

分类号: TB332

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2220410109

**题 目 3D 打印碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备
及其电磁屏蔽性能研究**

英文并列

**题 目 PREPARATION OF 3D PRINTED CARBON
NANOTUBE/POLYLACTIC ACID COMPOSITES AND
THEIR ELECTROMAGNETIC SHIELDING
PROPERTIES**

学生姓名: 窦甜甜

校内导师: 徐珍珍 (教授)

校外导师: 吴 波

专 业: 材料与化工

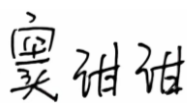
研究方向: 先进纤维及纺织印染加工技术

论文答辩日期: 2025 年 5 月 16 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：
日期：2025 年 5 月 23 日



指导教师签名：
日期：2025 年 5 月 23 日



安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

3D 打印碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽材料性能研究

摘 要

虽然电子设备的广泛使用给人类的生活带来了极大的便利,但电子科学技术的发展使人们被大量的电磁辐射包围,对人类健康的造成了极大的危害。电磁干扰(EMI)屏蔽可以显著减少,有时甚至可以防止电磁系统和设备向环境中发射杂散的电磁干扰信号。因此,有效电磁屏蔽材料的研究迫切需要抑制电磁干扰污染。在导电聚合物复合材料中构建分离结构是提高电磁干扰屏蔽效果的一种很有前途的策略。本课题通过配置不同导电聚合物复合材料,设计不同结构,借助 3D 打印技术,制备 3D 打印复合材料电磁屏蔽样品,以满足不同的电子器件和辐射源领域对电磁屏蔽性能的要求。具体研究内容如下:

(1) 制备了碳纤维粉/聚乳酸(CF/PLA)复合长丝,调整不同填充率、结构、厚度和碳纤维粉(CF)含量的三维(3D)打印 CF/PLA 样品。探究温度对其完整度的影响,结果表明,打印温度为 190 °C,底板温度为 50 °C时,打印部件层间结合良好,表面平整光滑。此外,CF 在 PLA 中均匀分散,打印的 CF/PLA 复合材料的模量与注塑的复合材料相比有所改善。在最终打印的 CF/PLA 复合材料中,CF 分散在 3D 打印 PLA 中,形成了一个基于 3D 打印技术的互联导电网络。当 3D 打印 CF/PLA 复合材料填充率为 50%时,结合网格填充图案、厚度 5 mm、CF 含量 25%时,表现出优越的综合性能,屏蔽效率达到 99.67%。

(2) 制备了不同碳纳米管(CNTs)含量的 3D 打印碳纳米管/聚乳酸(CNTs/PLA)长丝,通过设计不同孔洞结构、厚度打印 CNTs/PLA 样品。结果表明,与 3D 打印纯 PLA 复合材料相比,3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的性能有所提高。随着碳纳米管含量的增加,可以提高 CNTs/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽效果(SE)。孔洞结

构的设计和厚度的改变对 CNTs/PLA 复合材料的电磁屏蔽效果有利。碳纳米管含量为 14 wt% 时，孔洞大小为 4.0 mm 样品厚度为 6 mm 时，电磁屏蔽效能高达 49.88 dB，屏蔽了 99.999% 的入射电磁波，远超于商用 20 dB 的标准。CNTs/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽机制以吸收损耗为主。

(3) 制备多组分导电物质复合长丝，导电物质为碳纳米管 (CNTs) 和碳纤维粉 (CF)，聚乳酸 (PLA) 为基材，总导电物质含量为 20%。通过制备不同导电物质比含量的碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸 (C/C/PLA) 复合材料，借助 3D 打印技术对样品的厚度和结构进行调控，旨在获得轻质高效的电磁屏蔽样品。结果显示，多组分导电物质的复合材料比单一组分的力学性能更好，C/C/PLA 复合材料中，CNTs 和 CF 含量相当时，其弯曲性能最佳。结构方面，与圆孔和方孔相比，非对称比对称结构对电磁波的屏蔽作用更好。

关键词：电磁屏蔽，3D 打印，碳纳米管，聚乳酸，孔洞结构

PREPARATION OF 3D PRINTED CARBON NANOTUBES/POLYLACTIC ACID COMPOSITES AND THE PROPERTIES OF ELECTROMAGNETIC SHIELDING MATERIALS

ABSTRACT

Although the widespread use of electronic equipment has brought great convenience to human life, the development of electronic science and technology has surrounded people with a large amount of electromagnetic radiation, which has caused great harm to human health. Electromagnetic interference (EMI) shielding can significantly reduce and sometimes even prevent electromagnetic systems and devices from emitting stray EMI signals into the environment. Therefore, there is an urgent need to suppress electromagnetic interference pollution in the research of effective electromagnetic shielding materials. The construction of separation structures in conductive polymer composites (CPCs) is a promising strategy to improve the shielding effect of electromagnetic interference. In this project, different conductive polymer composites are configured, different structures are designed, and 3D printing composites are prepared with the help of 3D printing technology to meet the requirements of electromagnetic shielding performance in different electronic devices and radiation sources. The specific research contents are as follows:

(1) Carbon fiber powder/polylactic acid (CF/PLA) composite filaments were prepared, and three-dimensional (3D) printed CF/PLA samples were adjusted with different filling rates, structures, thicknesses and carbon fiber powder (CF) contents. The results show that when the printing temperature is 190 °C and the bottom plate temperature is 50 °C, the interlayer bonding of the printed parts is good, and the surface is smooth and smooth. In addition, CF is uniformly dispersed in PLA, and the modulus of the printed CF/PLA composites is improved compared to the injection molded composites. In the final printed CF/PLA composites, CF is dispersed in the 3D printed PLA, forming an

interconnected conductive network based on 3D printing technology. When the filling rate of 3D printing CF/PLA composites is 50%, combined with the grid filling pattern, thickness of 5 mm, and CF content of 25%, it shows superior comprehensive performance, and the shielding efficiency reaches 99.67%.

(2) 3D printed carbon nanotube/polylactic acid (CNTs/PLA) filaments with different carbon nanotube (CNTs) contents were prepared, and CNTs/PLA samples were printed by designing different pore structures and thicknesses. The results show that the performance of 3D printed CNTs/PLA composites is improved compared with 3D printed pure PLA composites. With the increase of carbon nanotube content, the EMI shielding effect (SE) of CNTs/PLA composites can be improved. The design and thickness of the cavity structure are beneficial to the electromagnetic shielding effect of CNTs/PLA composites. When the carbon nanotube content is 14 wt%, the hole size is 4.0 mm, and the sample thickness is 6 mm, the electromagnetic shielding efficiency is as high as 49.88 dB, shielding 99.999% of the incident electromagnetic waves, far exceeding the commercial standard of 20 dB. The EMI shielding mechanism of CNTs/PLA composites is mainly based on absorption loss.

(3) Multi-component conductive material composite filament was prepared, the conductive material was carbon nanotubes (CNTs) and carbon fiber powder (CF), and polylactic acid (PLA) was used as the substrate, and the total conductive material content was 20%. By preparing carbon nanotubes/carbon fiber powder/polylactic acid (C/C/PLA) composites with different conductive substance ratios, the thickness and structure of the samples were controlled by 3D printing technology, aiming to obtain lightweight and efficient electromagnetic shielding samples. The results show that the mechanical properties of multi-component conductive composites are better than those of single components, and the bending properties of C/C/PLA composites are the best when the contents of CNTs and CF are equal. In terms of structure, compared with round holes and square holes, asymmetric structures

have a better shielding effect on electromagnetic waves than symmetrical structures.

Dou Tiantian(Material and Chemical)

Supervised by XU Zhenzhen

KEY WORDS: electromagnetic shielding , 3D printing , carbon nanotubes, polylactic acid, Hole structure

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 电磁屏蔽材料及结构	1
1.2.1 电磁波与电磁屏蔽机理	1
1.2.2 电磁屏蔽材料	4
1.2.3 电磁屏蔽材料结构设计	4
1.3 3D 打印技术及其应用	6
1.3.1 3D 打印技术概述	6
1.3.2 3D 打印技术在复合材料中的应用	7
1.3.3 3D 打印技术在电磁屏蔽领域的应用	7
1.4 本课题的研究内容和研究意义以及创新点	8
1.4.1 课题研究内容	8
1.4.2 课题研究意义	9
1.4.3 课题研究创新点	9
第 2 章 碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究	10
2.1 引言	10
2.2 实验部分	10
2.2.1 实验材料与仪器	10
2.2.2 CF/PLA 复合长丝的制备	11
2.2.3 样品表征与测试	12
2.3 结果与讨论	13
2.3.1 温度对 CF/PLA 材料制备的影响	13
2.3.2 3D 打印 CF/PLA 复合材料的化学分析	14
2.3.3 3D 打印 CF/PLA 复合材料的形貌	15
2.3.4 3D 打印 CF/PLA 复合材料的力学性能	15
2.3.5 填充率对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	16
2.3.6 内部结构对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	17
2.3.7 厚度对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	18
2.3.8 导电物质含量对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	18

2.4 本章小结	19
第 3 章 碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究	21
3.1 引言	21
3.2 实验部分	21
3.2.1 实验材料与仪器	21
3.2.2 CNTs/PLA 复合长丝的制备	21
3.2.3 样品表征与测试	22
3.3 结果与讨论	23
3.3.1 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的形貌特征分析	23
3.3.2 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的力学性能	25
3.3.3 CNTs 含量对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	25
3.3.4 孔洞大小对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	27
3.3.5 厚度对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	27
3.4 本章小结	28
第 4 章 碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究	29
4.1 引言	29
4.2 实验部分	29
4.2.1 实验材料与仪器	29
4.2.2 C/C/PLA 复合长丝的制备	29
4.2.3 样品表征与测试	31
4.3 结果与讨论	31
4.3.1 3D 打印 C/C/PLA 复合材料的形貌特征分析	31
4.3.2 3D 打印 C/C/PLA 复合材料的力学性能	32
4.3.3 CNTs 与 CF 含量对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	33
4.3.4 厚度对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	33
4.3.5 孔洞结构对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响	34
4.4 本章小结	35
第五章 结论与展望	36
5.1 结论	36
5.2 展望	37
参考文献	38

攻读学位期间发表的学术论文目录	44
致谢.....	45

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着信息技术的飞速发展，电磁波作为无线通信、能源传输和医疗诊断的核心载体，已深度渗透至人类生活的各个领域^[1-5]。从 5G 网络、物联网到智能家居，电磁设备的密集部署在提升社会效率的同时，也引发了公众对电磁波污染的广泛担忧。电磁波污染指由人工电磁辐射源产生的过量电磁场对人类健康、生态系统及电子设备造成的潜在威胁^[6-8]。尽管国际组织制定的安全标准（如 ICNIRP、IEEE）为电磁辐射暴露提供了限值依据，但其长期低强度暴露的生物学效应仍存在科学争议，成为环境科学与公共健康领域的重要议题。

当前，非电离辐射（如射频电磁场、微波）是电磁波污染的主要研究对象。世界卫生组织（WHO）虽指出日常环境中的电磁辐射强度普遍低于安全阈值，但其下属国际癌症研究机构（IARC）将射频电磁场归类为“2B 类可能致癌物”，凸显了风险认知的不确定性^[9-11]。与此同时，新兴技术如 5G 通信的高频波段应用、基站密度增加，以及公众对“电磁过敏症”的主观报告，进一步加剧了社会对电磁环境安全的焦虑。基于上述背景，学术界针对多样化电磁屏蔽材料开展了系统研究。

1.2 电磁屏蔽材料及结构

1.2.1 电磁波与电磁屏蔽机理

（1）电磁波及其频段划分

电磁波是电磁场随时间变化产生的波，它可以由带电粒子在做加速运动中发射变化的电磁场通过电磁波辐射能量和动量，电磁辐射会对发出电磁波的粒子产生辐射反作用。在真空中，电磁波以光速（通常用 c 表示）传播（光是电磁波），在介质中电磁波的波速与传播介质的介电常数和磁导率有关，但不会超过真空中的光速，电磁波频谱由频率或波长来表征。按照频率从小到大排序，电磁波主要包括无线电波、微波等，见表 1-1。可见光波长范围大概在 400-700 nm 之间。

根据电磁波频率的不同，可将电磁波划分为不同的频段^[12, 13]。不同的频率给电磁波带来了不同的性质，当频率较低、波长较长时，电磁波的衰减较低，绕射能力强，且携带的能量较低；当频率较高、波长较短时，电磁波的衰减较高，透射能力强，并且会携带着较高的能量。频率在 0.3-300 GHz 之间的电磁波也称为微波。

表 1-1 电磁波波长划分范围及应用领域

Table1-1 Electromagnetic wavelength classification range and application fields

电磁波名称	频率范围	性质	应用
无线电波 (Radio Waves)	3 kHz-300 GHz	波长较长，穿透力强，能绕过障碍物	广播、电视、手机通讯、雷达等
微波 (Microwaves)	300 MHz-300 GHz	波长较短，穿透力强，能穿过云层和大气层	卫星通信，Wi-Fi 等
红外线 (Infrared, IR)	300 GHz-400 THz	能被物体吸收并转化为热能	夜视设备、遥控器、热成像仪等
可见光 (Visible Light)	400 THz-800 THz	可见光能被物体反射或吸收，形成视觉图像	照明、摄影、光学通信等
紫外线 (Ultraviolet, UV)	8×10^{14} Hz- 3×10^{16} Hz	波长较短，能量较高，能引起化学反应	消毒杀菌、荧光检测
X 射线 (X-Rays)	30 PHz-30 EHz	波长极短，能量高，能穿过软组织	医学成像、安检等
伽马射线 (Gamma Rays)	$>10^{19}$ Hz	穿透力极强，能穿过大多数物质，对生物组织有强破坏性	癌症放射、核反应堆检测

(2) 电磁屏蔽机理

当电磁波传播到屏蔽材料时，能量主要分为以下几个部分：（1）在屏蔽材料表面被反射回来的电磁波，称之为反射损耗；（2）未被放射而被材料吸收转化为其它形式的能（如热能等）的电磁波，称之为吸收损耗；（3）未被反射和吸收的电磁波，其在电磁屏蔽材料内部发生多次反射，称之为反射衰减；（4）未被反射和吸收的电磁波会穿透屏蔽材料，形成透射波。其中能实现屏蔽作用的主要为反射损耗、吸收损耗和反射衰减^[14-16]，如图 1-1 所示。

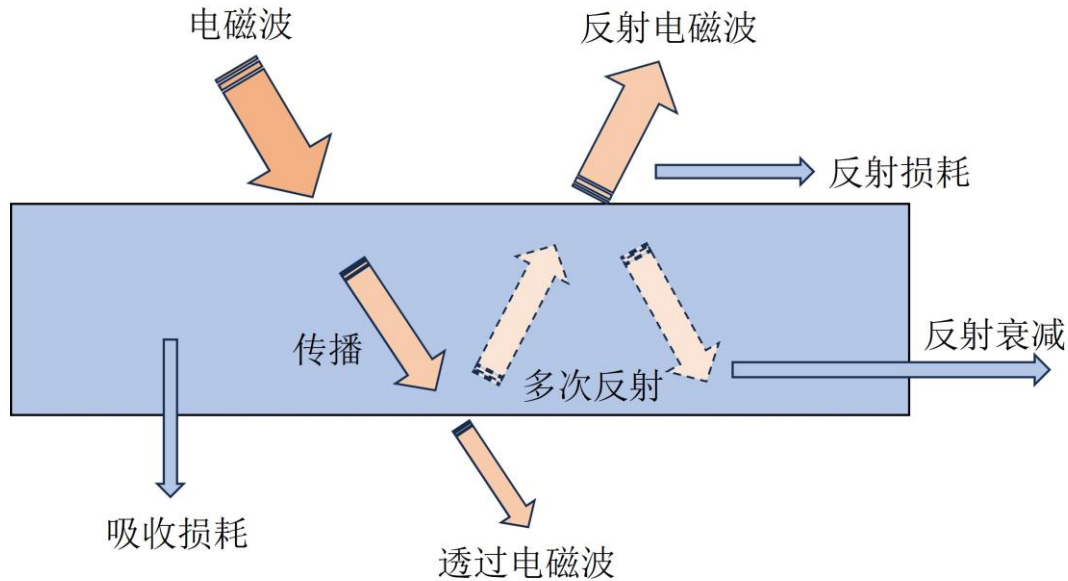


图 1-1 电磁屏蔽机理

Fig. 1-1 Electromagnetic shielding mechanism

屏蔽效能是指电磁屏蔽材料抵御外部电磁场侵入的能力，屏蔽效能通常用于描述一种给定材料、构造或装置的屏蔽性能。该性能与材料的尺寸、几何形状、材料特性以及所处的环境条件有关。衡量屏蔽效能的指标是屏蔽效果，常用电磁屏蔽效能（SE）（Shielding Efficiency or Shielding Effectiveness）进行表征，通常用分贝（dB）表示，屏蔽效果越好，其分贝值越大^[17]。在实践中，通常需要测试和测量不同材料的屏蔽效率以确定最有效的屏蔽材料和结构。常见的用于屏蔽电磁场的材料包括导电材料、磁性材料、金属网格以及其他类型的电磁材料。综合考虑材料特性、制造成本和性能要求，可以选择最适合的材料来实现需要的屏蔽效能。电磁屏蔽效能公式可表示为：

$$SE = 20 \lg (E_0/E) \quad (1-1)$$

其中 E_0 表示无屏蔽材料时的场强， E 表示在屏蔽材料时的场强。

根据 Schelkunoff 电磁屏蔽理论^[18]，某种材料的电磁屏蔽效能（SE）是由电磁波的反射损耗（R），电磁波在屏蔽材料内部吸收损耗（A）以及内部多次反射衰减（B）三种机理构成。其计算公式为：

$$SE = R+B+A \quad (1-2)$$

反射损耗（R），当电磁波到达屏蔽体表面时，由于屏蔽体与周围介质的电磁特性（如电导率、磁导率等）不同，电磁波会在界面处发生反射。大部分入射波的能量会被反射回原介质中，从而减少进入屏蔽体内部的电磁波能量。例如，对于高频电磁波，优良导体（如铜、铝）表面会产生很强的反射，因为导体的电导率高，能使电磁波的电场在表面产生感应电流，该电流产生的磁场入射波磁场方向相反，从而实现反射。

吸收损耗（A），进入屏蔽体的电磁波会在屏蔽材料内部传播，由于屏蔽材料

具有一定的电导率和磁导率，电磁波会在其中产生感应电流和磁场，这些感应电流和磁场会使材料中的电子等微观粒子产生运动和相互作用，从而将电磁波的能量转化为热能等其他形式的能量而损耗掉。如铁磁性材料，其具有较高的磁导率，能使电磁波的磁场在材料内部引起磁滞损耗和涡流损耗，有效地吸收电磁波能量。

多次反射损耗(B)，当电磁波在屏蔽体内部传播到另一侧界面时，又会发生反射，部分电磁波会再次反射回屏蔽体内部，在屏蔽体内部形成多次反射。每次反射都会有一部分能量损耗，其被吸收或反射回原介质，经过多次反射后，最终透过屏蔽体的电磁波能量会大幅减弱。这种多次反射在多层屏蔽结构中尤为重要，每层屏蔽材料都能对电磁波进行多次反射和吸收，进一步提高屏蔽效果。

