关重要[32]，对SMA材料的组成、热机械加工和应用的工作环境进行调整是很重要的，因为它们都影响着转变温度和磁滞回线。应力水平对磁滞也很重要，因为应力超过马氏体的屈服强度（镍钛合金[33]约为8.5%，而其他合金[34]则高达10%）将导致永久变形。

### 2.1.2. 磁性形状记忆效应

磁性SMA也被称为铁磁SMA。磁性SMA的机制是双边界运动[35]，也称为磁致塑性效应或磁诱导重新定位（MIR），以及磁场诱导下的相变。

马氏体结构的孪晶界运动依赖于磁能的差异，这超过了双边界附近原子位移所需要的机械能。磁能的差异是由于双相关变体中磁矩的变化取向造成的。MIR将导致磁化的突然增加，并导致形状的改变[36,37]。磁化的增加使得驱动频率更高，因为驱动能量是通过磁场传

输的，这比传热机制快得多[38]。然而，铁磁化在高温下丢失，表明磁性SMA只能在低温下运行[23]。

第二种机制是磁场诱导相变。这一机制类似于先前在热SME讨论中提到的温度诱导的马氏体转变。除了磁矩引起的定向能外，塞曼能量（ZE）在这一机制中起着至关重要的作用[39]。ZE是磁化体在外部磁场中的势能，也称为外磁场能量。这是由于相变饱和磁化的不同，其随磁场的变化而不断增大。然而，ZE只能大致地依赖于晶体方向，这意味着多晶体也可以作为执行器使用。通过在不同的相位（如从铁磁相位到顺磁或反铁磁相位）之间转换，可以使ZE最大化，反之亦然，因为饱和磁化之间的差异要大得多。

## 2.2. SMA 和 SMM 的 3D 打印示例

3D打印SMA的发展可以产生比聚合物应用范围更大的结构材料，用于建筑和医疗设备等领域的应用[16]。以这种方式打开形状记忆应用的新视角，因为3D打印技术可以用于制造复杂的几何图形，这是通过其他方式不可能实现的。牙套是4D打印金属的一个例子。目前，镍钛合金线用于矫正牙齿。镍钛合金也可以用于自膨胀支架[40]。当使用4D打印支架时，支架可以为患者定制，并且可以在没有气囊过程的情况下被激活，从而减少手术的侵害性。这样的SMA还没有最大化它们的潜力，因为大多数常规生产的SMA都受到简单几何的限制[41]。在金属3D打印中，由于应力增强而造成的最小失真通常是可取的；然而，4D打印的目的是为了诱导可编程性来转换成另一个形状。驱动器是应用程序所要求的。

镍钛合金是最受欢迎和受到广泛研究的SMA之一。虽然镍钛合金具有许多优异的功能特性，但其形状记忆性能最好，如具有高达8%的形状恢复比例。这是通过传统的方法不可能轻易制造出来的[41]。造成这种困难的主要原因有三点：首先，关于镍钛合金的机制，成分的变化会影响转变温度。在高温处理过程中，杂质元素会被吸收，导致氧化和微观结构缺陷[41]。其次，镍钛合金的形状记忆特性使其难以精确加工，并导致刀具的严重磨损[42]。最后，形状设置和热处理如退火可以影响镍钛合金的相变行为[43]。

### 2.2.1. 激光选区熔化

增材制造是制造镍钛材质零件的一种可能的解决方

案[44]。激光选区熔化（SLM）是一种用于此目的的增材制造工艺[45]；它被证明减少了制造周期的次数，因为最小的加工和形变热处理是必要的。根据Shishkovsky等[46]的报道，SLM还允许合金具有更高的显微硬度。

然而，SLM处理镍钛合金零部件也存在一些问题。由于金属镍的蒸发温度比金属钛要低，因此采取SLM技术生产的镍钛合金中镍的含量较低，导致其蒸发的倾向更大[47-49]，而且发现镍含量的降低会导致相变温度的升高[50]。与此同时镍含量的降低也可能是由富镍类型的镍钛合金的形成导致的[42,51,52]。

对采取SLM技术生产镍钛合金的一个惊人的发现是，它解决了传统方法中杂质含量增加的问题，由SLM生产的镍钛合金中杂质含量没有增加[47]。这可能是由于室内的惰性气体阻止了杂质的形成。生产的镍钛合金经过热回收后的变形测试，恢复到原来的形状。

在Meier等[53]对采取SLM技术生产镍钛合金零件的力学性能和功能特性进行的压缩试验中，研究人员发现，用该方法生产出来的合金部件要比传统的镍钛合金零件具有更低的断裂应变和应力。并且，采取SLM技术生产镍钛合金部件确实比传统的镍钛部件表现出更高的可逆应变和更低的不可逆应变性能。需要注意的是，这些测试都是在压缩压力下进行的。Andani等[54]还对采取SLM技术生产镍钛合金制备出来的镍钛SMA材料的弹性模量和延展性进行了进一步的测试，发现这些特征在很大程度上依赖于孔隙率和孔隙结构。为了更深入地了解SLM技术生产镍钛合金的功能，还需要在拉伸应力下进行进一步的研究。

除了镍钛合金外，还有其他类型的SMA增材制造技术，其中的一个例子就是使用SLM技术制造铜-铝-镍-锰SMA[55]。

### 2.2.2. 电子束融化

由于镍钛合金的应变恢复效应，Elahinia等[41]在生物医学应用中发现了3D打印镍钛合金部件的可能性；具体来说，镍钛诺与广泛使用的不锈钢有非常相似的应力-应变曲线。这些研究人员利用电子束熔化（EBM）[41]制造了一个多孔的镍钛合金嵌入体，然后借助4D打印技术将形状记忆和定制的优点最大化[56]。在这种情况下，SME提供了两种好处：其一是可以增强骨固定；其二是最小化创伤性手术[57]。在最近的一项研究中，Le等[58]成功地将一个SMA阴茎假体原型打印出来。

### 2.2.3. 激光熔化沉积

另一种用于打印SMA的技术是激光熔化沉积(LMD)。Khademzadeh等[59]通过微LMD研究了单相镍钛合金生产的参数和可能性。LMD还可用于制造铜合金[60]。

### 2.2.4. 加工特点

在Haberland等[42]的一项研究中,对在氩气环境下采用SLM技术生产的镍钛合金样品进行了实验,该样品是用SLM商品机Realizer SLM100(德国Realizer GmbH公司)制造的。打印厚度是50  $\mu\text{m}$ ,激光密度为85  $\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 。在恒氩气流条件下,在一个马弗炉内对样品进行热处理,在 $\text{H}_2\text{O}$ 气氛下,溶液退火条件为1225 K,持续5.5 h。热处理将会影响到循环加载后的步骤转换和性能。溶液退火使相温度略有降低,但仍高于初始粉末的转化温度。虽然结果表明,老化处理会导致镍的损失从而导致更高的转化温度,但轻度老化的SLM技术生产的镍钛合金样品材料(725 K, 24 h)的属性是最能与传统方法相媲美的。生产镍钛材料不可逆应变积累是由于位错的形成而产生的。在老化过程中,富镍沉淀物的形成就是对位错的一种抵抗。然而,粗糙的沉淀物失去了支持马氏体转变的潜在推动力[61]。因此,用更温和的老化处理SLM材料(625 K, 24 h)是高度可逆的,并且不可逆的应变积累要少一些。

另一项研究是由Dadbakhsh等[62]进行的,目的是研究SLM的参数如何影响几何特征、形状记忆反应和机械效能。在本研究中,用两个扫描参数制作了SLM样品:高扫描速度的高激光功率(HP)和低扫描速度的低激光功率(LP)。这样观察到的支撑在HP下更厚,有更高的体积分数,然而在LP的低激光功率下,对比起来在体积分数上更具有可比性,特别是当支撑厚度超过250  $\mu\text{m}$ 时。相较于LP的低激光功率,HP需要较低的转变温度。这是由于高冷却速率限制了沉淀和晶粒尺寸,从而稳定了奥氏体子粒。关于压力属性,我们发现HP样品可以承受更高的负荷。这可能是由于体积分数较高,尽管高扫描速度的HP样本在实际分数相当的情况下仍然较强。

