

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.003

PVDF/CNTs/GNPs 发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能

白世建¹, 罗静云¹, 康念军², 周洪福¹

(1. 北京工商大学, 北京 100048; 2. 珠海华润化学材料科技有限公司, 广东珠海 519050)

摘要:以超临界二氧化碳(scCO₂)为物理发泡剂,制备出了一种具有较好导电能力和优异电磁屏蔽性能的聚偏氟乙烯(PVDF)/碳纳米管(CNTs)/石墨烯(GNPs)发泡复合材料。研究了不同填料的含量对PVDF发泡复合材料导电能力和电磁屏蔽性能的影响。实验结果表明,相比PVDF泡沫,添加2%的CNTs, PVDF发泡复合材料的泡孔尺寸由62.4 μm下降到了54.8 μm,泡孔密度由3.66×10⁶个/cm³增加到了6.44×10⁶个/cm³,发泡倍率也由4.9下降到了3.3倍,电导率由5×10⁻¹⁵ S/cm增加到了1.7×10⁻⁵ S/cm,总电磁屏蔽效能由2.4 dB到达7.7 dB。在PVDF/CNTs基础上继续添加GNPs,添加6%的GNPs,泡孔尺寸由54.8 μm下降到了15.3 μm,泡孔密度由6.44×10⁶个/cm³增加到了3.74×10⁷个/cm³,发泡倍率也由3.3倍下降到了1.5倍,电导率由1.7×10⁻⁵ S/cm增加到了0.08 S/cm,总电磁屏蔽效能也从7.7 dB增加到了26.1 dB。

关键词:聚偏氟乙烯;复合材料;发泡;电导率;电磁屏蔽性能

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0014-05

Electromagnetic Shielding Properties of PVDF/CNTs/GNPs Foaming Composites

Bai Shijian¹, Luo Jingyun¹, Kang Nianjun², Zhou Hongfu¹

(1. Beijing Technology and Business University, Beijing 100048; 2. Zhuhai China Resources Chemical Innovative Materials Co., Ltd., Zhuhai 519050)

Abstract: Poly vinylidene fluoride (PVDF)/carbon nanotube (CNTs)/graphene (GNPs) composite foam with remarkable electrical property and admirable electromagnetic shielding performance was fabricated by supercritical carbon dioxide as physical foaming agent. The effects of different filler contents on the electrical conductivity and electromagnetic shielding properties of diverse PVDF composite foams were researched. The results display that as 2% CNTs are added, cell size of PVDF/CNTs composite foams decrease from 62.4 μm to 54.8 μm, their cell density increase from 3.66×10⁶ to 6.44×10⁶ cells/cm³, their volume expansion ratio (VER) reduce from 4.9 to 3.3 times, their electrical conductivity is enhanced from 5×10⁻¹⁵ to 1.7×10⁻⁵ S/cm, and their total electromagnetic shielding interference effectiveness (EMISE) are elevated from 2.4 to 7.7 dB. When GNPs are further introduced and their content reach 6%, cell size of PVDF/CNTs/GNPs foams is decreased from 54.8 μm to 15.3 μm, their cell density increased from 6.44×10⁶ cells/cm³ to 3.74×10⁷ cells/cm³, the VER reduce from 3.3 to 1.5 times, their electrical conductivity is boosted from 1.7×10⁻⁵ to 0.08 S/cm, and their total EMISE is also enhanced from 7.7 dB to 26.1 dB.

Keywords: polyvinylidene fluoride; composite; foam; electrical conductivity; electromagnetic shielding

在聚合物基体中引入导电填料和泡孔结构可制备出具有电磁屏蔽性能的导电聚合物基发泡复合材料(CPFC)。基于泡孔的体积排阻效应, CPFC中的填料可以进行重排形成更加有效的导电网络通路,提高电磁屏蔽性能^[1]。CPFC的密度小、比强度高、可以吸收冲击能量,是较为理想的电磁屏蔽材料,在交通、工业、建筑等诸多领域拥有广泛的应用

前景^[2-3]。

聚偏氟乙烯(PVDF)^[4-5]具有非常好的耐化学腐蚀性、高的热稳定性和介电常数,是制备新型电磁屏蔽发泡材料的优良基体。碳纳米管(CNTs)和石墨烯(GNPs)具有独特的化学结构和优异的物理性能,是近年来制备具有电磁屏蔽性能的聚合物基发泡复合材料的首选填料。CNTs^[6]呈现一维管状结构,长

通信作者: 康念军,高级工程师,主要研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2022-04-02

引用格式: 白世建,罗静云,康念军,等. PVDF/CNTs/GNPs 发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6):14-18.

