

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.005

扩链 PBAT/羧酸化碳纳米管复合材料及泡沫的制备与电磁屏蔽性能

杨旭研¹, 胡峰瑞^{1,2}, 王涵¹, 陈悦心¹, 周洪福^{1,2}, 项爱民¹, 李田华¹

(1. 北京工商大学新材料与未来技术学院, 北京 100048; 2. 中国轻工业聚合物发泡材料加工与应用重点实验室, 北京 100048)

摘要: 采用聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)为基体, 加入环氧扩链剂与不同含量的羧酸化碳纳米管(COOH-CNT), 通过熔融共混制备扩链 PBAT(CEPBAT)/COOH-CNT 复合材料, 并结合超临界二氧化碳发泡技术制备泡沫材料, 系统探讨了 COOH-CNT 含量对材料结晶行为、流变特性、泡孔结构、导电性能及电磁屏蔽效能(EMI SE)的影响规律。结果表明, 随着 COOH-CNT 含量的增加, CEPBAT/COOH-CNT 泡沫的平均泡孔尺寸呈现持续减小趋势, 泡孔密度相应显著增加, 这归因于 COOH-CNT 的异相成核作用与界面效应。其中, 纯 PBAT 泡沫的平均泡孔直径为 70.15 μm 、泡孔密度为 9.13×10^6 个/ cm^3 , 当 COOH-CNT 含量增加至 8 份时, CEPBAT/COOH-CNT 泡沫的平均泡孔直径降至 37.23 μm , 泡孔密度提升至 26.89×10^6 个/ cm^3 。CEPBAT/COOH-CNT 发泡复合材料的电导率与 EMI SE 随 COOH-CNT 含量增加逐步提升, 在实现轻量化的同时保持了优异的电磁屏蔽性能。当 COOH-CNT 含量从 2 份增至 8 份时, CEPBAT/COOH-CNT 泡沫的电导率从 1.24×10^{-6} S/cm 提升至 6.76×10^{-4} S/cm, X 波段平均 EMI SE 从 7.23 dB 增至 22.20 dB, 且最高比屏蔽效能达 37 dB/(g·cm⁻³), 显著优于同组分未发泡复合材料。最后, 阐明了 CEPBAT/COOH-CNT 泡沫材料中 COOH-CNT 导电网络构建、泡孔多重反射与界面极化协同作用的电磁屏蔽机理, 证实了轻量化 CEPBAT/COOH-CNT 泡沫在兼顾环保与高效电磁屏蔽方面的突出优势。

关键词: 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯; 扩链; 超临界二氧化碳发泡; 复合材料; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0041-10

Preparation and electromagnetic shielding performances of chain-extended PBAT/carboxylated carbon nanotube composites and foams

YANG Xuyan¹, HU Fengrui^{1,2}, WANG Han¹, CHEN Yuexin¹, ZHOU Hongfu^{1,2}, XIANG Aimin¹, LI Tianhua¹

(1. College of Advanced Materials and Future Technology, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Key Laboratory of Processing and Application of Polymeric Foams of China National Light Industry Council, Beijing 100048, China)

Abstract: In this work, poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) was employed as the polymer matrix, and chain-extended PBAT (CEPBAT)/carboxylated carbon nanotube (COOH-CNT) composites were fabricated by melt blending with the addition of an epoxy chain extender and various contents of COOH-CNT. The corresponding foam materials were further prepared using supercritical carbon dioxide foaming technology. The effects of COOH-CNT content on the crystallization behavior, rheological properties, cell morphology, electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of the composites and their foams were systematically investigated. The results demonstrate that the average cell size of CEPBAT/COOH-CNT foams decreases continuously with the increase of COOH-CNT content, accompanied by a pronounced increase in cell density, which is ascribed to the heterogeneous nucleation effect and interfacial effect induced by COOH-CNT. Specifically, the pure PBAT foam exhibits an average cell diameter of 70.15 μm and a cell density of 9.13×10^6 cells/ cm^3 . When the COOH-CNT content is increased to 8 phr, the average cell diameter of CEPBAT/COOH-CNT foam decreases to 37.23 μm , while the cell density rises to 26.89×10^6 cells/ cm^3 . Both the electrical conductivity and EMI SE of CEPBAT/COOH-CNT foams are gradually enhanced with the increment of COOH-CNT content, achieving superior shielding performance while maintaining lightweight characteristics. As the

基金项目: 大学生科学研究与创业行动计划(202610011025.0)

通信作者: 李田华, 高级工程师, 主要从事塑料制品检测和标准化相关工作

收稿日期: 2026-02-12

引用格式: 杨旭研, 胡峰瑞, 王涵, 等. 扩链 PBAT/羧酸化碳纳米管复合材料及泡沫的制备与电磁屏蔽性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 41-50.

YANG Xuyan, HU Fengrui, WANG Han, et al. Preparation and electromagnetic shielding performances of chain-extended PBAT/carboxylated carbon nanotube composites and foams[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 41-50.

COOH-CNT content increases from 2 phr to 8 phr, the electrical conductivity of CEPBAT/COOH-CNT foams increases from 1.24×10^{-6} S/cm to 6.76×10^{-4} S/cm, and the average EMI SE in the X-band rises from 7.23 dB to 22.20 dB, with a maximum specific shielding effectiveness of 37 dB/(g·cm⁻³), which is significantly superior to that of unfoamed counterparts with the same composition. Finally, the electromagnetic shielding mechanism involving the synergistic effects of conductive network construction, multiple reflections within cell structures and interfacial polarization in CEPBAT/COOH-CNT foams is elucidated. The results validate the prominent advantages of the lightweight CEPBAT/COOH-CNT foams in balancing environmental friendliness and high-efficiency electromagnetic shielding.

