



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115418139 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 02

(21) 申请号 202210738031.1

(22) 申请日 2022.06.28

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72) 发明人 裴晓园 刘光德 徐志伟 刘胜凯

邵瑞琪 石海婷

(51) Int. Cl.

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01)

H05K 9/00 (2006.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

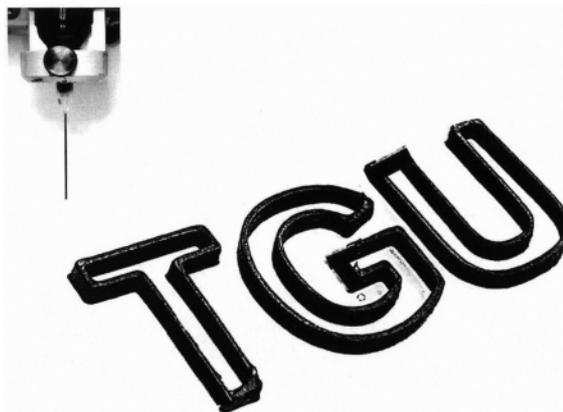
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

### (54) 发明名称

一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽

### (57) 摘要

本发明属于电磁屏蔽复合材料技术领域,具体涉及一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽。作为一种具有良好生物相容性和生物降解性的绿色材料,壳聚糖被选为聚合物添加剂从而改善油墨的可打印性。利用机械球磨技术能够使MXene均匀的分散在聚合物基体中,同时机械球磨过程可以改变固体颗粒的物理结构甚至内部晶体结构,从而改变材料的物理或化学性质。成功设计出一种具有出色的可打印性MXene油墨,为MXene在3D打印电磁干扰屏蔽材料领域实现突破性进展。



1. 一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽,其特征在于包括以下步骤:

(1) 采用12M盐酸和氟化锂选择性刻蚀 $Ti_3AlC_2$ 中的金属Al层,经过超声之后从而生成少片层 $Ti_3C_2T_x$ 。冷冻干燥之后形成 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片;

(2) 将一定质量的 $Ti_3C_2T_x$ 、壳聚糖(CS)和冰乙酸一并加入球磨罐中;

(3) 设置球磨参数,开始进行球磨工艺,从而得到打印墨水;

(4) 将上述制备完成的打印墨水通过3D打印机直接挤出打印,得到具有三维结构的 $Ti_3C_2T_x$ /CS电磁屏蔽复合材料;

(5) 将3D打印组件放置冷冻干燥机中,待干燥后浸入碱性溶液中,之后用去离子水清洗至中性,最终获得3D打印样品。

2. 权利要求1所述的制备方法,其特征就在于所述步骤(1)中刻蚀反应的水浴加热温度为 $45^{\circ}C$ ,加热搅拌时间为48h,超声功率为600W,超声时间为30min。

3. 权利要求1所述的制备方法,其特征就在于所述步骤(2)中所述 $Ti_3C_2T_x$ 、壳聚糖和冰乙酸的质量比为5:5:1。

4. 权利要求1所述的制备方法,其特征就在于所述步骤(3)中的球磨参数设置为球磨速度:600r/min、球径:5mm、球料比:5:1、球磨时间8h,在此过程开始前通入氩气保护气体。

5. 权利要求1所述的制备方法,其特征就在于所述步骤(4)中打印参数的设置如下:针头直径:500 $\mu m$ ;冷冻平台温度: $-13^{\circ}C$ ;打印速度:5mm/s;挤出压力:0.21MPa。

6. 权利要求1所述的制备方法,其特征就在于所述步骤(5)碱性溶液pH值为13。

## 一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽

### 技术领域

[0001] 本发明属于电磁屏蔽复合材料技术领域,具体涉及一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽。

### 背景技术

[0002] 最近灵活、便携的电子产品和互联网的蓬勃发展,极大地刺激了先进、小型化装置的设计。与传统的制造协议相比,直接墨水书写技术,如喷墨印刷和挤压印刷,允许数字和添加图案、定制、减少材料浪费、可扩展和快速生产等。为了实现印刷,油墨应符合三个决定性条件:高剪切应力下的低弹性剪切模量、足够大的静态弹性模量和均匀的油墨。直接墨水书写的一个重要步骤是加入了具有适当流体特性的功能性墨水,通常用于调整油墨的浓度/流变特性,以及提高印刷线条的导电性。通过添加聚合物调整油墨的可打印性对于可扩展、低成本、高效的印刷过程具有重要意义。