Bai Shijian, Luo Jingyun, Kang Nianjun, et al. Electromagnetic shielding properties of PVDF/CNTs/GNPs foaming composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):14-18.

径比大、搭接容易,在较低的添加量下,可以在聚合物基体中形成导电网络,提高复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能;GNPs^[7]具有二维片状结构、比表面积大以及导电性能优异,它的添加可以影响复合材料内部导电网络的完整性,进而影响到复合材料的电磁屏蔽性能^[8]。韩冰^[9]研究了CNTs含量对聚醚醚酮(PEEK)发泡复合材料电磁屏蔽性能的影响,结果表明,当CNTs质量含量达到3%时,导电网络形成,PEEK发泡复合材料导电性能大幅提高,电磁屏蔽性能在X波段达到了12.97 dB。Zhang等^[10]对聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/GNPs复合材料进行了超临界二氧化碳(scCO₂)发泡,当GNPs体积添加量为1.8%时,PMMA/GNPs发泡复合材料在X波段的电磁屏蔽效能就达到了19 dB。

笔者在前期研究中发现,添加2%的CNTs到PVDF基体,电导率得到了大幅度提高,此时导电网络已经形成^[11]。此外,根据相关文献发现,Zhang等^[12]使用scCO₂发泡技术制备出了PMMA/GNPs/CNTs发泡复合材料。结果表明,当CNTs和GNPs共同使用时,PMMA/GNPs/CNTs发泡复合材料的电磁屏蔽效能明显优于具有同含量单一填料的复合材料的效能。Zhao等^[13]通过溶液法制备了PVDF/CNTs/GNPs复合材料薄膜,研究发现PVDF/CNTs/GNPs复合材料薄膜的电磁屏蔽效能可达到27.58 dB,高于相同含量CNTs的PVDF复合材料薄膜的22.41 dB和相同含量GNPs的PVDF的复合材料薄膜18.70 dB。因此,笔者将在前期研究基础上,进一步添加不同含量的GNPs,制备PVDF/CNTs/GNPs发泡复合材料,以更有效提高发泡复合材料的电磁屏蔽性能,并探索GNPs含量对该发泡复合材料发泡性能、导电性能、介电性能和电磁屏蔽性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF:FR906,上海华谊3F新材料有限公司;

CNTs:Flotube 9000,江苏天奈科技股份有限公司;

GNPs:SE1233,常州第六元素材料科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板压片机:LP-S-50型,美国Labtech公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG250型,美国FEI公司;

数字超高阻微电流测试仪:6517B Tektronix型,泰克科技(中国)有限公司;

双电测四探针测试仪:RST-9型,广州四探针科技有限公司;

矢量网络分析仪:E5071C型,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 PVDF发泡复合材料制备

按表1将不同配比的PVDF和GNPs,CNTs在转矩流变仪中熔融共混(温度:200℃,时间:900 s,转速:60 r/min),制得PVDF复合材料;将PVDF复合材料切制成20 mm×10 mm×1 mm的小样片,按编号依次放入自制的高压发泡釜内,在163.5℃下注入scCO₂,在20 MPa下的浸泡压力下稳定1 h,使scCO₂充分溶解于PVDF基体中,然后进行快速泄压,制得PVDF发泡复合材料。

表1 实验配方表

原材料	试样编号					%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	
PVDF	100	98	96	94	92	
CNTs	0	2	2	2	2	
GNPs	0	0	2	4	6	

1.4 性能测试

SEM测试:首先对不同PVDF发泡复合材料在液氮中进行淬断获得断面,并对断面进行喷金处理;再通过SEM在10 kV的加速电压下,对断面形貌进行观察。

导电性能测试:采用数字超高阻微电流测试仪对1[#]和2[#]样品的发泡复合材料进行导电性能测试;采用双电测四探针测试仪对3[#],4[#]和5[#]发泡复合材料进行导电性能测试。