Keywords : poly(butylene adipate-co-terephthalate) ; chain extension ; supercritical carbon dioxide foaming ; composite ; electromagnetic shielding

随着电子信息技术与工业智能化的飞速发展,电磁波在推动社会进步的同时,也带来了日益严峻的电磁污染问题。电磁辐射过高不仅妨碍了军民领域电子设施的功能发挥,还可能成为危害人体健康的潜在因素。因此,研发高电磁屏蔽性能的材料,已成为保障电子设备安全运行、构建生态友好环境的关键需求^[1-2]。金属材料 and 导电聚合物,占据传统电磁屏蔽材料体系的主导,金属材料尽管可实现一定的屏蔽效果,但普遍存在密度大、柔韧性差、耐腐蚀性不佳等短板,而普通聚合物难以降解,其废弃物处置不当易造成环境负担,与可持续发展理念相悖^[3]。生物可降解聚合物基电磁屏蔽泡沫凭借质轻、环境友好等突出优势,研究热度较高。聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)是生物可降解共聚酯的重要代表之一,具有良好的柔韧性与加工性能,其泡沫材料还具有轻质、高弹性等特点,在绿色电磁屏蔽领域展现出广阔应用前景^[4]。但纯PBAT存在分子量低、熔体强度不足的缺陷,导致发泡过程中泡孔易破裂、泡沫收缩,限制其高性能应用;且单一PBAT不导电,无法构建电磁屏蔽导电网络^[5]。研究者通过扩链改性提升PBAT熔体强度,引入导电填料赋予其屏蔽功能,如Cui等^[6]扩链改善PBAT流变性能,Sultan等^[7]引入碳纳米管(CNTs)/Fe₃O₄复合填料提升聚合物屏蔽性能。值得关注的是,现阶段电磁屏蔽材料的研究重点已逐渐转向聚合物轻量化与电磁屏蔽效能(EMI SE)的协同提升。超临界CO₂(scCO₂)发泡技术因绿色环保、发泡效率高,且可高效实现聚合物材料轻量化,已成为制备高性能轻量化电磁屏蔽泡沫的优选技术之一^[8]。

CNTs因具有高长径比、优异导电与力学性能,是构建导电网络的理想填料,但原始CNTs表面惰性强、易团聚、分散性差,进而影响网络稳定性^[9]。酸化改性可在CNTs表面引入活性基团,增强其与基体的相容性^[10]。目前PBAT扩链与导电填料复合

制备屏蔽材料的研究仍存不足,羧酸化CNTs(COOH-CNT)在改性PBAT中的分散机制、导电网络构建特性,及其与扩链改性的共同作用对泡沫屏蔽性能和弹性的影响尚需深入探究。基于此,本研究将采用环氧扩链剂、COOH-CNT,构建扩链PBAT(CEPBAT)/COOH-CNT复合体系,通过扩链改性提升PBAT基体承载能力,解决纯PBAT熔体强度低的问题,通过添加COOH-CNT,在PBAT中构建分散规律良好的导电网络,并采用scCO₂发泡技术制备泡沫材料,最终获得兼具优异电磁屏蔽性能与良好弹性的生物可降解泡沫材料,为绿色高性能电磁屏蔽材料开发提供理论与技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBAT:HF101,密度为1.2~1.25 g/cm³,浙江华峰集团有限公司;

COOH-CNT:TNMC1,纯度>98%,—COOH质量分数为3.86%,中国科学院成都有机化学有限公司中科时代纳米中心;

环氧扩链剂:ADR4468,分子量7 250,环氧当量310 g/mol,德国巴斯夫公司;

ScCO₂:纯度99.99%,北京东方医用气体有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子分析天平:MH224,上海密衡电子科技有限公司;

真空干燥烘箱:DZF-6050,上海尚义仪器设备有限公司;

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机:LP-S-50,美国Labtech公司;

高压发泡釜装置:定制,250 mL,北京世纪森朗实验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG250,美国FEI公司;

双电测四探针测试仪:RST-9,广州四探针科技有限公司;

矢量网络分析仪:E5071C,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 样品制备

PBAT共混样品的制备:首先,将PBAT和环氧扩链剂ADR在60℃的真空干燥烘箱中干燥6h,按表1所示的实验配方,在转矩流变仪中将PBAT、ADR和COOH-CNT以60 r/min、190℃熔融共混15 min,最后用平板硫化机将得到的PBAT样品在140℃和5 MPa压力下模压成型。

表1 实验配方
Tab. 1 Experimental formula

Samples	PBAT content/ phr	ADR content/ phr	COOH-CNT content/phr
PBAT	100	0	0
CEPBAT	100	0.6	0
CEPBAT-T2	100	0.6	2
CEPBAT-T4	100	0.6	4
CEPBAT-T6	100	0.6	6
CEPBAT-T8	100	0.6	8

PBAT发泡样品的制备:将板材裁制成20 mm×10 mm×3 mm的样条,按编号依次放入高压发泡釜中。使用scCO₂作为物理发泡剂,在90℃、10 MPa下饱和2 h之后快速泄压得到各种PBAT泡沫。

1.4 性能表征

结晶与熔融性能测试:采用DSC在氮气氛围下表征不同PBAT试样的热性能与结晶行为。取5~10 mg样品由室温快速升温至190℃并恒温3 min;随后以10℃/min的速率冷却至20℃,再以相同速率升温至190℃。以结晶度(χ_c)表征聚合物中结晶相的占比,通过式(1)计算PBAT的 χ_c 。

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times f} \times 100\% \quad (1)$$

式中: χ_c 为样品的结晶度,单位%; ΔH_m 为样品的熔融焓,单位J/g; f 为PBAT组分的质量分数; ΔH_m^0 为100%熔融时PBAT的熔融焓,取值114 J/g。

流变性能测试:采用旋转流变仪对PBAT试样在190℃下的动态流变特性进行了表征,角频率(ω)为0.1~100 rad/s,应变幅值固定为0.5%。

形貌表征:将不同组分PBAT复合泡沫于液氮中脆断,经喷金处理后,在10 kV加速电压下观测其

断面形貌;采用Image-Pro Plus 6.0软件对SEM图像进行分析,统计泡孔尺寸与泡孔密度,并通过密度天平测试样品发泡前后的密度,发泡倍率和泡孔密度计算见式(2)和式(3)。

$$V_{\text{VER}} = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (2)$$

$$N_0 = \left(\frac{nM^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} R_{\text{VE}} \quad (3)$$

式中: V_{VER} 为PBAT复合泡沫的发泡倍率; ρ_p 为PBAT样品的密度,单位g/cm³; ρ_f 为PBAT复合泡沫的密度,单位g/cm³; N_0 为泡孔密度,单位个/cm³; n 为SEM照片中的泡孔数量; M 为SEM照片的放大倍率; A 为统计区域的面积,单位cm²。

导电性能测试:根据GB/T 31838.2-2019,采用双电测四探针测试仪对PBAT复合材料及其泡沫的导电性能进行测试。

EMI SE测试:根据GB/T 30142-2013,采用矢量网络分析仪,在X波段测量各PBAT复合材料及对应泡沫的散射参数(S_{11} 、 S_{21}),用以计算复合泡沫的总屏蔽效能(SE_T)、反射屏蔽效能(SE_R)及吸收屏蔽效能(SE_A);并通过相关方程式求解各类样品的EMI SE,具体计算公式见式(4)至式(9)。