[0003] MXenes是过渡金属(M)的二维碳化物和氮化物家族,其中X代表碳或氮。研究最广泛的MXenes为碳化钛( $Ti_3C_2T_x$ ,其中 $T_x$ 代表端基)具有高的电导率,可达10000S/cm。结果表明, $Ti_3C_2T_x$ 在电磁屏蔽领域已经被广泛开发应用,然而只有少数关于MXene直接打印用于电磁干扰屏蔽的报道。为了扩大生产规模和灵活的基于MXene的设备的工业应用,需要一种与商业生产线兼容的可控直接打印方法,其中实现MXene精确印刷的主要挑战在于MXene油墨配方。通过添加合适的聚合物实现MXene油墨的可打印性用于直接打印电磁干扰屏蔽材料是可行的,但聚合物基复合材料的电磁干扰屏蔽效能不仅与其组成有关,还与填料在聚合物基体中的分布有关。导电聚合物基复合材料的传统制备方法有很多,如浸渍法、溶液共混法和熔融共混法。这些方法的主要原理是将聚合物基质和纳米颗粒进行物理混合,因此非导电聚合物中的纳米颗粒大多随机分布在整个系统中。对于具有较大比表面积的二维材料MXene,由于聚集和团聚,很难实现理想的均匀分散,这严重限制了复合材料的导电性和EMI屏蔽性能[14]。因此,在增加聚合物调节MXene油墨可打印性的同时,又能在使MXene在聚合物中均匀分散来改善聚合物基复合材料的电磁干扰屏蔽性能仍然是一个挑战。

### 发明内容

[0004] 本发明设计出一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽。作为一种具有良好生物相容性和生物降解性的绿色材料,壳聚糖(CS)被选为聚合物添加剂从而改善油墨的可打印性。利用机械球磨技术能够使MXene均匀的分散在聚合物基体中,同时机械球磨过程可以改变固体颗粒的物理结构甚至内部晶体结构,从而改变材料的物理或化学性质。成功设计出一种具有出色的可打印性MXene油墨,为MXene在3D打印电磁干扰屏蔽领域实现重大突破。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 采用12M盐酸和氟化锂选择性刻蚀 $Ti_3AlC_2$ 中的金属Al层,经过超声之后从而生成

少片层 $Ti_3C_2T_x$ 。冷冻干燥之后形成 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片；

[0007] 将一定质量的 $Ti_3C_2T_x$ 、壳聚糖和冰乙酸一并加入球磨罐中；

[0008] 设置球磨参数,开始进行球磨工艺,从而得到打印墨水；

[0009] 将上述制备完成的打印墨水通过3D打印机直接挤出打印,得到具有三维结构的 $Ti_3C_2T_x$ /CS电磁屏蔽复合材料；

[0010] 将3D打印组件放置冷冻干燥机中,待干燥后浸入碱性溶液中,之后用去离子水清洗至中性,最终获得3D打印样品。

[0011] 优选的,所述刻蚀反应的水浴加热温度为 $45^{\circ}C$ ,加热搅拌时间为48h,超声功率为600W,超声时间为30min。

[0012] 优选的,所述 $Ti_3C_2T_x$ 、壳聚糖和冰乙酸的质量比为5:5:1

[0013] 优选的,所述球磨参数设置为球磨速度:600r/min、球径:5mm、球料比:5:1、球磨时间8h,在此过程开始前通入氩气保护气体；

[0014] 优选的,所述打印参数的设置如下:针头直径:500 $\mu m$ ;冷冻平台温度: $-13^{\circ}C$ ;打印速度:5mm/s;挤出压力:0.21MPa；

[0015] 优选的,所述碱性溶液pH值为13；

[0016] 本发明提供了上述方案所述制备方法制备的到的一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽。

[0017] 本发明利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽,通过引入壳聚糖聚合物,有效解决了纯 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片墨水可打印性的缺陷,同时利用球磨技术将 $Ti_3C_2T_x$ 均匀的分散在壳聚糖基材中,形成均匀分散的 $Ti_3C_2T_x$ /CS油墨,为直接打印提供了良好的油墨基础。将配制成的油墨通过3D打印技术实现了可个性化定制的电磁屏蔽复合材料,为MXene在3D打印电磁干扰屏蔽方向进一步发掘了潜能。

