

固液桥联复合材料的双材料直写 制备及电磁屏蔽性能

邵朋朋¹, 徐势轩¹, 华晨曦¹, 宋欣雨¹,
程昌利³, 刘禹¹, 王震宇^{1,2*}

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 3. 无锡市江大隔振器有限公司, 江苏 无锡 214024)

摘要: 以高黏度硅橡胶为固相墨水、炭黑/低黏度硅橡胶为液相墨水, 使用双材料直写工艺制备了固液桥联复合材料。采用超景深数码显微镜与 X 射线三维动态显微成像平台对固液桥联复合材料的结构进行了表征, 测试了不同液相桥联跨度 (0.4、0.8、1.2 mm) 固液桥联复合材料的拉伸性能、电导率及总电磁屏蔽效能, 并评价了固液桥联复合材料在应变作用和循环载荷作用下的总电磁屏蔽效能稳定性。结果表明, 固相和液相两者交替排列为规则的三维网格状结构, 实现了固液桥联复合材料力学性能和电磁屏蔽性能的协同提高。固液桥联复合材料的断裂伸长率、电导率及总电磁屏蔽效能均随着液相桥联跨度的增大而提高, 液相桥联跨度为 1.2 mm 的固液桥联复合材料 (SL-1.2) 的断裂伸长率最高, 为 233%, 电导率最大, 为 0.45 S/m, 总电磁屏蔽效能最强, 为 27.41 dB。SL-1.2 在 75% 的应变作用下, 其总电磁屏蔽效能比未拉伸状态增加了 0.49%, 在循环载荷 (1000 圈) 作用下, 其总电磁屏蔽效能一直保持稳定。

关键词: 导电复合材料; 双材料直写; 固液桥联结构; 3D 打印; 电磁屏蔽; 功能材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2660-08

Dual-material direct ink writing preparation and electromagnetic shielding properties of bridged solid-liquid composites

SHAO Pengpeng¹, XU Shixuan¹, HUA Chenxi¹, SONG Xinyu¹,
CHENG Changli³, LIU Yu¹, WANG Zhenyu^{1,2*}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. Jiangda Vibration Isolator Co., Ltd., Wuxi 214024, Jiangsu, China)

Abstract: Bridged solid-liquid composites were prepared by a dual-material direct ink writing process using high-viscosity silicone rubber as solid-phase ink and carbon black/low-viscosity silicone rubber as liquid-phase ink, and characterized by ultra-depth of field digital microscope and three-dimensional X ray imaging platform. The tensile properties, electrical conductivity and total electromagnetic shielding effectiveness of the bridged solid-liquid composites with different liquid-phase bridging spans (0.4, 0.8, 1.2 mm) were analyzed, and the stability of the total electromagnetic shielding effectiveness under strain and cyclic loading was further evaluated. The results showed that the alternate arrangement of solid and liquid phases into a regular three-dimensional lattice structure led to the synergistic improvement in mechanical properties and electromagnetic shielding properties of the bridged solid-liquid composites. The elongation at break, electrical conductivity and total electromagnetic shielding effectiveness of bridged solid-liquid

收稿日期: 2024-01-15; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240057

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52375338); “太湖之光”科技攻关计划项目 (G20212034); 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题 (FMZ202201)

作者简介: 邵朋朋 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: s15190879096@163.com。联系人: 王震宇 (1991—), 男, 副教授, E-mail: zywang@jiangnan.edu.cn。

composites increased with the increment of liquid-phase bridging span, while the one with liquid-phase bridging span of 1.2 mm (SL-1.2) exhibited the highest elongation at break (233%), the largest electrical conductivity (0.45 S/m), and the strongest total electromagnetic shielding effectiveness (27.41 dB). Under 75% strain, the total electromagnetic shielding effectiveness of SL-1.2 increased by 0.49% compared with that under 0 strain, and its total electromagnetic shielding effectiveness remained stable under cyclic loading (1000 turns).

Key words: conductive composites; dual-material direct ink writing; bridged solid-liquid structure; 3D printing; electromagnetic shielding; functional materials

随着 5G 时代的到来, 智能电子电气设备已在航空航天、汽车、生物医学等国防和民用领域中得到了广泛应用, 其在给人们生活提供极大便利的同时, 也暴露出了严重的电磁污染和电磁干扰等问题^[1-2], 因此, 高性能电磁屏蔽材料的研发势在必行。然而, 随着电子设备向柔性便携式方向发展, 金属材料等传统的刚性电磁屏蔽材料已无法满足此方向的使用要求, 因此, 要求新一代的电磁屏蔽材料在具备优异屏蔽性能的同时也需要具有轻质、柔性、性能稳定等优点。

目前, 由导电填料和柔性高分子基体共混制备的导电复合材料在柔性电磁屏蔽材料领域得到了广泛的应用^[3-6]。导电复合材料通常以反射、吸收和多重反射损耗 3 种机制实现对电磁波的屏蔽和损耗^[7-8]: 首先, 材料表面的导电层会将少量电磁波反射; 入射的电磁波继而由复合材料内部的带电偶极子有效地由电流通路转化为热能或电能, 从而形成吸收损耗; 此外, 电磁波在材料内部的导电网络发生多重反射, 进一步衰减电磁波的能量^[9]。由此可见, 在复合材料内部构筑连续、高质量、规则有序的导电网络是获得优异电磁屏蔽性能的关键。目前, 常用的导电网络构筑材料包括碳纳米管^[10]、石墨烯^[11]、MXene^[12]等高性能纳米材料。以上导电填料既可以直接与柔性高分子基体共混, 又可以预先制备为气凝胶^[13]、泡沫^[14]等三维稳定导电结构后浸润基体。尽管以上优质导电网络的引入极大地提升了高分子基体的电磁屏蔽性能, 但固态填料与柔性高分子基体间的机械性能可能存在严重不匹配, 这会导致复合材料在外部变形作用下性能出现剧烈下降, 进而严重制约导电纳米复合材料在实际工程中的应用。近年来, 液态金属 (LM) 的广泛应用为柔性电磁屏蔽材料的制备提供了新的思路。由于其独特的液态属性, LM 的可变形性极佳, 在大变形作用下其电导率几乎不会发生变化^[15]。因此, 研究人员尝试将 LM 与柔性的高分子共混来制备固液两相复合材料。MANI 等^[16]将质量分数 80% 的 LM 与聚氨酯 (SPU) 均匀混合制备了 LM/SPU 复合材料。该固液两相复合材料在 300% 外部拉伸应变作用下, 其屏蔽效能较