1.2.2 电磁屏蔽材料

为了减少电磁波对电子设备和生物健康造成的干扰和影响，研究人员开发了多种用于减少或阻止电磁辐射传播的材料，用来保护电子设备和人类健康以免受电磁污染的伤害。

目前，现有的电磁屏蔽材料主要分为碳基导电材料^[19,20]、金属^[21,22]、金属氧化物^[23]、导电聚合物和过渡金属碳化物^[24-27]。金属基电磁屏蔽材料，将金属纤维与树脂等复合材料基体材料复合，兼具金属的电磁屏蔽性能和基体材料的可加工性能、机械性能等，借助金属优异的导电性能，电磁波在金属表面形成的趋肤效应，使其在金属表面发生强烈反射，从而达到高效电磁屏蔽的目的，可用于制造电子设备的外壳；然而强烈的反射电磁波依然会对外界造成二次伤害。导电高分子基电磁屏蔽材料，因其较好的导电性能和介电性能，使电磁波与导电高聚物具有良好的阻抗匹配，借助介电损耗和电损耗，导电高聚物表现出较好的吸波特性，可用于制作一些特殊要求的电磁屏蔽薄膜和电子器件的包装材料；然而导电高聚物不溶不熔，在一定程度上限制了其加工和使用，并且其电性能热稳定性较差，影响了在实际使用中导电高聚物的电磁屏蔽的耐久性和热加工性。过渡金属碳(氮)化物电磁屏蔽材料具有类似金属的导电性能，同时一定量的极性基团增加了材料的介电损耗性能，使其表现出优异的电磁屏蔽特性；但是这一类材料受热会氧化，其电性能下降严重，不适合高温加工及使用。

碳基(碳纳米管、石墨烯、碳纤维等)电磁屏蔽材料，具有优异的导电性能，而且密度小；含有大量的悬挂键能够吸收电磁波，量子效应使其电子跃迁能级正好处于电磁波能级时，有利于吸收电磁波；具有优异的热稳定性，可在高温环境下加工和使用，因而成为科学研究者制备轻质、高效且耐热电磁屏蔽材料的优选。

1.2.3 电磁屏蔽材料结构设计

除了电磁屏蔽材料的选择，结构的设计也是研究者关注的一个重要方向。宏观结构设计方面，研究者们通过设计夹层结构^[28]、多层堆叠结构^[29]、蜂窝孔洞结构^[30]等实现对电磁波的有效屏蔽。例如，Hai 等^[31]以激光诱导石墨烯(LIG)为

顶层和底层，组装共沉淀 Fe_3O_4 NPs 和原位化学聚合 PANI (FePA) 作为中间层的二元复合材料，制备夹层结构屏蔽材料 (FePA/LIG 复合材料)，LIS 具有优异的三维多孔导电性能 (如图 1-2)，有利于促进入射电磁波的反射和多重反射，且透过的电磁波由于其高阻抗匹配和微波吸收特性，会进一步吸收和衰减，FePA/LIG 复合材料在 X 波段，其屏蔽效能可达 50 dB。Jiang 等^[32]人利用 3D 打印技术制备聚乳酸蜂窝状骨架材料，然后利用丝网印刷技术在塑料膜上制备导电阻抗补片，并将裁剪的小块阻抗补片粘贴在聚乳酸蜂窝内壁，并将复合的蜂窝状材料与铜板结合，最终形成具有蜂窝结构的电磁吸波材料，其电磁屏蔽效能最高达到 31.1 dB。然而阻抗补片需要一小块一小块逐个粘贴于蜂窝孔洞内壁，这无疑增加了实验的制备难度和复杂度。Zeng 等^[33]利用单向冰模板、冷冻干燥技术和碳化后处理制备了蜂窝状的还原氧化石墨烯掺杂的木质素-衍生碳材料，2 mm 厚度时其电磁屏蔽效能达到 28.5-70.5 dB。然而，现有的宏观结构调控往往是不连续的，制备过程复杂，而且也没有进一步研究其微观结构的差异对电磁屏蔽材料性能的影响。

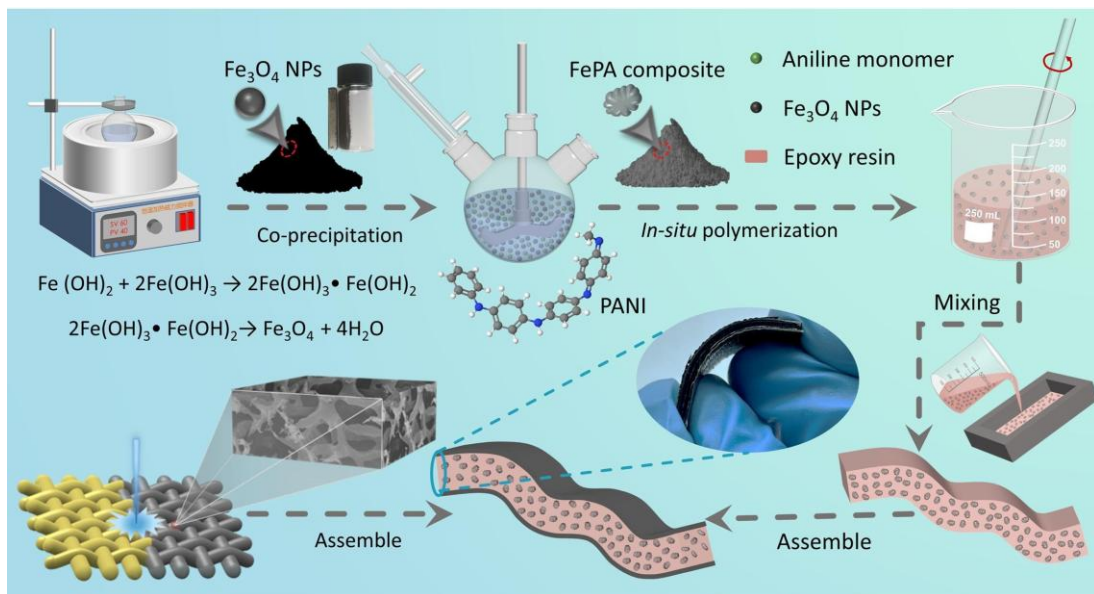


图 1-2 夹层结构 FePA/LIG 复合材料的制备过程示意图^[31]

Fig.1-2 Schematic of the fabrication process of sandwich structure FePA/LIG composites^[31]

微观结构设计方面，研究者通过导电材料的取向排列^[34]、设计多孔泡沫结构^[35]，来增加其导电性能和多次反射性能，旨在不断增加其电磁波屏蔽效能。例如，Wei 等^[34]采用线扫离心浇铸的方法制备了类似珍珠结构的高度取向的超轻超薄石墨烯薄膜，当其厚度只有 100 微米时，其电磁屏蔽效能达到 93 dB。Zhu 等^[36]人采用化学发泡法研发了一种由三氯化铁 (FeCl_3) /碳纳米管 (CNTs) /聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) /聚氨酯 (PU) 组成的轻质复合泡沫样品 (如图 1-3)，在 X 波段具有优异的电磁屏蔽性能。Liu 等^[37]利用真空抽滤的方法制备了 MXene 超薄薄膜，其电磁屏蔽效能达到 53 dB，经过水合肼和进一步热处理，利用水合肼分解产生的气体 (二氧化碳、氢气) 将 MXene 堆砌的层状结构膨胀，产生孔洞结构，

进而制备 MXene 多孔材料，此时其电磁屏蔽效能达到 70 dB。这充分说明多孔结构的引入，有效提升了材料的电磁屏蔽效能。

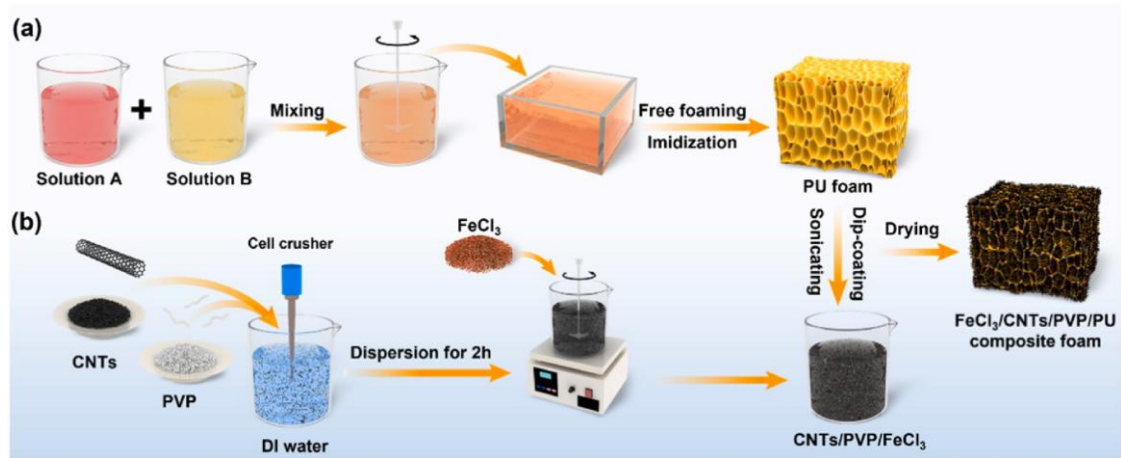


图 1-3 (a) (b) FeCl₃/CNT/PVP/PU 复合泡沫的制造示意图^[36]

Fig.1-3 (a)(b) Diagram illustrating the fabrication of FeCl₃/CNTs/PVP/PU composite foam^[36]

然而，现有的研究仅仅停留在通过不同的方法制备不同的多孔电磁屏蔽材料，孔洞也以微观孔洞为主（孔径在 10-100 μm 之间），而关于材料内部结构的设计鲜有报道。此外，现有的宏观结构调控往往是不连续的，制备过程复杂，而且也没有进一步研究其微观结构的差异对电磁屏蔽材料性能的影响，其主要原因可能是内部结构过于复杂精密又难以控制，因而很难得到设计所需要的材料的结构。而 3D 打印技术（增材制造）在孔洞结构设计方面具有显著优势，传统工艺难以制造复杂的内部孔洞或梯度孔隙结构，而 3D 打印技术通过逐层堆积材料，可以精准实现任意形状的孔洞设计，以实现轻量化和高强度结合。

1.3 3D 打印技术及其应用

1.3.1 3D 打印技术概述

3D 打印，又称增材制造，是一种通过逐层堆积材料来创建三维物体的技术。与传统的减材制造（如切削加工）不同，3D 打印通过添加材料来构建物体，从而实现更高的设计自由度和材料利用率^[38]。

3D 打印的一般过程为，使用计算机辅助设计软件中设计绘制样品的三维数字模型，输出时选为 STL 格式文件，这是 3D 打印的通用文件格式。之后在切片软件中设置打印参数，如打印层厚、打印速度、填充率、填充结构等，并把三维模型切割成薄层，生成包含每层形状和打印路径信息的 G 代码文件。根据需求选择合适的 3D 打印机和打印材料，将生成的 G 代码文件导入 3D 打印机，校准打印平台，确保打印平台水平，喷嘴高度合适，以保证打印质量。加热打印平台和喷嘴至所需温度，确保材料能够顺利挤出或固化。3D 打印机根据 G 代码文件逐层打印物体，打印头按照预设路径移动，挤出或固化材料，形成每一层。与传统的加工或制造方式相比，3D 打印技术具有实现任意结构或是几何形状制件的能力。

此外, 3D 打印材料作为 3D 打印技术的核心要素, 对于打印成品的质量和性能起着至关重要的作用。现在市面上常用的 3D 打印材料有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、聚对乙烯对苯二甲酸酯 (PETG)、热塑性聚氨酯 (TPU) 和聚乳酸 (PLA) 等。ABS 是一种无定形热塑性塑料, 以其坚固耐用和良好的强度耐久性而著称。ABS 适用于制作饰品、玩具、模型等, 但需要注意的是, 打印时可能会释放难闻气味, 且容易翘曲。因此, 在使用 ABS 材料时, 需要采取相应的措施来减少气味和翘曲问题。PETG 材料具有耐冲击和耐热的特点, 透明度高、柔韧性好, 非常适合用于制作容器、包装材料等。PETG 的透明度和柔韧性使其在包装和容器制造领域具有广泛的应用前景。TPU 是一种柔软的弹性材料, 耐磨、耐寒, 适用于制作鞋子、手机外壳等。TPU 因其较好的弹性和耐磨性使其在运动器材和电子产品外壳等领域得到了广泛应用。而 PLA 是以乳酸为主要原料聚合得到的聚酯类聚合物, 是一种可生物降解的热塑性塑料, 来源于可再生资源。它环保、打印温度低、无有害物质, 因此非常适用于制作艺术品、装饰品和一些功能性部件。PLA 的环保特性和易于加工的特点, 使其在 3D 打印领域得到了广泛应用。因为 PLA 的特性, 本文选用 PLA 做为 3D 打印的基材。

1.3.2 3D 打印技术在复合材料中的应用

随着科技的飞速发展, 3D 打印技术在复合材料中的应用正在逐渐扩展, 其优势在于能够制造复杂结构、减少材料浪费并实现定制化生产。3D 打印技术在复合材料中的主要应用于以下领域: (1) 航空航天方面, 3D 打印可制造轻质高强的复合材料部件和传统方法难以实现的复杂结构, 如钛金属和碳纤维增强复合材料, 用于飞机和航天器, 提升燃油效率, 蜂窝结构和内部复杂通道; (2) 汽车工业方面, 3D 打印可用于生产定制化的复合材料零件和加速部件的原型设计, 如碳纤维增强的座椅和车身部件, 提升性能和安全性; (3) 医疗领域, 3D 打印可制造生物相容性复合材料植入物和复合材料模型, 可用于手术前的规划和培训; (4) 建筑与基础设施, 3D 打印技术可用于制造复合材料建筑构件和材料修复件, 如碳纤维增强混凝土, 提升强度和耐久性; (5) 3D 打印制造复合材料部件用于风力发电机和太阳能电池板, 提高能源转换效率; 用于制造轻质高强的复合材料外壳和支架, 提升便携性和耐用性。

3D 打印技术在复合材料中的应用广泛, 涵盖航空航天、汽车、医疗、建筑、电子、体育、国防和艺术等领域。其优势在于制造复杂结构、减少浪费和实现定制化生产, 推动了复合材料技术的创新与发展^[39-46]。

1.3.3 3D 打印技术在电磁屏蔽领域的应用

在电磁屏蔽领域, 由于传统的复合材料制备工艺在结构设计上会受到限制。因为 3D 打印技术在制造成型中的优势, 研究者们进行了大量的尝试, 借助 3D 打印技术制备高性能的电磁屏蔽复合材料^[47]。

Wu 等^[48]利用 3D 打印技术, 打印 CNFs/PCL 部件, 3D 打印过程导致印刷复

合材料中 CNFs 分布不均匀,在印刷螺纹之间引入的特殊的高电阻“内表面”降低了印刷零件的电导率,并导致了特有的二次渗透现象,3D 打印的 CNFs/PCL 部件表现出优异的 EMI 屏蔽性能,EMI 屏蔽效率最高可达 58.7 dB。Wang 等^[49]利用 3D 打印分离碳纳米管(CNT)/聚乳酸(PLA)复合材料,提高了其力学性能,并在打印的 PLA 支架上涂附 CNT,形成导电网络,当涂附 5.0 wt%碳纳米管时,复合材料的 EMI SE 高达 67.0 dB。Lee 等^[50]通过熔融挤丝对石墨烯聚酰胺-6 复合材料进行 3D 打印,研究了在 X 波段(8.2-12.4 GHz)范围内,试样厚度和内部几何设计对电磁干扰屏蔽效果(EMI SE)和介电性能的影响。Ma 等人^[51]通过熔融沉积建模(FDM)3D 打印技术,制备具有有序石墨纳米片(GNPs)的导热石墨纳米片/聚乳酸片。将 o-GNPs/PLA 通过真空辅助过滤制备的 Ti_3C_2Tx 薄膜进一步组合,通过“逐层堆叠热压”,使其成为具有优越的电磁干扰屏蔽效果(EMI SE)的导热 $Ti_3C_2Tx/(o-GNPs/PLA)$ 复合材料。

1.4 本课题的研究内容和研究意义以及创新点

1.4.1 课题研究内容

目前,电磁屏蔽主要是使用金属导电类材料,不但密度大,不易加工,而且其易腐蚀,主要是靠反射电磁波来达到电磁屏蔽的效果,并没有真正的减少电磁波能量。本论文选择可生物降解的聚乳酸颗粒为基材,以碳纤维粉、碳纳米管为增强体,通过自制 3D 打印长丝,探究制备 3D 打印长丝制备工艺流程,优化设计 3D 打印制造件结构,不断提高 3D 打印复合材料中导电物质的含量,进而提高其电磁屏蔽性能。此外,在结构设计方面,借助 3D 打印技术对复杂结构控制方面的优势,精准调控制造件内部,提高其电磁屏蔽性能。

(1) 碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

本章节通过自制 3D 打印碳纤维粉/聚乳酸复合材料长丝,探究 3D 打印温度以及底板温度对 3D 打印结构件成型的影响,为后续制备碳纳米管/聚乳酸复合材料奠定基础。用自制长丝打印结构件,探讨 3D 打印结构件的填充率对 CF/PLA 电磁屏蔽性能的影响,并对其影响原因进行了分析和讨论。在此基础上,进一步研究了 3D 打印结构件的内部填充图案、结构件的厚度以及碳纤维粉末含量对电磁屏蔽性能的影响。目的是通过 3D 打印精准调控以提高复合材料电磁屏蔽性能。

(2) 碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

本章节通过自制 3D 打印碳纳米管/聚乳酸复合材料长丝,用自制长丝打印结构件,探讨 3D 打印结构件中碳纳米管含量对 CNTs/PLA 电磁屏蔽性能的影响,并对其影响机理进行了分析和讨论。在此基础上,进一步研究了 3D 打印结构件的厚度对电磁屏蔽性能的影响,并设计一系列孔洞结构,以提高 CNTs/PLA 复合材料的电磁屏蔽性能,目的是通过 3D 打印获得重量轻、具有有效屏蔽行为的复合材料。

(3) 碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

在前两章的基础上,单一组分导电物质增加为多组分,通过自备碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸复合材料,改变其不同导电物质比例,探究其对电磁屏蔽性能的影响。借助 3D 打印结构,设计制造非对称结构,探究其对电磁屏蔽性能的影响。

1.4.2 课题研究意义

电子通信技术的快速发展,在给人们带来各种便利的同时,也产生了越来越多的电磁辐射污染。电磁辐射除了干扰电子通讯设备的正常运转、造成信息泄露外,还会对人体的免疫系统造成损伤。现有的电磁屏蔽材料主要基于金属、金属氧化物、碳基材料、导电高分子和过渡金属碳化物制备,多采用单一组分或多组分复合的方法,侧重于材料厚度、组分含量、导电性能对其电磁屏蔽性能的影响研究。但金属材料易腐蚀、可塑性差,而碳纳米管有着优良的导电性能和介电性能等优异特性,成为了电磁防护材料相关研究的热门选择。

3D 打印技术又称增材制造,它是一种以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式来构造物体的技术。当前电磁屏蔽方面,利用结构设计制备高效的吸波电磁屏蔽材料的研究鲜有报道。且制备的产品不能满足轻质、高效吸波的电磁屏蔽特性要求。因此,从结构设计入手,利用 3D 打印技术制备高效吸波型电磁屏蔽材料是当前研究的新热点和难点。

本论文深入探讨了 3D 打印技术在电磁屏蔽材料制备及性能方面的影响,通过自制不同导电物质含量的 3D 打印长丝,借助 3D 打印技术完成对不同结构样品的打印,探究对电磁性能变化的影响。通过优化内部结构,引导电磁波在 3D 打印复合材料中的损耗路径,以实现优异的电磁屏蔽效果。