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

$$T = |S_{21}|^2 \quad (5)$$

$$A = 1 - R - T \quad (6)$$

$$E_A = -10 \lg \left(\frac{T}{1 - R} \right) \quad (7)$$

$$E_R = -10 \lg(1 - R) \quad (8)$$

$$E_T = E_A + E_R \quad (9)$$

式中: S_{11} 、 S_{21} 为散射参数; R 为电磁波的反射系数; A 为电磁波的吸收系数; T 为电磁波的透过系数; E_R 为反射屏蔽效能(SE_R); E_A 为吸收屏蔽效能(SE_A); E_T 为总屏蔽效能(SE_T)。

2 结果与讨论

2.1 结晶和熔融行为分析

聚合物的熔融与结晶特性对发泡工艺至关重要,可为发泡温度、最终发泡性能等关键工艺参数提供重要参考依据。图1为不同CEPBAT/COOH-CNT试样的结晶及熔融曲线,相应的热性能参数汇总于表2。由图1和表2可知,在10℃/min的升降温速率下,ADR与COOH-CNT的添加对PBAT复合材料的结晶温度(T_c)产生了显著影响。纯PBAT的 T_c 为70.6℃,经ADR扩链改性后的CEPBAT样品, T_c

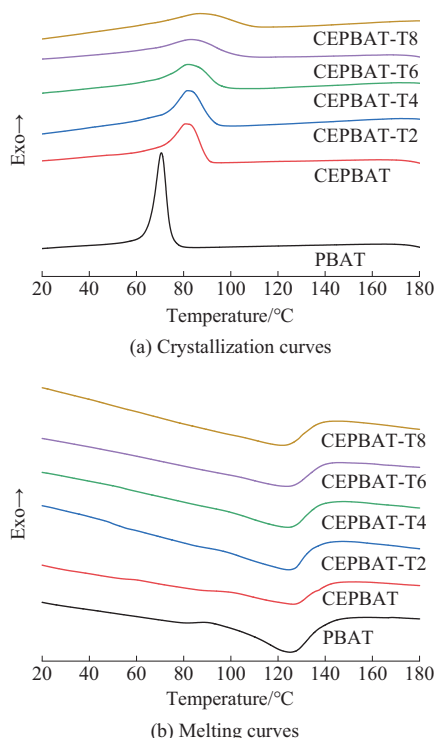


图1 不同PBAT样品的结晶和熔融DSC曲线

Fig. 1 Crystallization and melting DSC curves of different PBAT samples

表2 不同PBAT样品的热性能参数

Tab. 2 Thermal parameters of different PBAT samples

Samples	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
PBAT	70.6	125.3	13.5	9.1	11.8
CEPBAT	81.1	126.8	12.5	5.2	11.0
CEPBAT-T2	81.8	124.9	11.1	6.3	10.0
CEPBAT-T4	82.1	124.5	9.6	7.6	8.8
CEPBAT-T6	83.5	124.1	8.6	8.5	8.1
CEPBAT-T8	87.1	121.5	8.3	10.5	8.0

Notes: T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; ΔH_m is melting enthalpy; χ_c is crystallinity.

升高至 81.1 $^\circ\text{C}$; 进一步添加 COOH-CNT 后, 随着 COOH-CNT 含量由 2 份增至 8 份, 样品的 T_c 呈现持续上升趋势, 最终 CEPBAT-T8 的 T_c 达到 87.1 $^\circ\text{C}$ 。另外, 经 ADR 扩链改性后, 样品的熔融温度(T_m)也有所提高。这一现象可解释为: 扩链剂使 PBAT 分子链长度增加, 分子链间缠结程度增强, 导致 T_c 和 T_m 升高^[11]; 而 COOH-CNT 作为异相成核剂, 随着其含量增加, CEPBAT/COOH-CNT 复合材料体系内的成核位点数量显著增多, 成核驱动力大幅提升, 使得结晶过程可在更高温度下启动, 进而促使 T_c 持续上升。可以发现当 COOH-CNT 含量升高时, T_m 随 COOH-CNT 含量增加而逐渐降低, 因为在 CEPBAT/COOH-CNT 体系中 COOH-CNT 会对分子链的规整排列产生限制作用, 导致晶体尺寸减小、完善度下降^[12]。

CEPBAT/COOH-CNT 的 χ_c 随扩链剂与 COOH-CNT 的添加呈持续下降的趋势, 如纯 PBAT 的 χ_c 为 11.8%, 经扩链改性及 COOH-CNT 填充后, CEPBAT-T8 的 χ_c 仅为 8.0%。这是因为结晶度主要由分子链的规整排列能力决定, 扩链剂的加入导致 PBAT 分子链缠结程度加剧, 而 COOH-CNT 分散相进一步阻碍了分子链的紧密堆砌, 使复合材料的整体结晶能力持续下降, 进而导致结晶度逐渐降低^[13]。