### 2.3. 可重复性

在反复的机械或热载荷作用下,限制SMA应用的问题之一是功能疲劳。增加的不可恢复应变的积累决定了SMA的功能、耐久性和使用寿命[63–65]。缺陷生成和

转换循环是成正比的,位错、晶粒细化和特殊晶界( $\Sigma$ 边界)发生在转换循环[66,67]过程中。Bowers等[66]认为除了正常的马氏体相变途径外,在相变循环过程中还会激活一个额外的通路。这一额外的通路被称为对称分布的非相变通道(SDNPTP),并可能在功能疲劳中起关键作用。为了提高SMA的抗疲劳性,他们还提出了几种抑制SDNPTP的策略。

Haberland等[42]对SME的降解进行了循环实验。在第一个周期中,SLM材料显示了一个具有显著停滞的宽滞后现象;在每个循环中,不可逆应变不断积累,磁滞宽度相应减小。然而,SLM样品在第一个周期的可逆应变程度比传统的镍钛合金样品要高。这表明,由SLM成型材料制成的SMA可能具有比常规SMA更高的重复性。

### 2.4. 可逆性

正如在关于机制的讨论中提到的,在金属中有TWSME。经过某些热处理[68]后,OWSMA能够展示TWSME。其中一种方法是热处理后再进行热机械处理[69]。Wang等[69]把TWSME的概念引入到具有狭窄磁滞的钛-镍-铜形状记忆合金(TiNiCu SMA)中。之后,弹簧在受热时能够收缩,在加热时延长,弹簧的回收率增加到58%。另一种可以在合金中诱导TWSME的方法是电化学加氢法[70]。然而,在这种情况下,在前50个周期中,TWSME的变化非常小。

由于繁琐的培训要求,TWSMA很少在商业上应用。此外,它们通常会产生由OWSMA提供的相同材料的大约一半的应变恢复能力。而这种性能又容易迅速恶化,尤其是在高温下。TWSMA的主要问题是最大应变和变形率仅为7%[28]。

到目前为止,由于4D打印中未解决的问题,如低恢复应变性能,以及因蒸发而降低了镍含量(因为大多数金属增材制造需要高能量)、表面光洁度较差[71]等,所以没有出现可逆的4D打印的SMA。

## 3. 3D 打印形状记忆聚合物

与SMA相比,形状记忆聚合物(SMP)具有更大的优势。它们的可恢复性最高可达400%,而SMA的可恢复性为8%~12%。它们也具有更多的可调谐特性,可以通过调整相对分子质量和形成复合材料来实现[72];其

中一些是生物相容和生物可降解的，因此适合生物医疗设备。最后，SMP是轻量级[73]，因此可以用于汽车、航空航天等应用[74-79]。

### 3.1. SMP 机制

SMP由网络点和分子开关组成，它们是物理或化学的交联。这些交联会有助于热转换成为开关域。热塑性塑料相分离形态学的形成是材料SME背后的基本机制。一个相位作为分子开关，另一个相位提供物理交联。对于热固性，化学交联的开关段是网络节点之间的网络链，聚合物段的热转换被用作形状记忆开关。与热塑性塑料相比，热固性塑料的蠕变较小；另一方面，在恢复过程中不可逆的变形较小。此外，热固性塑料通常比热塑性塑料具有更好的化学、热力学、机械和形状记忆特性[80]。

虽然有许多可能的刺激类型，但本文仅讨论了三种最常见的对SMP的刺激，包括：温度变化（热响应）、化学变化（化学反应，包括水和pH的变化）和光（没有温度变化的光响应）[81]。

在聚合物中有几种实现材料SME的工作机制。

#### 3.1.1. 温敏 SMP

在聚合物材料中由热引起的材料SME是建立在一个二元体系的基础上的，其中一个成分（通常是基质）始终保持弹性，而另一个成分（纤维）可逆地根据温度范围改变刚度，这就是可逆开关[82]。玻璃转换温度和熔化温度通常用于实现热响应性材料SME聚合物刚度的变化。

典型的材料SME周期有两个阶段：其一是编程过程，其中的材料被变形为一个临时形状，另外就是恢复过程[83]。根据这两个基本阶段划分，温敏SMP有三个工作机制：双态机制（DSM）、双组式机制（DCM）和部分过渡机制（PTM），如图3所示[84]。

(1) DSM。玻璃过渡状态通常用于DSM[85]。在玻璃转变温度（ $T_g$ ）之上，聚合物处于橡胶态；例如，弹性体通常有一个低于室温的转变温度（ $T_g$ ），故而它们在室温下是橡胶态的[84]。因此，它们更灵活，容易变形。在 $T_g$ 下，聚合物处于玻璃态，并且更脆更硬。当冷却到 $T_g$ 时，已经发生的形变将会保持不变，微布朗运动被冻结在玻璃态。即使解除了相应的外加约束，扭曲的形状在很大程度上仍然保留。该聚合物仅在加热到 $T_g$ 以上时才回到其橡胶状态，从而激活微布朗运动，并使其

恢复原状[86]。

由于玻璃转变是大多数聚合物中普遍观察到的现象，所以热响应的SME可能是几乎所有聚合物及其复合材料的内在特性。交联，无论是物理的还是化学的，都需要储存弹性能量，这就为恢复提供了驱动力[87]。

(2) DCM。DCM通常有两个或两个以上的组件，可以有硬/软性结构，或弹性矩阵/过渡构件[88]。硬性或弹性基体在整个过程中具有相对的弹性，可以在编程过程中储存弹性能量。软性或过渡段包体被认为是过渡元件，其刚度随加热而变化。在低温条件下，由于较高的刚度，过渡元件可以阻止其在低温下的形状恢复。再加热元件软化过渡组件以去除约束，并激活储存的弹性能量使聚合物恢复到原来的形状[82]。

(3) PTM。在PTM中，不同于DSM和DCM中将聚合物加热到高于 $T_m$ （熔化温度）或 $T_g$ （玻璃转换温度）以上，而是将聚合物加热到处于过渡范围内的温度。在这种情况下，未变软的部分充当弹性元件来储存弹性能量，而软化部分则起到过渡成分的作用[84]。

在实践中，DSM、DCM、PTM可以单独使用或组合使用。

虽然冷却是一种非常规的方法，但可以用来获得形状记忆。它的功能与加热相反。例如，将冷却剂应用于由聚合物海绵填充的混合海绵，其水溶液为泊洛沙姆

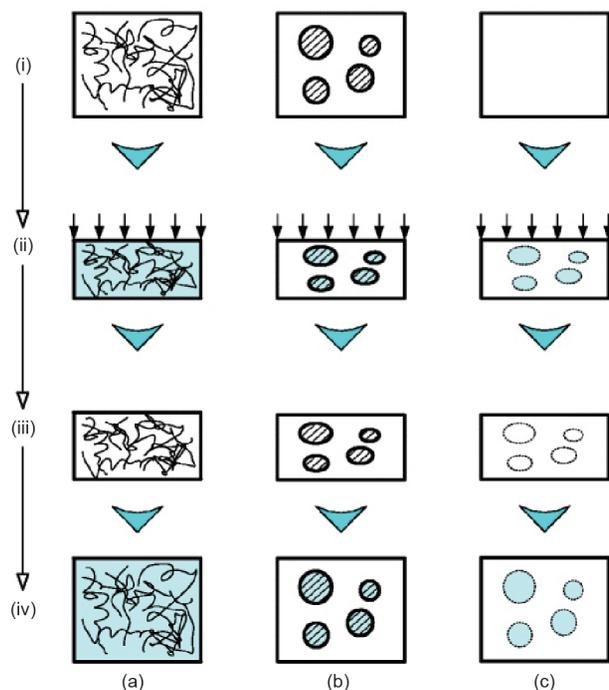


图3. 温敏SMP的基本工作机制。(a) DSM; (b) DCM; (c) PTM。四步：(i) 低温初始样品；(ii) 加热和压缩；(iii) 冷却和约束去除；(iv) 加热后的形状恢复。（从参考文献[84]获得的许可）

407[89]。大多数温敏SMP加热到 $T_g$ 以上；然后，用应力诱导以使形状变化，然后冷却以固定临时形状，最后再加热以达到形状恢复。Wang等[89]建议可以采取这样一种方法，即在施加应力和加热到35°C之前，先将径向海绵冷却，从而实现暂时的形状固定。有趣的是，形状恢复可以通过在水中冷却或浸泡的方式实现。