1.4.3 课题研究创新点

(1) 设计孔洞结构,借助 3D 打印技术,实现孔洞的精准复刻,能够控制孔洞的大小以及形状。充分利用 3D 打印技术的独特优势,对复合材料结构进行合理设计,实现了孔洞结构复合材料的成功制备,建立了不同复合材料结构与电磁屏蔽性能之间的联系,并以此实现了电磁屏蔽材料综合性能的调控。

(2) 将多组分电磁屏蔽材料相结合,制备具有非对称结构的复合材料,通过对层状设计结构的优化,降低复合材料对电磁波的反射,引导电磁波在 3D 打印复合材料中的损耗路径。实现了性能优异的低反射电磁屏蔽复合材料的设计和制备。

第 2 章 碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

2.1 引言

随着生活水平的提高，现代社会已经进入了科技时代，高科技电子产品在生活中随处可见。然而，这些电子产品在提供便利的同时，也会产生电磁辐射污染，从对工作和生活环境构成潜在的威胁。电磁辐射不仅影响电子设备的功能，污染环境，还可能对人体产生危害^[52]。因此，近年来，人们对电磁屏蔽材料的研究越来越感兴趣。

3D 打印作为当下流行的增材生产技术之一，已经接管了现代材料制造工业的革命性方式，开创了增材生产基于数字模型的新篇章。粉末、金属或塑料和其他材料粘接使用，通过逐层印刷构建对象。最初的制造模型，通常应用在模具制造、工业设计等领域，现在的该方法已经逐渐用于直接制造的一些产品，特别是在产品零部件方面^[53-56]。通过熔融沉积建模，聚乳酸（PLA）在 3D 打印中得到了广泛的应用，从而使零件的几何形状多样化，从而拓宽了其作为 EMI 屏蔽领域的应用。

本文探讨了 3D 打印结构件的填充率对碳纤维粉/聚乳酸复合材料（CF/PLA）电磁屏蔽性能的影响，并对其影响机理进行了分析和讨论。在此基础上，进一步研究了 3D 打印结构件的内部填充图案、结构件的厚度以及碳纤维粉末含量对电磁屏蔽性能的影响。目的是通过 3D 打印获得重量轻、具有有效屏蔽行为的复合材料。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料与仪器

表 2-1 实验原料及实验仪器

Tab.2-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料（仪器）名称	规格（型号）	简称	生产厂家
聚乳酸颗粒	4032D	PLA	Nature Works Plymouth MN USA
碳纤维粉	1000 目	CF	上海利火复合材料有限公司
二氯甲烷	分子量为 84.93	DCM	上海泰坦科技有限公司
电子分析天平	HH-1 型	/	上海精科电子有限
磁力搅拌器	MYP19-2	/	上海梅颖浦仪器仪表制造有限 公司
电热恒温鼓风烘箱	DHG-9070A	/	上海一恒科学仪器有限公司
桌面挤出机	Wellzoom B	/	中国深圳米思达科技有限公司

续表 2-1

原料（仪器）名称	规格（型号）	简称	生产厂家
数字游标卡尺	Pros Kit PD30	/	宝工宝业股份有限公司
3D 打印机	Sermoon V1	/	深圳市创想三维有限公司
扫描电子显微镜	S4800	SEM	日本日立集团 HITACHI
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet iS10	FTIR	上海禹重实业有限公司
X 射线衍射仪	Bruker D8	XRD	德国布鲁克 AXS 有限公司
注塑机	SZS 20	/	武汉瑞明实验仪器有限公司
万能试验机	CSS-88100 型	/	长春试验机研究所
矢量分析仪	Keysight P5004A	/	北京是德科技有限公司

2.2.2 CF/PLA 复合长丝的制备

碳纤维/聚乳酸复合材料的制备如图 2-1 所示。CF 和 PLA 以一定的比例混合（CF/PLA 中 CF 含量分别为 10、15、20、25 wt%）。然后，在通风橱的条件下，将它们溶解在 DCM 中，然后用磁力搅拌器搅拌 CF/PLA 的混合物。待 DCM 完全蒸发后，得到了一种均匀混合的 CF/PLA 复合材料。然后将该复合材料分割成更小的部件，在电热恒温鼓风烘箱中，80 °C 烘干 24 小时，除去材料中的水分，防止在打印过程中产生气泡。

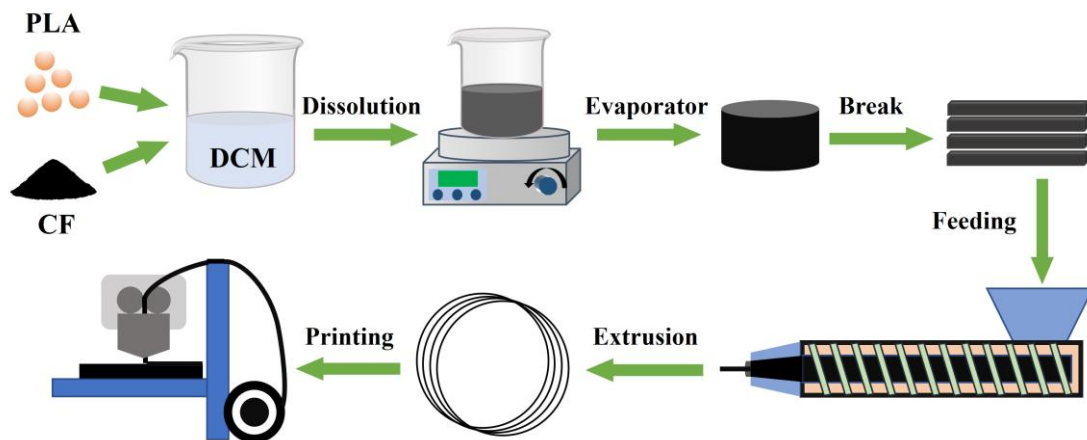


图 2-1 碳纤维/聚乳酸复合材料的制备工艺流程图

Fig. 2-1 The preparation process flow diagram of CF/PLA composites

将剪碎烘干的 CF/PLA 复合材料送入桌面挤出机，根据 PLA 的熔融温度将桌面挤丝机进行预热，设定温度在 170 °C，根据不同的 CF 含量调整桌面挤丝机的温度以及挤出速度，以确保长丝的表面光滑，并测量挤出的 3D 打印长丝的直径，使其能够满足打印机的标准（直径为 1.75 ± 0.11 mm）。

利用绘图软件设计 3D 结构模型，导出为 STL 格式的 3D 模型文件，然后通过切片软件转换为 Gcode 文件用于打印。在切片软件中，调整好打印所需的工艺参数，例如喷嘴温度、平台温度、打印速度等。将制备的直径为 1.75 ± 0.11 mm 的 3D 打印丝输入 3D 打印机中，打印机将根据设定好的工艺参数进行打印。喷

嘴直径、打印层厚度、打印速度分别为 0.4 mm、0.2 mm 和 30 mm/s。喷嘴和底板温度随 CF 含量的变化而变化。

2.2.3 样品表征与测试

(1) 形貌表征

将挤出的 CF/PLA 复合材料长丝喂入 3D 打印机，在开始打印前，打印机会挤出直径为 0.4 mm 的丝状物，收集该丝状物，将其表面和截面制样喷金，使用 SEM 观察其表面及截面形貌特征，加速电压设置为 5 kV。

用傅立叶变换红外光谱仪测试 PLA、CF 和 CF/PLA 复合材料，分辨率为 2.0 cm^{-1} ，测试范围为 $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

采用 X 射线衍射仪分析 PLA、CF 和 CF/PLA 复合材料的分子结构。将样品保持在 25°C 的静止状态，并以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率在 5° 到 80° 的反射模式下进行扫描。

(2) 机械性能测试

拉伸强度及断裂伸长率是评价材料力学性能的重要指标之一，它们能够反映材料在受到外力作用时的抵抗能力和变形能力。按照 ASTM D3039 标准^[57]对复合材料进行拉伸测试。采用万能试验机对其机械性能进行试验，每个样品部分至少重复 3 次，并计算平均值。加载速度为 2 mm/min ，复合材料尺寸同注塑成型样品尺寸，为 $74 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。复合材料拉伸强度按照式 (2-1) 进行计算：

$$\sigma = P/A \quad (2-1)$$

式中： σ 为拉伸强度 (MPa)； P 为破坏前最大载荷 (N)； A 为复合材料截面积 (mm^2)。

3D 打印 CF/PLA 复合材料的体积密度 (ρ) 根据公式 (2-2) 进行计算：

$$\rho = m/v \quad (2-2)$$

其中 m 和 v 分别为重量 (g) 和体积 (cm^3)，通过电子分析天平和游标卡尺测量得到。

(3) 电磁屏蔽性能测试

采用矢量网络分析仪，采用波导法测量 8.2-12.4 GHz (X 波段) 频率范围内样品的 S 参数 (S_{11}/S_{22} 和 S_{21}/S_{12})。在 EMI SE 测试前，进行了推力反射线 (TRL) 校准，以调整设备的精度，保证测试结果。根据公式 (2-3 至 2-8)^[58] 进行计算：

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (2-3)$$

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (2-4)$$

$$A = 1 - R - T \quad (2-5)$$

$$SE_R = -10 \lg (1 - R) \quad (2-6)$$

$$SE_A = -10 \lg [T / (1 - R)] \quad (2-7)$$

$$SE_T = SE_R + SE_A \quad (2-8)$$

式中，T、R、A 分别为透射系数、反射系数和吸收系数， SE_T 为总屏蔽效能， SE_R 为反射屏蔽效能， SE_A 吸收屏蔽效能。

(4) 密度

密度是物质单位体积的质量，常用 ρ 表示，在本论文中密度的常用单位是 g/m^3 。计算公式如下：

$$\rho = m/v \quad (2-9)$$

式中， m 表示测量物质的质量， v 表示该物质的体积。

(5) 绿色屏蔽指数

绿色屏蔽指数 (Green Shielding Index, 简称 gs) 是一种用于评估电磁屏蔽材料环境友好性的指标。计算公式如下：

$$gs = 1/|S_{11}|^2 - |S_{21}|^2/|S_{11}|^2 - 1 \quad (2-10)$$

式中， S_{11} 表示输入的反射系数， S_{21} 表示从输入到输出的正向传输系数，由矢量网络分析仪测得。

2.3 结果与讨论

2.3.1 温度对 CF/PLA 材料制备的影响

温度对 3D 打印复合材料的质量、性能和成型过程有着显著的影响^[59,60]。温度过低，材料无法充分熔融，流动性能差，导致层间结合不良、挤出不均匀或样品起翘；温度过高，可能导致材料过度流动，影响尺寸精度如图 2-2 所示。本论文采用 PLA 为基体，加入不同含量的 CF，PLA 的熔点温度在 160-180 °C，而通常 PLA 在 3D 打印机的打印温度为 180 °C (图 2-2a) 左右，因此在打印 CF/PLA 复合材料时，打印温度为 180 °C 开始打印，并设置了不同的温度梯度进行打印，分别为 190 °C、200 °C、210 °C (图 2-2b、c、d)，而底板温度 50 °C、60 °C (图 2-2e)，设置打印层高为 0.2 mm、打印速度为 40 mm/s 的条件下，研究了打印温度对 CF/PLA 复合材料 3D 打印样品完整性能的影响。发现当打印温度为 190 °C 时，打印部件层间结合良好，表面平整光滑。打印温度增加，打印结构件不完整，层间结合不好，有断丝现象出现。因此，后续实验中，3D 打印温度选取挤出温度为 190 °C，底板温度为 50 °C。

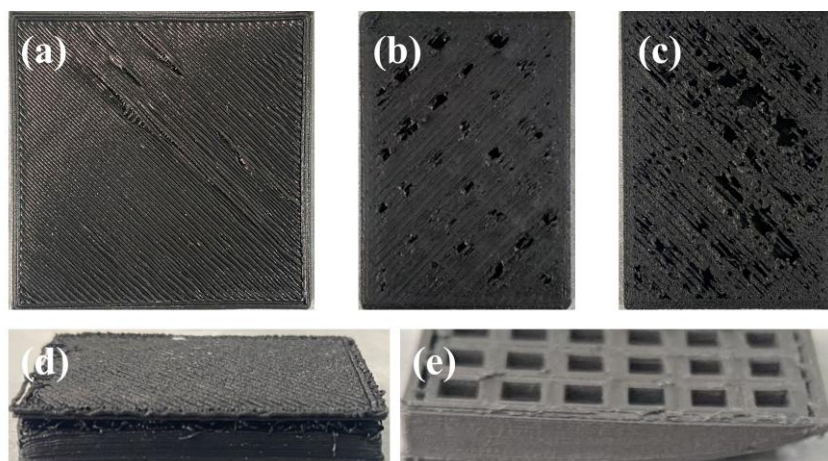


图 2-2 温度对样品成型的影响, 打印温度 (a) 180 °C (b、d) 200 °C (c) 210 °C, (e) 底板温度 60 °C

Fig.2-2 Effect of temperature on sample molding, printing temperature (a) 180 °C (b, d) 200 °C (c) 210 °C, (e) bottom plate temperature 60 °C

2.3.2 3D 打印 CF/PLA 复合材料的化学分析

图 2-3 为 PLA、CF 和 CF/PLA 复合材料的 FTIR 和 XRD。图 2-3 (a) 为相关复合材料的 FTIR 光谱。从图中可以看出, CF 光谱在 1653、1631、1593 以及 1347 cm^{-1} 处有小峰, 这与碳基拉伸、羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 拉伸、芳香族 ($\text{C}=\text{C}$) 带和芳香环^[61]的各种取代模式有关。这与文献^[62]中报道的 CF 谱相似。对于 PLA 光谱, 有几个具有代表性的峰, 具体来说, 1730 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸的吸收峰, 1467 cm^{-1} 是甲基 (CH_3) 的不对称弯曲吸收。 1383 cm^{-1} 和 1365 cm^{-1} 应该被指定为 CH_3 和 CH 的对称弯曲吸收。在 $1081\text{--}1236\text{ cm}^{-1}$ 范围内的条带对应于 C-O-C 的拉伸吸收, 由于与 C-O-C ^[63]相邻的官能团原子不同, 这是复杂的。很明显, 在引入 CF 后, 就可以进入 CF/PLA 复合材料中 PLA 的 FTIR 谱显示 CF 和 PLA 特征峰, 证明了 CF 和 PLA 的均匀混合。

图 2-3 (b) 为 CF、PLA 和 CF/PLA 复合材料的 XRD 光谱。CF 在 $2\theta=25.2^\circ$ 处的显著峰表明其晶体结构 (002)^[64]。此外, 纯 PLA 在 $2\theta = 20.9^\circ$ 处出现了一个峰值, 这与之前的结果^[65]一致。在 CF/PLA 的 XRD 谱中, 清晰可见 CF (25.2°) 和 PLA (20.9°) 的特征峰, 证明 CF 与 PLA 在 CF/PLA 复合材料中混合较好。

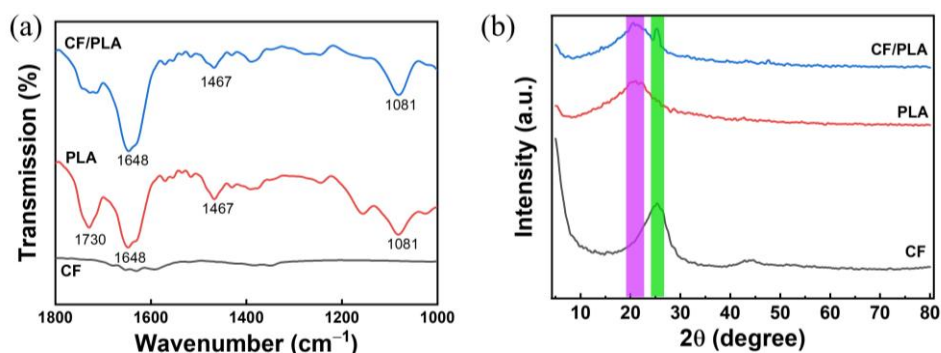


图 2-3 PLA、CF 和 CF/PLA 复合材料的化学结构表征; (a) FTIR 和 (b) XRD

Fig.2-3 Chemical structure characterization of PLA, CF and CF/PLA composite. (a) FTIR and (b) XRD

2.3.3 3D 打印 CF/PLA 复合材料的形貌

纯 PLA 和 CF/PLA 复合材料的 SEM 图像如图 2-4 所示。纯 PLA 的表面显得比较光滑，如图 2-4 (a) 所示。与 CF 混合后，可以看到 PLA 包住 CF (图 2-4b)。从图 3b 中放大的 SEM 图像 (图 2-4c) 中可以清晰地看到 CF 的凹槽，这有利于 CF/PLA 复合材料的力学性能。用 3D 打印喷嘴挤压的 PLA 螺纹 (图 2-4d) 截面光滑，直径约为 0.4 mm，与喷嘴的直径相匹配。然而，CF/PLA 的横截面显示出一些空隙，推测 CF 和 PLA 之间的相容性是中等的。此外，CF/PLA 的纵截面也显示出一些较小的空隙，这可能有利于 3D 打印组件的 EMI 屏蔽特性。

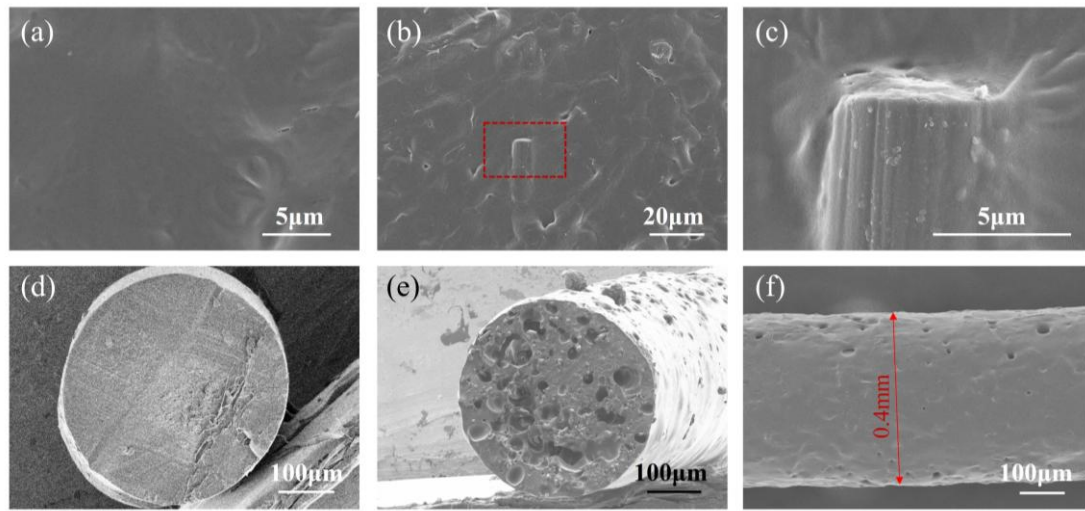


图 2-4 喷嘴挤压 CF/PLA 纤维的扫描 SEM 图像 (a) PLA、(b) CF/PLA; (c) 为 (b) 放大; (d) PLA 横截面; (e) CF/PLA 横截面; (f) CF/PLA

Fig.2-4 SEM images of (a) PLA; (b) CF/PLA; (c) enlarged of (b); (d) cross-section of PLA; (e) cross-section of CF/PLA, and (f) CF/PLA fiber extruded by nozzle