2.2 流变性能分析

图2为不同PBAT样品的动态剪切流变行为。聚合物熔体的弹性特征可通过储能模量(G')表征, 是影响泡沫材料发泡行为的关键参数。 G' 偏低时,

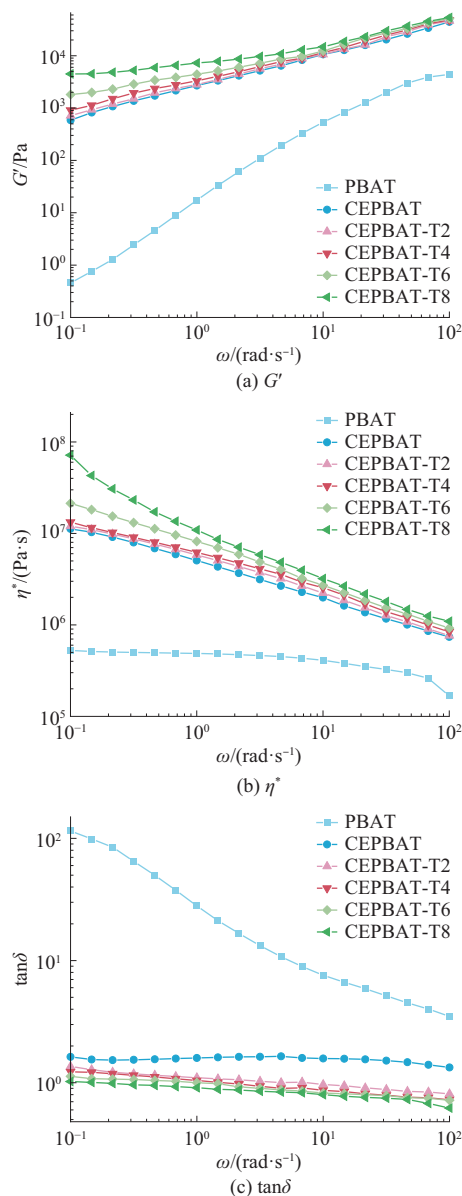


图2 不同PBAT样品的动态剪切流变行为

Fig. 2 Dynamic shear rheological behaviors of different PBAT samples

发泡过程易出现泡孔合并、塌陷以及发泡剂快速逸散等现象;而 G' 过高则会抑制泡孔长大,使泡孔密度上升、泡孔尺寸变小。由图2a看出,所有样品均呈现出典型的弹性熔体特征,即 G' 随 ω 增大而逐渐上升。相较于纯PBAT,加入ADR后体系的 G' 得到显著提高。这可归因于扩链反应形成的长支链结构增强了分子链缠结;进一步添加COOH-CNT后,随着COOH-CNT含量增加, G' 持续升高,这是因为COOH-CNT与PBAT基体的界面作用及COOH-CNT间的物理缠结进一步提升了体系弹性^[14]。

聚合物熔体黏度可通过复数黏度(η^*)进行评价。在图2b中,所有PBAT样品的 η^* 均随 ω 增加而逐渐减小,在剪切力下分子链的取向与相对运动,呈现剪切变稀行为。在低 ω 范围内,ADR的加入使 η^* 明显升高,这是因为扩链反应增加了分子链长度与缠结程度,增大了分子链运动阻力;随着COOH-CNT含量增加, η^* 进一步上升,这是因为COOH-CNT的物理阻隔作用与界面效应共同增强了熔体的流动阻力。

损耗因子($\tan\delta$)为损耗模量(G'')与 G' 的比值,是表征热塑性聚合物黏弹特性的核心参数。当 $\tan\delta > 1$

时,聚合物表现为类液体行为;反之则为类固体行为。图2c显示,纯PBAT的 $\tan\delta$ 显著大于1,呈现典型的类液体行为;加入ADR后, $\tan\delta$ 明显降低,且随着COOH-CNT含量增加, $\tan\delta$ 进一步减小并趋近于1,表明体系黏弹性得到优化,类固体行为增强。这种变化意味着熔体弹性与黏度的协同提升,有助于改善发泡过程中泡孔的稳定性,减少泡孔合并与坍塌,为制备结构均匀的PBAT泡沫提供了流变学基础^[15]。

2.3 不同PBAT复合材料泡沫的泡孔形貌分析

图3给出了不同PBAT复合材料泡沫的SEM照片及泡孔尺寸分布,平均泡孔尺寸、泡孔密度与发泡倍率(VER)汇总于图4。从图3和图4可直观观察到,ADR扩链剂和COOH-CNT的添加对PBAT泡沫的泡孔形貌及结构均产生了显著影响。例如,纯PBAT泡沫的平均泡孔尺寸为70.15 μm ,泡孔结构相对疏松且不均匀;经ADR扩链改性后的PBAT泡沫,平均泡孔尺寸减小至68.19 μm ,泡孔结构规整度略有提升;进一步添加COOH-CNT后,随着COOH-CNT含量增加,复合材料泡沫的平均泡孔尺寸持续减小,至CEPBAT-T8时降至37.23 μm ,泡孔形貌更趋均一致密。

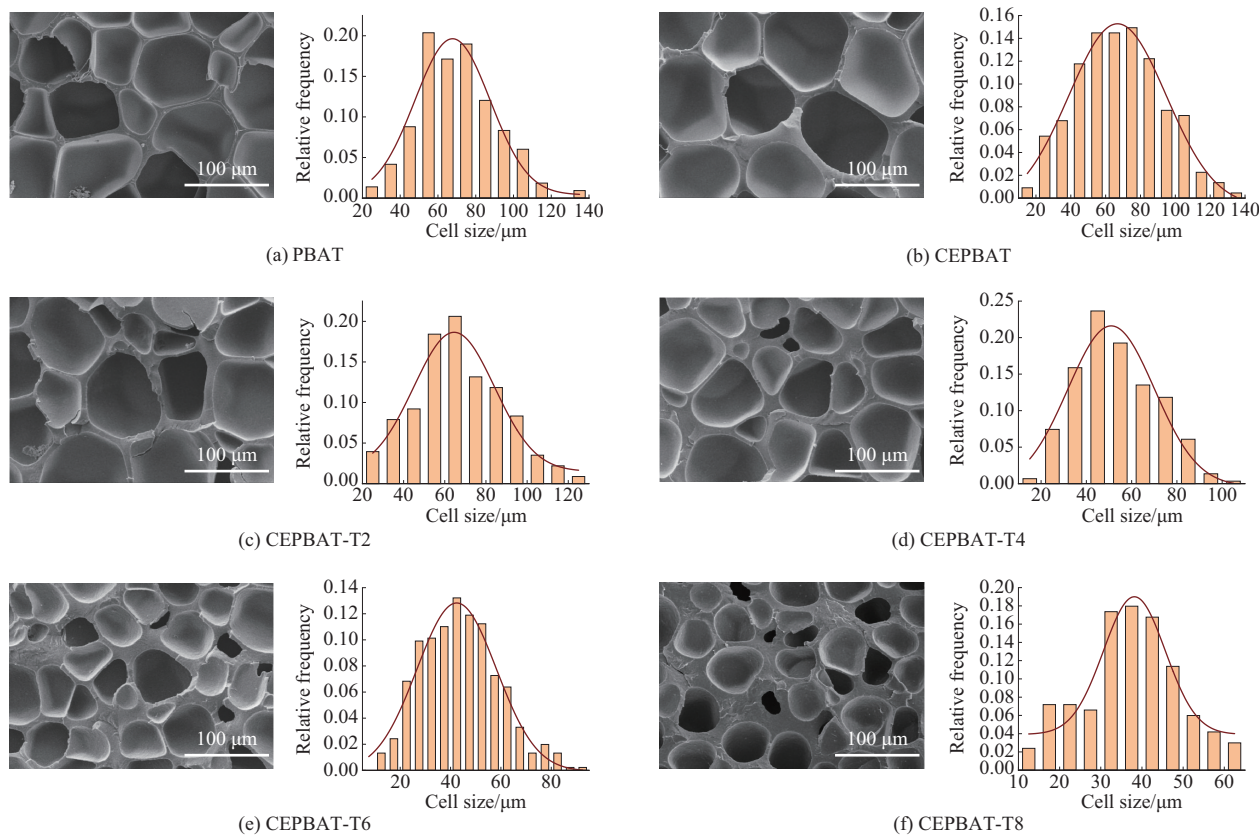


图3 不同PBAT复合材料泡沫的断面SEM照片及泡孔尺寸分布

Fig. 3 Cross-sectional SEM images and cell size distribution of various PBAT composite foams