### 3.1.2. 化学响应 SMP

当将化学响应SMP浸没到合适的化学物质中，可以在聚合物中广泛地观察到塑化效应[90]。塑化效应降低了聚合物的转变温度( $T_g$ )；因此，可能不需要加热到 $T_g$ 以上就能够实现过渡过程。这种效应为形状的恢复提供了替代方案。化学响应可以由pH值、离子强度或试剂质量来触发[91]。

化学响应的SME有三种机制：软化、膨胀和溶解。对于化学响应性的SME，凝胶和水凝胶已经被广泛应用于形成形状记忆[12]。

(1) 软化。Huang等[92]的一项研究表明，聚氨酯(PU)的驱动可以通过水汽或水作为催化剂来实现。一块预先弯曲好的PU线，其初始 $T_g$ 为35°C，若将其沉浸在22°C的室温水环境中，它将变得柔软并逐渐恢复原来的形状。因为吸水量不足5%，所以不会发生膨胀现象。乙醇也被证明能以更快的速度催化PU发生上述软化过程。

(2) 膨胀。一种预变形的聚苯乙烯可以在室温丙酮中浸泡16 h[84]后恢复原状。类似的，虽然软性隐形眼镜是没有水的玻璃状，但浸泡在水或溶液中会变得柔软富有弹性，这意味着 $T_g$ 降低。

另一种类型的SMP是形状变化的凝胶(SCG)，它是一种水凝胶。通过改变交联度，或通过诱导聚合物的混相性改变来影响膨胀和溶剂分子[91]。例如，通过调整pH值可以提高交联度，交联密度的增加可以降低膨胀的程度。

在Varghese等[93]所做的一项研究中发现金属离子如 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等的作用下，水凝胶从圆筒状凝胶样品可逆地转变成中空球形或椭球形。在用盐酸洗出金属离子后，水凝胶恢复了原来的形状。在这种情况下，金属离子的浓度起到刺激化学反应形状变化的作用。

(3) 溶解。当软化达到极端时，过渡成分将被溶解到周围的介质中[94]。将一个原始星形环状物用硅酮填充70%（体积分数）的三水乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

溶液后，加热至三水乙酸钠的熔点，然后在水中冷却至室温（约22°C）。三水乙酸钠逐渐溶解到水中，从而使硅酮恢复其原有的形状。

### 3.1.3. 光敏 SMP

Lendlein等[78]报道说，含有肉桂酸基团的聚合物在暴露于紫外线(UV)光照下能够形成新的临时形状。这些形状在很长一段时间内都是稳定的，但是当暴露在不同波长的紫外线下时，它们可以恢复原来的形状。在一项测试中(图4)[78]，发现了像温敏SMP一样的光敏SMP需要通过外力进行编程，以引起聚合物的变形。Lendlein等还测试了一种独立的非变形聚合物，但没有产生同样的结果。Lendlein等[78]在其形状恢复后设法得到了接近原始长度的聚合物，并连续进行了两个周期的实验。在形状记忆属性中没有观察到变化；然而，可以看到薄膜从清澈变成了淡黄色。很有可能是因为光可逆交联的部分分裂导致了力学性能的改变。这项研究为其他研究人员的工作奠定了基础，他们随后研究了光敏SMP，特别是在微细胞和水凝胶方面[95–98]。

## 3.2. SMP 的 3D 打印实例

采用增材制造实现4D打印的两种主要材料包括：一是SMP，它具有短暂的形状固定和加热恢复的功能；第二种是凝胶，当溶剂分子扩散成网状时可以膨胀。

### 3.2.1. 聚合物喷射技术

4D打印的方式之一是化学反应，特别是水激活机

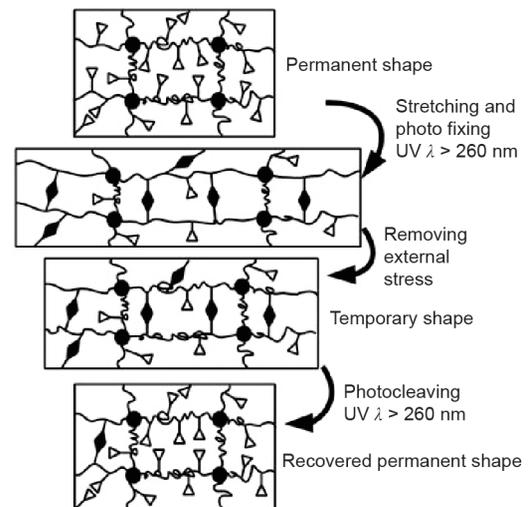


图4. 在接枝聚合物网络中，光响应形状记忆聚合物(SMP)的分子机制。空心三角形代表色标，填充的圆圈代表永久的交联，而填充的钻石则代表照片可逆的交联。(从参考文献[78]获得的许可)

制。通过与Autodesk, Inc.和Stratasys公司合作, Tibbits[16]研究了3D打印技术, 包括打印遇水膨胀的智能材料。研究人员从一个一维(1D)链开始, 将其自组装成二维(2D)片“MIT”, 然后用二维的片折叠成一个三维(3D)体[16] (图5)。所使用的材料是一种亲水聚合物, 在水中会发生膨胀现象, 其实际膨胀率达到150%。在这种情况下, 研究人员使用了一种刚性材料作为框架, 并编写了智能材料作为该物体的铰链。当物体浸入水中时, 只有智能材料部分(铰链)启动。

一种更常见的4D打印激活方法是, 利用高温高压来触发形状变化[99]。根据铰链的设计, 形状记忆复合材料可以以不同的速度和不同的方向进行弯曲。Ge等[99]发明了一种打印的活性复合材料(PAC), 采用3D多材料聚合物打印机(Objet260 Connex, 美国Stratasys公司)打印。该PAC是一种由双层复合系统组成的被基体覆盖的SMP纤维。基体是一种弹性体, 在压力释放后, 它会回到无应力状态。但是, SMP保留了拉伸配置特性, 分子的微观状态被冻结。当PAC再次加热到高于 $T_g$ 后, 恢复原状。这个周期显示在图6中, 它描述了Ge等早期的研究[99], 他们通过对SMP纤维的不同排列来研究PAC层板的弯曲, 从而形成线圈、扭转和

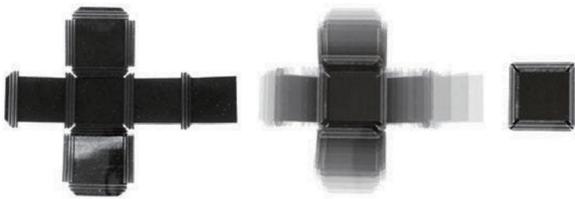


图5. 用一种智能的亲水聚合物材料, 将一个未填充的立方体折叠起来; 当浸入水中时, 智能材料启动, 物体折叠成立方体。(从参考文献[16]获得的许可)

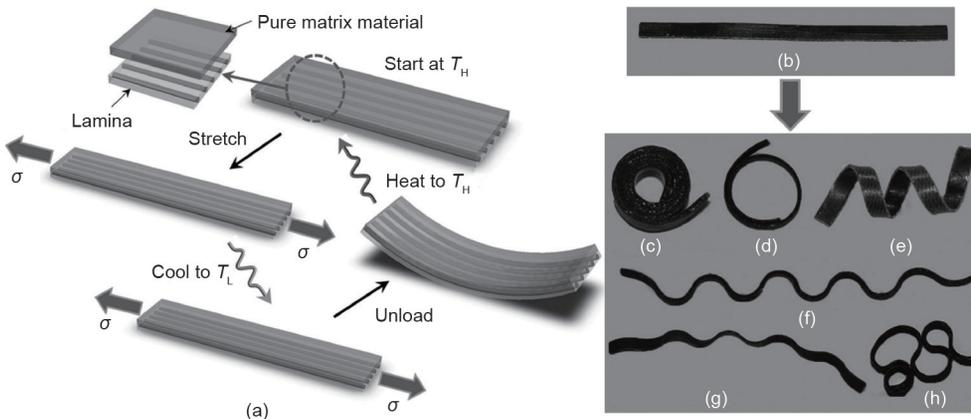


图6. 由层压板结构设计得到的PAC层压板的复杂的低温形状。(a) 双层层压板(一层设计成具有规定方向的纤维薄片, 另一层作为一个纯基体材料)打印, 然后加热到 $T_H$ (高温 $60^\circ\text{C}$ )拉伸, 冷却到 $T_L$ (低温 $15^\circ\text{C}$ )释放。在释放应力后, 它呈现出一个复杂的形状, 这取决于层压板结构。再加热后, 它就会呈现出原来的形状——一个平坦的长方形。(b) 原形的实际条带。(c)~(h) 该过程与不同纤维结构的结果。(从参考文献[99]获得的许可)