2.3.4 3D 打印 CF/PLA 复合材料的力学性能

为了研究 3D 打印对 CF/PLA 结构部件拉伸性能的影响，分别采用注塑法和 3D 打印法制备了不同的样品，其性能比较如图 2-5 所示。图 2-5 (a) 展示了用于测试拉伸力学性能的注塑成型样品和 3D 打印样品的数码照片。它们的尺寸和厚度基本相同，注塑样品的表面更光滑，而可以观察到 3D 打印样品的表面纹理。图 2-5 (b) 为注塑样品和 3D 打印样品的拉伸性能。从图 2-5 (b) 中注塑和 3D 打印 CF/PLA 复合材料的拉伸应力-应变曲线可以明显看出，注塑样品出现脆性断裂，而 3D 打印样品由于层对层打印过程，在峰值强度附近表现出类塑性特性。3D 打印样 (45.6 MPa) 的拉伸强度 (表 2-1) 低于注塑样品 (56.2 MPa)，仍优于 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料 (44.18 MPa) [66] 和 CF/ABS 复合材料 (34 MPa) [67]。如图 2-5 (c) 所示，可以观察 CF/PLA 注塑样品的断裂面，表征 CF 在螺纹中的分布状态。同时，3D 打印样品的弹性模量 (781.8 MPa) 高于注塑模量 (630.3 MPa)。这可以归因于两个主要因素，首先，3D 打印复合材料中的 CF 倾向于沿打印方向对齐 (图 2-5d)，这有利于提高 3D 打印复合材料的模量，而 CF 随机分布在注塑样品中的 PLA 基体中 (图 2-5c)。其次，3D 打印复合材料的抗拉强度

较低，可能是由于打印过程^[68]中层间的结构缺陷，这可以从图 2-5 (e) 所示的缺陷点得到证明。

表 2-1 注塑和 3D 打印的 CF/PLA 复合材料的拉伸性能

Table 2-1 Tensile properties of the injected and 3D-printed CF/PLA composites

样品	注塑 CF/PLA	3D 打印 CF/PLA
拉伸强度 (MPa)	56.2 ± 6.75	45.6 ± 4.56
弹性模量 (MPa)	630.3 ± 7.51	781.8 ± 8.13
断裂伸长率 (%)	5.44 ± 0.61	4.97 ± 0.53

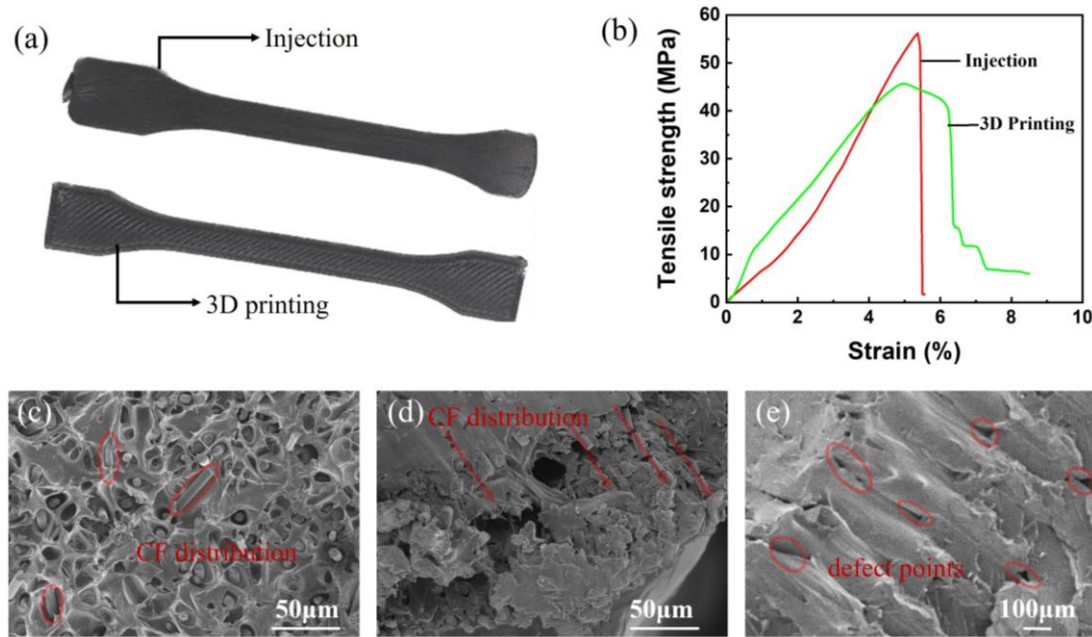


图 2-5 注塑和 3D 打印方法制备样品的 (a) 照片; (b) 拉伸性能; (c) CF/PLA 复合材料的 SEMs; 3D 打印法 (d) CF/PLA 复合材料; (e) 3D 打印 CF/PLA 复合材料的缺陷点

Fig.2-5 (a) photos of samples prepared using injection molding and 3D printing methods; (b) tensile properties; SEMs of (c) CF/PLA composite using injection method; (d) CF/PLA composite using 3D printing method; (e) the defect points of 3D printing CF/ PLA composite

2.3.5 填充率对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

通过切片软件选择不同的填充率，可以有效地调整 3D 打印 CF/PLA 复合材料中的孔径。这里打印了 4 种样品，厚度均为 4 mm，填充率分别为 10%、30%、50%、70%，打印图案为网格，如图 2-6 (a) 所示。如图 2-6 (b、c) 所示，随着填充率的增加，3D 打印样品的电磁屏蔽效率 (EMI SE) 明显增加。具体来说，在 8.2-12.4 GHz 的频率范围内，当填充率从最初的 10%增加到随后的 30%、50% 和 70%时，相应的平均 EMI SE 从 3.63 dB 增加到 6.11 dB、9.49 dB，最终增加到 10.54 dB。孔隙变小，孔隙数量增加，电磁波的多次反射增加，从而提高了屏蔽效率。然而，填充率的增加也增加了材料的密度，如图 2-6 (c) 所示。在 3D 打印 CF/PLA 复合材料的不同结构中，由填充率引起的孔隙尺寸变化会引起多次反射和吸收^[69]。通过研究样品内部结构的填充率，发现当填充率设置为 50%时，明

显表现出中等的屏蔽效应。同时，样本密度相对较低，这使得 50% 的填充率是为接下来深入研究的主要选择。

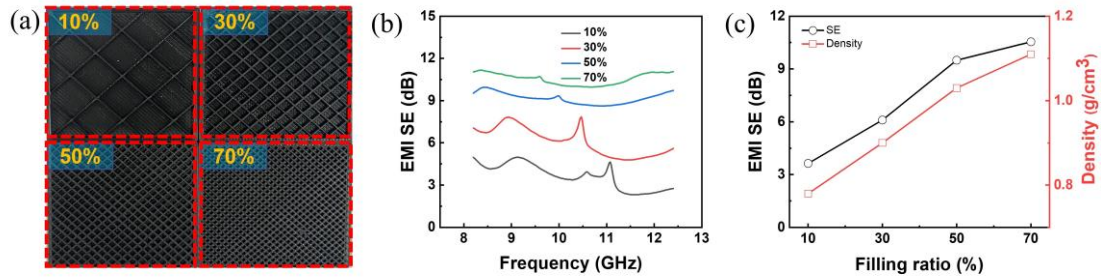


图 2-6 3D 打印 CF/PLA 复合材料不同填充率样品的 (a) 数码照片; (b) EMI SE 曲线和不同填充比样品的; (c) EMI SE 曲线和样品的密度变化

Fig.2-6 3D printing CF/PLA composite with different filling ratios (a) digital photos of samples with different pore size; (b) EMI SE curves of samples and different filling ratio; (c) EMI SE curves and density changes of samples

2.3.6 内部结构对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

3D 打印材料的内部填充结构影响了其电磁屏蔽性能^[50, 70]。因此，研究了填充图案对 3D 打印复合材料电磁屏蔽性能的影响。为了研究填充图案对电磁干扰屏蔽的影响，对 3D 打印机进行了控制和操作设计不同的内部填充图案。以内部结构的填充率 50% 为基础，由 3D 打印机设计了打印样品的三角形、六边形、八边形、四面体和网格的不同内部结构图案，如图 2-7 (a) 所示。从图 2-7 (b) 中可以看出，尽管这五种内部结构模式具有相似的峰、槽，但由于不同的内部结构模式导致其表现出不同的波反射、折射和传播路径^[50]，屏蔽效应也有所不同。相应的样品密度变化如图 2-7 (c) 所示。可以看出，除了三角形图案外，不同填充模式的样品密度是相似的。从图 2-7 (d) 可以看出，当内部结构为网格型时，其屏蔽效果最好，其平均 EMI SE 值为 9.16 dB，电磁波主要被吸收。在这种情况下，选择填充率为 50% 和网格填充模式的样品进行后续研究。

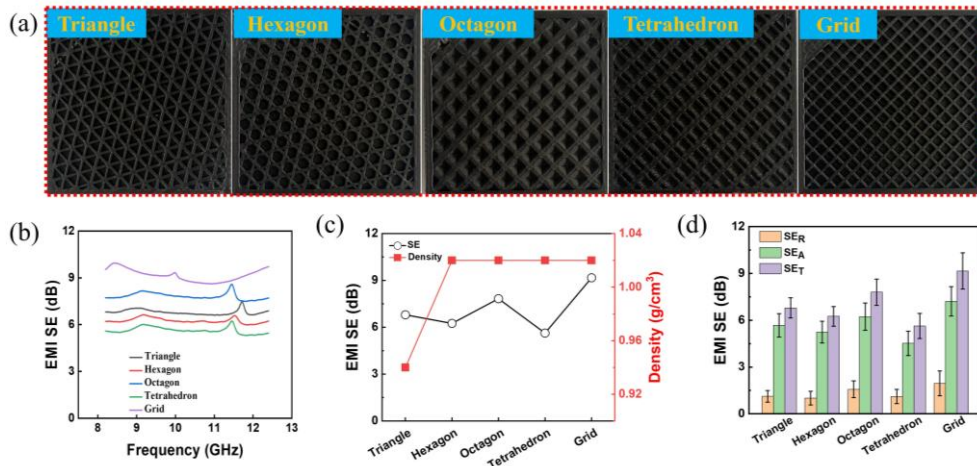


图 2-7 不同填充率的样品 (a) 照片; (b) EMI SE 曲线; (c) EMI SE 曲线和密度变化，以及 (d) 的平均 SE_R、SE_A 和 SE_T 值

Fig.2-7 Samples with different filling pattern structure (a) photos; (b) EMI SE curves of samples; (c) EMI SE curves and density changes of samples and (d) the average SE_R, SE_A and SE_T values

2.3.7 厚度对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

当填充率为 50%、内部填充结构为网格型时，设计了厚度为 1-6 mm 的不同样品，并讨论了样品厚度对其屏蔽性能的影响^[71]，如图 2-8 所示。以 1 元硬币厚度作为参考，比较 3D 打印样品的厚度，如图 2-8 (a) 的插图所示。很明显，EMI SE 随样品厚度的增加而增加（图 2-8a）。具体地来说，当 CF/PLA 复合材料的厚度从 1 mm 增加到 6 mm 时，平均 EMI SE 从 4.95 dB 增加到 7.02、8.20、9.16、10.27 和 11.12 dB（图 2-8b），这与文献^[72]中的研究结果一致。同时，由于上下层之间的网格结构，密度呈下降趋势，使其成为需要组件较轻的 EMI 屏蔽应用的合适候选材料。此外，厚度的增加并不改变 3D 打印材料的波的吸收。从图 2-8c 可以看出，随着厚度从 1 mm 增加到 6 mm，SEA 从 3.63 dB 逐渐增加到 9.04 dB。SER 从 1.32 dB 增加到 1.89 dB（3 mm），之后在 2.08 dB（6 mm）达到平台期。

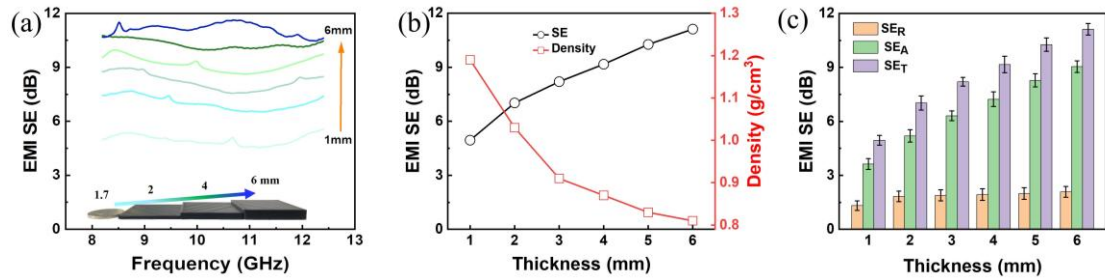


图 2-8 不同厚度样品的 (a) EMI SE 曲线，以 1 元硬币为厚度参照 3D 打印件；(b) EMI SE 曲线和密度变化；(c) 为平均 SE_R 、 SE_A 和 SE_T 值

Fig.2-8 Different thickness of 3D printing p (a) EMI SE curves ,in set is a 10 cent Chinese coin as a thickness reference with 3D printing parts; (b) EMI SE curves and density changes of samples and (c) the average SE_R , SE_A and SE_T values

2.3.8 导电物质含量对 3D 打印 CF/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

基于以上研究，可以明显看出，通过增加填充率、改变填充图案来调整内部结构、增加厚度，可以在一定程度上提高复合材料的电磁屏蔽性能。但是，目前的性能仍不能满足超过 20 dB^[24, 66]的商业要求。因此，其目标是通过调整复合材料中 CF 的含量来加强内部导电网络结构来提高其屏蔽效率。在图 2-9 中，调整了 CF/PLA 复合材料中的碳纤维含量。制备 CF 含量分别为 0%、10%、15%、20%、25% 的 3D 打印件，在 3D 打印机上填充率为 50%，网格填充图案，厚度为 5 mm。如图 2-9 (a) 所示，随着 CF 含量的增加，相应的电磁屏蔽效应也逐渐增加^[73]。这可能是因为在 8.2-12.4 GHz 的频率范围内，导电材料在 PLA 基体中的导电网络随着其频率范围的增加而继续增加。图 2-9 (b) 显示，当 CF 含量从 0% 提高至 10%、15%、20%、25% 时，其电磁屏蔽效能也随着改变 9.81、15.49、24.83、27.03 dB，可与石墨烯/聚酰胺 6（17 dB）^[50]、石墨烯/聚乳酸（16 dB）^[74]和碳纳米管/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（16 dB）复合材料^[70]相媲美。这意味着当 CF 含量达到 20% 时，可以达到 20 dB 的商业 EMI 屏蔽要求。为了找出三维打印部件的主要屏蔽机制，还计算了其 SE_A 、 SE_R 。 SE_R 从 0.31 dB 略有增加到 0.78、1.25、1.73 和 2.56 dB， SE_A 也有所增加当 CF 含量分别从 0% 增加到 10%、15%、

20%和 25%时, 则明显从 1.21 dB 增加到 9.49、14.24、23.10 和 24.47 dB。SE_A 值将近是 SE_R 的 10 倍, 表明其主要的屏蔽机制是吸收。

此外, 为了更好地理解电磁能量损失, 还对吸收速率 (A)、反射率 (R) 和传输速率 (T) 进行了额外的计算。图 2-9 (c) 显示了屏蔽效率随着 CF 含量的增加而增加, 随着 CF 含量从 0% 提高到 10%、15% 和 25%, 分别从 29.53% 提高到 90.60%、97.18%、99.67% 提高到 99.8%。此外, 根据 $g_s = 1/|S_{11}|^2 - |S_{21}|^2/|S_{11}|^2 - 1 = A/R$ ^[75, 76], 进一步研究了绿色屏蔽指数 (g_s), 以评价复合材料的 CF/PLA 生态友好性。如图 8c 所示, g_s 值始终大于 1, 即反射损耗小于吸收损耗, 证明了吸收是主要的屏蔽机制。为了准确评价不同材料单位重量材料的 EMI 屏蔽性能, 将 EMI SE 除以 CF/PLA 复合材料的密度 ($\text{dB cm}^3\text{g}^{-1}$)^[34], 计算具体屏蔽效率 (SSE)。如图 2-9 (d) 所示, SSE 与 CF 含量的相关性明显增加, 最终达到一个 SSE 值为 $25.35 \text{ dB cm}^3\text{g}^{-1}$ 的平台, 与文献^[70]中 $15.27 \text{ dB cm}^3\text{g}^{-1}$ 的结果相当。

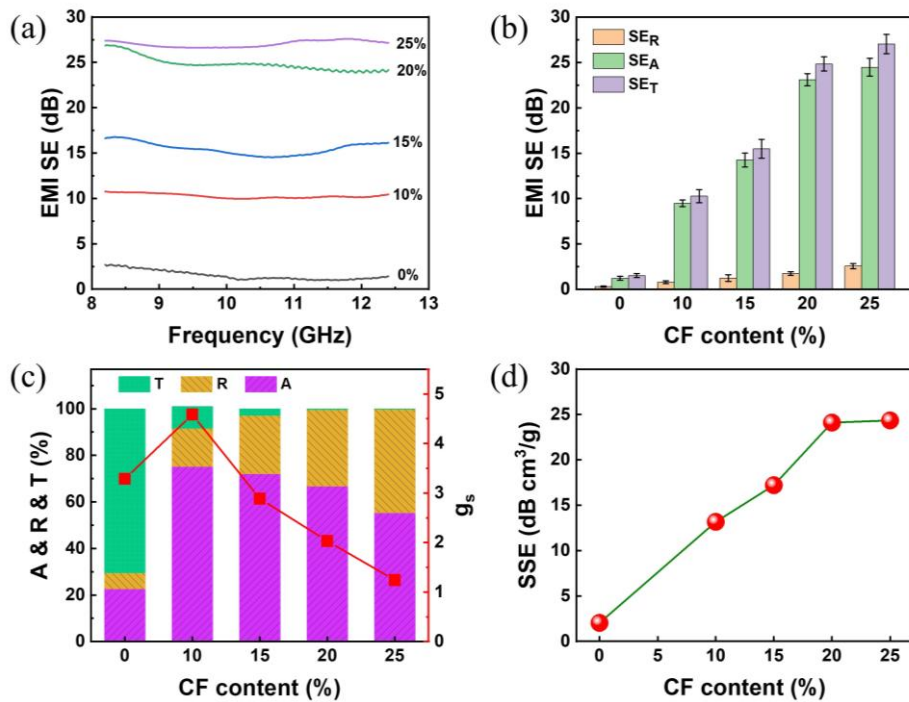


图 2-9 不同 CF 含量 3D 打印样品 (a) EMI SE 曲线; (b) SE_A、SE_R 和 SE_T、(c) A、R、T 以及 g_s 和 (d) SSE

Fig. 2-9 Different CF content of 3D printing of (a) EMI SE curves; (b) the average SE_A, SE_R and SE_T, (c) A, R, T and g_s and (d) SSE

2.4 本章小结

本章节研究了不同填充率、内部填充结构、厚度和 CF 含量的轻量级 3D 打印 CF/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽性能。CF 均匀分布在 3D 打印的 CF/PLA 复合材料中。3D 打印的 CF/PLA 复合材料的模量高于注入的 CF/PLA 复合材料。3D 打印 CF/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽随着填充率、厚度和 CF 含量的增加而随着网格填充模式的增加而增加。但当填充比为 50%, 结合网格填充模式、厚度为 5 mm、CF 含量为 25% 时, 复合材料表现出优越的综合性能。它们有望在工业生产中得

到应用。此外，三维打印 CF/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽机制主要是吸收损耗。在这种情况下，制备的 3D 打印 CF/PLA 复合材料在电磁干扰屏蔽领域显示出巨大的潜力。