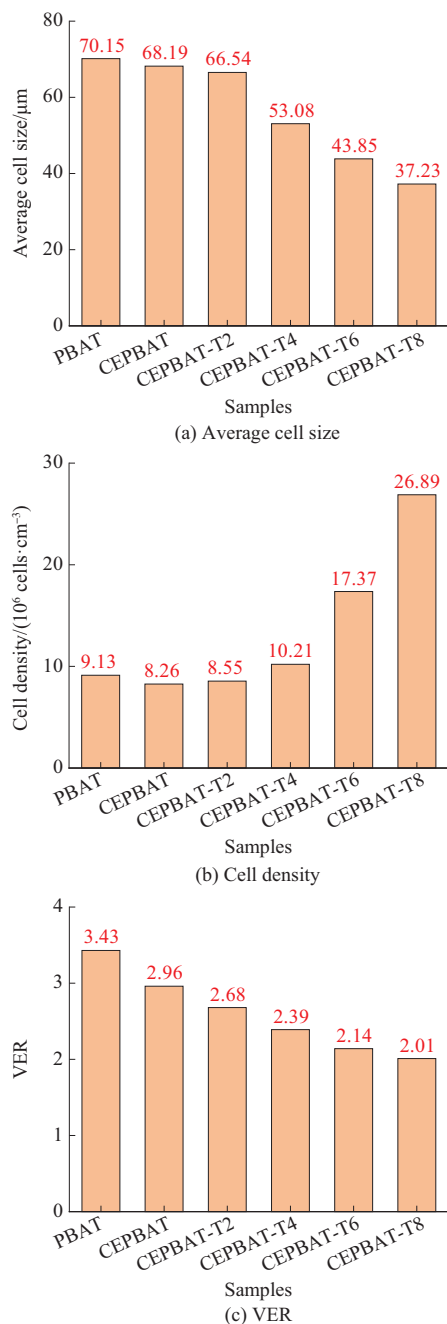


图4 不同PBAT复合材料泡沫的泡孔尺寸、泡孔密度及发泡倍率(VER)
Fig. 4 Cell size, cell density and VER of various PBAT composite foams

此外,随着 ADR 与 COOH-CNT 的共同作用, PBAT 泡沫的泡孔尺寸分布及泡孔密度呈现规律性变化:泡孔尺寸分布随组分调控逐渐变窄,泡孔密度则呈现“先降后升”的变化规律。纯 PBAT 泡沫的泡孔密度为 9.13×10^6 个/cm³,经 ADR 扩链改性后的 CEPBAT 泡沫,泡孔密度降至 8.26×10^6 个/cm³;而进一步添加 COOH-CNT 后,随着 COOH-CNT 含量递增,泡孔密度持续攀升,CEPBAT-T8 的泡孔密度最高,可达 26.89×10^6 个/cm³。这种泡孔结构的演变规

律可归因于体系内部的反应及填料作用:ADR 与 PBAT 发生扩链反应,虽使分子链缠结增强、熔体黏度升高,但扩链导致的分子链增长可能抑制气泡成核效率,使得 CEPBAT 泡沫泡孔密度略有降低,同时黏度提升抑制泡孔合并,让泡孔尺寸减小、分布更均匀^[6];而 COOH-CNT 作为异相成核剂,其表面的活性羧基与 CEPBAT 体系形成紧密界面结合,在发泡过程中提供了大量异相成核位点,显著抵消了扩链对成核的抑制作用,增加了泡孔成核数量,进而推动泡孔密度大幅提升。这既有利于 COOH-CNT 在基体中均匀分散并构建连续导电网络,又能通过增大界面面积强化电磁波的吸收与损耗能力,为 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料在电磁屏蔽方面的反射与吸收性能优化奠定结构基础^[17]。

2.4 不同 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料及泡沫的导电性能分析

电磁屏蔽材料的屏蔽效能与电导率紧密关联,而决定其电导率的关键因素主要包括填料含量、分布状态以及基体的泡孔结构等。图 5 为不同 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料及其泡沫的电导率。从图 5 可以看出,随着 COOH-CNT 含量的增加(从 CEPBAT-T2 到 CEPBAT-T8),PBAT 复合材料及其泡沫的电导率均呈现出显著的上升趋势。例如,CEPBAT-T2 样品的电导率仅为 3.17×10^{-5} S/cm,而 CEPBAT-T8 样品的电导率已升至 0.01 S/cm,提升了近 3 个数量级;对应的泡沫样品中,CEPBAT-T2 的电导率为 1.24×10^{-6} S/cm,CEPBAT-T8 的电导率则达到 6.76×10^{-4} S/cm,提升幅度超过 2 个数量级。这一结果表明,COOH-CNT 凭借其高电导率、大比表面积与长径比,在 PBAT 基体中通过相互搭接形成了连续的导电路径。随着 COOH-CNT 含量的增加,复合材料内部导电网络愈发完善,为载流子的高效传输提供了更多通道,从而显著提升了体系的导电性能;另外,可能是由于 ADR 扩链剂与 COOH-CNT 之间产生协同效应,有效改善了 COOH-CNT 在基体中的分散状态,进一步促进了连续导电网络的构建^[18]。

相同 COOH-CNT 添加量下,PBAT 复合材料的电导率均高于对应泡沫试样。CEPBAT-T8 复合材料的电导率为 0.01 S/cm,而对应泡沫样品仅为 6.76×10^{-4} S/cm。这可归因于发泡引入的泡孔结构导致 COOH-CNT 的分布因泡孔生长变得相对稀疏,