未拉伸时提升了 82%。然而, LM 制备成本高, 且密度较大, 通常至少需要质量分数 50% 的添加量才能获得足够的电导率。此外, LM 在空气中极易氧化, 形成坚硬的绝缘氧化层, 所以需要压力^[17]、激光^[18]等外部刺激才可实现导电液滴的相互连通。同时, LM 的流变特性导致其难以被构筑为规则可控的液态导电网络。以上问题增加了基于 LM 的固液两相复合材料制备难度, 因此, 研发轻质、低成本、高性能的液态导体以及相应的固液两相复合材料具有重要意义。

本文拟以未加固化剂的炭黑/低黏度硅橡胶为液态导体, 通过双材料直写工艺将其与可固化、保形性优的高黏度硅橡胶构筑为交替排列的固液桥联复合材料。高黏度硅橡胶保证固液桥联结构的柔性, 并有效支撑其内部的液态导体。利用三维连通的液态导电网络实现在外部变形作用下稳定的电磁屏蔽性能。系统探究复合材料的液相跨距对其断裂伸长率、电导率及电磁屏蔽效能的影响规律。以期为高性能、低成本柔性电磁屏蔽器件的快速可控制备提供理论基础和工艺支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高黏度硅橡胶 (PDMS, SE1700 base)、固化剂 (PDMS, SE1700 catalyst)、低黏度硅橡胶 (PDMS, DC184), 美国 DOWSIL 公司; 抑制剂 (3-丁炔-1-醇, 质量分数 97%), 美国 Sigma-Aldrich Chemistry 公司; 炭黑 (CB, 平均粒径 40 nm, 密度 160 kg/m³), 瑞士 TIMCAL 有限公司。

双材料直写 3D 打印机, 实验室自研; ZYMC-180V 型真空行星搅拌机, 深圳市中毅科技有限公司; TG1650-WS 型离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; DHR-2 型旋转流变仪, 美国 TA 仪器公司; Leica DVM6 A 型超景深数码显微镜, 德国 Leica 公司; Gemini SEM 500 型扫描电子显微镜 (SEM), Xradia Context microCT X 射线三维动态显微成像平台 (Micro-CT), 德国 Carl Zeiss 公司; ETM340C

型万能力学试验机, 深圳万测试验设备有限公司; E5063A 型矢量网络分析仪, 美国 Keysight 技术公司; HPS2662 型四探针电阻率测试仪, 常州海尔帕电子科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 固相和液相打印墨水的制备

固相打印墨水是由高黏度硅橡胶、固化剂和抑制剂按质量比 100 : 10 : 1 混合制备而成。去除气泡以保证墨水的均匀性, 使用真空行星搅拌机进行搅拌, 转速 1500 r/min, 搅拌时间 2.5 min。

液相打印墨水采用溶剂共混法制备: 首先, 将炭黑与乙酸乙酯按体积比 1 : 10 混合, 并超声 10 min, 使炭黑均匀分散; 随后, 加入低黏度硅橡胶, 通过磁力搅拌将三者均匀混合, 其中炭黑与低黏度硅橡胶的质量比为 1 : 9; 在搅拌的过程中将温度升至 100 °C, 以完全除去乙酸乙酯; 待墨水冷却至室温后, 得到液相打印墨水。

1.2.2 固液桥联复合材料的制备

将固相和液相墨水分别装入到两支 30 mL 针筒中, 随后放入离心机中以 5000 r/min 的转速离心 5 min 以去除墨水中的气泡。将两针筒安装到双材料直写 3D 打印机上, 安装内径为 400 μm 的打印喷头。根据打印结构编译打印路径并加载至 3D 打印设备的控制软件中, 通过打印机中三维运动平台和气压挤出模块的调控, 打印所设计的复合材料结构, 示意图如图 1a 所示, 在三维结构中, 固相网格将液桥包裹形成防漏层, 导电液桥在层与层之间相互连通, 形成三维导电网络。具体的打印步骤如下: 首先, 使用固相墨水打印一层厚度为 400 μm 的实心基底; 然后在基底上使用固相墨水打印一层平行线条, 线条的中心距为 0.8、1.2 或 1.6 mm, 两根平行线条间的距离称为跨度, 则此时跨度为 0.4、0.8 或 1.2 mm; 与此同时, 在相同层打印一圈厚度为 400 μm 的防漏层; 将液相墨水嵌入至平行的固相线条之间; 采用相同的方法, 在上方打印一层与之垂直的固相线条、液相线条以及防漏层; 重复以上步骤, 在样品厚度达到要求后采用固相墨水打印一层厚度为 400 μm 的顶层密封层, 此密封层由单层跨度为 0 mm 的固相材料紧密黏结组成, 在打印不同跨度的复合材料样品时, 密封层的制作方法完全相同, 且由于密封层只有上下两层, 而主体固液复合材料的层数可达 10 层及以上, 因此密封层对样品的性能影响较小。最后完成打印步骤。以上打印过程中, 固相墨水的挤出压力采用 140 kPa, 打印速率为 10 mm/s; 液相墨水的挤出压力采用 200 kPa, 打印速率为 10 mm/s。打印过程的照片如图 1b 所示。将打印完成的样品在 80 °C 下固化 6 h, 得到最终的固液桥联复合材料样