## 附图说明

[0018] 图1为 $Ti_3C_2T_x$ 和CS配置油墨的粘度与剪切速率的函数关系图。

[0019] 图2为 $Ti_3C_2T_x$ 和CS配置油墨的存储模量和损耗模量与剪切力的函数关系图。

[0020] 图3为 $Ti_3C_2T_x$ /CS三维框架俯视图的扫描电子显微镜图。

[0021] 图4为 $Ti_3C_2T_x$ /CS三维框架的扫描电子显微镜图。

[0022] 图5为 $Ti_3C_2T_x$ /CS三维框架的X射线能谱图。

[0023] 图6为 $Ti_3C_2T_x$ /CS油墨的可个性化打印示意图。

[0024] 图7为 $Ti_3C_2T_x$ /CS三维框架电磁干扰屏蔽效能图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明提供的一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽进行详细说明。

实施例1:

[0026] 一种利用球磨技术配制聚合物基打印墨水的制备方法并应用于电磁屏蔽,具体流程包括如下步骤:

[0027] 将 $Ti_3C_2T_x$ 、壳聚糖和冰乙酸按照质量比为5:5:1一并加入球磨罐中;;

[0028] 通入保护气氩气,开始球磨,球磨参数设置如下:球磨速度:600r/min、球径:5mm、球料比:5:1、球磨时间8h;

[0027] 将制备好的打印墨水装入料筒,设置打印参数,完成打印。打印参数设置如下:针头直径:500 $\mu$ m;冷冻平台温度:-13 $^{\circ}$ C;打印速度:5mm/s;挤出压力:0.21MPa;

[0032] 将3D打印组件放置冷冻干燥机中6h,待干燥后浸入pH=13的碱性溶液中0.5h,对样品中的冰乙酸进行中和,之后用去离子水清洗至中性,再次进行冷冻干燥,最终获得3D打印样品。

[0033] 对经过球磨之后的 $Ti_3C_2T_x$ /CS油墨进行了流变性能分析,由图1可知,油墨表现出明显的剪切稀化响应,这可通过粘度的显著降低来证明,剪切稀化行为有利于打印油墨顺利通过喷嘴,从而成功打印出设定的结构,退出微喷嘴后,剪切应力消除,油墨粘度再次增加,这有助于保持其丝状形状。打印墨水的储能和损耗模量在振荡模式下测量(图2),所有打印油墨在低应力下显示出比粘性模量( $G''$ )更高的储能模量( $G'$ ),在高应力下显示出比储能模量( $G'$ )更高的粘性模量( $G''$ ),这进一步证实了所制备打印油墨的剪切稀化行为。图3中显示了3D打印 $Ti_3C_2T_x$ /CS网状结构相应的SEM图像。可以看出,通过3D打印机,通过喷嘴形成约0.5mm的均匀金属丝材料,并形成具有约0.5mm孔的网状结构。丝绸丝紧密地重叠在一起,它们相互交织,相互融合,这与普通纤维材料不同。这使得3D打印的网格结构不容易出现塌陷、纤维错位等问题,有效地提高了成型组件的性能。为了观察3D打印 $Ti_3C_2T_x$ /CS复合材料的微观形貌,通过将打印试样在液氮中脆断来制样,观察其形貌结构。如图4所示,在材料内部并没有观察到明显的团聚现象, $Ti_3C_2T_x$ 均匀的分散包覆在CS基体中,表明经过球磨工艺后 $Ti_3C_2T_x$ 与CS能够均匀分散形成打印油墨。为了进一步验证其均匀性,能量色散光谱(EDS)可以较准确显示材料中组分的分布状况。EDS结果(图5)表明3D打印复合材料表面含有丰富的Ti、C、O以及少量的N元素,说明 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片紧密包覆在壳聚糖的表面,当这些包覆在壳聚糖表面的颗粒在打印过程中从料筒中挤出时,它们会受到打印针头的剪切应力。此外,在针头的剪切应力作用下,包覆在壳聚糖表面的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片会发生变形合并,相应地,附近存在于上述壳聚糖表面的局部分离的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片小网络可以动态拉伸连接在一起,形成更加完善的互连网络。同时,从Ti元素和C元素的分布情况也说明了 $Ti_3C_2T_x$ 均匀分布在壳聚糖的表面,这表明在墨水制备过程中,使用湿法球磨的方法可以使 $Ti_3C_2T_x$ 均匀分散在壳聚糖中。为了进一步表明经过球磨技术后的墨水的可打印性,个性化的设计了一个特别图形并且成功构建,如图6所示,经过打印针头直接书写的框架能够维持一定的稳定性并且具有优异的流动性,满足直接书写油墨的特征。再对经过3D打印之后的 $Ti_3C_2T_x$ /CS三维框架进行电磁干扰屏蔽效能测试。如图7所示,复合材料表现出26dB的屏蔽效能,能够满足电磁干扰屏蔽材料的屏蔽效能。