介电及电磁屏蔽性能测试:使用矢量网络分析仪,测量8.2~12.4 GHz(X波段范围)范围内的不同PVDF发泡复合材料的介电数据和电磁屏蔽值。

2 结果与讨论

2.1 PVDF发泡复合材料样品SEM分析

图1是不同填料含量的PVDF发泡复合材料的SEM照片。由图1可知,添加CNTs后,PVDF/CNTs发泡复合材料泡孔壁变厚,这是由于添加CNTs后,PVDF/CNTs复合材料黏度提高导致。添加GNPs后,PVDF/CNTs/GNPs复合材料黏度进一步提高,scCO₂在PVDF基质中的扩散能力变弱,泡孔增长阻力越来越大^[14],导致PVDF发泡复合材料

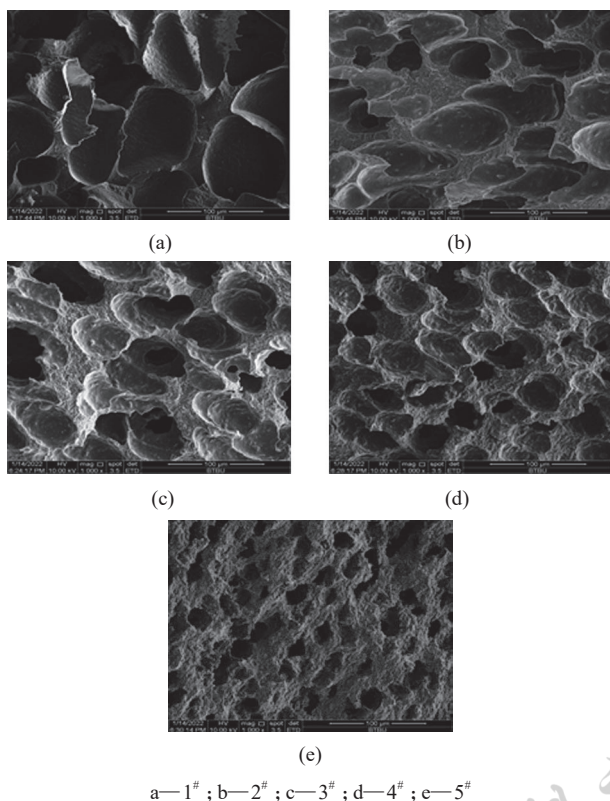


图1 PVDF发泡复合材料SEM图

泡孔壁越来越厚,泡孔尺寸越来越小,发泡倍率越来越低,见表2。表2给出了PVDF发泡复合材料泡孔尺寸、泡孔密度、发泡倍率的变化规律。由表2可以看出,相比纯PVDF泡沫,添加2%的CNTs后,泡孔尺寸由62.4 μm 下降到54.8 μm ,泡孔密度由 3.66×10^6 个/ cm^3 增加到了 6.44×10^6 个/ cm^3 ,发泡倍率由4.4倍下降到了3.3倍;在PVDF/CNTs基础上添加6%的GNPs,泡孔尺寸从54.8 μm 下降到了15.3 μm ,泡孔密度从 6.44×10^6 个/ cm^3 增加到了 3.74×10^7 个/ cm^3 ,发泡倍率也从3.3倍下降到了1.5倍,这应该这是由于填料的引入,提高了泡孔异相成核点数量,降低了发泡过程中的成核能垒^[15]。泡孔密度的增加可以增强电磁波在PVDF发泡复合材料内部多重反射吸收,有利于提高电磁屏蔽性能。

表2 PVDF发泡复合材料泡孔参数

试样编号	泡孔尺寸/ μm	泡孔密度/(个· cm^{-3})	发泡倍率
1 [#]	62.4	3.66×10^6	4.9
2 [#]	54.8	6.44×10^6	3.3
3 [#]	37.4	8.74×10^6	2.4
4 [#]	29.6	1.59×10^7	1.7
5 [#]	15.3	3.74×10^7	1.5