波浪形状。这项研究为他们日后的研究奠定了基础。如前所述, Ge等[100]模拟了一个立方体的折叠和一个以PAC为铰链的金字塔。在相似的研究中, 有研究者提出了形状变化的机制和理论模型, 并对其进行了实验研究, 以便更好地理解材料的复杂变化行为[101]。

在恢复过程中, PAC弯曲的概念得到了改进, 以实现顺序形状变化和多形状变化[102–104]。纤维占基体的百分比是不同的, 以便用同样的材料实现连续形状的改变[103,104]。在对SMP的早期研究中, 研究人员通过使用两个或两个以上的过渡点的多种材料实现了三维形状记忆效应(tri-SME)[105–111]。Wu等[102]用4D打印技术对传统制造的工作进行了平行分析, 展示了一种用基体中大量的数字SMP光纤设计和制造平面分层复合材料的方法, 研究并优化了实现控制弯曲和形状变化的参数, 以实现不同的临时和永久形状。通过扩展这一概念以获得兰花形状, 进一步证明了形状可变性的可能性[112]。该结构的变形是通过改变 $T_g$ , 并且只使用了两种基本材料来创造不同的智能材料而实现的。

### 3.2.2. 立体平版印刷技术

上面描述的PAC方法的局限性在于, 由Stratasys公司提供的材料是专有的, 因此不能被随意改造。Ge等[113]提出的一种新的4D打印方法, 即运用高分辨率投影微型立体平版印刷技术。该方法的主要优点是分辨率和可自由调节材料性能。通过单一材料的SMP在 $T_g$ 为 $43^\circ\text{C}$ 的条件下, 可实现形状记忆[113]。Choong等[114]也进行了类似的研究, 而且也提出了一些应用, 比如可以将支架缩小到较小的直径进行微创手术和形成微夹具。在另一项研究中, 导电碳纳米管油墨被印在一个立体打印

的聚己内酯（PCL）模型上，旨在用于形状记忆电子器件[115]。Zarek等[116]提出的另外两种利用数字光处理（DLP）技术的4D打印的应用是关于贵重珠宝和时尚服装方面的。

Miao等[117]采用光固化成型生物打印技术4D打印了一种新型的可再生大豆油环氧丙烯酸酯。“4D生物打印”指的是一组人造的可编程自组装、自折叠或自适应技术，并且是由外部环境触发[118]。利用该技术制造的支架，在 $-18^{\circ}\text{C}$ 时可以保持其某一固定的形态结构，当达到人体温度（ $37^{\circ}\text{C}$ ）时，会完全恢复到其初始的形状，这一结果显示了其在生物医学领域应用的巨大潜力。此外，细胞毒性试验已从统计学上证明，多效人骨髓间充质干细胞（hMSC）的黏附和增殖可与聚乳酸（PLA）和聚己内酯（PCL）相媲美。

### 3.2.3. 熔融沉积制造

另一种可以实现形状记忆或通过加热机制改变形状的3D打印技术是熔融沉积制造（FDM）[119]。在这个特殊的例子中，所用的材料是PLA，由于工作台或现有层的约束，当在制造过程中发生加热和快速冷却循环时，内部应力在打印材料中积累。打印完成后，内部应力在打印材料中储存了很长时间，直到材料被加热到 $T_g$ 以上。

利用FDM技术打印生物复合材料为4D生物打印技术的发展提供了一个范例[120]。与传统生产的木材生物复合材料相比较，打印的木质增强生物复合材料的力学性能较差。然而，该研究发现打印的木质生物复合材料与其他传统技术制造的木质增强生物复合材料不同，其目的是为了增加强度和刚度；但是，这种复合材料出现的一个新功能是能够实现自身形状塑造的驱动过程。FDM技术的使用导致了耗水量的增加，这个现象类似于聚羟基脂肪酸酯（PHA）或PLA的吸水行为，因此可以利用吸水膨胀作为一个刺激[121]。天然生物聚合物的使用可以更好地适应生物医学领域的应用。

### 3.2.4. 水凝胶挤出

哈佛大学工程与应用科学学院（SEAS）的研究人员创建了一个4D打印系统，该系统受到仿生4D打印的启发，以模拟植物系统对外界刺激的反应[122]。他们开发了一种水凝胶复合材料，可以通过可编程的双层结构实现4D打印。水凝胶膨胀是各向异性的，可以控制

水化过程中发生的复杂形状变化[123,124]。为了实现不同的弯曲和扭转构象，还对打印路径进行了控制。研究人员成功地模拟了兰花和马蹄莲花的形状。

上面描述的所有工作都只能实现单程的形状记忆。在每次使用之后，复合材料需要重新编程。因此，复合材料的这些功能和应用更适用于复杂的结构，不需要改变形状，或者只需要一个形状改变，如心脏支架[125]。

### 3.3. 可逆性

如前所述，材料的进步是3D打印技术进步的巨大推动力。同样，最近在可逆SMP上的进展推动了更多可逆的4D打印研究。SMP的可逆性促进了所有行业的功能使用，因为它减少了不断的重新编程的工作量。这对于生物医学应用尤其有用，例如，植入的设备不能手动重新编程，这时就需要使用外部条件实现可逆性[126]。

大多数单向SMP复合材料使用热量作为恢复机制进行编程，以获得一个临时的形态。编程步骤通常是手动压力[5,16,18,100,103,112,113,125]。为了实现TWSME，在生产过程中，必须将编程步骤移除或以另一种方式嵌入到SMP组合中。在液晶弹性体（LCE）中发现了潜在的双程形状记忆特性；然而，其制造成本高，且SME不稳定，这些都限制了其在工业方面的应用[127]。因此，为了达到这样的效果[128]，引入了SMP与PU的层压板。当加热到 $60^{\circ}\text{C}$ 时，层压板发生卷曲现象；而当它冷却到室温时，它就会散开。经过周期性实验后，它被证明具有良好的重复性。其他许多后续的研究也显示了类似有希望的结果[129,130]。同样，其他研究也采用了不同的机制来实现可逆SMP[131]。这些研究都表明了可逆4D打印的巨大可能性。

如前所述，大多数4D打印技术都是不可逆转的，必须通过引入人的交互作用来编程，然后通过外部条件的刺激来恢复。为加强3D打印SMP的功能，可逆性是必不可少的。虽然可逆性不是很常见，但在实现可逆SMP上已经有了一些突破。

#### 3.3.1. 聚合物喷射技术打印样品的可逆性

第一个突破是Mao等[132]的研究，这些研究人员并没有采用一种刺激方案，而是将SMP和水凝胶协同作用在一起作为刺激。因为SMP受到温度的刺激，而水凝胶在水溶液中膨胀。这两个机制允许其在两个稳定的配置之间切换。该设计的两个关键概念：一个是水凝胶的膨

胀力能引起SMP内部应力；另一个是SMP特性的温敏性能随时间调节形状变化。标准SMP和弹性体双层之间的另一层水凝胶使PAC能够从单程驱动转变为双程驱动。这个周期有五个阶段。首先，将组件在冷水中浸泡12 h，然后将其放入热水中，使SMP加热到 $T_g$ 以上，以实现弯曲，然后将其冷却至室温，继而晾干。水凝胶在干燥过程中会收缩。最后，为了实现恢复，组件会再次被加热。

### 3.3.2. 水凝胶挤压样品的可逆性

Naficy等[133]最近的另一项研究是通过两种不同的刺激——水合和温度实现了可逆性（图7）。这种3D打印的水凝胶基墨水具有可逆性。采用挤压式打印机将一个立方体的平面结构用水凝胶打印出来，其铰链由各种水凝胶油墨配方制成。研究人员利用一个立方体模型对参数进行优化，并预测其弯曲特性。在水凝胶中产生整个结构，增强了其在生物医学工程中的适用性，因为它可以用来模拟原生组织的复杂运动[134]。

## 4. 总结

每种增材制造技术及其适用的形状记忆材料见表1 [4,16,41,44–60,99–111,113–117,119–121,123–125,132–134]。

表1 增材制造技术及其适用的形状记忆材料

AM process categories based on ASTM F2792 standard [4]	AM systems	Applicable materials	Refs.
Binder jetting	NA	NA	NA
Directed energy deposition	LMD	Metals NiTi and Cu alloys	[59,60]
Material extrusion	FDM	Polymers PLA and wood-reinforced composites	[119–121]
	Hydrogel extrusion	Polymers Hydrogels	[123–125,133,134]
Material jetting	Material jetting by PolyJet	Polymers Proprietary materials	[16,99–111,132]
Powder bed fusion	SLM	Metals NiTi and Cu-Al-Ni-Mn alloys	[44–55]
	EBM	Metals NiTi alloys	[41,56–58]
Sheet lamination	NA	NA	NA
Vat photopolymerization	Stereolithography	Polymers PCL and novel renewable soybean oil epoxidized acrylate	[113–115,117]
	DLP	Polymers Methacrylate PCL	[116]

AM stands for additive manufacturing.