第3章 碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

3.1 引言

通过第二章的探索实验表明,通过3D打印技术的确能提高复合材料的电磁屏蔽性能。然而,零维的碳粉的导电性能相对较弱,因而其电磁屏蔽效能(EMI SE)不够理想,虽已满足商用需求,但和理想中的高效轻质的电磁屏蔽材料还有一定的距离。相较于零维的碳粉,一维的量子材料碳纳米管更为了研究优异电磁屏蔽材料提供了新思路。

碳纳米管自被发现以来,其由于独特的结构及优良的力学、电学和化学等性能,呈现出广阔的应用前景,吸引了材料、物理、电子、化学等领域众多科学家的极大关注,成为国际新材料领域的研究前沿和热点。聚乳酸(PLA)源自自然,具有良好的物理性能和生物相容性,成为传统石化塑料的理想替代品。它降低碳排放、促进资源循环、减少石油依赖,广泛用于包装、纺织、3D打印和医疗等领域。技术创新、成本降低和政策支持推动PLA发展,预示其在全球范围内将扮演愈发重要的角色。

本章节设计了一系列具有宏观孔洞结构的三维碳纳米管/聚乳酸复合材料,以获得了优异的电磁干扰屏蔽性能。该复合材料通过3D打印技术(融合沉积建模)构建,有效精准地对其结构的改变进行调控,实现了良好的电磁干扰屏蔽。以PLA作为基材,通过添加不同含量的碳纳米管,探究CNTs含量对电磁屏蔽性能的影响,以确定合适的CNTs含量。在确定合适的含量后,借助3D打印技术打印不同厚度、孔洞大小的CNTs/PLA复合材料样品,探究其对电磁屏蔽性能的影响。本研究的目的是制备重量轻、导电性好、具有良好的EMI屏蔽效果的3D打印CNTs/PLA复合材料,为开发新型EMI屏蔽材料提供新的思路。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与仪器

本章实验所用原料与仪器同2.2.1的表2-1,补充原料及仪器见表3-1。

表3-1 实验原料及实验仪器

Tab.3-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料(仪器)名称	规格(型号)	简称	生产厂家
碳纳米管	10-30 μm	CNTs	江苏先锋纳米材料科技有限公司
熔体流动速率仪	WKT400B	/	江苏维科特仪器仪表有限公司

3.2.2 CNTs/PLA 复合长丝的制备

为了制备碳纳米管/聚乳酸(CNTs/PLA)复合材料,分别选择4032D聚乳酸

颗粒和直径为 10-20 nm 的多壁碳纳米管，选用二氯甲烷（DCM）作为溶解液，其易挥发，更易得到固化的 CNTs/PLA 复合物。

CNTs/PLA 复合材料的制备工艺流程图如图 3-1 所示。为避免聚乳酸颗粒吸收水蒸气，对后续实验结果造成影响，聚乳酸颗粒在使用前需在烘箱中干燥，烘箱 90 °C 干燥 24 小时，取出时用密封袋密封保存。CNTs 和 PLA 的混合过程也是决定电磁屏蔽性能效果的关键因素。为制备 CNTs/PLA 复合材料，加入 CNTs 和干燥的 PLA 颗粒，然后加入适量的二氯甲烷，用磁力搅拌器使其均匀混合，然后在通风橱中自然干燥。待固化后，用剪刀剪成 PLA 颗粒大小状，便于挤丝。将复合材料剪成颗粒大小后，放在烘箱烘干，90 °C 烘干 24 小时，去除其水分。烘干后，放入桌面挤出机，调整桌面挤出机挤出温度为 190 °C，螺旋速度为 30 rpm，设置进料速率为 2.3 g/min。用游标卡尺测量挤出机基础的复合长丝，确保其能满足 3D 打印机的要求。同样，按照上述方法分别制备了 6 wt%、10 wt% 和 14 wt% 的 CNTs/PLA 复合材料。

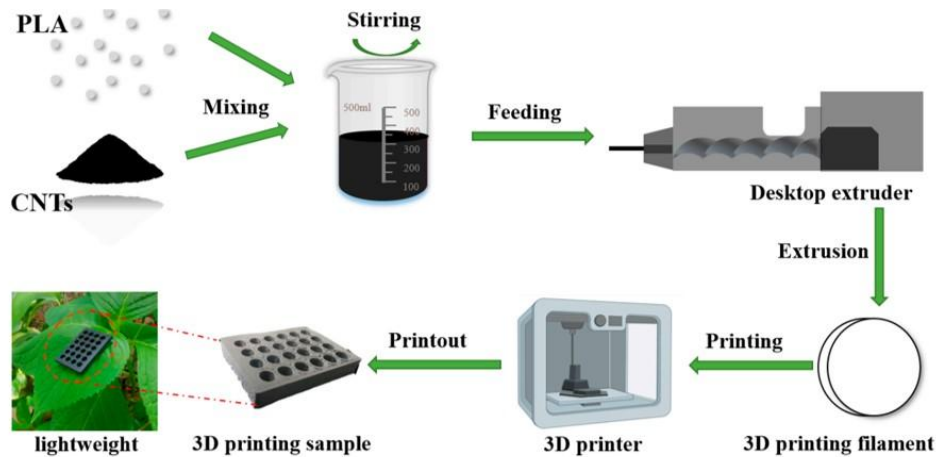


图 3-1 CNTs/PLA 复合材料的制备工艺流程图

Fig.3-1 Preparation process flow diagram of CNTs/PLA composites

用 3D Max 等三维绘图软件绘制三维网络模型。本章复合材料打印结构为通孔结构，打印样品长宽分别为 34 mm 和 23 mm,根据不同需求设置不同厚度。以 3.0 mm 孔洞直径为基础，设计一系列不同直径通孔结构，将其导出为 STL 格式的三维模型文件，然后导入与打印机相连的计算机控制系统，调整参数自动完成切片处理成 Gcode 格式，导入 SD 卡中，将 SD 卡插入 3D 打印机的读卡槽。最后，将满足 3D 打印机要求的复合长丝喂入 3D 打印机，打印机将根据设置好的工艺参数进行打印。在本章节中，3D 打印机打印的喷嘴直径为 0.4 mm,打印单层厚度为 0.2 mm、打印速度为 30 mm/s，打印机温度为 190 °C，底板温度为 60 °C。

3.2.3 样品表征与测试

(1) 形貌表征

将制备的 CNTs/PLA 复合长丝喂入 3D 打印机，在进料时，打印机会挤出直径为 0.4 mm 的丝状物，收集该丝状物，将其表面和截面制样喷金，使用 SEM 观察其表面及截面形貌特征，加速电压设置为 5 kV。

用傅立叶变换红外光谱仪测试 PLA、CNTs 和 CNTs/PLA 复合长丝，用于表征 CNTs/PLA 复合材料有机官能团的类型（厚度约 100 μm ）的变化，分辨率为 4 cm^{-1} 。

（2）机械性能测试

利用 AutoCAD 画出拉伸模型打印出来，再利用注塑机制得与 3D 打印模型相同成分，相同大小的拉伸模型，使用拉伸测试机测得拉伸条样的强力，获取 PLA 在 3D 打印成型时和注塑后的基本力学性能。

将碳纳米管/聚乳酸复合材料放入注塑机中注塑成拉伸模型，用万能拉伸测试机测试试样的拉伸强力，得到碳纳米管/聚乳酸复合材料的基本力学性能。

拉伸强度及断裂伸长率是评价材料力学性能的重要指标之一，它们能够反映材料在受到外力作用时的抵抗能力和变形能力。按照 ASTM D3039 标准对复合材料进行拉伸测试。加载速度为 2 mm/min，复合材料尺寸同注塑成型样品尺寸，为 74 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm。复合材料拉伸强度按照公式进行计算，计算公式同第 2 章公式 2-1。

（3）电磁屏蔽性能测试

采用矢量网络分析仪对样品的 EMI 屏蔽特性进行了表征，频率范围为 8.2-12.4 GHz（X 波段）。在 EMI SE 测试之前，使用通道反射线（TRL）校准技术调整设备的精度，以保证测试结果。屏蔽材料等效为双端口网络，直接测量等效网络的散射参数（S），测量传输损耗（S21 或 S12）和前向传输损耗（S11 或 S22）的 S 参数，并由此计算材料的屏蔽效能。按照公式进行计算，计算公式同第 2 章公式 2-3 至 2-8。

（4）密度

密度是物质单位体积的质量，常用 ρ 表示，在本论文中密度的常用单位是 g/m^3 。计算公式如下：

$$\rho=m/v \quad (3-8)$$

式中，m 表示测量物质的质量，v 表示该物质的体积。

（5）熔体流动速率

熔体流动速率是指在规定温度和压力（负荷）条件下，熔体每 10 分钟流过标准口模的克数，以 $\text{g}/10\text{min}$ 表示。该数据可由熔体流动速率仪测得。

3.3 结果与讨论

3.3.1 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的形貌特征分析

图 3-2（a-d）显示了不同碳纳米管含量的 CNTs/PLA 样品的横截面形貌，用

SEM 进行了表征。大图像中的扫描电镜形态均来自于子图像中的表面。在图中，可以观察到有许多白色的条带，它们是碳纳米管的导电颗粒，它们被 PLA 牢固地包裹着。随着碳纳米管含量的增加，碳纳米管在复合材料中的分布密度明显增加，且大部分呈一定方向，具有良好的取向。同时，它们被均匀地分散开来，没有明显的团聚现象。

在图 3-2 (e-f) 显示了 10 wt% CNTs/PLA 和纯 PLA 的纵向形貌，纵向图像显示纯 PLA 样品的表面是平坦的，没有气泡产生。同时，随着 CNTs 含量的增加，碳纳米管的纵向分布密度也在增加，这有利于导电网络的形成。

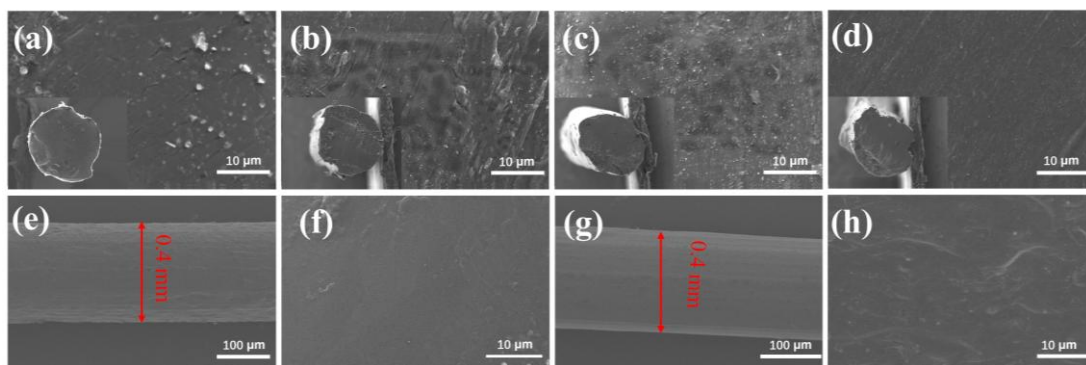


图 3-2 不同 CNTs 含量的 CNTs/PLA 样品的横截面 (a: 2 wt %CNTs/PLA; b: 6 wt %CNTs/PLA; c: 10 wt %CNTs/PLA 和 d: 14 wt %CNTs/PLA) 和纵向电镜图 (e、f: 纯 PLA 和 g、h: 10 wt %CNTs/PLA)

Fig.3-2 Cross-sectional(a:2 wt %CNTs/PLA; b:6 wt %CNTs/PLA; c:10 wt %CNTs/PLA and d:14 wt %CNTs/PLA) and longitudinal (e、f: pure PLA and g、h:10 wt %CNTs/PLA)EM images of CNTs/PLA samples with different CNTs contents

图 3-3 为 PLA、碳纳米管和 10 wt% CNTs/PLA 复合材料的 FTIR。PLA 谱中， 1720 cm^{-1} 处的特征峰与 C=O 拉伸振动有关^[77]。在碳纳米管的光谱中，在 1645 cm^{-1} 处的特征峰属于 C=C 伸缩振动^[78]。结果表明，CNTs/PLA 中均存在 PLA 和 CNTs 的特征峰，表明 PLA 和 CNTs 在复合材料中混合良好。

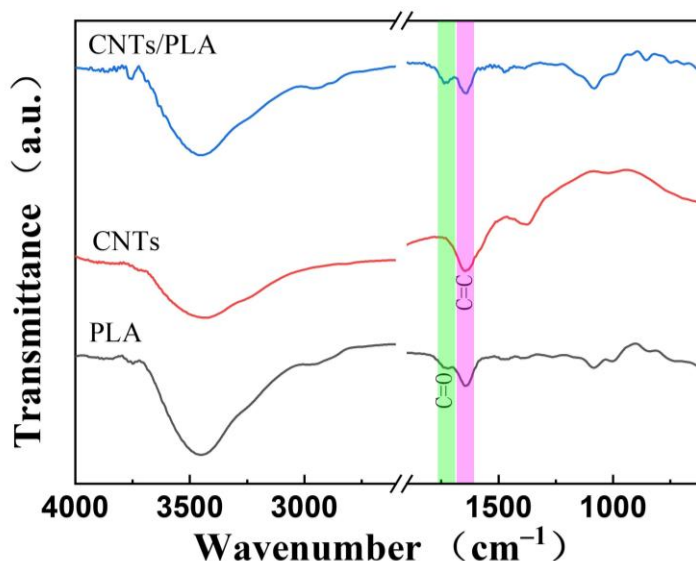


图 3-3 PLA、CNTs 和 10 wt% CNTs/PLA 复合材料的 FTIR
Fig. 3-3 FTIR of PLA, CNTs and 10 wt% CNTs/PLA composite

3.3.2 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的力学性能

图 3-4 分别提供了注塑 PLA 样品、3D 打印 PLA 和 10 wt% CNTs/PLA 样品的拉伸性能。可见，注塑的 PLA 样品的应力达到了 63.39 MPa，而 3D 打印的 PLA 样品的应力仅为 39.70 MPa。原因可能是，在外力作用下，注塑的 PLA 样品中的分子链连接和取向更紧密，而对于 3D 打印的 PLA 样品，由于其是逐层堆叠而形成的样品，缺乏横向外力。因此，其拉伸应力低于注塑 PLA 样品。此外，该图显示，3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的应力高于 3D 打印的 PLA，为 44.18 MPa，提高了 11.3%。同时，与使用注塑和 3D 打印方法制备的纯 PLA 复合材料相比，应变-应力曲线显示出脆性特征，伸长率降低到仅 1.97%。这是因为 CNTs 具有优异的机械性能，并且它们在 PLA 基体中规则定向，因此 CNTs 可以提高打印复合材料的强度和模量^[79]。最重要的是，CNTs 可以利用 3D 打印技术增强 PLA，并改善其机械性能。

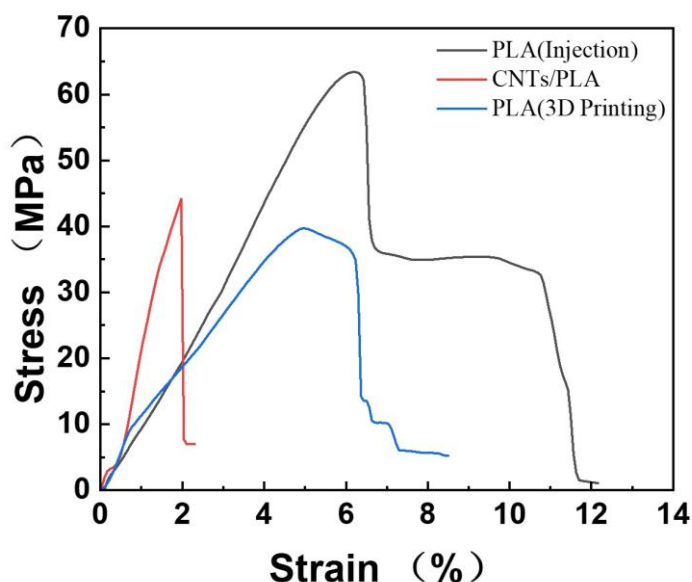


图 3-4 注塑 PLA 和 3D 打印 PLA、10 wt% CNTs/PLA 力学性能

Fig.3-4 Mechanical properties of injection molding PLA and 3D printing PLA、10 wt% CNTs/PLA

基于此，测量了纯 PLA 与 CNTs/PLA 复合材料的熔体流动速率（MFR）。熔体流动速率仪测试温度为 210 °C，砝码重量为 2160 g，每 10 s 剪切一次，测试 10 次，测试结果输入仪器，计算其 MFR 数值。结果显示 CNTs/PLA 复合材料的 MFR 随着 CNTs 含量的增加而降低。纯 PLA 的 MFR 值为 5.76 g/10 min，而含量为 10 wt% CNTs 复合材料的 MFR 值为 3.16 g/10 min。该结果表明，通过增加复合材料中 CNTs 的含量可以降低 PLA 的流动特性。由于 CNTs 与 PLA 之间成核效应的结果，它增强了分子间作用力并增加了粘性流动所需的活化能^[80, 81]。

3.3.3 CNTs 含量对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

为了研究 CNTs 含量对 CNTs/PLA 复合材料 EMI 屏蔽性能的影响，测量了不同 CNTs 含量的 CNTs/PLA 复合材料打印的样品，打印样品长度为 34 mm，宽

度为 23 mm，厚度为 6 mm，单个孔洞直径为 4.0 mm，样品填充率为 50%。如图 3-5(b)所示, 3D 打印的 CNTs/PLA 样品 EMI SE 随着 CNTs 含量的增加而增加。具体的为, 当没有添加 CNTs 时, 纯 PLA 的平均 EMI SE 仅为 2.05 dB, 这与文献^[82]的研究结果一致。这主要是因为纯 PLA 是一种绝缘材料, 没有足够的载流子形成连接的导电网络, 因此它不能有效地屏蔽电磁波, 是一种电磁波透明材料。当 CNTs 的用量为 2 wt% 时, 屏蔽效率达到 6.92 dB, 可以屏蔽 71.37% 的电磁能量。此外, 当碳纳米管含量为 10 wt% 时, EMI SE 为 44.57 dB, 比 6 wt% CNTs/PLA 的 EMI SE 高 17 dB^[83], 可以屏蔽 99.98% 的电磁能。当碳纳米管含量为 14 wt% 时, EMI SE 高达 49.88 dB, 屏蔽了 99.999% 的入射电磁波, 远超于商用 20 dB 的标准^[24]。在测量频率范围内, 添加 CNTs 后制备的 3D 打印样品的屏蔽效能超过了文献^[82]提及的, 其 3D 打印的 MWCNT/GNP (12 wt%) 复合材料的 EMI SE 仅为 13.4 dB。同时, 3D 打印的 CNTs/PLA 复合材料的密度仅为 0.48 g/cm³ 并且可以稳定地停留在叶片上 (图 3-5a), 这不仅有利于轻量化, 而且还可以用作高效的 EMI SE 复合材料。其 SE_A 和 SE_R 显示 (图 3-5 c), 随着 CNTs 含量的增加, SE_A 和 SE_R 也在不断增加。当 CNTs 含量从 2 wt% 增加到 6 wt%、10 wt% 和 14 wt% 时 SE_A 从 5.46 dB 增加到 24.58 dB、39.01 dB 和 44.87 dB, 而 SE_R 则分别从 1.47 dB 增加到 2.99 dB、5.56 dB 和 5.01 dB。这意味着添加 CNTs 对 SE_A 比 SE_R 更有利。此外, 如图 3-5 (d) 所示, CNTs/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽机制以吸收损耗为主, 一般占总屏蔽损耗的 50% 以上。当 CNTs 含量达到 10 wt% 和 14 wt% 时, 吸收损耗超过 70%。吸收损耗比例越高, 电磁屏蔽材料吸收入射到材料的电磁波的能力就越强。另一方面, 电磁波反射得越少, 对环境的危害就越小。