2.2 导电性能

复合材料的电导率对于其电磁屏蔽性能起到十分重要的作用,一般而言,复合材料的电磁屏蔽性

能与电导率呈现正相关规律^[16]。图2是PVDF发泡复合材料电导率的变化规律。从图2可以看出,随着填料含量的增加,PVDF发泡复合材料的电导率呈现出明显增加的趋势,PVDF泡沫的电导率是 5×10^{-15} S/cm,几乎不导电,在添加了2%的CNTs后,PVDF/CNTs发泡复合材料的电导率达到了 1.7×10^{-5} S/cm,跨越了十个数量级,这表明CNTs在PVDF基体内部已形成导电网络^[17]。随着GNPs含量的增加,PVDF发泡复合材料的电导率进一步增加,但增长趋势变得相对平缓。GNPs添加量达到6%时PVDF发泡复合材料的电导率达到了0.08 S/cm,变成了导电发泡复合材料,将对其电磁屏蔽性能的提高起到促进作用^[18]。

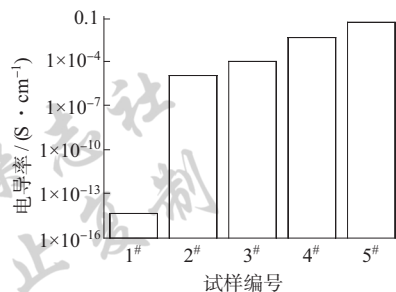
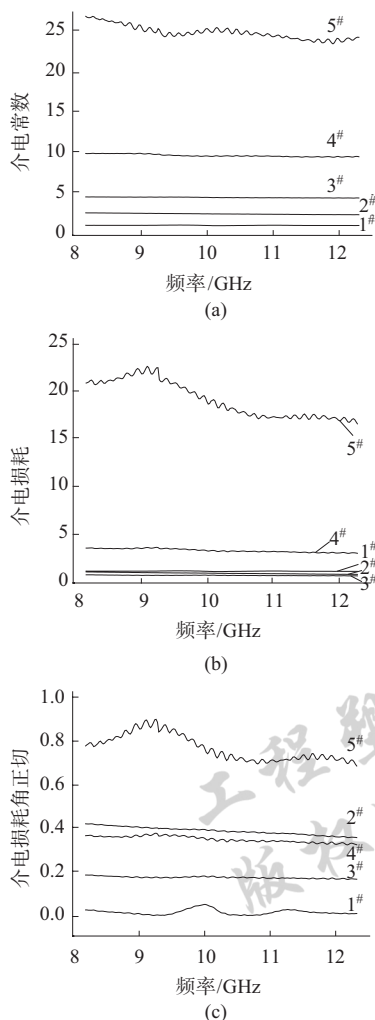


图2 PVDF发泡复合材料电导率

2.3 介电性能

图3分别给出了介电常数(ϵ')、介电损耗(ϵ'')以及介电损耗角正切($\tan\delta_e$)随频率变化的曲线。从图3a可以看出,随着填料含量的增加, ϵ' 增加,由材料的电导率测试可以知道:随着填料含量增加,发泡复合材料的电导率增加,所以 ϵ' 的变化可能是与PVDF发泡复合材料中的导电介质和导电通路有关。当填料的质量分数低于6%时,PVDF发泡复合材料的 ϵ' 几乎不随频率的变化而变化,而当填料的添加量达到8%时, ϵ' 呈现出随频率的变化而降低的趋势,这可能是因为频率较高时PVDF发泡复合材料中存在的某些极化来不及响应,因此高频下材料中出现的极化量减少, ϵ' 值减小。图3b给出了 ϵ'' 相对于频率的变化曲线图,可以看出 ϵ'' 呈现出了与 ϵ' 基本相一致的规律,导电填料彼此之间形成的导电网络结构完善,增多了导电介质的通路,而且在频率较高时材料中存在的某些极化来不及响应的极化滞后现象也将消耗一部分能量,形成损耗,因此 ϵ'' 增大。 ϵ'' 越大,说明介电损耗越大,电磁屏蔽效能相应的也会越高,这表明随着填料的含量的增加,发泡复合材料在电能的衰减和电能的储存上拥有更高的效率。从图3c可知,PVDF发