品。3 种跨度 (0.4、0.8、1.2 mm) 的固液桥联复合材料分别记为 SL-0.4、SL-0.8、SL-1.2。

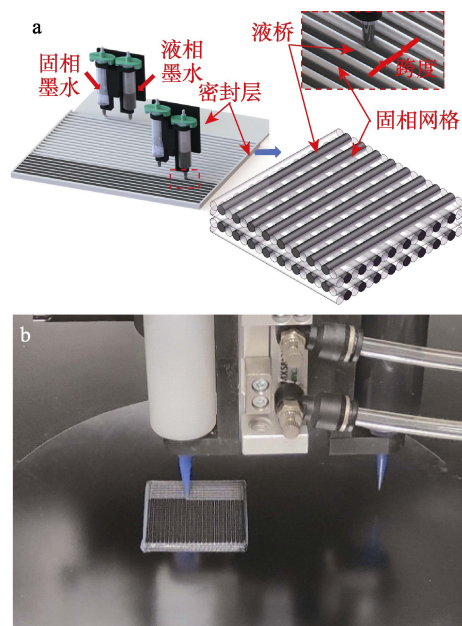


图 1 固液桥联复合材料的双材料直写工艺流程示意图 (a) 和实际过程照片 (b)

Fig. 1 Schematic diagram of dual-material direct ink writing process of bridged solid-liquid composites (a) and photograph of dual-material direct ink writing process (b)

为了后续的性能对比, 本文使用固相墨水制备了跨度分别为 0.4、0.8、1.2 mm 的纯固相网格, 其制备过程如下: 使用 140 kPa 挤出压力和 10 mm/s 打印速率先打印一层 400 μm 实心柔性基底; 然后在基底上打印跨度为 0.4、0.8 或 1.2 mm 平行线条和防漏层; 使用相同的方法在上方打印一层与之垂直的固相线条及防漏层; 重复以上步骤, 在样品达到要求后打印一层 400 μm 顶层实心密封层; 完成打印步骤。将打印完成的固相网格样品以同样条件固化, 得到最终的不同跨度的固相网格样品。3 种跨度 (0.4、0.8、1.2 mm) 的纯固相网格分别记为 S-0.4、S-0.8、S-1.2。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 光学形貌测试

使用超景深数码显微镜对固液桥联复合材料样品的形貌进行光学测试。将样品平稳放置在显微镜观察区, 使用中倍物镜进行观察, 最大视场 (FOV) 12.55 mm, 放大倍数 46~675 倍。旋转显微镜下方旋钮以调整样品高度至观察范围, 对目标区域进行初步自动对焦后手动微调, 最终得到样品的光学形貌图。

1.3.2 SEM 测试

采用 SEM 观察固液桥联复合材料及两相界面之间的微观形貌和结构。将样品固定在样品台上, 输入

电压 10 kV, 工作距离 9.8 mm, 按照不同的倍率拍照。

1.3.3 Micro-CT 内部成型质量测试

使用 Micro-CT 检测固液桥联复合材料样品内部的整体成型质量。将样品固定在样品夹上, 通过粗对中选择扫描中心, 设置射线源电压 80 kV, 功率为 7 W, 施加电压后通过细对中进一步调整射线源和探测器, 选择合适的位置, 使体素达到 $21.26 \mu\text{m}$, 调整曝光时间 0.5 s, 扫描角度 $0^\circ \sim 180^\circ$ 。

1.3.4 流变性能测试

使用旋转流变仪检验固相和液相两种墨水的流变性。选用 CP25-2 转子, 将墨水均匀涂附在台面上, 设置转子与台面之间距离为 0.105 mm, 测试过程中保持恒温 25°C , 得到黏度与剪切速率的关系、模量和剪切应力的对应关系。

1.3.5 力学性能测试

使用万能力学试验机对固液桥联复合材料进行拉伸的应力应变性能测试。对于准静态拉伸实验, 参照 ASTM D412-16—2021, 选取样品总长度 115 mm, 标距长度 25 mm, 测量宽度 6 mm, 厚度 3 mm, 对厚度进行 3 次测量取算数平均值, 加载速率 500 mm/min; 对于循环拉伸实验, 通过控制软件编译夹头的往复运动, 记录加载和卸载过程中的应力应变曲线, 实验加载速率 90 mm/min。

1.3.6 电导率测试

使用四探针电阻率测试仪测量固液桥联复合材料的电导率 $[\sigma, 1/(\Omega \cdot \text{m})]$: 制作尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的固液桥联复合材料薄膜样品, 将四探针垂直压在样品表面的不同位置, 读取电阻率 $(\rho, \Omega \cdot \text{m})$ 示数, 然后根据 $\sigma = 1/\rho$ 计算电导率。重复 5 次实验。

1.3.7 电磁屏蔽性能测试

使用矢量网络分析仪测量固液桥联复合材料在 X 波段 ($8.2 \sim 12.4 \text{ GHz}$) 的电磁屏蔽性能, 测试样品的尺寸为 $20 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。利用测试得到的散射参数 (S_{11} 与 S_{21}) 根据式 (1) ~ (3) 计算吸收损耗 (SE_A, dB), 反射损耗 (SE_R, dB) 以及总电磁屏蔽效能 (SE_T, dB)^[19-20]:

$$\text{SE}_A = 10 \times \lg[(1 - |S_{11}|^2)/|S_{21}|^2] \quad (1)$$

$$\text{SE}_R = 10 \times \lg[1/(1 - |S_{11}|^2)] \quad (2)$$

$$\text{SE}_T = \text{SE}_A + \text{SE}_R + \text{SE}_M \quad (3)$$

式中: SE_M 为材料内部对电磁波的多重反射, dB。当 $\text{SE}_A > 10 \text{ dB}$ 时, 通常可以忽视 SE_M 对电磁屏蔽的影响^[21]。