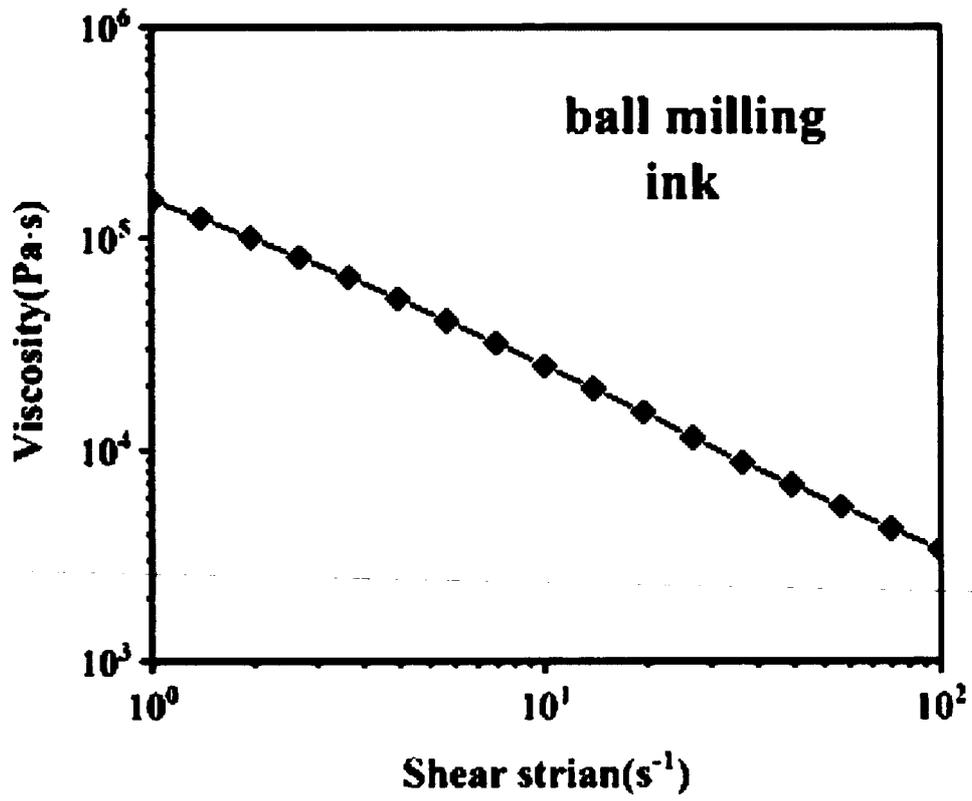


图1

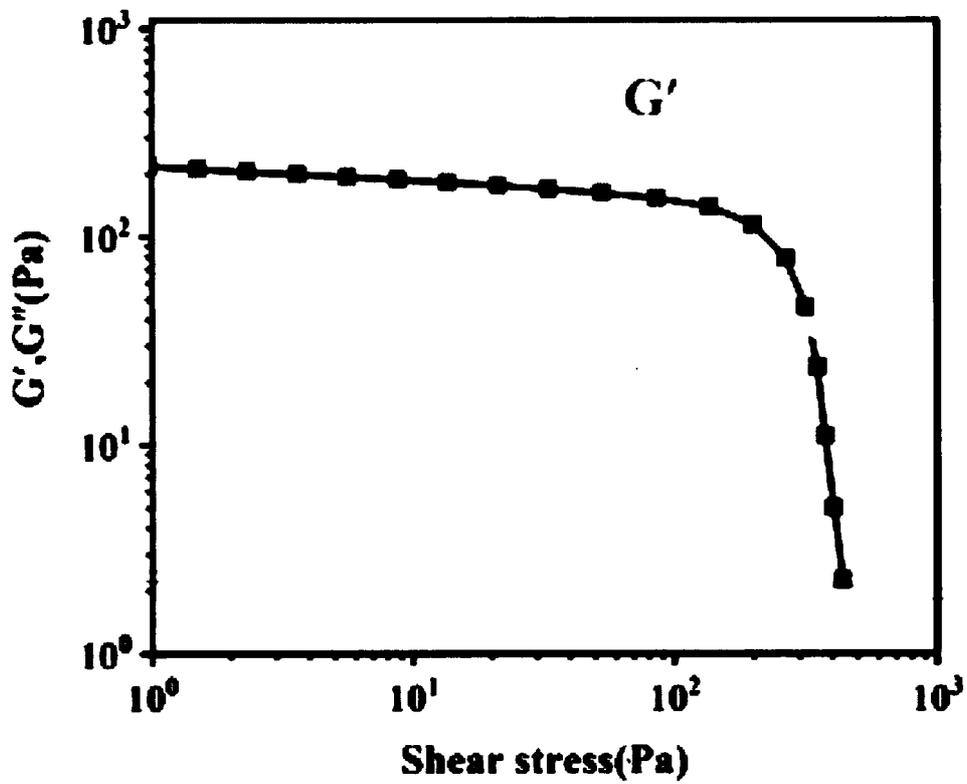