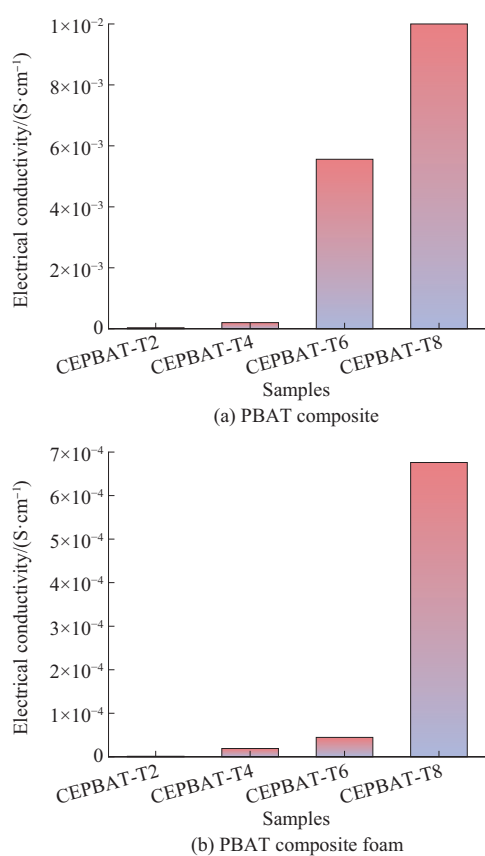


图5 不同CEPBAT/COOH-CNT复合材料及其泡沫的电导率

Fig. 5 Electrical conductivity of various CEPBAT/COOH-CNT composites and their foams

抑制了载流子的传输,削弱了导电网络的连续性,因此,发泡复合材料的电导率低于未发泡体系。

2.5 不同CEPBAT/COOH-CNT复合材料及泡沫的EMI SE分析

通常而言,导电性能优异的电磁屏蔽材料,往往具备更高的 SE_T ,这反映了材料抑制或减弱电磁波穿透的能力。

图6和图7展示了CEPBAT/COOH-CNT复合材料及其泡沫在X波段(8.2~12.4 GHz)的EMI SE及平均EMI SE变化规律。可以看出,随着COOH-CNT含量从2份增加至8份,CEPBAT/COOH-CNT复合材料及其泡沫材料的 SE_T 均呈持续上升趋势。其中,PBAT复合材料的 SE_T 值由约13.26 dB(CEPBAT-T2)提升至约33.49 dB(CEPBAT-T8);相应地,泡沫样品的 SE_T 值也由约7.23 dB(CEPBAT-T2)提高至约22.20 dB(CEPBAT-T8)。

从 SE_A 和 SE_R 的变化趋势来看,二者与 SE_T 呈现一致的增长规律。这一现象可归因于:随着COOH-CNT含量的提升,复合材料内部导电网络日趋致密与