1.4 单丝挤出实验

制作的固液桥联复合材料是由许多固相墨水与液相墨水形成的单根细丝组成的, 因此单根细丝的成型质量对整个固液复合材料样品的成型至关重要。使用不同的挤出压力和不同的打印速率分别制

作了 5 条固相/液相细丝, 使用超景深数码显微镜观察成型的细丝直径, 并多次测量取平均值作为打印出单丝的最终直径, 以最终直径作为单丝的成型质量。使用打印喷头的内径为 $400 \mu\text{m}$, 因此, 单丝的最终直径越接近 $400 \mu\text{m}$, 其成型质量越好。

1.5 屏蔽性能的稳定性测试

对于柔性电子等实际工程应用, 除了高电磁屏蔽效能外, 材料在外部变形下屏蔽性能的稳定性同样至关重要^[22]。测试不同跨度的固液桥联复合材料在拉伸应变下的电磁屏蔽性能, 具体的测试方法与应变下的加持状态如图 2 所示。图 2a 为测试拉伸下的固液复合材料电磁屏蔽效能所用的设备。对形变过程中样品的总电磁屏蔽效能测试, 首先通过万能力学试验机将样品拉伸到指定应变并固定不动, 随后用矢量网络分析仪的夹具夹持住拉伸状态下的测试样品, 读取此时矢量网络分析仪显示的 S_{11} 与 S_{21} 。数据读取完成后将夹具拆下, 继续加载至下一应变并完成电磁屏蔽性能的测试, 重复以上步骤直至所有待测应变状态下的电磁屏蔽性能测试完成, 图 2b 为应变 75% 时电磁屏蔽性能的测试过程。在所有测试完成后, 将样品恢复到初始状态。

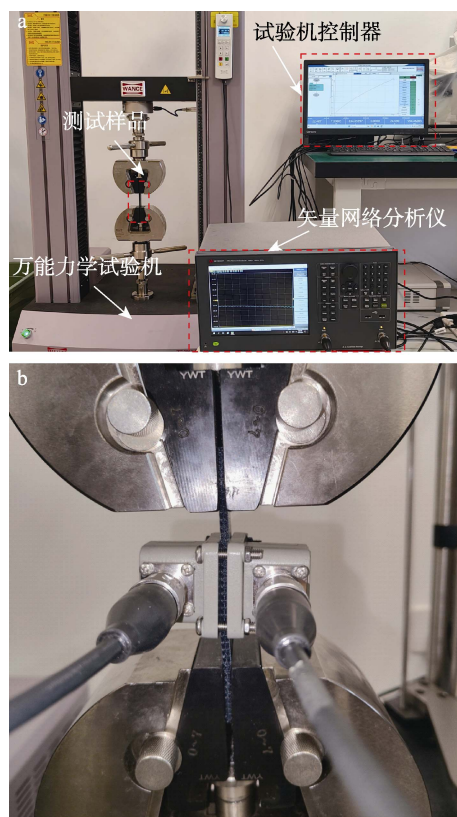


图 2 拉伸应变下固液桥联复合材料的电磁屏蔽性能测试 (a); 应变为 75% 的电磁屏蔽性能测试 (b)

Fig. 2 Experimental set-up for electromagnetic shielding properties of bridged solid-liquid composites under tensile strain (a); Electromagnetic shielding properties test at 75% strain (b)

2 结果与讨论

2.1 固相和液相墨水的流变性能分析

图 3 为固相和液相两种墨水的流变性能测试结果。

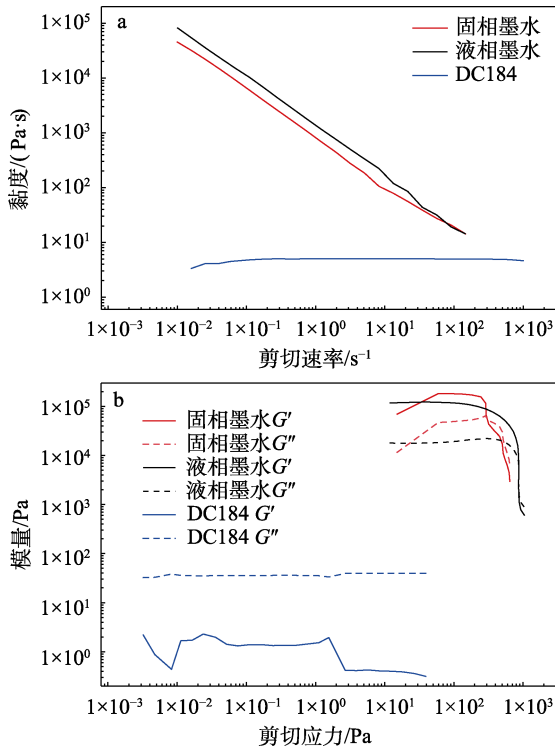


图 3 墨水黏度与剪切速率的关系 (a); 模量与剪切应力的关系 (b)
Fig. 3 Viscosity of inks as a function of shear rate (a), and modulus as a function of shear stress (b)