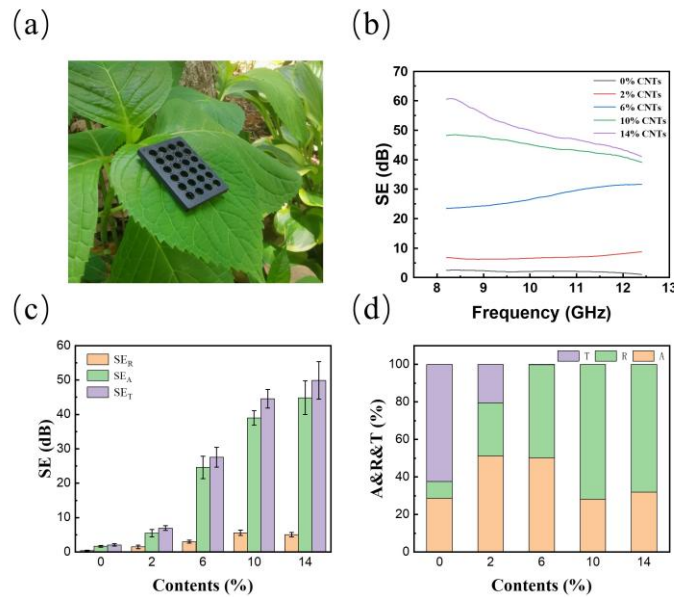


图 3-5 不同 CNTs 含量 3D 打印样品 (a) 样品实物图; (b) EMI SE 曲线; (c) SE_A、SE_R 和 SE_T、(d) A、R、T

Fig.3-5 3D printed samples with different CNTs content (a) Physical drawing of the sample (b)EMI SE curves; (c) SE_A, SE_R and SE_T,(d) A, R, T

3.3.4 孔洞大小对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

为了探究孔洞大小对 3D 打印碳纳米管/聚乳酸复合材料的影响,设计了不同直径的孔洞。如图 3-6 (a) 所示,孔洞直径从 3.0 mm、3.5 mm、4.0 mm、4.5 mm 到 5.0 mm。借助 3D 打印技术的优势,用 10 wt% CNTs/PLA 复合材料,打印长、宽分别为 34 mm、23 mm 的样品,测量其电磁屏蔽效能。从图 3-6 (b, c) 可以看出,随着样品孔洞直径的增加,其电磁屏蔽效能呈先增加后减小的趋势。当其孔洞直径为 3.0 mm 时,其平均 SE 为 30.74 dB,直径为 3.5 mm 时,其 EMI SE 为 38.39 dB,当孔洞直径增加到 4.0 mm 时,其电磁屏蔽效能最佳,可达 44.57 dB。表明复合材料中孔洞的直径越大,越有利于电磁干扰屏蔽性能。电磁干扰屏蔽性能的增强是由于直径大的孔洞复合材料有利于其捕获入射电磁波^[69]。再继续增加其孔洞直径到 4.5 mm、5.0 mm 时,其电磁屏蔽效能仅为 38.70 dB 和 37.50 dB。当孔洞直径继续增加时,其电磁屏蔽效能减弱,这意味着电磁波进入样品后,经过内部的损耗,会有部分经过孔隙单元逸出,且孔洞较大,不利于其导电网络的形成。

此外,还分析了其吸收屏蔽效能 (SE_A) 和反射屏蔽效能 (SE_R)。如图 3-6 (c) 所示,所有孔洞 CNTs/PLA 样品的 SE_R 值均略高于 SE_A 。此外,随着孔洞直径的增加,其和电磁屏蔽效果一样,当孔洞直径为 4.0 mm 时,其 SE_R 值最大,说明 SE 的增强主要源于 SE_R 的增加。

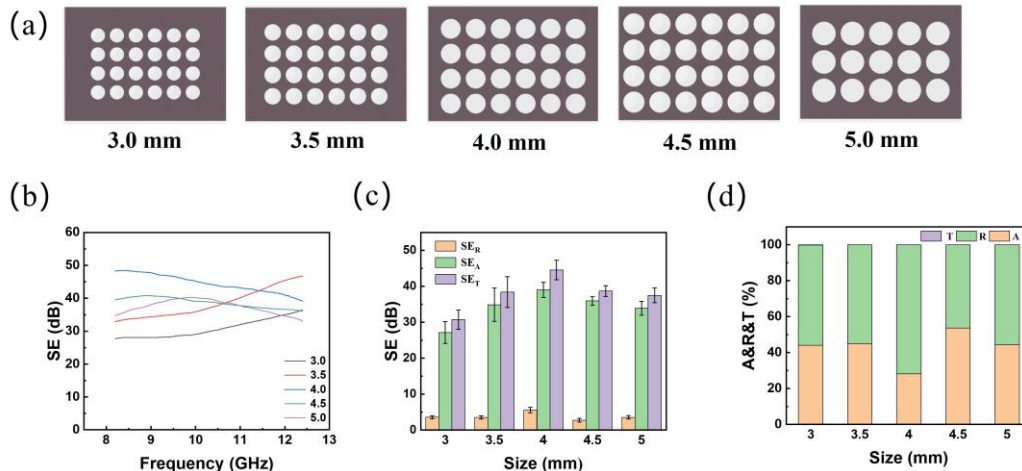


图 3-6 不同孔洞大小 3D 打印样品 (a) 孔洞大小对比图; (b) EMI SE 曲线; (c) SE_A 、 SE_R 和 SE_T ; (d) A、R、T

Fig.3-6 Comparison of 3D printed samples with different hole sizes: (a) hole size; (b) EMI SE curves; (c) SE_A , SE_R and SE_T , (d) A, R, T

3.3.5 厚度对 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

除导电物质含量、结构外,样品的厚度对其电磁屏蔽效能也有影响。用 10 wt% CNTs/PLA 复合材料,打印长×宽为 34 mm×23 mm 的样品,设置厚度梯度为 1-6 mm,打印孔洞直径为 4.0 mm,测量其电磁屏蔽效能。图 3-7 表明,随着 3D 打印模型样品厚度的增加,CNTs/PLA 复合材料的电磁屏蔽效果越好。当厚度为

1mm 时, 3D 打印的通孔碳纳米管/聚乳酸复合材料样品的电磁屏蔽效能值 SE 最低, 仅有 14.73 dB, 屏蔽效率达 96.61%。随着样品厚度的增加, 其电磁屏蔽效能也在不断增加。当厚度为 5 mm 时, 复合材料样品的电 EMI SE 可达 44.77dB, 屏蔽效率更是高达 99.7%。在图 3-7 (c) 中, 计算了不同厚度样品的密度, 其样品密度随着厚度增加而增加。

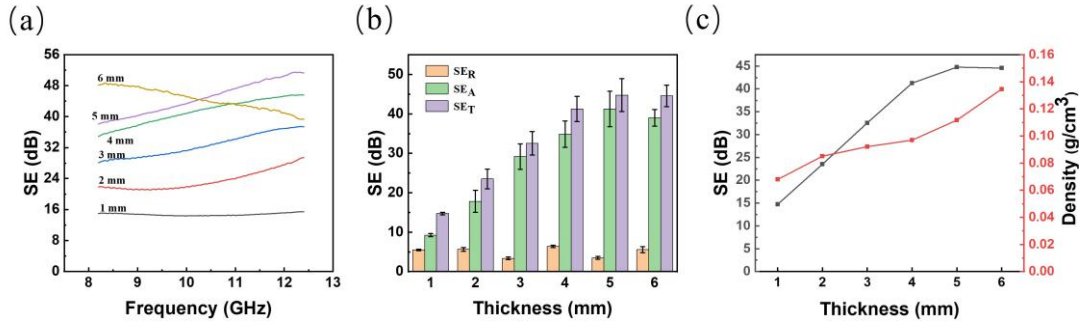


图 3-7 不同厚度 3D 打印样品 (a) EMI SE 曲线; (b) SE_A 、 SE_R 和 SE_T 、(c) EMI SE 和密度变化曲线

Fig.3-7 3D printed samples of different thicknesses (a) EMI SE curves; (b) SE_A , SE_R and SE_T , (c) EMI SE and density curves

3.4 本章小结

在本研究中, 制备了不同 CNTs 含量的轻质 3D 打印 CNT/PLA 复合材料。

(1) 在磁力搅拌器、螺杆桌面挤出机的作用下, CNTs 均匀的分布在 CNTs/PLA 复合材料中, 并与 PLA 紧密结合。这对后续对 CNTs/PLA 复合材料的研究奠定了良好的基础。

(2) 随着 CNTs 的加入, PLA 的力学性能也有所加强。3D 打印 CNTs/PLA 复合材料的力学性能高于 3D 打印纯 PLA 复合材料。

(3) CNTs/PLA 复合材料的电磁屏蔽效果也随着 CNTs 含量的增加得到改善。当碳纳米管含量为 14 wt% 时, 电磁屏蔽效率高达 49.88 dB, 屏蔽了 99.999% 的入射电磁波, 远超于商用 20 dB 的标准。CNTs/PLA 复合材料的 EMI 屏蔽机制以吸收损耗为主, 一般占总屏蔽损耗的 50% 以上。当碳纳米管含量达到 10 wt% 和 14 wt% 时, 吸收损失超过 70%。在这种情况下, 制备的 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料在 EMI 屏蔽领域具有巨大潜力。

(4) 孔洞结构的设计和厚度的改变对提高 CNTs/PLA 复合材料的电磁屏蔽效果有利。当样品孔洞从 3.0 mm 增加到 4.0 mm 时, 其电磁屏蔽效果也从 30.74 dB 提高到 44.57 dB, 屏蔽效能提高了约 45%。当样品厚度从 1 mm 增加到 6 mm 时, 其电磁屏蔽效能也从 14.73 dB 增加到了 44.57 dB, 且当样品厚度为 5 mm 时, 其电磁屏蔽效果最佳, 为 44.77 dB, 略高于 6 mm 样品。通过 3D 打印技术精准调控样品尺寸, 以获得性能最佳的样品尺寸和结构, 对后续轻质化研究提供良好基础。

第 4 章 碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸复合材料的制备及其电磁屏蔽性能研究

4.1 引言

前述章节较为系统的研究了 3D 打印碳纤维粉和碳纳米管复合材料对电磁屏蔽性能的影响。实验表明,通过碳纤维粉和碳纳米管含量的增加、厚度的改变等会提高复合材料的 3D 打印样品的电磁屏蔽效能。但单一组分的电磁屏蔽材料,在其使用上会有一定的局限性。现如今,随着人们对电磁屏蔽研究的深入,人们对电磁屏蔽材料也提出了更高的要求。如何在提高电磁屏蔽性能的同时,也能保证其具有优异的力学性能,成为了研究者们努力的方向之一。

碳纳米管是一种由碳原子组成的纳米材料,具有许多优异的物理和化学性质,如高强度、高导电性、高导热性、高比表面积、低密度等,但基体中过量的纳米填料会导致团聚和裂纹,从而降低它们的力学性能和稳定性。因此,迫切需要替代方法来减少纳米填料的负载,同时保持良好的电磁干扰屏蔽。碳纤维粉也叫磨碎碳纤维是将高强高模碳纤维长丝经特殊技术表面处理、研磨、显微甄别、筛选、高温烘干后而获得的等长圆柱形微粒,保留了碳纤维的众多优良性能,并且形状细小、表面纯净、比表面积大,易于被树脂润湿均匀分散,是性能优良的复合材料填料^[84]。因此,通过在基材中同时加入碳纳米管和碳纤维粉,可以弥补单一材料的短板,从而更好的提高其电磁屏蔽性能。

本章节通过制备不同含量的碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸复合材料(C/C/PLA),探究其对力学性能和电磁屏蔽性能的影响。确定合适的碳纤维粉和碳纳米管的含量后,借助 3D 打印技术的对结构调控的优异性,打印不同厚度、不同结构的复合材料样品,探究对其电磁屏蔽性能的影响。本研究的目的是制备重量轻、导电性好、力学性能优异、具有良好的 EMI 屏蔽效果的 3D 打印多组分复合材料,为开发新型轻量化电磁屏蔽材料提供新的思路。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料与仪器

本章实验所用原料与仪器同 2.2.1 的表 2-1,补充原料及仪器见表 4-1。

表 4-1 实验原料及实验仪器

Tab.4-1 Experimental raw materials and experimental instruments

原料(仪器)名称	规格(型号)	简称	生产厂家
碳纳米管	10-30 μm	CNTs	江苏先锋纳米材料科技有限公司

4.2.2 C/C/PLA 复合长丝的制备

为了制备 C/C/PLA 复合长丝,分别选择 4032D 聚乳酸颗粒和直径为 10-20

nm 的多壁碳纳米管、1000 目碳纤维粉，选用 DCM 作为 PLA 溶解液，其易挥发，更易得到固化的 C/C/PLA 复合材料。

C/C/PLA 复合长丝的制备工艺流程图如图 4-1 所示。因聚乳酸颗粒易吸收水蒸气，以免对后续实验结果造成影响，聚乳酸颗粒在使用前需在烘箱中干燥，烘箱 90℃干燥 24 小时，取出时用密封袋密封保存。为制备 C/C/PLA 复合材料，加入适量的 CNTs、CF 和干燥后的 PLA 颗粒，然后加入 DCM 没过材料，以保证 PLA 颗粒能完全溶解，用磁力搅拌器使其均匀混合，然后在通风橱中自然干燥。待固化后，用剪刀剪成 PLA 颗粒大小状，方便于挤丝。将复合材料剪成颗粒大小后，放在烘箱烘干，90℃烘干 24 小时，去除其水分。烘干后，放入桌面挤出机，调整桌面挤出机挤出温度为 190℃，螺旋速度为 30 rpm，设置进料速率为 2.3 g/min。用游标卡尺测量挤出机挤出的 C/C/PLA 复合长丝直径，确保其能满足 3D 打印机的要求。同样，按照上述方法分别制备了不同 CNTs 和 CF 含量的 C/C/PLA 复合长丝，在本章节实验中，CNTs 和 CF 的总含量一定，总含量为 20%。

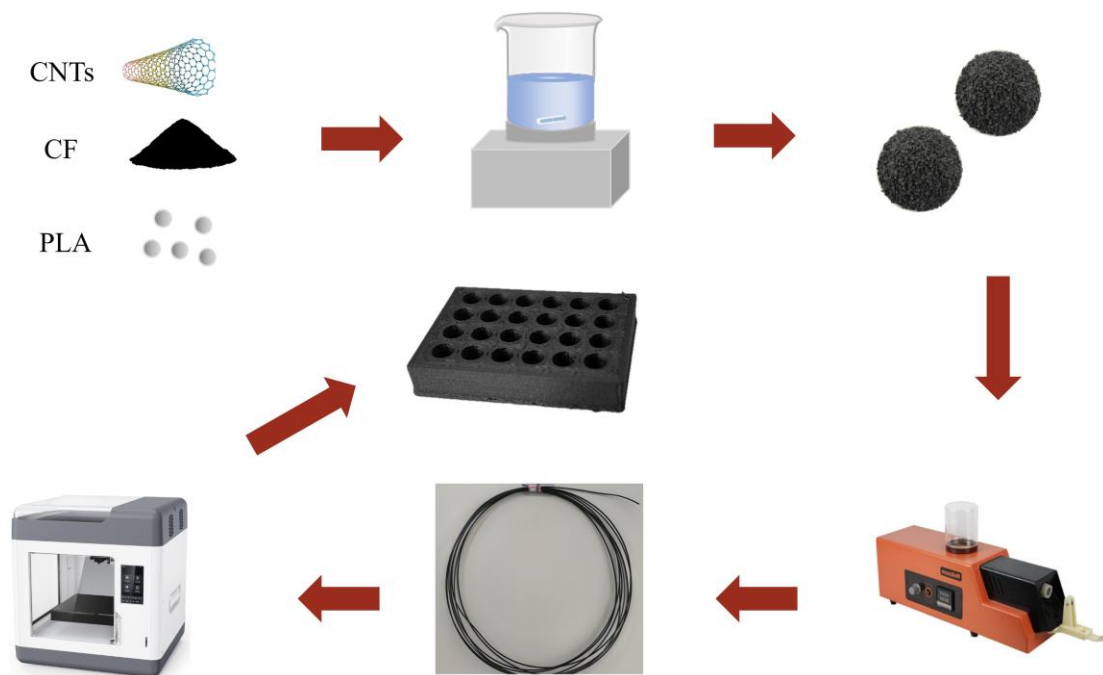


图 4-1 CNTs/CF/PLA 复合长丝的制备工艺流程图

Fig.4-1 Preparation process flow diagram of CNTs/CF/PLA composites filaments

用 3D Max 等三维绘图软件绘制三维网络模型。本章复合材料打印结构为孔洞结构，打印样品长宽分别为 34 mm 和 23 mm，根据不同需求设置不同厚度。以 4.0 mm 孔洞直径为基础，设置了其侧截面为圆台、圆锥结构以及横截面为正方形的结构，将其导出为 STL 格式的三维模型文件，然后导入与打印机相连的计算机控制系统，调整参数自动完成切片处理成 Gcode 格式，导入 SD 卡中，将 SD 卡插入 3D 打印机的读卡槽。最后，将满足 3D 打印机要求的复合长丝喂入 3D 打印机，打印机将根据设置好的工艺参数进行打印。在本章节中，3D 打印机打印的喷嘴直径为 0.4 mm，打印单层厚度为 0.2 mm、打印速度为 40 mm/s，打

印机温度为 190 °C，底板温度为 60 °C。

4.2.3 样品表征与测试

(1) 形貌表征

将制备的 C/C/PLA 复合材料长丝喂入 3D 打印机，在进料时，打印机会挤出直径为 0.4 mm 的丝状物，收集该丝状物，将其表面和截面制样喷金，使用 SEM 观察其表面及截面形貌特征，加速电压设置为 5 kV。

(2) 机械性能测试

利用 AutoCAD 画出拉伸模型打印出来，3D 打印机打印不同 CNTs 和 CF 含量的工字部模型（模型形状同前两章一样），使用万能试验机测得其拉伸和弯曲的强力，获取 C/C/PLA 复合材料在 3D 打印成型时的基本力学性能。

(a) 拉伸性能

拉伸强度及断裂伸长率是评价材料力学性能的重要指标之一，它们能够反映材料在受到外力作用时的抵抗能力和变形能力。按照 ASTM D3039 标准对复合材料进行拉伸测试。加载速度为 2 mm/min，复合材料尺寸为 74 mm×10 mm×2 mm。复合材料拉伸强度公式计算，计算公式同第 2 章公式 2-1。

(b) 弯曲性能

复合材料的弯曲性能是评估复合材料抗弯性能的关键，此外，复合材料界面性的好坏也一定程度上决定了弯曲强度的大小。按照 ASTM D790 标准^[85]对复合材料进行测试。计算公式（4-2）如下：