## 5. 相关结论和可逆 4D 打印展望

与SMA相比，SMP具有更加光明的前景，并且由于更多的刺激和更丰富的材料，在增材制造方面显示出更好的发展前景。尽管SMP已经出现了三四十年，如图8所示[13,14,16,102,109,127,132,133,135–142]，多种形式SMP的发展耗时将近20年，这两年又发展出了第

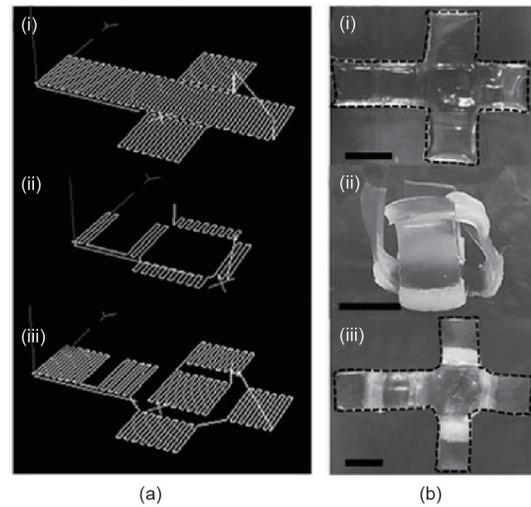


图7. 用于立方体盒的印刷图案，以及在不同温度下打印出来的图案。(a) 打印头运动结构的模式：(i) 底座；(ii) 驱动部分；(iii) 周围的矩阵。(b) 印刷盒的一系列图像：(i) 印刷盒；(ii) 同一印刷盒在室温下的膨胀状态；(iii) 其在60°C下的热响应。刻度条是1 cm。断裂的线突出了水凝胶的边缘。（从参考文献[133]获得的许可）

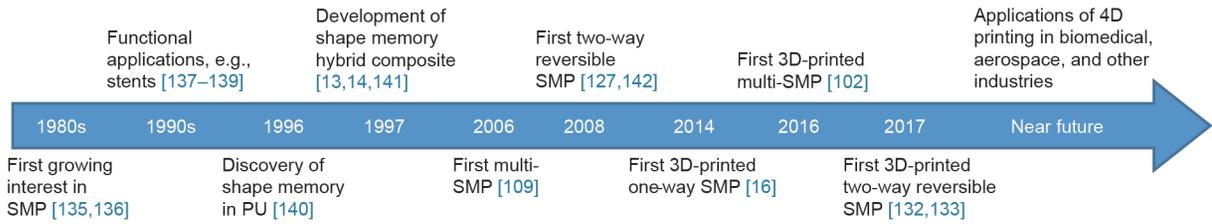


图8. SMP和3D打印SMP进展时间轴。

表2 用于激活SMA和SMP的所有不同的刺激

	Conventional SMAs	3D-printed SMAs	Conventional SMPs	3D-printed SMPs
One-way	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive</li> <li>• Magnetic-responsive</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive</li> <li>• Chemo-responsive</li> <li>• Photo-responsive</li> <li>• Mechano-responsive and more</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive</li> <li>• Chemo-responsive</li> <li>• Photo-responsive</li> </ul>
Two-way/reversible	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive</li> </ul>	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo-responsive in LCE</li> <li>• Thermo- and mechano-responsive in semi-crystalline elastomer laminates</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermo- and chemo-responsive</li> </ul>

一个可逆SMP。然而，从3D打印的单程SMP，到多形状的SMP，再到最近的可逆4D打印的成果，在短短三年的时间里就完成了。智能材料的发展为4D打印的发展和改进奠定了基础。

表2整合了可能用于激活SMA和SMP的所有不同的刺激，无论是通过常规的制作还是3D打印，这个表中显示了更多的机制用于常规的形状记忆材料，而不是4D打印。这是由于3D打印技术的局限性，以及3D打印中可用的各种材料的缺乏。3D打印的材料和技术的数量直接关系到4D打印的可用机制。同样，虽然在4D打印中不可能有可逆性，但进行可逆性的设计需要对材料形状记忆效应及当前打印方法和材料激活机制所设定的局限性有透彻的了解。

4D打印聚合物的发展已从单级恢复到多级。在多级恢复过程中，通过操纵相同的刺激来控制聚合物相应状态，这主要是通过精确的温度控制进行的[102,103]。随着相关控制技术的成熟，可逆4D打印的可行性得到了验证。Mao[132]和Naficy等[133]所进行的研究与传统方法所制备的可逆SMP的研究非常相似，研究人员通过不同的刺激方案设计组件，通过不同的刺激来诱导内应力，从而实现转化变成第二个永久形状。虽然是不同的材料和应用，但这两项研究使用的确实是相同的机制。这两种机制具有化学反应性和热反应性。随着这一进展，更多的研究可以被引导到结合两个或更多的刺激来实现4D打印的可逆性，并且更多功能将可以运用到日常生活中去。由于SMP有许多可能的机制，许多刺激的组合可能会出现，并用于不同的目的，如根据太阳光量激活自身

的遮阳板、根据外部环境激活自身的开关[143]。SMP还适用于需要可逆驱动的生物医学领域。3D打印的前景和重要性可以随着可逆4D打印的发展而扩大。

然而，金属4D打印已经实现了有限的可逆性。这是因为即使是通过传统的制造，还需要经过单调乏味的训练，而且制造出来的部件抗疲劳能力较差，会导致可逆应变的快速缺失。此外，即便是针对OWSMA，在研究人员开始开发可逆转的4D合金打印之前，还有其他一些限制和挑战需要克服。所面临的这些挑战包括低应力复原、粗糙加工水平和糟糕的力学性能。尽管在不久的将来，合金的4D打印的发展可能不会那么迅速，但是合金的4D打印仍有巨大的前景，它可以用于自动化、电子设备、生物医学设备，甚至是我们的日常生活中。

## Acknowledgements

This research is supported by the Singapore Centre for 3D Printing, which is funded by the Singapore National Research Foundation.

## Compliance with ethics guidelines

Amelia Yilin Lee, Jia An, and Chee Kai Chua declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Wohlers T, Gornet T. History of additive manufacturing. In: Wohlers T, editor