图2

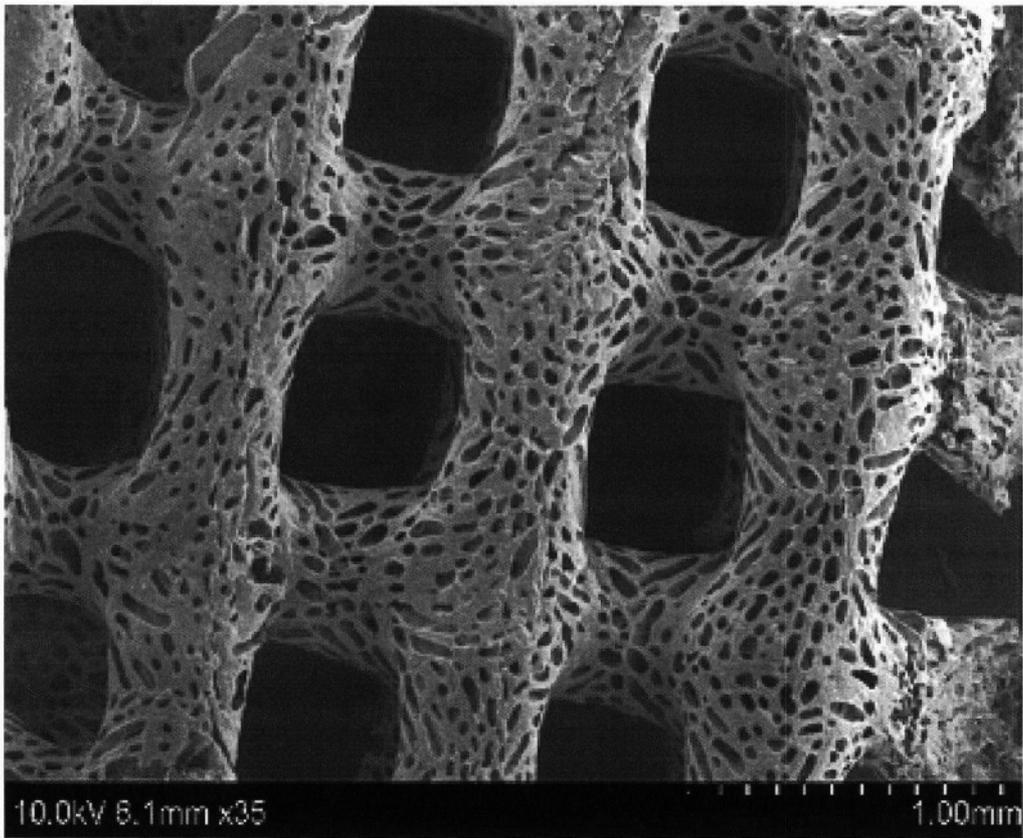


图3

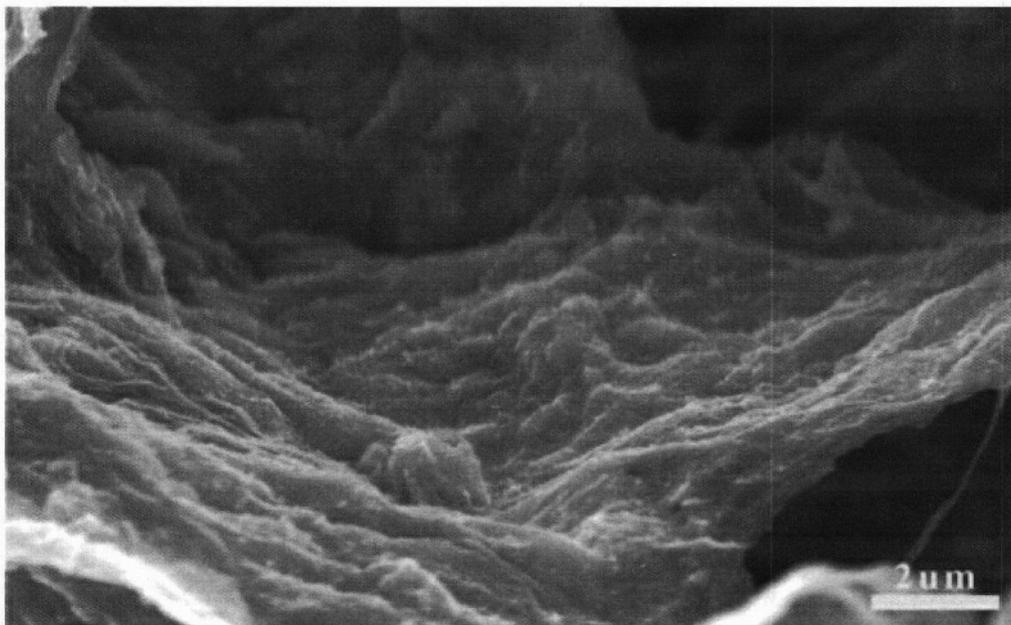