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (4-2)$$

式中：σ 为弯曲强度（MPa）；P 为破坏前最大载荷（N）；L 为跨距（mm）；b 为试样宽度（mm）；d 为试样厚度（mm）。

(3) 电磁屏蔽性能测试

采用矢量网络分析仪对样品的电磁屏蔽（EMI）特性进行了表征，频率范围为 8.2-12.4 GHz（X 波段）。在电磁屏蔽效能（EMI SE）测试之前，使用通道反射线（TRL）校准技术调整设备的精度，以保证测试结果。屏蔽材料等效为双端口网络，直接测量等效网络的散射参数（S），测量传输损耗（S21 或 S12）和前向传输损耗（S11 或 S22）的 S 参数，并由此计算材料的 EMI SE。计算公式同第 2 章公式 2-3 至 2-8。

4.3 结果与讨论

4.3.1 3D 打印 C/C/PLA 复合材料的形貌特征分析

图 3 显示了不同碳纳米管和碳纤维含量的 C/C/PLA 样品的形貌图，用 SEM 进行了表征。图 4-2（a-d）为纯 PLA SEM 图，其纵向图像（图 4-2a、c）和截面图像（图 4-2b、d）均光滑无杂质，无气泡产生。图 4-2（e-h）为 C/C/PLA 复合材料的 SEM 图，纵向图像（图 4-2e、g）可以看到随着导电物质 CNTs 和 CF 的

加入,其纵向变得不再光滑,表面有突出,且能看到碳纤维结构和点状的碳纳米管,其均匀分布在 PLA 中,说明三种物质混合均匀。图 4-2 (f、h) 为 C/C/PLA 的横截图,可以看到 PLA 包裹着碳纤维和碳纳米管,单种导电物质无明显团聚现象,也证明其混合较好。

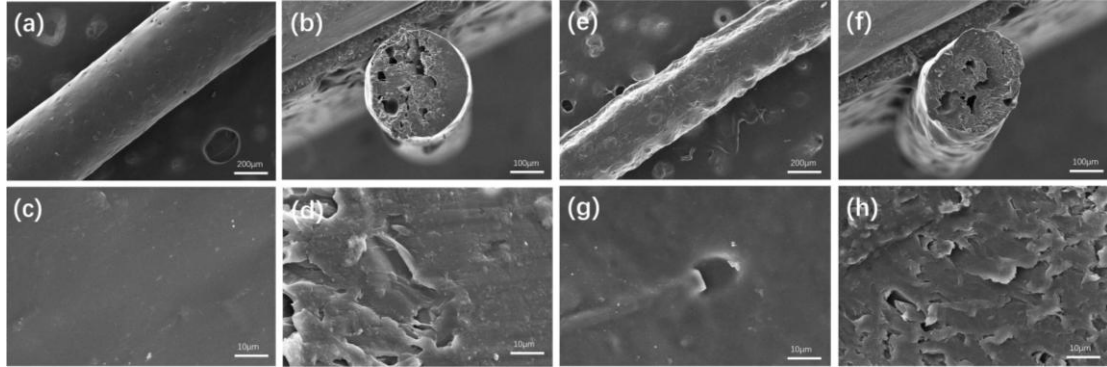


图 4-2 不同 CNTs、CF 含量的 C/C/PLA 样品的横截面和纵向电镜图, (a、b、c、d) 纯 PLA; (e、f、g、h) 10% C/C/PLA 复合材料

Fig.4-2 Cross-sectional and longitudinal EM images of C/C/PLA samples with different CNTs、CF contents, (a, b, c, d) pure PLA; (e, f, g, h) 10% C/C/PLA composites

4.3.2 3D 打印 C/C/PLA 复合材料的力学性能

3D 打印不同 CNTs 和 CF 含量的 C/C/PLA 复合材料的工字部件和长方体,分别进行拉伸和弯曲测试。其中,工字部件尺寸为 74 mm×10 mm×2 mm (与前两章节拉伸测试样品尺寸相同),长方体尺寸为 86 mm×10 mm×2 mm。

由图 4-3 (a) 可知,纯 PLA 材料的力学性能最佳,加入导电材料,其力学性能有所降低,且随着单一组分含量的增加,其力学性能也在降低。当 CNTs 含量为 5%,CF 含量为 15%时,其应力达 44.25 MPa,比单一导电物质(20%CNTs/PLA 应力为 28.18 MPa, 20%CF/PLA 为 25.93 MPa) 的力学性能优异。

使用万能试验机对样品进行三点弯曲性能测试,跨距与厚度比为 32: 1,加载速度为 1 mm/min^[86]。图 4-3 (b) 显示,随着 CNTs 含量的增加, C/C/PLA 复合材料的弯曲应力有所增加,均高于纯 PLA 样品 (30.80 MPa)。而 10%CNTs@10%CF 复合材料弯曲应力最大,为 42.72 MPa,相比于纯 PLA 样品,弯曲应力提高了约 39%。结果表明,加入 CNTs 和 CF 能有效提高其弯曲应力。

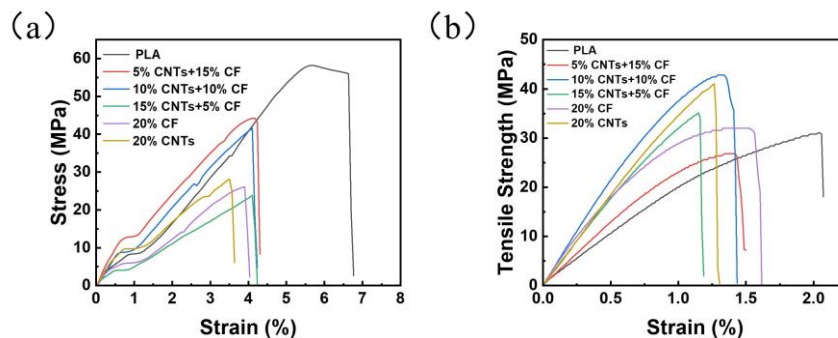


图 4-3 不同导电物质 3D 打印 PLA、C/C/PLA (a) 拉伸性能; (b) 弯曲性能

Fig.4-3 Tensile properties of 3D printing PLA, C/C/PLA(a) of different conductive materials; (b) Bending properties

4.3.3 CNTs 与 CF 含量对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

为了探究碳纳米管与碳纤维粉含量比对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响,制备了不同 CNTs 与 CF 含量的 C/C/PLA 复合材料,总导电物质 (CNTs 与 CF 含量) 为 20%, 分别为 20%CF、5%CNTs@15%CF、10%CNTs@10%CF、15%CNTs@5%CF 以及 20%CNTs 这五种不同含量的 C/C/PLA 复合材料。如图 4-4 所示,当 CNTs 含量为 0 时, C/C/PLA 复合材料 EMI SE 约为 19.56 dB, 当 CNTs 含量升高到 20%时, 其 EMI SE 提升到 57.7 dB, 可屏蔽 99.9%的电磁能。此外, C/C/PLA 复合材料的 EMI SE 随着 CNTs 含量的增加而不断提高, 这是因为 CNTs 的导电性能优于 CF^[87], 更利于导电网络的性能。为了进一步了解屏蔽机理, 计算 C/C/PLA 复合材料的反射系数 (R)、吸收系数 (A) 和透射系数 (T), 如图 4-4 (c) 所示。除 20%CF/PLA 复合材料外, 其余四种 R 值均超过了 70%, 明显 A 小于 R, 表明 C/C/PLA 复合材料以吸收为主, 电磁波进入孔洞, 电磁波经过多次反射, 最后被 C/C/PLA 复合材料中的 CNTs 吸收。

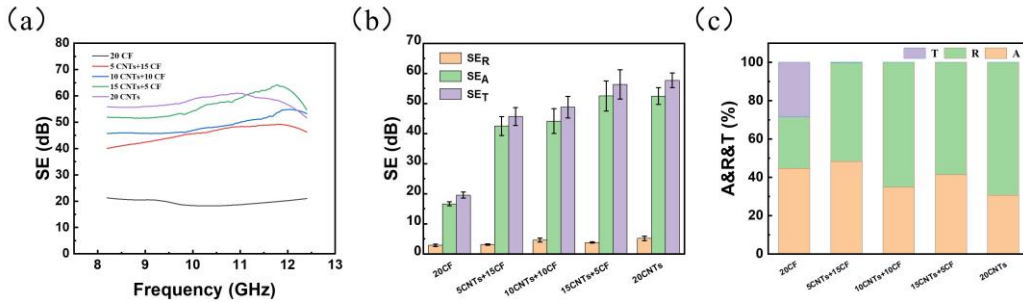


图 4-4 不同导电物质含量 3D 打印样品 (a) EMI SE 曲线; (b) SE_A 、 SE_R 和 SE_T ; (c) A、R、T

Fig.4-4 3D printed samples with different conductive substance contents (a) EMI SE curves; (b) SE_A , SE_R and SE_T ; (c) A, R, T

4.3.4 厚度对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

通过前两章实验的探究,了解到厚度对复合材料 EMI SE 的影响,但设置的厚度最大仅 6 mm。为探究更为详细的结果,这次扩大了实验范围,增大了厚度的梯度设置,厚度设置为 2 mm、4 mm、6 mm、8 mm 和 10 mm,以 10%CF 和 10%CNTs 的 C/C/PLA 复合材料进行 3D 打印。如图 4-5,结果表明,随着厚度的增加,其 EMI SE 从 2 mm 的 36.30 dB 到 10 mm 的 64.24 dB, SE 提高了 77%。如图 4-5 (b),当样品厚度从 2 mm 增加到 8 mm 时,其 EMI SE 增长较快,提高了 24.58 dB,而从 8 mm 到 10 mm, SE 仅提高了 3.35 dB,增长较缓慢。这与文献^[71, 72]中的研究结果一致。计算其反射系数 (R)、吸收系数 (A) 和透射系数 (T),如图 4-5 (c) 所示,不同厚度其 R 均大于 A,且 R 都高于 60%,表明其对电磁波的屏蔽机制还是以吸收为主。

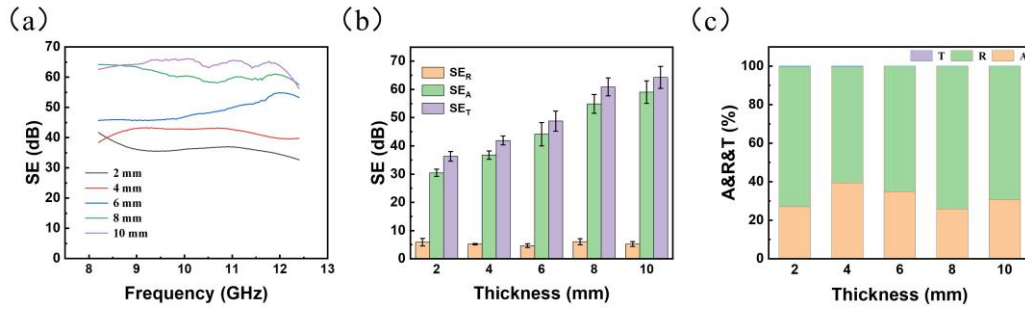


图 4-5 不同厚度 3D 打印样品 (a) EMI SE 曲线; (b) SE_A、SE_R 和 SE_T; (c) A、R、T
Fig.4-5 3D printed samples of different thicknesses (a) EMI SE curves; (b) SE_A, SE_R and SE_T, (c) A, R, T

4.3.5 孔洞结构对 3D 打印 C/C/PLA 复合材料电磁屏蔽性能的影响

如图 4-6 (d) 所示, 构建了不同孔洞结构, 探究其对 C/C/PLA 复合材料 EMI SE 的影响。根据孔洞的特征, 将其命名为圆孔、圆台、圆锥以及方孔。如图 4-6 (a、b) 所示, 当孔洞结构为圆孔时, 其 EMI SE 最小, 为 48.79 dB, 结构为圆台时, 其 EMI SE 为 61.74 dB, 可屏蔽约 99.99% 的电磁波, EMI SE 提高了约 27%。分析是因为圆台上下非对称结构, 可以更好的对电磁波进行多重吸收和反射, 以提高其屏蔽效能^[88]。对不同孔洞结构样品的密度进行测量, 如图 4-6 (c) 所示, 其密度变化趋势和 EMI SE 变化趋势一致。

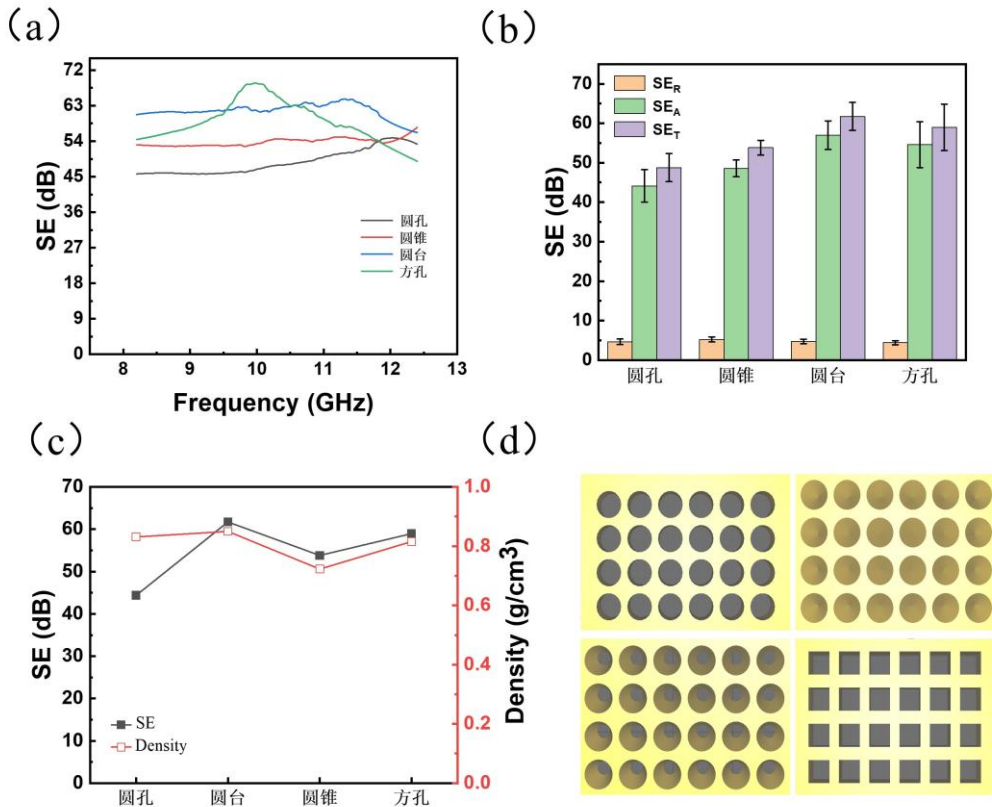


图 4-6 不同孔洞结构 3D 打印样品 (a) EMI SE 曲线; (b) SE_A、SE_R 和 SE_T; (c) EMI SE 和密度变化曲线; (d) 孔洞结构模型
Fig.4-6 3D printed samples with different hole structures (a) EMI SE curves; (b) SE_A, SE_R and SE_T, (c) EMI SE and density curves; (d) Hole structure model

4.4 本章小结

在本章中，同样选用了 CF 与 CNTs 为导电材料，PLA 为基材，通过制备不同导电物质比含量的复合材料，借助 3D 打印技术对样品的厚度和结构进行调控，旨在获得轻质高效的电磁屏蔽样品。

(1) 对不同含量比的 CNTs 和 CF 的 C/C/PLA 复合材料的力学性能进行测试分析，发现多组分导电物质的复合材料比单一组分的力学性能更好。当 C/C/PLA 复合材料中，CNTs 和 CF 含量相当时，其弯曲性能最佳。因 CNTs 的导电性能优于 CF，当 C/C/PLA 复合材料中，CNTs 含量越高，其 EMI SE 越好，且其对电磁波的屏蔽以反射为主。

(2) 厚度和孔洞结构均能提高复合材料的 EMI SE。厚度增加，其 EMI SE 也在不断增加，但当厚度达到一定值时，厚度对其的影响作用越来越小，即厚度再增加，EMI SE 变化不大。结构方面，与圆孔和方孔相比，圆锥和圆台的 EMI SE 更好，非对称结构比对称结构对电磁波的屏蔽作用更好。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本文基于 3D 打印技术,制备内部具有一定组织结构的碳纳米管/聚乳酸复合材料,通过微观、宏观结构和组分的调控实现高效电磁屏蔽的目的。通过比较传统成型方法,分析总结了 3D 打印技术对电磁屏蔽性能及微观结构的影响,制备不同导电物质、组分含量的电磁屏蔽材料。此外,借助 3D 打印成型优势,设计一系列孔洞结构,制备了轻质高效的 3D 打印电磁屏蔽材料。主要结论如下:

(1) 通过制备不同填充率、结构、厚度和碳纤维粉(CF)含量的 3D 打印碳纤维粉/聚乳酸(CF/PLA)复合材料,探究 3D 打印技术对电磁屏蔽性能的影响。通过改变打印温度以及底板温度,发现当打印温度为 190 °C,底板温度为 50 °C 时,打印的样品打印完整,为后续实验的进行打下了良好的基础。此外,通过对 3D 打印 CF/PLA 复合材料的实验发现,CF 在 PLA 中均匀分散,打印的 CF/PLA 复合材料的模量与注入的复合材料相比有所改善。通过调整打印参数和调整样品的内部结构,可以调节打印件的屏蔽性能和重量,制造出轻质高性能的电磁屏蔽件,当 3D 打印 CF/PLA 复合材料在填充率为 50%时,结合网格填充图案、厚度 5 mm、CF 含量 25 %时,电磁屏蔽效能达 24.47 dB,屏蔽效率达到 99.8%,满足商用需求。这使得 3D 打印技术在电磁屏蔽部件的制造和应用中显示出巨大的潜力和价值。

(2) 通过制备不同碳纳米管含量的碳纳米管/聚乳酸复合材料(CNTs/PLA),借助 3D 打印技术的优势,设计不同孔洞结构、厚度打印 CNTs/PLA 样品,为轻量化高效电磁屏蔽材料奠定基础。实验结果表明,与纯 3D 打印 PLA 复合材料相比,3D 打印 CNTs/PLA 复合材料比纯 PLA 材料的性能有所提高,且随着碳纳米管含量的增加,打印件电磁屏蔽性能也在不断提高。此外,孔洞结构的设计以及厚度的改变,对提高电磁屏蔽效能也有利。当碳纳米管含量为 14 wt%时,孔洞大小为 4.0 mm 样品厚度为 6 mm 时,电磁屏蔽效能达 49.88 dB,屏蔽了 99.999% 的入射电磁波,屏蔽机制以吸收损耗为主,制备的 3D 打印 CNTs/PLA 复合材料在电磁屏蔽领域具有巨大潜力。

(3) 通过制备多组分材料,调节不同组分的含量,设计不同结构,探究制备多组分导电物质复合材料电磁屏蔽效能。制备不同导电物质比含量的碳纳米管/碳纤维粉/聚乳酸(C/C/PLA)复合材料,控制总导电物质含量为 20%,借助 3D 打印技术对样品的厚度和结构进行调控。结果显示,多组分导电物质的复合材料的力学性能优于单一组分,在 C/C/PLA 复合材料中,CNTs 和 CF 含量相当时,其弯曲性能最佳。结构设计方面,与圆孔和方孔相比,非对称比对称结构圆台结构对电磁波的屏蔽作用更好。

5.2 展望

针对本论文研究阶段，仍有些不足，未来亟待完善：

（1）在 3D 打印长丝的制备阶段，随着导电物质的加入，3D 打印挤出的打印长丝，通过电镜观察，其截面有孔洞存在，对样品的性能有些许影响，且 PLA 复合材料暴漏在空气中，可能会对材料的完整性以及性能有一定的影响。