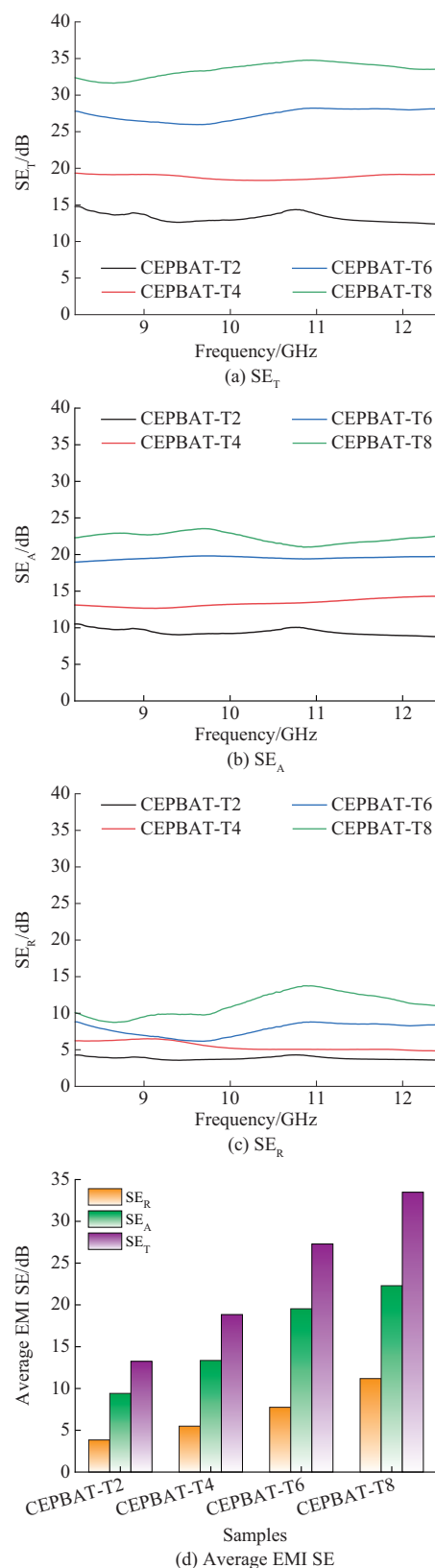


图6 不同CEPBAT/COOH-CNT复合材料的EMI SE

Fig. 6 EMI SE of various CEPBAT/COOH-CNT composites

完善,为电磁波的反射与衰减提供了更多传输通道;与此同时,COOH-CNT与PBAT基体间形成的异质界

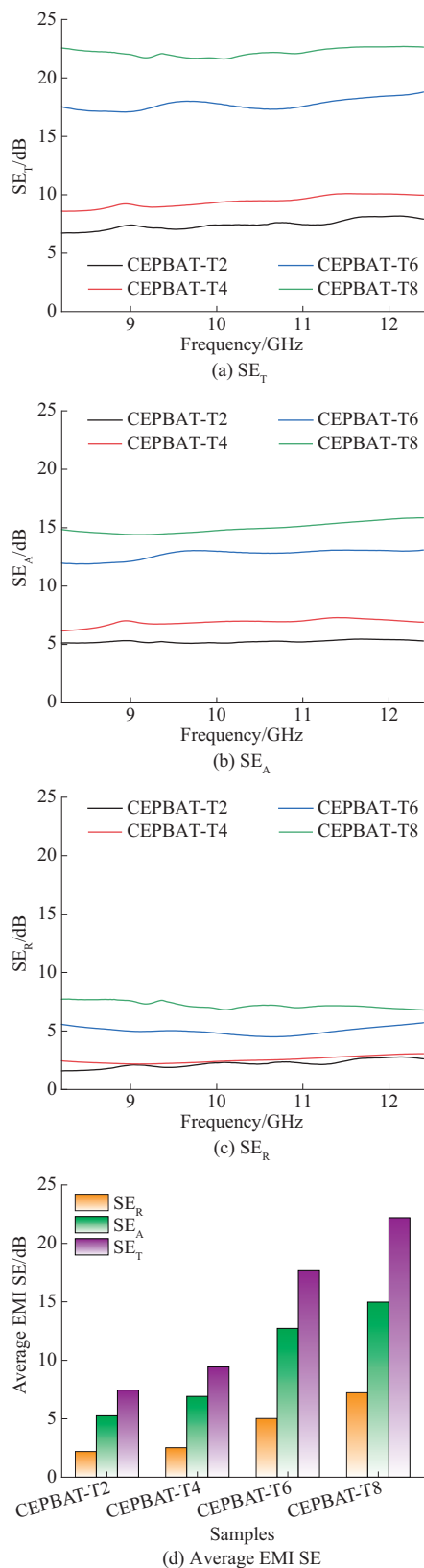


图7 不同CEPBAT/COOH-CNT复合材料泡沫的EMI SE

Fig. 7 EMI SE of various CEPBAT/COOH-CNT composite foams

面数量显著增加,界面极化效应得到有效强化,进而进一步提升了材料对电磁波的吸收损耗性能^[19]。

在相同 COOH-CNT 含量下,CEPBAT/COOH-CNT 复合材料的 EMI SE 始终高于其泡沫样品。例如,CEPBAT-T8 复合材料的 SE_T 约为 33.49 dB,而对应泡沫样品仅为 22.20 dB。这是由于复合材料电导率更高,其表面阻抗与电磁波阻抗失配,致使多数电磁波在材料表面直接反射,从而获得更高的 SE_R^[20]。而对于 CEPBAT/COOH-CNT 泡沫样品,其耗散电磁波的机制与对应复合材料有所不同。一方面,泡沫中的多孔结构改善了空气与材料间的阻抗匹配,使更多电磁波进入材料内部;另一方面,泡孔与 COOH-CNT 形成的多重界面会引发电磁波的多次反射与散射,延长其传输路径,从而增强 SE_A^[21]。表 3 为不同 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料及泡沫的比屏蔽效能(SSE,即 EMI SE 除以密度)。以 SSE 来评估材料的屏蔽效率时,泡沫样品的 SSE 通常高于对应的实体复合材料^[22]。由表 3 看出,制备的 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料泡沫的 SSE 最高可达 37 dB/(g·cm⁻³),进一步体现出该电磁屏蔽复合材料泡沫在轻量化、高性能电磁屏蔽领域的应用优势。

表3 不同 CEPBAT/COOH-CNT 复合材料及泡沫的 SSE

Tab. 3 SSE of various CEPBAT/COOH-CNT composites and their foams

Samples	ρ_f (g·cm ⁻³)	Average SSE of composites/ [dB·(g·cm ⁻³) ⁻¹]	Average SSE of foams/ [dB·(g·cm ⁻³) ⁻¹]
CEPBAT-T2	0.45	11.05	16.56
CEPBAT-T4	0.50	15.70	18.88
CEPBAT-T6	0.56	22.74	31.68
CEPBAT-T8	0.60	27.91	37.00

Notes: ρ_f is foam density; all densities of composites are 1.20 g/cm³.

2.6 机理阐述

在熔融共混过程中,PBAT 基体、ADR4468 环氧扩链剂与 COOH-CNT 之间发生多重反应,通过调控体系分子链结构、交联状态、界面结合及泡孔与导电网络分布,使复合材料具备优异的电磁屏蔽性能。ADR4468 作为多官能团环氧扩链剂,PBAT 分子链末端的羟基和羧基可与其分子中的环氧基团发生开环反应,分别生成醚键和酯键,该反应不仅改变 PBAT 的线型链结构,增大分子质量、提升体系熔体黏度,更促使 PBAT 分子链形成长支链结构,长支链末端残留的羟基或羧基还可进一步与 ADR4468 剩余环氧基团发生反应,或与相邻分子链形成物理缠结,进而显著提高体系交联度与熔体强度,为釜压发泡法制备均匀泡孔、实现材料轻量化

奠定结构基础^[23]。COOH-CNT表面接枝的羧基作为活性位点参与共混反应,与PBAT分子链及ADR中的官能团产生相互作用,有效改善COOH-CNT在PBAT基体中的分散性,并增强COOH-CNT与PBAT基体的界面作用;在此基础上,结合COOH-CNT含量与发泡工艺的调控,可精准优化PBAT泡沫的泡孔结构与导电网络分布,推动电磁屏蔽损耗机制高效发挥。

图8为CEPBAT/COOH-CNT复合材料泡沫的电磁屏蔽机理。由图8可见,当入射电磁波抵达CEPBAT/COOH-CNT泡沫表面,均匀泡孔结构能够缓解材料与空气的阻抗失配程度,降低表面反射损耗,进而引导更多电磁波渗入材料内部^[21];进入材料内部的电磁波在均匀泡孔之间发生多重反射与散射,延长了电磁波的传输路径与作用时间,为能量损耗提供了有利条件^[20];与此同时,均匀分散的COOH-CNT所构筑的连续导电网络,可通过载流子迁移将电磁能转化为热能进行耗散,从而产生显著的吸收损耗^[19];此外,体系中PBAT基体与COOH-CNT、泡孔壁与空气等多重异质界面能够引发界面极化效应,进一步强化极化损耗。多重损耗机制协同作用,最终使CEPBAT/COOH-CNT泡沫在实现轻量化的同时,表现出优异的电磁屏蔽性能与良好的综合性能^[24-25]。

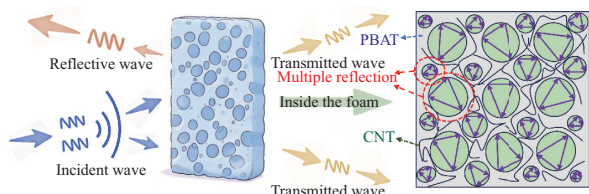


图8 CEPBAT/COOH-CNT复合泡沫的电磁屏蔽机理

Fig. 8 Electromagnetic shielding mechanism of CEPBAT/COOH-CNT composite foam

3 结论

(1)ADR4468扩链改性可有效改善纯PBAT熔体强度不足的问题,显著提升其 G' 与 η^* ,使 $\tan\delta$ 趋近于1,为发泡提供了良好的熔体加工性能。结合超临界 CO_2 釜压发泡技术可成功制备泡孔结构均一的CEPBAT/COOH-CNT泡沫。