图4

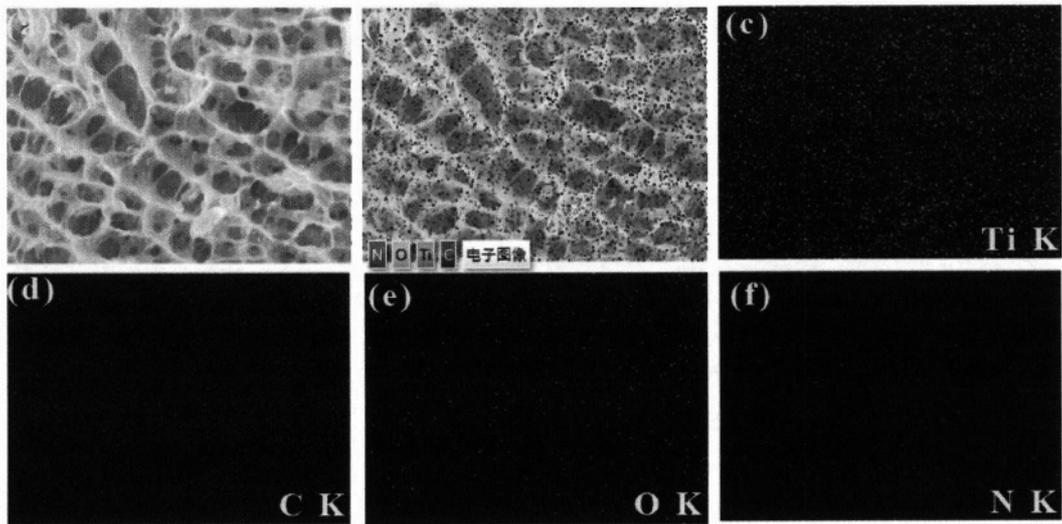


图5