（2）在现有的研究中，只是针对测试结果进行的讨论分析，缺乏对样品的数字化模拟，望今后能在数字化模拟方面有新的突破。

此外，3D 打印碳纳米管复合材料的发展将呈现出多学科交叉、多技术融合的特点，将广泛应用在各领域，为制造业型升级和新兴产业发展提供强有力的材料支撑。

参考文献

- [1] Bandara P, Carpenter D O. Planetary electromagnetic pollution: it is time to assess its impact [J]. *The Lancet Planetary Health*, 2018, 2(12): e512-e4.
- [2] Nikitin V F, Smirnov N N, Smirnova M N, et al. On board electronic devices safety subject to high frequency electromagnetic radiation effects [J]. *Acta Astronautica*, 2017, 135: 181-6.
- [3] Boitan A, Halunga S, Bîndar V, et al. Compromising electromagnetic emanations of USB mass storage devices [J]. *Wireless Personal Communications*, 2022, 126(1): 97-122.
- [4] Wei S, Zhou C, Huang L. Occupational health and safety: measurement and analysis of the electromagnetic radiation produced by radiofrequency devices for rejuvenation [J]. *Lasers in Medical Science*, 2022, 38(1): 25.
- [5] Iagăr A, Popa G N, Diniş C M. Study of electromagnetic radiation produced by household equipment [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 200(1): 012014.
- [6] Volkow N D, Tomasi D, Wang G-J, et al. Effects of cell phone radiofrequency signal exposure on brain glucose metabolism [J]. *JAMA*, 2011, 305(8): 808-13.
- [7] Zothansiam, Zosangzuali M, Lalramdinpui M, et al. Impact of radiofrequency radiation on DNA damage and antioxidants in peripheral blood lymphocytes of humans residing in the vicinity of mobile phone base stations [J]. *Electromagnetic Biology and Medicine*, 2017, 36(3): 295-305.
- [8] Wongkasem N. Electromagnetic pollution alert: Microwave radiation and absorption in human organs and tissues [J]. *Electromagnetic Biology and Medicine*, 2021, 40(2): 236-53.
- [9] Calabrò E. Introduction to the special issue “electromagnetic waves pollution” [J]. *Sustainability*, 2018, 10(9): 3326.
- [10] Jia W, Diwakar G, Kata N, et al. 516 Quantitation of blue light irradiation dose emitted by electronic communication devices and its potential impact on human skin [J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 2021, 141(5): S90.
- [11] Darvishi M, Mashati P, Kandala S, et al. Electromagnetic radiation: a new charming actor in hematopoiesis? [J]. *Expert Review of Hematology*, 2021, 14(1): 47-58.
- [12] 中华人民共和国无线电频率划分规定 [J]. 中华人民共和国国务院公报, 2023, (23): 13-4.
- [13] Sankaran S, Deshmukh K, Ahamed M B, et al. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review [J]. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2018, 114: 49-71.
- [14] Wang H, Li S, Liu M, et al. Review on shielding mechanism and structural design of electromagnetic interference shielding composites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(6): 2100032.
- [15] Wei Z, Li Z, Chen D, et al. Recent progress of advanced composites for broadband electromagnetic wave absorption [J]. *Small Structures*, 2024, n/a(n/a): 2400615.
- [16] 吴天宇. 基于熔融沉积成型的 3D 打印碳材料/聚合物复合材料的制备及电磁防护性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- [17] Pradhan S S, Unnikrishnan L, Mohanty S, et al. Thermally conducting polymer composites with EMI shielding: A review [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(3): 1749-64.
- [18] Peng M, Qin F. Clarification of basic concepts for electromagnetic interference shielding effectiveness [J]. *Journal of Applied Physics*, 2021, 130(22).

- [19] Ye X, Gao Q, He E, et al. Graphene/carbonyl iron powder composite microspheres enhance electromagnetic absorption of 3D printing composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 937: 168443.
- [20] Liang L, Yao C, Yan X, et al. High-efficiency electromagnetic interference shielding capability of magnetic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene/CNT composite film [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(43): 24560-70.
- [21] Chung S-I, Kim P K, Ha T-G. High-performance transparent electromagnetic interference shielding film based on metal meshes [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2023, 33(3): 035002.
- [22] Liu J, Zhang Y, Cheng W, et al. Anti-Fogging, Frost-Resistant transparent and flexible silver Nanowire- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene based composite films for excellent electromagnetic interference shielding ability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2493-504.
- [23] Wang S, Li D, Zhou Y, et al. Hierarchical $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene/Ni Chain/ZnO array hybrid nanostructures on cotton fabric for durable self-cleaning and enhanced microwave absorption [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8634-45.
- [24] Zou L, Sun Y, Dou T, et al. Low-temperature treated polypyrrole coated cotton fabrics for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Cellulose*, 2023, 30(5): 3283-96.
- [25] Gahlout P, Choudhary V. Microwave shielding behaviour of polypyrrole impregnated fabrics [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175: 107093.
- [26] Cao M-S, Cai Y-Z, He P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1265-302.
- [27] Wang X, Wei S, Liang Y, et al. Fabrication and electromagnetic wave absorption properties of RGO/ Fe_3O_4 / FeCO_3 -based composite [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(15): 12476-89.
- [28] Zhang Y, Gao Q, Sheng X, et al. Flexible, robust, sandwich structure polyimide composite film with alternative MXene and Ag NWs layers for electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 159: 194-203.
- [29] Hong J, Xu P, Xia H, et al. Electromagnetic interference shielding anisotropy enhanced by CFRP laminated structures [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 203: 108616.
- [30] Chen Z, Xu C, Ma C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for High-Performance electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(9): 1296-300.
- [31] Hai W, Chen C, Yu Q, et al. Sandwich structure electromagnetic interference shielding composites based on Fe_3O_4 nanoparticles/PANI/laser-induced graphene with near-zero electromagnetic waves transmission [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157975.
- [32] Jiang W, Yan L, Ma H, et al. Electromagnetic wave absorption and compressive behavior of a three-dimensional metamaterial absorber based on 3D printed honeycomb [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 4817.
- [33] Zeng Z, Zhang Y, Ma X Y D, et al. Biomass-based honeycomb-like architectures for preparation of robust carbon foams with high electromagnetic interference shielding performance [J]. *Carbon*, 2018, 140: 227-36.
- [34] Wei Q, Pei S, Qian X, et al. Superhigh electromagnetic interference shielding of ultrathin aligned pristine graphene nanosheets film [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(14): 1907411.

- [35]Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) [J]. Science, 2016, 353(6304): 1137-40.
- [36]Luo Y, Guo Y, Wei C, et al. Lightweight, compressible, and stretchable composite foams for ultra-efficient and high-stable electromagnetic interference shielding materials [J]. Carbon, 2023, 215: 118480.
- [37]Liu J, Zhang H-B, Sun R, et al. Hydrophobic, flexible, and lightweight MXene foams for high-performance electromagnetic-interference shielding [J]. Advanced Materials, 2017, 29(38): 1702367.
- [38]Karakurt I, Lin L. 3D printing technologies: techniques, materials, and post-processing [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020, 28: 134-43.
- [39]Yan Q, Dong H, Su J, et al. A Review of 3D printing technology for medical applications [J]. Engineering, 2018, 4(5): 729-42.
- [40]Chung K-C, Shu M-H, Wang Y-C, et al. 3D printing technologies applied to the manufacturing of aircraft components [J]. Modern Physics Letters B, 2020, 34(07n09): 2040018.
- [41]Gonçalves P a D S, Barroso C D S G S, De Oliveira D M, et al. Transforming automotive polypropylene components into 3D printing filaments [J]. Polymer Engineering & Science, n/a(n/a).
- [42]Nadagouda M N, Rastogi V, Ginn M. A review on 3D printing techniques for medical applications [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020, 28: 152-7.
- [43]Kazemian A, Khoshnevis B. Real-time extrusion quality monitoring techniques for construction 3D printing [J]. Construction and Building Materials, 2021, 303: 124520.
- [44]Sevilla G a T, Cordero M D, Nassar J M, et al. 3D Printing: Decal electronics: printable packaged with 3D printing high-performance flexible CMOS electronic systems (Adv. Mater. Technol. 1/2017) [J]. Advanced Materials Technologies, 2017, 2(1).
- [45]Crossley S G M, Mcnarry M A, Hudson J, et al. Perceptions of visualizing physical activity as a 3D-Printed object: Formative study [J]. Journal of Medical Internet Research, 2019, 21(1).
- [46]Guo J. [Retracted] Art decoration design of electrochemical silicon oxide ceramic sculpture based on 3D printing technology [J]. Journal of Chemistry, 2022, 2022(1): 9728402.
- [47]周伟民, 李小丽. 聚乳酸材料的增材制造及其应用 [J]. 微纳电子技术, 2024, 61(7): 30-47.
- [48]Wu T, Huan X, Zhang H, et al. The orientation and inhomogeneous distribution of carbon nanofibers and distinctive internal structure in polymer composites induced by 3D-printing enabling electromagnetic shielding regulation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 638: 392-402.
- [49]Wang Y, Fan Z-W, Zhang H, et al. 3D-printing of segregated carbon nanotube/poly(lactic acid) composite with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical performance [J]. Materials & Design, 2021, 197: 109222.
- [50]Lee K P M, Baum T, Shanks R, et al. Electromagnetic interference shielding of 3D-printed graphene-polyamide-6 composites with 3D-printed morphology [J]. Additive Manufacturing, 2021, 43: 102020.
- [51]Ma T-B, Ma H, Ruan K-P, et al. Thermally conductive poly(lactic acid) composites with superior electromagnetic shielding performances via 3D printing technology [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(3): 248-55.
- [52]Akram S, Ashraf M, Javid A, et al. Recent advances in electromagnetic interference (EMI) shielding textiles: A comprehensive review [J]. Synthetic Metals, 2023, 294: 117305.

- [53] Verma S, Dhanger M, Mili M, et al. Review on engineering designing of electromagnetic interference shielding materials using additive manufacturing [J]. *Polymer Composites*, 2022, 43.
- [54] Nicolau A, Pop M A, Coşoreanu C. 3D printing application in wood furniture components assembling [J]. *Materials*, 2022, 15(8): 2907.
- [55] Nakagawa Y, Mori K-I, Yoshino M. Laser-assisted 3D printing of carbon fibre reinforced plastic parts [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 73: 375-84.
- [56] Xu Q, Xu W, Yang Y, et al. Enhanced interlayer strength in 3D printed poly (ether ether ketone) parts [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55: 102852.
- [57] Yıldız A, Emanetoğlu U, Yenigün E O, et al. Towards optimized carbon nanotubes (CNTs) reinforced polyetherimide (PEI) 3D printed structures: A comparative study on testing standards [J]. *Composite Structures*, 2022, 296: 115853.
- [58] Zou L, Lan C, Zhang S, et al. Near-instantaneously self-healing coating toward stable and durable electromagnetic interference shielding [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 190.
- [59] 邹梨花, 朱捷讯, 姚明, 等. 3D 打印参数对 PLA/CF 电磁屏蔽复合材料性能影响 [J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(12): 67-73.
- [60] Wang J, Hu H, Liu Z, et al. Optimization of 3D printing nozzle parameters and the optimal combination of 3D printer process parameters for engineering plastics with high melting points and large thermal expansion coefficients [J]. *Materials*, 2025, 18(3): 500.
- [61] Shin S, Jang J, Yoon S H, et al. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR [J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1739-43.
- [62] Paz-González J A, Velasco-Santos C, Villarreal-Gómez L J, et al. Structural composite based on 3D printing polylactic acid/carbon fiber laminates (PLA/CFRC) as an alternative material for femoral stem prosthesis [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, 138: 105632.
- [63] Cai Y, Lv J, Feng J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013, 21(1): 108-14.
- [64] Nunna S, Maghe M, Rana R, et al. Time dependent structure and property evolution in fibres during continuous carbon fibre manufacturing [J]. *Materials*, 2019, 12(7): 1069.
- [65] Kaczmarek H, Nowicki M, Vuković-Kwiatkowska I, et al. Crosslinked blends of poly(lactic acid) and polyacrylates: AFM, DSC and XRD studies [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(3): 91.
- [66] Xu Z, Dou T, Wang Y, et al. Three-Dimensional-Printed carbon nanotube/polylactic acid composite for efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Polymers*, 2023, 15(14): 3080.
- [67] Ning F, Cong W, Qiu J, et al. Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 80: 369-78.
- [68] Wu T, Huan X, Jia X, et al. 3D printing nanocomposites with enhanced mechanical property and excellent electromagnetic wave absorption capability via the introduction of ZIF-derivative modified carbon fibers [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 233: 109658.
- [69] Lv Q, Tao X, Shi S, et al. From materials to components: 3D-printed architected honeycombs toward high-performance and tunable electromagnetic interference

- shielding [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230: 109500.
- [70] Schmitz D P, Ecco L G, Dul S, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of ABS carbon-based composites manufactured via fused deposition modelling [J]. *Materials Today Communications*, 2018, 15: 70-80.
- [71] Jia Y, Li K, Xue L, et al. Mechanical and electromagnetic shielding performance of carbon fiber reinforced multilayered (PyC-SiC)_n matrix composites [J]. *Carbon*, 2017, 111: 299-308.
- [72] Yin L, Tian X, Shang Z, et al. Characterizations of continuous carbon fiber-reinforced composites for electromagnetic interference shielding fabricated by 3D printing [J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(4): 266.
- [73] Samkova A, Kulhavy P, Tunakova V, et al. Improving electromagnetic shielding ability of plaster-based composites by addition of carbon fibers [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018(1): 3758364.
- [74] Prashantha K, Roger F. Multifunctional properties of 3D printed poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2017, 54: 24-9.
- [75] Sushmita K, Ghosh D, Nilawar S, et al. Absorption dominated ddirectional electromagnetic interference shielding through asymmetry in a multilayered construct with an exceptionallyhigh green index [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(43): 49140-57.
- [76] Zhang M, Han C, Cao W-Q, et al. A Nano-Micro Engineering Nanofiber for Electromagnetic Absorber, Green Shielding and Sensor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 13(1): 27.
- [77] Tian K, Hu D, Wei Q, et al. Recent progress on multifunctional electromagnetic interference shielding polymer composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 134: 106-31.
- [78] Aslanzadeh S, Saghlatoon H, Honari M M, et al. Investigation on electrical and mechanical properties of 3D printed nylon 6 for RF/microwave electronics applications [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 69-75.
- [79] 赵新宇, 谷雨晨, 邱帅, 等. PLA/CNTs 复合材料的 3D 打印制备及其电磁屏蔽性能研究 [J]. *塑料科技*, 2020, 48(05): 15-8.
- [80] Zhu J, Hu Y, Tang Y, et al. Effects of styrene-acrylonitrile contents on the properties of ABS/SAN blends for fused deposition modeling [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(7).
- [81] Yang L, Li S, Zhou X, et al. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process [J]. *Synthetic Metals*, 2019, 253: 122-30.
- [82] Spinelli G, Lamberti P, Tucci V, et al. Nanocarbon/Poly(Lactic) acid for 3D printing: effect of fillers content on electromagnetic and thermal properties [J]. *Materials*, 2019, 12(15): 2369.
- [83] Pei X, Zhao M, Li R, et al. Porous network carbon nanotubes/chitosan 3D printed composites based on ball milling for electromagnetic shielding [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106363.
- [84] 邹梨花, 朱捷讯, 姚明, 等. 基于 3D 打印的碳纤维-聚乳酸电磁屏蔽复合材料制备方法, [P/OL]中国专利: CN116001267A, 2023
- [85] Jariwala H, Jain P, Maisuriya V. Experimental and statistical analysis of strength of glass fiber reinforced polymer composite for different fiber architecture [J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(3): 1407-19.
- [86] 王岩. 玻璃纤维增强聚丙烯叠层聚丙烯自增强复合材料的性能研究 [D], 上

海：东华大学，2023.

[87]Han J, Wang D, Zhang P. Effect of nano and micro conductive materials on conductive properties of carbon fiber reinforced concrete [J]. Nanotechnology Reviews, 2020, 9(1): 445-54.

[88]Xiao W, Zhang L, Zhang S, et al. Electrically conductive and magnetic nanofiber composites with an asymmetric structure for efficient electromagnetic interference shielding [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 675: 132063.

攻读学位期间发表的学术论文目录

论文:

- [1] Xu Zhenzhen, **Dou Tiantian**, Wang Yazhou, et al. Three-Dimensional-Printed Carbon Nanotube/Polylactic Acid Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding [J]. Polymers, 2023, 15(14): 3080.
- [2] Zou Lihua, Sun Yanyan, **Dou Tiantian**, et al. Low-temperature treated polypyrrole coated cotton fabrics for efficient electromagnetic interference shielding [J]. Cellulose, 2023, 30(5): 3283-96.
- [3] Zou Lihua, Zuo Hongmei, **Dou Tiantian**, et al. 3D printing of carbon fiber powder/polylactic acid with enhanced electromagnetic interference shielding [J]. Diamond and Related Materials, 2024, 141: 110583.
- [4] 3D 打印碳基复合材料的制备及电磁屏蔽性能研究（安徽省教先进纤维材料工程研究中心研究课题，主持, 2023AFMC19）

比赛:

- 2023 年安徽省大学生纺织创意大赛，三等奖；
- “格林兄弟”杯第四届全国大学生纺织类工程训练综合能力竞赛，三等奖；

致谢

“潺潺流水终于穿过了群山一座座”。

行文至此，我的硕士生涯也即将落下帷幕，这一次也是真的要对学生时代的自己说声再见啦！求学二十载，安徽工程大学占据了七年，在这七年里，我遇到了很多可爱的人，有趣的事，度过了一段充实而难忘的时光。回想在安工程时光，如烟花一般，绚丽而短暂。

一万步卷帙浩繁的世界，最初都是由良师开端的。感谢我的恩师徐珍珍教授，您严谨的治学态度一直深深影响着我。每次与您交流，都让我受益匪浅，让我对学术怀有热爱和兴趣，相信积累和学习的力量。还需要感谢邹梨花副教授，从论文的选题、开题报告、论文的修改发表以及最后完成论文，邹老师一次又一次耐心的指导和殷切的敦促，用最实际行动诠释着“传道、授业、解惑”的师道。还要感谢课题组的各位老师，在课题汇报时的点拨，也让我知道了“术业有专攻”。祝愿各位老师今后工作顺利，万事胜意。

春晖寸草，山高海深。感谢我的父母二十余载对我的培养以及学业上的鼓励和支持。我的父母是最普通的劳动者，感谢你们总是拼尽全力变得无所不能，让我在永远真诚永远毫无保留的爱里肆意生长。在未来的日子里，我也会努力成为你们的依靠和骄傲。在此祝愿我爱的家人平安健康，喜乐无忧。

何其有幸，年岁并进。感谢我的室友以及课题组的学长学姐、学弟学妹们，在我迷茫时给我温暖与鼓励，陪我走过了最难忘的青春时光，和你们一起度过的日子总是平凡而又滚烫，凡此种种，铭记于心，愿我们前程似锦，一路生花。

最后，我想将很喜欢的一句话送给二十七岁的自己：他强任他强，清风拂山岗。十五六岁的那股清风，越过重重山岗，吹到今天，你也还是最好的年纪。

当身边一道道风景，变成了回忆，才忽然发现，风景依旧在，人已非少年。所有经历，于我是礼物，是收获，更是成长，愿此后温柔坚定，知足上进，乐观积极，保持热爱。

追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。

最后，还是想对所有关心我的人表示衷心的感谢，向百忙之中抽出时间参加论文评阅和答辩的诸位老师表达诚挚的谢意。