(2)通过调控COOH-CNT的含量,可实现PBAT基泡沫材料电磁屏蔽性能的梯度优化。当COOH-CNT含量为8份时,泡沫材料电导率达 $6.76 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,X波段 SE_T 提升至22.20 dB,其SSE为 $37 \text{ dB/(g} \cdot \text{cm}^{-3})$,优于未发泡复合材料,成功制备出兼具生物

降解性、轻量化与高效电磁屏蔽性能的PBAT基泡沫材料。

参考文献

- [1] YU Y H, YI P, XU W B, et al. Environmentally tough and stretchable MXene organohydrogel with exceptionally enhanced electromagnetic interference shielding performances[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1). DOI:10.1007/s40820-022-00819-3.
- [2] SONG P, MA Z L, QIU H, et al. High-efficiency electromagnetic interference shielding of rGO@FeNi/epoxy composites with regular honeycomb structures[J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1). DOI:10.1007/s40820-022-00798-5.
- [3] TAMJID E, NAJAFI P, KHALILI M A, et al. Review of sustainable, eco-friendly, and conductive polymer nanocomposites for electronic and thermal applications: Current status and future prospects[J]. Discover Nano, 2024, 19(1). DOI: 10.1186/s11671-024-03965-2.
- [4] YANG J M, WANG H, ZHANG Y L, et al. Layered structural PBAT composite foams for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Nano-Micro Letters, 2024, 16(1). DOI: 10.1007/s40820-023-01246-8.
- [5] LIMA G M R, MUKHERJEE A, PICCHIONI F, et al. Characterization of biodegradable polymers for porous structure: Further steps toward sustainable plastics[J]. Polymers, 2024, 16(8). DOI:10.3390/polym16081147.
- [6] CUI Y L, ZHOU H Y, YIN D X, et al. An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly(butylene adipate-co-terephthalate) foams[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(2):319-331.
- [7] SULTAN S, FAIZAN J, REHMAN U U, et al. Incorporation of 1% CNT loading with Ni-doped $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ @C/PANI composite flexible sheets for efficient EMI shielding application[J]. Ceramics International, 2025, 51(25):46 011-46 022.
- [8] KUANG T R, CHANG L Q, CHEN F, et al. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2016, 105:305-313.
- [9] YIM Y J, YOON Y H, KIM S H, et al. Carbon nanotube/polymer composites for functional applications[J]. Polymers, 2025, 17(1). DOI:10.3390/polym17010119.
- [10] LIU J A, YANG T, WANG B, et al. Mechanical improvement of carbon fiber/epoxy composites by sizing functionalized carbon nanotubes on fibers[J]. Polymer Composites, 2024, 45(12): 10 645-10 653.
- [11] MENG R J, YAN J D, ZHOU H F, et al. Insights into the foaming mechanism of micro-nanocellular PBAT foams regulating by crystallization behaviors[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(19):11 932-11 941.
- [12] WEI X Y, CUI W S, ZHENG K J, et al. Bimodal cellular structure evolution in PBAT foams incorporated by carbon nanotubes and

- graphene nanosheets[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(7):2 785–2 799.
- [13] 陈聪博, 范烁, 张锐, 等. PVDF/PMMA 共混物非等温结晶动力学和晶体结构[J]. *中国塑料*, 2022, 36(11):59–66.
CHEN Congbo, FAN Shuo, ZHANG Rui, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and crystal structure of PVDF/PMMA blends[J]. *China Plastics*, 2022, 36(11):59–66.
- [14] XU Z H, NIU Y H, WANG Z G, et al. Enhanced nucleation rate of polylactide in composites assisted by surface acid oxidized carbon nanotubes of different aspect ratios[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9):3 744–3 753.
- [15] CETIN M S, KIZILAY E, TORABI H, et al. Rheological and multifunctional properties of PBAT/CNT nanocomposites with diverse CNT dispersion quality tuned by the processing parameters [J]. *Polymer Composites*, 2026, 47(8):7 049–7 063.
- [16] WANG Y Y, SONG Y M, DU J, et al. Preparation of desirable porous cell structure polylactide/wood flour composite foams assisted by chain extender[J]. *Materials*, 2017, 10(9). DOI: 10.3390/ma10090999.
- [17] BIKIARIS N D, KOUMENTAKOU I, SAMIOTAKI C, et al. Recent advances in the investigation of poly (lactic acid)(PLA) nanocomposites: Incorporation of various nanofillers and their properties and applications[J]. *Polymers*, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051196.
- [18] YANG J M, LIAO X, LI J S, et al. Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/Fe₃O₄ nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.05.027.
- [19] BARATHI DASSAN E G, ANJANG AB RAHMAN A, ABIDIN M S Z, et al. Carbon nanotube – reinforced polymer composite for electromagnetic interference application: A review[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1):768–788.
- [20] WANG M, TANG X H, CAI J H, et al. Construction, mechanism and prospective of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: A review[J]. *Carbon*, 2021, 177:377–402.
- [21] MA L, HAMIDINEJAD M, WEI L F, et al. Absorption-dominant EMI shielding polymer composite foams: Microstructure and geometry optimization[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 30. DOI:10.1016/j.mtphys.2022.100940.
- [22] 孙鹤, 何欣, 骆彤雨, 等. ABS/CNTs/Fe₃O₄ 复合材料及其双峰泡沫的电磁屏蔽性能研究[J]. *中国塑料*, 2024, 38(8):46–52.
SUN He, HE Xin, LUO Tongyu, et al. Study on electromagnetic interference shielding properties of ABS/CNTs/Fe₃O₄ composite and its bimodal foam[J]. *China Plastics*, 2024, 38(8):46–52.
- [23] WANG K, SHEN J N, MA Z, et al. Preparation and properties of poly (ethylene glycol-co-cyclohexane-1, 4-dimethanol terephthalate)/polyglycolic acid (PETG/PGA) blends[J]. *Polymers*, 2021, 13 (3). DOI:10.3390/polym13030452.
- [24] PANDEY M, ANJU C, PRAVEEN B V S, et al. Fabrication, progress and future perspective of MXene/polymeric nano composites for electromagnetic shielding application – A review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 190. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108682.
- [25] 解浩轩, 何欣, 磨仕玲, 等. ABS 熔体流动速率及 CNTs 含量对 CNTs/ABS 泡沫电磁屏蔽性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(6):1–9.
XIE Haoxuan, HE Xin, MO Shiling, et al. Effects of ABS melt flow rate and CNTs content on electromagnetic shielding properties of CNTs/ABS foams[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(6):1–9.