从图 3 可以看出, 固相墨水 (高黏度硅橡胶) 的黏度随着剪切速率的增加而降低, 具有明显的剪切变稀特征, 保证了墨水在挤出过程中的流畅性 (图 3a); 其储能模量 (G') 远高于损耗模量 (G'') (图 3b), 表明固相墨水具有保形性。而低黏度硅橡胶 (DC184) 则具有较低的黏度和储能模量, 说明其可打印性较差。将 DC184 混入炭黑后, 可以看出, 制得的液相墨水的流变性能显著提高, 在屈服点前的储能模量远高于损耗模量, 表明其在打印完成后, 液相墨水可以保持原有的形状^[23-24]。从固相和液相墨水的流变性可以看出, 两者均具备可打印性, 为成型高精度复合材料结构提供了坚实的基础。

2.2 固液桥联复合材料的双材料直写制备工艺

图 4 为固相墨水和液相墨水的出丝宽度与气压、速率的关系。

从图 4 可以看出, 两种墨水的出丝宽度随着打印速率的下降及挤出气压的增加而增加, 出丝宽度在 300~700 μm 范围内可调。

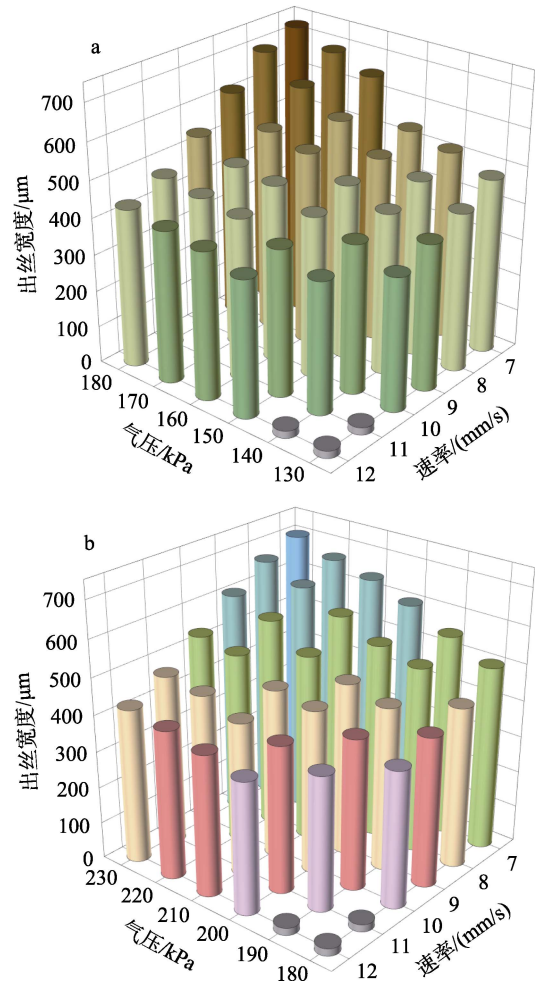


图 4 固相墨水 (a) 和液相墨水 (b) 的出丝宽度与气压和速率的关系
Fig. 4 Relationship between filament width of solid inks (a) and liquid inks (b) and pressure and rate

考虑到过大的出丝宽度会降低打印效率、造成材料在喷头处堆积, 而过小的出丝宽度可能导致打印过程中出现断丝。因此, 选择 10 mm/s、140 kPa 和 10 mm/s、200 kPa 分别作为固相和液相墨水的打印参数, 以兼顾成型精度和打印过程的稳定性。工艺参数优化后, 固相和液相墨水的出丝宽度均稳定在 400 μm 左右。

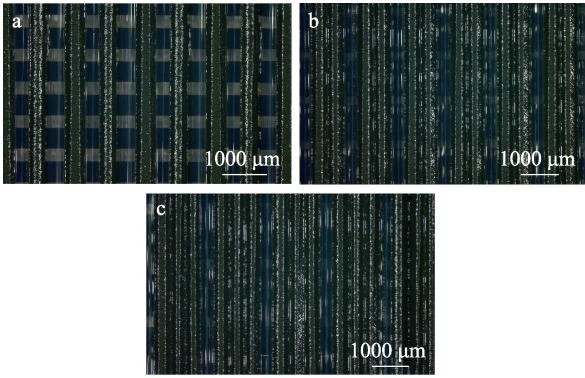
2.3 固液桥联复合材料的表征

图 5 为 3 种跨度的固液桥联复合材料的光学形貌。从图 5 可以看出, 透明的固相线条和黑色的液相线条交替排列成规则的三维结构, 3 个不同结构中固相和液相线条体积比分别为 1:1、1:2、1:3。

图 6 为 Micro-CT 检测固液桥联复合材料样品 (SL-0.4) 内部的整体成型照片。

从图 6 可以看出, 固液两相紧密连接, 交替排列为规则的网格状结构, 且没有明显的结构缺陷, 证实了复合材料的优异成型质量。

图 7 为固液桥联复合材料 (SL-0.4) 的 SEM 图。



a—SL-0.4; b—SL-0.8; c—SL-1.2

图 5 不同跨度固液桥联复合材料的光学形貌

Fig. 5 Optical morphology of solid-liquid bridging composites with different spans

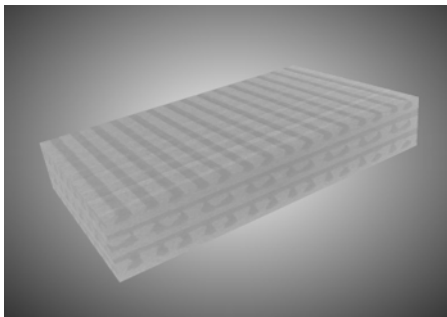
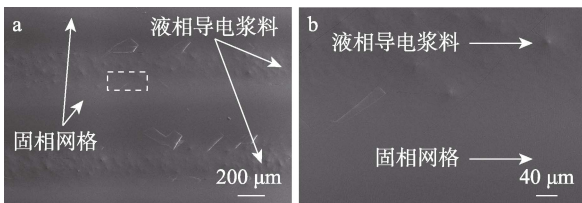