泡复合材料的 $\tan\delta_E$ 值填料添加量增多而呈现出增大的趋势,这表明随填料含量增多, PVDF 发泡复合材料的 $\tan\delta_E$ 增大,有利于电磁屏蔽效能提高。



a—介电常数; b—介电损耗; c—介电损耗角正切

图3 PVDF 发泡复合材料介电曲线

2.4 电磁屏蔽

电磁屏蔽的目的是阻止电磁波的透过。PVDF 发泡复合材料的屏蔽机理可以归结为两个方面:一方面,由于发泡复合材料和电磁波的阻抗不匹配,部分电磁波入射到 PVDF 发泡复合材料表面时会被反射;另一方面,未被反射的电磁波进入 PVDF 发泡复合材料内部,经 GNPs 和 CNTs 形成的导电网络消耗和泡孔内部多重反射吸收使入射电磁波进一步衰减,最终仅有少量电磁波透过 PVDF 发泡复合材料^[11],屏蔽机理示意图如图 4 所示。

电磁波在传递过程中被导电材料反射或通过材料吸收所造成的能量衰减称作电磁屏蔽,通常以

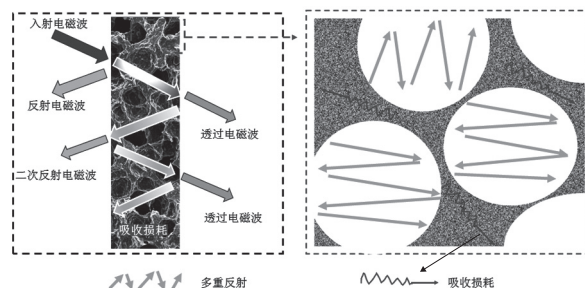


图4 PVDF 发泡复合材料电磁屏蔽机理示意图

总屏蔽效能 (SE_T) 表示。 SE_T 包括在屏蔽材料中发生的反射损耗 (SE_R)、吸收损耗 (SE_A) 及多重反射损耗 (SE_M , 当 $SE_T > 15$ dB, SE_M 忽略不计) 之和。 SE_R 和 SE_A 可以通过公式 (1) 和 (2) 进行计算得到。

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

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

其中: R ($R = P_R/P_I$) 和 T ($T = P_T/P_I$) 分别为电磁波的反射率和透射率; P_R (反射功率)、 P_I (透过功率) 和 P_T (透射功率) 是通过矢量网络分析仪测量得到。

PVDF 发泡复合材料的 SE_T , SE_A 及 SE_R 在 X 波段频率范围内显示为对于频率的独立性,因此选取 8.2 GHz 下 SE 值为代表点作图。图 5 是 PVDF 发泡复合材料 SE_T , SE_R , SE_A 随着填料添加量变化的规律图。

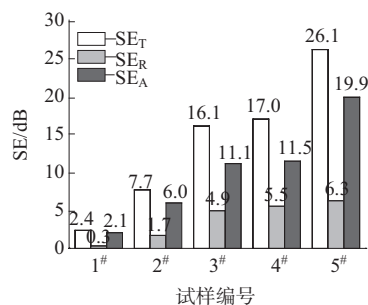


图5 8.2 GHz 下 PVDF 发泡复合材料电磁屏蔽变化图

从图 5 可以看出,随着填料添加量的增加, SE_T 呈现出逐渐增大的趋势。例如, PVDF 泡沫的 SE_T 值是 2.4 dB,在添加 2% CNTs 后, PVDF/CNTs 发泡复合材料的 SE_T 的值提高到 7.7 dB,这主要是因为 CNTs 搭接的导电网络和引入的泡孔结构可以促进电磁波发生多次的反射;随着 GNPs 填料的添加, PVDF/CNTs/GNPs 发泡复合材料的 SE_T 值继续增加,在 GNPs 的添加量为 6% 时, SE_T 值达到 26.1 dB,能够满足商业产品 15 dB,工业应用 20 dB 的需求。此外,随着填料含量的增加, PVDF 发泡复合材料的 SE_A , SE_R 也均呈现出增大的趋势,且 SE_A 始终远大于 SE_R ,这说明制备的 PVDF/CNTs/

GNPs 发泡复合材料的屏蔽机理以吸收损耗为主。

3 结论

(1) 添加 2% CNTs 和 6% GNPs 填料, PVDF 发泡复合材料的泡孔尺寸由 $62.4\ \mu\text{m}$ 下降到 $15.3\ \mu\text{m}$, 泡孔密度由 3.66×10^6 个/ cm^3 增加到 3.74×10^7 个/ cm^3 , 发泡倍率由 4.9 倍下降到 1.5 倍。