- Wohlers report 2014: Additive manufacturing and 3D printing state of the industry. Fort Collins: Wohlers Associates Inc., USA; 2014. p. 1–34.
- [2] Chua CK, Leong KF. 3D printing and additive manufacturing: Principles and applications. 5th ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2017.
  - [3] Khoo ZX, Teoh JEM, Liu Y, Chua CK, Yang SF, An J, et al. 3D printing of smart materials: A review on recent progresses in 4D printing. *Virtual Phys Prototyping* 2015;10(3):103–22.
  - [4] ASTM International. ASTM F2792–2012a Standard terminology for additive manufacturing technologies. West Conshohocken: ASTM International; 2012.
  - [5] Leist SK, Zhou J. Current status of 4D printing technology and the potential of light-reactive smart materials as 4D printable materials. *Virtual Phys Prototyping* 2016;11(4):249–62.
  - [6] Huang SH, Liu P, Mokasdar A, Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: A literature review. *Int J Adv Manuf Technol* 2013;67(5–8):1191–203.
  - [7] Humbeeck JV. Non-medical applications of shape memory alloys. *Mater Sci Eng* 1999;273–275:134–48.
  - [8] Mantovani D. Shape memory alloys: Properties and biomedical applications. *JOM* 2000;52(10):36–44.
  - [9] Meng H, Li GQ. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer* 2013;54(9):2199–221.
  - [10] Xiao X, Kong D, Qiu X, Zhang W, Liu Y, Zhang S, et al. Shape memory polymers with high and low temperature resistant properties. *Sci Rep* 2015;5:14137.
  - [11] Leng JS, Lu HB, Liu YJ, Huang WM, Du SY. Shape-memory polymers—A class of novel smart materials. *MRS Bull* 2009;34(11):848–55.
  - [12] Osada Y, Matsuda A. Shape memory in hydrogels. *Nature* 1995;376(6537):219.
  - [13] Wei ZG, Sandström R, Miyazaki S. Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems: Part I shape-memory materials. *J Mater Sci* 1998;33(15):3743–62.
  - [14] Wei ZG, Sandström R, Miyazaki S. Shape memory materials and hybrid composites for smart systems: Part II shape-memory hybrid composites. *J Mater Sci* 1998;33(15):3763–83.
  - [15] Pei E. 4D printing: Dawn of an emerging technology cycle. *Assembly Autom* 2014;34(4):310–4.
  - [16] Tibbitts S. 4D printing: Multi-material shape change. *Archit Des* 2014;84(1):116–21.
  - [17] Pei E. 4D printing—Revolution or fad? *Assembly Autom* 2014;34(2):123–7.
  - [18] Tibbitts S. The emergence of “4D printing”. TED Talk; 2013 Feb.
  - [19] Li JJ, Rodgers WR, Xie T. Semi-crystalline two-way shape memory elastomer. *Polymer* 2011;52(23):5320–5.
  - [20] Funakubo H. Shape memory alloys. New York: Gordon and Breach Science Publishers; 1987.
  - [21] O’Handley RC. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys. *J Appl Phys* 1998;83(6):3263–70.
  - [22] Sun L, Huang WM. Nature of the multistage transformation in shape memory alloys upon heating. *Met Sci Heat Treat* 2009;51(11–12):573–8.
  - [23] Jani JM, Leary M, Subic A, Gibson MA. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Mater Des* 2014;56:1078–113.
  - [24] Lagoudas DC. Shape memory alloys: Modeling and engineering application. New York: Springer; 2008.
  - [25] Fredmond M, Miyazaki S. Shape memory alloys. New York: Springer-Verlag Wien GmbH; 1996.
  - [26] Buehler WJ, Gilfrich JV, Wiley RC. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Appl Phys* 1963;34(5):1475–7.
  - [27] Duerig TW, Pelton AR. Ti–Ni shape memory alloys. In: Boyer R, Welsch G, Collings EW, editors *Materials properties handbook: Titanium alloys*. Russell: ASM International; 1994. p. 1035–48.
  - [28] Yoo YI, Lee JJ, Lee CH, Lim JH. An experimental study of the two-way shape memory effect in a NiTi tubular actuator. *Smart Mater Struct* 2010;19(12):125002.
  - [29] Eftifeeva A, Panchenko E, Chumlyakov Y, Maier HJ. Investigation of the two-way shape memory effect in [001]-oriented  $\text{Co}_{35}\text{Ni}_{35}\text{Al}_{30}$  single crystals. *AIP Conf Proc* 2016;1698(1):03002.
  - [30] Sun L, Huang WM, Ding Z, Zhao Y, Wang CC, Purnawali H, Tang C. Stimulus-responsive shape memory materials: A review. *Mater Des* 2012;33:577–640.
  - [31] Buehler WJ, Wang FE. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. *Ocean Eng* 1968;1(1):105–8.
  - [32] Liu Y. Some factors affecting the transformation hysteresis in shape memory alloys. In: Chen HR, editor *Shape memory alloys*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2010. p. 361–9.
  - [33] Dynalloy Inc. Technical characteristics of Flexinol actuator wires. Tustin: Dynalloy, Inc.; 2011.
  - [34] Dolce M, Cardone D, Marnetto R. Implementation and testing of passive control devices based on shape memory alloys. *Earthq Eng Struct D* 2000;29(5):945–68.
  - [35] Paul DI, McGehee W, O’Handley RC, Richard M. Ferromagnetic shape memory alloys: A theoretical approach. *J Appl Phys* 2007;101(12):123917.
  - [36] Planes A, Mañosa L. Ferromagnetic shape-memory alloys. *Mater Sci Forum* 2006;512:145–52.
  - [37] Chopra HD, Ji CH, Kokorin VV. Magnetic-field-induced twin boundary motion in magnetic shape-memory alloys. *Phys Rev B* 2000;61(22):R14913–5.
  - [38] Tellinen J, Suorsa I, Jääskeläinen A, Aaltio I, Ullakko K. Basic properties of magnetic shape memory actuators. In: *Proceedings of 8th International Conference ACTUATOR 2002*; 2002 Jun 10–12; Bremen, Germany; 2002. p. 566–9.
  - [39] Karaca HE, Karaman I, Basaran B, Ren Y, Chumlyakov YI, Maier HJ. Magnetic field-induced phase transformation in NiMnCoIn magnetic shape-memory alloys—A new actuation mechanism with large work output. *Adv Funct Mater* 2009;19(7):983–98.
  - [40] Rapp B. Nitinol for stents. *Mater Today* 2004;7(5):13.
  - [41] Elahinia MH, Hashemi M, Tabesh M, Bhaduri SB. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Prog Mater Sci* 2012;57(5):911–46.
  - [42] Haberland C, Meier H, Frenzel J. On the properties of Ni-rich NiTi shape memory alloys produced by selective laser melting. In: *Proceedings of ASME 2012 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*; 2012 Sep 19–21; Stone Mountain, GA, USA. West Conshohocken: ASTM International; 2012. p. 97–104.
  - [43] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth JP, Schrooten J, Luyten J, Van Humbeeck J. Effect of SLM parameters on transformation temperatures of shape memory nickel titanium parts. *Adv Eng Mater* 2014;16(9):1140–6.
  - [44] Chua CK, Leong KF. 3D printing and additive manufacturing: Principles and applications. 4th ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2014.
  - [45] Khoo ZX, Ong C, Liu Y, Chua CK, Leong KF, Yang SF. Selective laser melting of nickel titanium shape memory alloy. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Progress in Additive Manufacturing*; 2016 May 16–19; Singapore; 2016. p. 451–6.
  - [46] Shishkovsky I, Yadroitsev I, Smurov I. Direct selective laser melting of nitinol powder. *Phys Procedia* 2012;39:447–54.
  - [47] Meier H, Haberland C, Frenzel J, Zarnetta R. Selective laser melting of NiTi shape memory components. In: *Proceedings of the 4th International Conference on Advanced Research and Rapid Prototyping*; 2009 Oct 6–10; Leiria, Portugal. London: CRC Press; 2009. p. 233–8.
  - [48] Halani PR, Kaya I, Shin YC, Karaca HE. Phase transformation characteristics and mechanical characterization of nitinol synthesized by laser direct deposition. *Mater Sci Eng A* 2013;559:836–43.
  - [49] Haberland C, Elahinia M, Walker J, Meier H, Frenzel J. Additive manufacturing of shape memory devices and pseudoelastic components. In: *Proceedings of ASME 2013 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*; 2013 Sep 16–18; Snowbird, UT, USA. New York: ASME; 2013. p. V001T01A005.
  - [50] Andani MT, Haberland C, Walker J, Elahinia M. An investigation of effective process parameters on phase transformation temperature of nitinol manufactured by selective laser melting. In: *Proceedings of ASME 2014 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*; 2014 Sep 8–10; Newport, RI, USA. New York: ASME; 2014. p. V001T01A026.
  - [51] Frenzel J, George EP, Dlouhy A, Somsen C, Wagner MFX, Eggeler G. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 2010;58(9):3444–58.
  - [52] Saburi T. Ti–Ni shape memory alloys. In: Otsuka K, Wayman CM, editors *Shape memory materials*. New York: Cambridge University Press; 1999. p. 49–96.
  - [53] Meier H, Haberland C, Frenzel J. Structural and functional properties of NiTi shape memory alloys produced by selective laser melting. In: *Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*; 2011 Sep 28–Oct 1; Leiria, Portugal. London: CRC Press; 2011. p. 291–6.
  - [54] Andani MT, Saedi S, Turabi AS, Karamooz MR, Haberland C, Karaca HE, et al. Mechanical and shape memory properties of porous  $\text{Ni}_{50.1}\text{Ti}_{49.9}$  alloys manufactured by selective laser melting. *J Mech Behav Biomed Mater* 2017;68:224–31.
  - [55] Gustmann T, Neves A, Kühn U, Gargarella P, Kiminami CS, Bolfarini C, et al. Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu–Al–Ni–Mn shape-memory alloy by selective laser melting. *Addit Manuf* 2016;11:23–31.
  - [56] Vandenbroucke B, Kruth JP. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts. *Rapid Prototyping J* 2007;13(4):196–203.
  - [57] Shishkovsky I, Morozov Y, Smurov I. Nanofractal surface structure under laser sintering of titanium and nitinol for bone tissue engineering. *Appl Surf Sci* 2007;254(4):1145–9.
  - [58] Le B, McVary K, Colombo A. MP25–09 use of 3D printing to prototype a custom shape memory alloy penile prosthesis. *J Urology* 2017;197(4):e313.
  - [59] Khademzadeh S, Parvin N, Bariani PF. Production of NiTi alloy by direct metal deposition of mechanically alloyed powder mixtures. *Int J Precis Eng Manuf* 2015;16(11):2333–8.
  - [60] Donoso GR, Walczak M, Moore ER, Ramos-Grez JA. Towards direct metal laser fabrication of Cu-based shape memory alloys. *Rapid Prototyping J* 2017; 23(2):329–36.
  - [61] Gall K, Maier HJ. Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 2002;50(18):4643–57.
  - [62] Dadbakhsh S, Speirs M, Kruth JP, Van Humbeeck J. Influence of SLM on shape memory and compression behavior of NiTi scaffolds. *CIRP Ann—Manuf Technol* 2015;64(1):209–12.
  - [63] Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A, Heckmann A, Wagner M. Structur-