图 6 Micro-CT 检测 S1=0.4 内部的整体成型照片

Fig. 6 Micro-CT inspection of S1=0.4 with internal monolithic molding photo



a—固液两相; b—固液两相黏结处

图 7 固液桥联复合材料的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of bridged solid-liquid composites

从图 7 可以看出, 固相材料较光滑, 液相导电浆料较粗糙 (图 7a), 这是因为, 液相导电浆料中含有大量的炭黑。另外可以清楚地看到, 液相导电浆料很好地嵌在固相网络中。固液两相材料很好地黏结在一起。两相黏结处十分紧密, 没有出现裂缝 (图 7b)。

2.4 固液桥联复合材料的力学性能分析

图 8 为固液桥联复合材料和纯固相网格的应力-应变曲线。

从图 8 可以看出, 纯固相网格 (S-0.4、S-0.8、S-1.2) 展现出优异的可拉伸性, 且断裂伸长率随着跨度的增大而增大, 这是由于网格单元的增大提升了纯固相网格分散外部变形的能力^[25-26]。

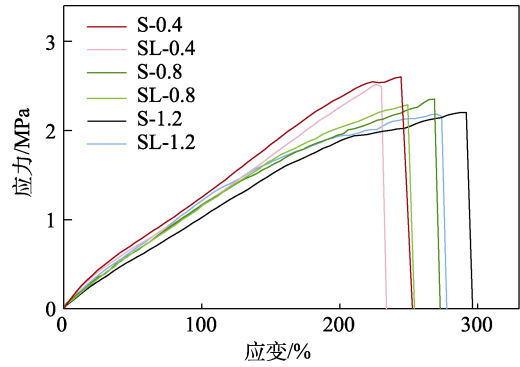


图 8 不同跨度的固液桥联复合材料和纯固相网格的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of solid-liquid bridged composites with different bridging spans

在加入液相后, 固液桥联复合材料的力学性能相对纯固相网格并未出现明显的衰减, 其中, SL-1.2 断裂伸长率可达 233%, 证实了其优异的可变形能力。这是因为, 固相和液相在结构上相对独立, 不会出现传统纳米复合材料在加入填料后变脆和力学性能严重下降等问题。

2.5 固液两相复合材料的导电和电磁屏蔽性能分析

图 9 为不同跨度的固液桥联复合材料的电导率。

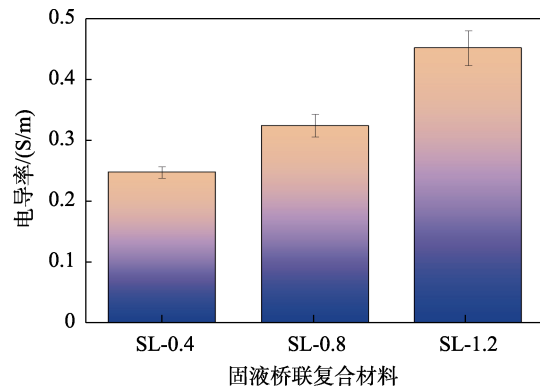


图 9 不同跨度的固液桥联复合材料的电导率

Fig. 9 Electrical conductivity of bridged solid-liquid composites with different bridging spans

从图 9 可以看出, 随着跨度的增大, 液相的含量随之增大, 因此导电网络的密度更大, 电导率逐渐提升, 最高可达 0.45 S/m (SL-1.2)。

图 10a 为不同跨度的固液桥联复合材料 (样品厚度为 4 mm) 在 X 波段的总电磁屏蔽效能。

从图 10a 可以看出, 3 种固液桥联复合材料在 8.2~12.4 GHz 范围内的总电磁屏蔽效能均较稳定, 且总电磁屏蔽效能随着跨度的增大而增大, 这归因于大液相跨度复合材料更致密的导电网络提升了电磁波的总电磁屏蔽效率。其中, SL-1.2 的总电磁屏蔽效能可达 27.41 dB, 说明其屏蔽效率 (根据文献 [27] 计算) 在 99% 以上, 满足大部分民用领域的应用需求。

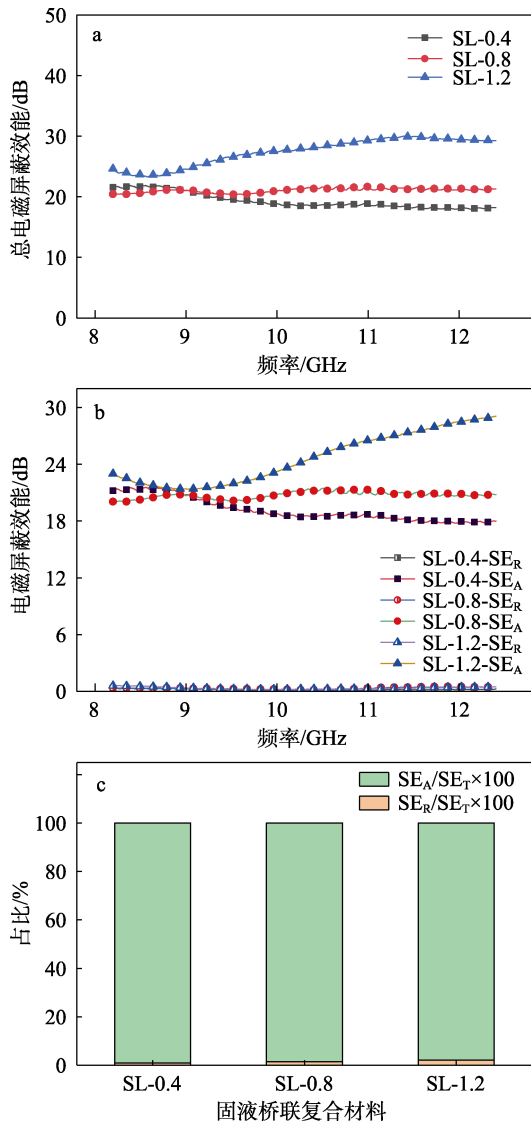


图 10 不同固液桥联复合材料在 X 波段的总电磁屏蔽效能 (a)、SE_A 和 SE_R (b) 及 SE_A、SE_R 占比 (c)