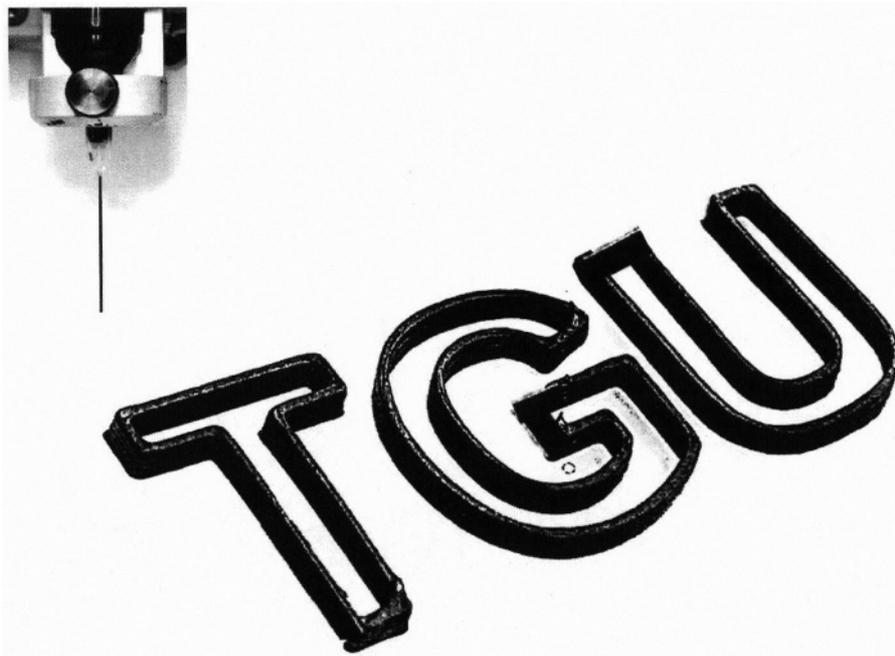


图6

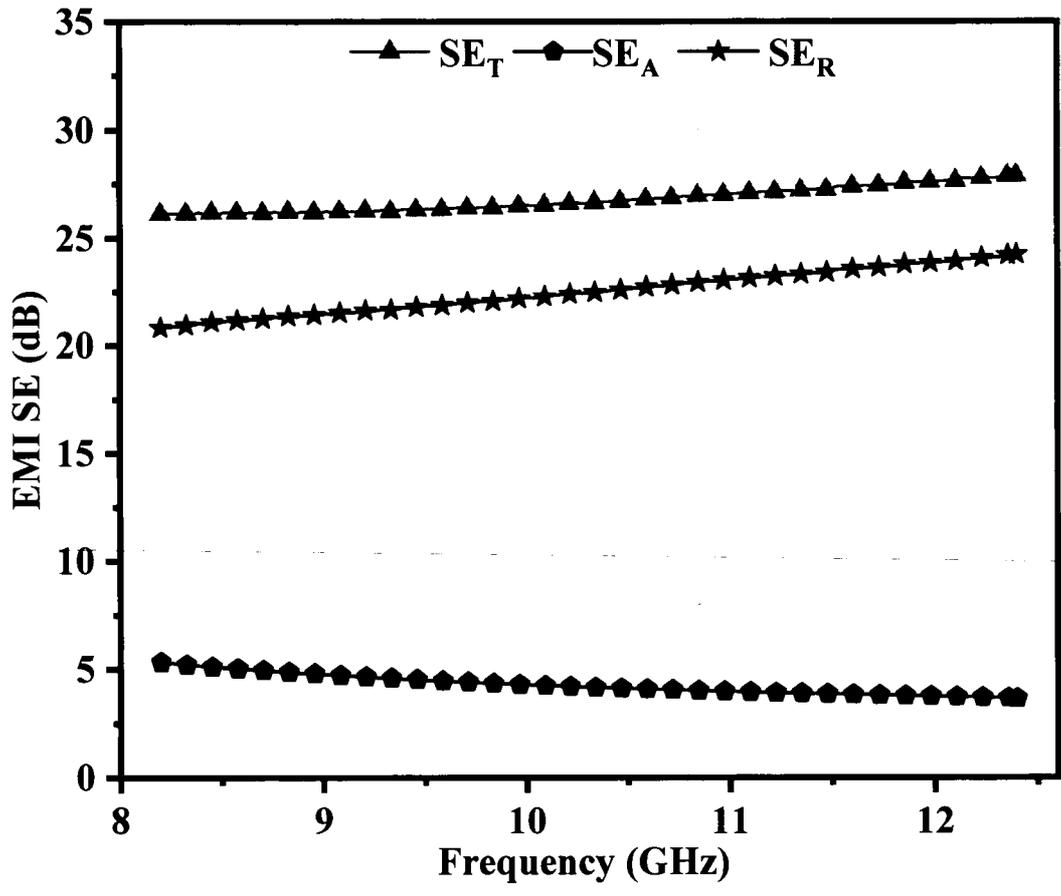


图7