- al and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 2004;378(1–2):24–33.
- [64] Pelton AR, Huang GH, Moine P, Sinclair R. Effects of thermal cycling on microstructure and properties in Nitinol. *Mater Sci Eng A* 2012;532:130–8.
- [65] Benafan O, Noebe RD, Padula II SA, Brown DW, Vogel S, Vaidyanathan R. Thermomechanical cycling of a NiTi shape memory alloy-macroscopic response and microstructural evolution. *Int J Plast* 2014;56:99–118.
- [66] Bowers ML, Gao Y, Yang L, Gaydos DJ, De Graef M, Noebe RD, et al. Austenite grain refinement during load-biased thermal cycling of a Ni<sub>49.9</sub>Ti<sub>50.1</sub> shape memory alloy. *Acta Mater* 2015;91:318–29.
- [67] Gao Y, Casalena L, Bowers ML, Noebe RD, Mills MJ, Wang Y. An origin of functional fatigue of shape memory alloys. *Acta Mater* 2017;126:389–400.
- [68] Huang W, Toh W. Training two-way shape memory alloy by reheat treatment. *J Mater Sci Lett* 2000;19(17):1549–50.
- [69] Wang ZG, Zu XT, You LP, Feng XD, Zhang CF. Investigation on the two-way shape memory effect and alternating current electrothermal driving characteristics of TiNiCu shape memory alloy. *J Mater Sci* 2004;39(10):3391–5.
- [70] Leu CC, Vokoun D, Hu CT. Two-way shape memory effect of TiNi alloys induced by hydrogenation. *Metall Mater Trans A* 2002;33(1):17–23.
- [71] Townsend A, Senin N, Blunt L, Leach RK, Taylor JS. Surface texture metrology for metal additive manufacturing: A review. *Precis Eng* 2016;46:34–47.
- [72] Hornat CC, Yang Y, Urban MW. Quantitative predictions of shape-memory effects in polymers. *Adva Mater* 2017;29(7):1603334.
- [73] Liu Y, Genzer J, Dickey MD. “2D or not 2D”: Shape-programming polymer sheets. *Prog Polym Sci* 2016;52:79–106.
- [74] Sokolowski W, Tan S, Pryor M. Lightweight shape memory self-deployable structures for gossamer applications. In: *Proceedings of 45th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Materials Conference*; 2004 Apr 19–22; Palm Springs, CA, USA; 2014.
- [75] Lendlein A, Kelch S. Shape-memory polymers. *Angew Chem Int Ed* 2002;41(12):2034–57.
- [76] Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers. *Mater Today* 2007;10(4):20–8.
- [77] Gall K, Mikulas M, Munshi NA, Beavers F, Tupper M. Carbon fiber reinforced shape memory polymer composites. *J Intell Mater Syst Struct* 2000;11(11):877–86.
- [78] Lendlein A, Jiang H, Jünger O, Langer R. Light-induced shape-memory polymers. *Nature* 2005;434(7035):879–82.
- [79] Ward MA, Georgiou TK. Thermoresponsive polymers for biomedical applications. *Polymers* 2011;3(3):1215–42.
- [80] Leng JS, Lan X, Liu YJ, Du SY. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Prog Mater Sci* 2011;56(7):1077–135.
- [81] Jiang HY, Kelch S, Lendlein A. Polymers move in response to light. *Adv Mat* 2006;18(11):1471–5.
- [82] Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: A review. *J Mater Sci* 2008;43(1):254–69.
- [83] Huang WM, Ding Z, Wang CC, Wei J, Zhao Y, Purnawali H. Shape memory materials. *Mater Today* 2010;13(7–8):54–61.
- [84] Huang WM, Zhao Y, Wang CC, Ding Z, Purnawali H, Tang C, et al. Thermo/chemo-responsive shape memory effect in polymers: A sketch of working mechanisms, fundamentals and optimization. *J Polym Res* 2012;19:9952.
- [85] Zhou Y, Huang WM. Shape memory effect in polymeric materials: Mechanisms and optimization. *Proc IUTAM* 2015;12:83–92.
- [86] Xie T. Recent advances in polymer shape memory. *Polymer* 2011;52(22):4985–5000.
- [87] Liu F, Urban MW. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. *Prog Polym Sci* 2010;35(1–2):3–23.
- [88] Wu XL, Huang WM, Zhao Y, Ding Z, Tang C, Zhang JL. Mechanisms of the shape memory effect in polymeric materials. *Polymers* 2013;5(4):1169–202.
- [89] Wang CC, Huang WM, Ding Z, Zhao Y, Purnawali H. Cooling-/water-responsive shape memory hybrids. *Compos Sci Technol* 2012;72(10):1178–82.
- [90] Roos Y, Karel M. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *J Food Sci* 1991;56(1):38–43.
- [91] Lu HB, Huang WM, Yao YT. Review of chemo-responsive shape change/memory polymers. *Pigm Resin Technol* 2013;42(4):237–46.
- [92] Huang WM, Yang B, An L, Li C, Chan YS. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism. *Appl Phys Lett* 2005;86(11):114105.
- [93] Varghese S, Lele AK, Srinivas D, Sastry M, Mashelkar RA. Novel macroscopic self-organization in polymer gels. *Adv Mater* 2001;13(20):1544–8.
- [94] Huang WM, Song CL, Fu YQ, Wang CC, Zhao Y, Purnawali H, et al. Shaping tissue with shape memory materials. *Adv Drug Delivery Rev* 2013;65(4):515–35.
- [95] Zhu CC, Bettinger CJ. Photoreconfigurable physically cross-linked triblock copolymer hydrogels: Photodisintegration kinetics and structure–property relationships. *Macromolecules* 2015;48(5):1563–72.
- [96] Zhu CC, Bettinger CJ. Light-induced remodeling of physically crosslinked hydrogels using near-IR wavelengths. *J Mater Chem B* 2014;2(12):1613–8.
- [97] Johnson JA, Turro NJ, Koberstein JT, Mark JE. Some hydrogels having novel molecular structures. *Prog Polym Sci* 2010;35(3):332–7.
- [98] Behl M, Razaq MY, Lendlein A. Multifunctional shape-memory polymers. *Adv Mater* 2010;22(31):3388–410.
- [99] Ge Q, Dunn CK, Qi HJ, Dunn ML. Active origami by 4D printing. *Smart Mater Struct* 2014;23(9):094007.
- [100] Ge Q, Qi HJ, Dunn ML. Active materials by four-dimension printing. *Appl Phys Lett* 2013;103(13):131901.
- [101] Bodaghi M, Damanpack AR, Liao WH. Self-expanding/shrinking structures by 4D printing. *Smart Mater Struct* 2016;25:105034.
- [102] Wu J, Yuan C, Ding Z, Isakov M, Mao Y, Wang T, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers. *Sci Rep* 2016;6:24224.
- [103] Yu K, Ritchie A, Mao YQ, Dunn ML, Qi HJ. Controlled sequential shape changing components by 3D printing of shape memory polymer multimaterials. *Proc IUTAM* 2015;12:193–203.
- [104] Mao YQ, Yu K, Isakov MS, Wu JT, Dunn ML, Qi HJ. Sequential self-folding structures by 3D printed digital shape memory polymers. *Sci Rep* 2015;5:13616.
- [105] Xie T, Xiao XC, Cheng YT. Revealing triple-shape memory effect by polymer bilayers. *Macromol Rapid Commun* 2009;30(21):1823–7.
- [106] Luo XF, Mather PT. Triple-shape polymeric composites (TSPCs). *Adv Funct Mater* 2010;20(16):2649–56.
- [107] Ge Q, Luo XF, Iversen CB, Nejad HB, Mather PT, Dunn ML, et al. A finite deformation thermomechanical constitutive model for triple shape polymeric composites based on dual thermal transitions. *Int J Solids Struct* 2014;51(15–16):2777–90.
- [108] Xie T. Tunable polymer multi-shape memory effect. *Nature* 2010;464(7286):267–70.
- [109] Bellin I, Kelch S, Langer R, Lendlein A. Polymeric triple-shape materials. *Proc Natl Acad Sci USA* 2006;103(48):18043–7.
- [110] Ware T, Hearon K, Lonacker A, Wooley KL, Maitland DJ, Voit W. Triple-shape memory polymers based on self-complementary hydrogen bonding. *Macromolecules* 2012;45(2):1062–9.
- [111] Sun L, Huang WM. Mechanisms of the multi-shape memory effect and temperature memory effect in shape memory polymers. *Soft Matter* 2010;6:4403–6.
- [112] Teoh JEM, An J, Chua CK, Lv M, Krishnasamy V, Liu Y. Hierarchically self-morphing structure through 4D printing. *Virtual Phys Prototyping* 2017;12(1):61–8.
- [113] Ge Q, Sakhaei AH, Lee H, Dunn CK, Fang NX, Dunn ML. Multimaterial 4D printing with tailorable shape memory polymers. *Sci Rep* 2016;6:31110.
- [114] Choong YY, Maleksaedi S, Eng H, Su PC, Wei J. Curing characteristics of shape memory polymers in 3D projection and laser stereolithography. *Virtual Phys Prototyping* 2017;12(1):77–84.
- [115] Zarek M, Layani M, Cooperstein I, Sachyani E, Cohn D, Magdassi S. 3D printing of shape memory polymers for flexible electronic devices. *Adv Mater* 2016;28(22):4449–54.
- [116] Zarek M, Layani M, Eliazar S, Mansour N, Cooperstein I, Shukrun E, et al. 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear. *Virtual Phys Prototyping* 2016;11(4):263–70.
- [117] Miao S, Zhu W, Castro NJ, Nowicki M, Zhou X, Cui H, et al. 4D printing smart biomedical scaffolds with novel soybean oil epoxidized acrylate. *Sci Rep* 2016;6:27226.
- [118] An J, Chua CK, Mironov V. A perspective on 4D bioprinting. *Int J Bioprint* 2015;2(1):3–5.
- [119] Zhang Q, Yan D, Zhang K, Hu G. Pattern transformation of heat-shrinkable polymer by three-dimensional (3D) printing technique. *Sci Rep* 2015;5:8936.
- [120] Le Duigou A, Castro M, Bevan R, Martin N. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality. *Mater Des* 2016;96:106–14.
- [121] Le Duigou A, Bourmaud A, Davies P, Baley C. Long term immersion in natural seawater of Flax/PLA biocomposite. *Ocean Eng* 2014;90:140–8.
- [122] Gladman AS, Matsumoto EA, Nuzzo RG, Mahadevan L, Lewis JA. Biomimetic 4D printing. *Nat Mater* 2016;15(4):413–8.
- [123] Armon S, Efrati E, Kupferman R, Sharon E. Geometry and mechanics in the opening of chiral seed pods. *Science* 2011;333(6050):1726–30.
- [124] Aharoni H, Sharon E, Kupferman R. Geometry of thin nematic elastomer sheets. *Phys Rev Lett* 2014;113(25):257801.
- [125] Ding Z, Yuan C, Peng X, Wang T, Qi HJ, Dunn ML. Direct 4D printing via active composite materials. *Sci Adv* 2017;3(4):e1602890.
- [126] Balk M, Behl M, Wischke C, Zotzmann J, Lendlein A. Recent advances in degradable lactide-based shape-memory polymers. *Adv Drug Delivery Rev* 2016;107:136–52.
- [127] Chen SJ, Hu JL, Zhuo HT, Zhu Y. Two-way shape memory effect in polymer laminates. *Mater Lett* 2008;62(25):4088–90.
- [128] Chen SJ, Hu JL, Zhuo HT. Properties and mechanism of two-way shape memory polyurethane composites. *Compos Sci Technol* 2010;70(10):1437–43.
- [129] Tamagawa H. Thermo-responsive two-way shape changeable polymeric laminate. *Mater Lett* 2010;64(6):749–51.
- [130] Westbrook KK, Mather PT, Parakh V, Dunn ML, Ge Q, Lee BM, et al. Two-way reversible shape memory effects in a free-standing polymer composite. *Smart Mater Struct* 2011;20(6):065010.
- [131] Bai YK, Zhang XR, Wang QH, Wang TM. A tough shape memory polymer with triple-shape memory and two-way shape memory properties. *J Mater Chem A* 2014;2:4771–8.
- [132] Mao Y, Ding Z, Yuan C, Ai S, Isakov M, Wu J, et al. 3D printed reversible shape changing components with stimuli responsive materials. *Sci Rep* 2016;6:24761.
- [133] Naficy S, Gately R, Gorkin III R, Xin H, Spinks GM. 4D printing of reversible shape morphing hydrogel structures. *Macromol Mater Eng* 2016;302(1):1600212.