Fig. 10 Total electromagnetic interference shielding effectiveness of bridged solid-liquid composites within X band range (a); SE_A and SE_R (b) as well as SE_A, SE_R percentage (c) of bridged solid-liquid composites

图 10b 为不同跨度的固液桥联复合材料的 SE_A 和 SE_R。

从图 10b 可以看出，固液桥联复合材料主要以吸收机制实现电磁波的衰减。复合材料中的液相导电网络可将入射的电磁能转化为电能或热能，从而实现电磁波的吸收^[28]。以吸收机制为主的屏蔽特性极大避免了电磁波二次辐射，从而减小对周边设备及环境所带来的危害^[29]。

图 10c 为不同跨度的固液桥联复合材料中 SE_A 和 SE_R 在总电磁屏蔽效能中的占比（简称占比，用 SE_A/SE_T × 100 和 SE_R/SE_T × 100 表示）。

从图 10c 可以看出，复合材料以吸收为主要屏蔽机制，随着跨度的增大，SE_R 的占比从 0.86% 增加到 2.16%，这是因为，导电液桥的面积随着跨度增

大而增大，电磁波的反射面积也随之增大。

图 11 为 3 种固液桥联复合材料整个拉伸过程的电磁屏蔽性能。

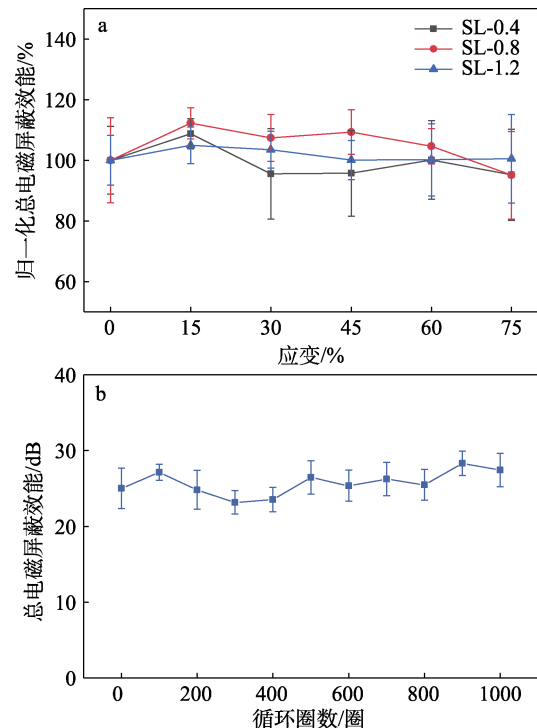


图 11 拉伸应变对不同跨度固液桥联复合材料归一化总电磁屏蔽效能的影响 (a); SL-1.2 在 75% 最大应变的循环载荷作用下的总电磁屏蔽效能 (b)

Fig. 11 Effect of tensile strain on normalized total electromagnetic shielding effectiveness of bridged solid-liquid composites with different bridging spans (a); Total electromagnetic shielding effectiveness of SL-1.2 under cyclic loading at 75% of the maximum strain (b)

从图 11 可以看出，在应变 0~75% 的拉伸过程中，3 种固液桥联复合材料均展现了优异的电磁屏蔽性能稳定性（图 11a）。其中，SL-1.2 在 75% 应变下的总电磁屏蔽效能比未拉伸状态增加了 0.49%，这可能是由于可流动液相中的炭黑颗粒在拉伸应变作用下沿载荷方向取向，从而出现了电导率提高的情况。以上稳定的屏蔽效能源自固液两相结构的独特设计，在外载作用下，液相由于其液态属性始终保持相互连通，并在固相网格间保持桥联，如此稳定的导电通路使固液桥联复合材料获得在外部变形作用下极佳的总电磁屏蔽效能稳定性。即使在 75% 大应变下循环施加 1000 圈的拉伸外载，SL-1.2 的总电磁屏蔽效能仍保持稳定（图 11b）。

3 结论

以高黏度硅橡胶为固相墨水，炭黑/低黏度硅橡胶为液相墨水，通过双材料直写工艺制备了固液桥

联复合材料。

(1) 固相和液相两者交替排列为规则的三维网格状结构。固相作为复合材料的整体骨架, 既稳固支撑了结构内部的液相, 又使复合材料具有优异的拉伸性能。而液相在复合材料内部构成三维连通的导电网络, 并且在外部变形的作用下由于其独特的液态属性始终保持连通, 使复合材料的电磁屏蔽稳定性显著提升。固液两相各司其职、相互配合, 实现了力学性能和电磁屏蔽性能的协同提高。

(2) 在 75% 大应变作用下, SL-1.2 的总电磁屏蔽效能比未拉伸状态增加了 0.49%; 在循环载荷 (1000 圈) 作用下, 固液桥联复合材料也展现了优异的电磁屏蔽性能耐久性。

(3) 固液桥联复合材料的可拉伸性、电导率以及总电磁屏蔽效能随着液相跨度的增加而提高。

固液桥联结构设计为快速、高精度、低成本制备多功能纳米复合材料提供了理论基础和技术支撑, 制备的多功能纳米复合材料在柔性电磁屏蔽器件、柔性电路等领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- JIA X C, LI Y, SHEN B, *et al.* Evaluation, fabrication and dynamic performance regulation of green EMI-shielding materials with low reflectivity: A review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109652.
- LIANG C B, GU Z J, ZHANG Y L, *et al.* Structural design strategies of polymer matrix composites for electromagnetic interference shielding: A review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 181.
- CHENG J Y, LI C B, XIONG Y F, *et al.* Recent advances in design strategies and multifunctionality of flexible electromagnetic interference shielding materials[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14: 80.
- SHARMA G K, JAMES N R. Highly flexible, PEDOT : PSS-polyvinylpyrrolidone coated carbon nanofiber-polydimethylsiloxane composite for electromagnetic interference shielding[J]. *Synthetic Metals*, 2023, 296: 117376.
- LI X L, SHENG X X, FANG Y, *et al.* Wearable Janus-type film with integrated all-season active/passive thermal management, thermal camouflage, and ultra-high electromagnetic shielding efficiency tunable by origami process[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2212776.
- LI B, WU N, YANG Y F, *et al.* Graphene oxide-assisted multiple cross-linking of MXene for large-area, high-strength, oxidation-resistant, and multifunctional films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 33: 2213357.
- LIU P B, WANG Y, ZHANG G Z, *et al.* Hierarchical engineering of double-shelled nanotubes toward hetero-interfaces induced polarization and microscale magnetic interaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2202588.
- CHEN J X, WANG Y R, GU Z M, *et al.* Rational design of hierarchical yolk-double shell Fe@NCNs/MnO₂ via thermal-induced phase separation toward wideband microwave absorption[J]. *Carbon*, 2023, 204: 305-314.
- WANG Z Y, XIA X T, ZHU M, *et al.* Rational assembly of liquid metal/elastomer lattice conductors for high-performance and strain-invariant stretchable electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 32: 2108336.
- NIU J H, YANG T B, LI X Y, *et al.* 3D-printed co-continuous segregated CNT/TPU composites with superb electromagnetic interference shielding and excellent mechanical properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62: 10498-10506.
- CHENG Z, WANG R F, WANG Y, *et al.* Recent advances in graphene aerogels as absorption-dominated electromagnetic interference shielding materials[J]. *Carbon*, 2023, 205: 112-137.
- WEN C Y, ZHAO B, LIU Y H, *et al.* Flexible MXene-based composite films for multi-spectra defense in radar, infrared and visible light bands[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2214223.
- YANG Y Q, BI R Z, REN W, *et al.* Oriented rGO framework induced hBN confined network in PDMS for absorption enhanced EMI shielding and through-plane thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 243: 110259.
- LIU H G, YANG Y J, TIAN N, *et al.* Foam-structured carbon materials and composites for electromagnetic interference shielding: Design principles and structural evolution[J]. *Carbon*, 2024, 217: 118608.
- MA J, KRISNADI F, VONG M H, *et al.* Shaping a soft future: Patterning liquid metals[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2205196.
- MANI D, VU M C, ANAND S, *et al.* Elongated liquid metal based self-healing polyurethane composites for tunable thermal conductivity and electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Communications*, 2023, 44: 101735.
- YAO B, XU X W, LI H, *et al.* Soft liquid-metal/elastomer foam with compression-adjustable thermal conductivity and electromagnetic interference shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128288.
- YE D, PENG Z H, LIU J X, *et al.* Self-limited ultraviolet laser sintering of liquid metal particles for μm -thick flexible electronics devices[J]. *Materials & Design*, 2022, 223: 111189.
- XIE F (谢璠), GAO K (高坤), ZHUO L H (卓龙海), *et al.* Preparation of RGO/ANFs composite aerogels and their electromagnetic shielding performance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 697-705.
- ZHANG R Q (张如强), ZHANG G L (张国亮), LONG Z (龙柱), *et al.* Preparation and properties of light-weight flexible polyimide paper-based electromagnetic shielding composites[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2021, 42(10): 3211-3217.
- MOHAN L, KUMAR T N, KARAKKAD S, *et al.* Development of cost-effective carbon nanofiber epoxy nanocomposites for lightweight wideband EMI shielding application[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2021, 20: 627-634.
- ZHANG H B, LIU T T, HUANG Z H, *et al.* Engineering flexible and green electromagnetic interference shielding materials with high performance through modulating WS₂ nanosheets on carbon fibers[J]. *Journal of Materials*, 2022, 8: 327-334.
- ZHANG X L (张行乐), YANG J Y (仰钧毅), CHENG C L (程昌利), *et al.* Direct ink writing of epoxy-based composite lattice and its strengthening and toughening mechanisms[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2023, 40(10): 5621-5629.
- WANG Z Y, YANG W Z, LIU R, *et al.* Highly stretchable graphene/polydimethylsiloxane composite lattices with tailored structure for strain-tolerant EMI shielding performance[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 206: 108652.
- WANG Z Y, LIU X, SHEN X, *et al.* An ultralight graphene honeycomb sandwich for stretchable light-emitting displays[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1707043.
- WANG Z Y, GAO W L, ZHANG Q, *et al.* 3D-printed graphene/polydimethylsiloxane composites for stretchable and strain-insensitive temperature sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11: 1344-1352.
- GUO R (郭蕊). Preparation of electromagnetic protection materials based on graphene and MXene[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2022.
- SINGH A P, GUPTA B K, MISHRA M, *et al.* Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties[J]. *Carbon*, 2013, 56: 86-96.
- ZHANG D Q, LIU T T, SHU J C, *et al.* Self-assembly construction of WS₂-rGO architecture with green EMI shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 26807-26816.