- [134] Castro NJ, Meinert C, Levett P, Hutmacher DW. Current developments in multifunctional smart materials for 3D/4D bioprinting. *Curr Opin Biomed Eng* 2017;2:67–75.
- [135] Kawai T, Matsuda T, inventors; JMS Co., Ltd., assignee. Plastic molded articles with shape memory property. European patent EP19890300839. 1994 Dec 21.
- [136] Brenner D, Lundberg RD, inventors; Exxon Research & Engineering Co., assignee. Elastomeric systems having unusual memory characteristics. United States patent US 05/855,567. 1980 Mar 18.
- [137] Froix M, inventor; Quanam Medical Corporation, assignee. Expandable polymeric stent with memory and delivery apparatus and method. United States patent US 09/177,917. 2011 Jun 19.
- [138] Froix M, inventor; Froix M, assignee. Method of using expandable polymeric stent with memory. United States patent US 07/874,181. 1993 Nov 2.
- [139] Schroepfel EA, Spehr PR, Macheck JE, inventors; Intermedics Inc., assignee. Implantable cardiac lead with multiple shape memory polymer structures. United States patent US 09/025,164. 1999 Sep 28.
- [140] Kim BK, Lee SY, Xu M. Polyurethanes having shape memory effects. *Polymer* 1996;37(26):5781–93.
- [141] Liang C, Rogers CA, Malafeev E. Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 1997;8(4):380–6.
- [142] Chung T, Romo-Urbe A, Mather PT. Two-way reversible shape memory in a semicrystalline network. *Macromolecules* 2008;41(1):184–92.
- [143] Teoh JEM, Chua CK, Liu Y, An J. 4D printing of customised smart sunshade: A conceptual study. In: da Silva FM, Bártolo H, Bártolo P, Almendra R, Roseta F, Almeida HA, et al., editors *Challenges for technology innovation: An agenda for the future*. London: CRC Press; 2017. p. 105–8.