(2) 添加 2% 的 CNTs 的 PVDF 发泡复合材料的电导率为 $1.7 \times 10^{-5}\ \text{S/cm}$, 比纯 PVDF 发泡材料提高了 10 个数量级, 说明导电网络已经形成。GNPs 含量的增加使 PVDF 发泡复合材料的电导率呈现增大趋势, 当 GNPs 添加量为 6% 时电导率最高达到了 $0.08\ \text{S/cm}$ 。

(3) 填料的引入增加了 PVDF 发泡复合材料的介电损耗和吸收损耗, 电磁屏蔽性能由纯 PVDF 发泡材料的 2.4 dB 提高到了添加 2% CNTs 和 6% GNPs 后的 26.1 dB。

参考文献

- [1] 申增强, 贺建云, 武高健, 等. 碳基纳米填料增强微孔发泡电磁屏蔽材料的研究进展 [J]. 塑料工业, 2021, 49(4): 11–17.
Shen Zengqiang, He Jianyun, Wu Gaojian, et al. Research progress in carbon based nano-filler reinforced microcellular foam electromagnetic shielding materials[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(4): 11–17.
- [2] Wang Y B, Yu H, Li Y C, et al. Facile preparation of highly conductive poly(amide-imide) composite films beyond $1000\ \text{S m}^{-1}$ through ternary blend strategy[J]. Polymers, 2019, 11(33): 546.
- [3] 付海, 李航, 尹晓刚, 等. 碳纳米管 / 导电高分子功能复合材料的合成与应用 [J]. 功能材料, 2019, 50(8): 8076–8082.
Fu Hai, Li Hang, Yin Xiaogang, et al. Preparation and application of carbon nanotubes/conductive polymer composites[J]. Journal of Functional Materials, 2019, 50(8): 8076–8082.
- [4] Nazir A, A review of polyvinylidene fluoride (PVDF), polyurethane (PU), and polyaniline (PANI) composites-based materials for electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020(1): 1–21.
- [5] Kamal K H, Rakesh K, Sonker V K, et al. Study of electrical, dielectric and EMI shielding behavior of copper metal, copper ferrite and PVDF composite, integrated ferroelectrics[J]. 2019, 194(1): 80–87.
- [6] Yuan H, Xiong Y L, Shen Q, et al. Synthesis and electromagnetic absorbing performances of CNTs/PMMA laminated nanocomposite foams in X-band[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 107: 334–341.
- [7] Zakiyan S E, Azizi H, Ghasemi I. Effect of cell morphology on electrical properties and electromagnetic interference shielding of graphene-poly(methyl methacrylate) microcellular foams[J]. Composites Science and Technology, 2018, 157: 217–227.
- [8] Ma L, Hamidinejad M, Zhao B, et al. Layered foam/film polymer nanocomposites with highly efficient emi shielding properties and ultralow reflection[J]. Nano-Micro Lett, 2021, 14(1): 19.
- [9] 韩冰. 轻质聚醚醚酮电磁屏蔽材料的制备及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Han Bing. Research on the preparation and properties of lightweight poly(ether ether ketone) electromagnetic shielding materials[D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [10] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, et al. Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(3): 918–924.
- [11] Dun D X, Luo J Y, Wang M H, et al. Electromagnetic interference shielding foams based on poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotubes composite[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(12): 2100468.
- [12] Zhang H M, Zhang G C, Gao Q, et al. Electromagnetic interference shielding microcellular composite foams with 3d hierarchical graphene/carbon nanotube hybrids[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 130: 1–44.
- [13] Zhao B, Zhao C X, Li R S, et al. Flexible, ultrathin, and high-efficiency electromagnetic shielding properties of poly(vinylidene fluoride)/carbon composite films[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9(24): 20873–20884.
- [14] Shi L R, Hu Z, Hong Y. PVDF-supported graphene foam as a robust current collector for lithium metal anodes[J]. RSC Advances, 2020, 10: 20915–20920.
- [15] Tian Y Y, Ma H Z. Solvent-free green preparation of reusable EG-PVDF foam for efficient oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 253(15): 117506–117514.
- [16] 马艺涛, 谢金钊, 武高健, 等. 磁屏蔽特种工程塑料制备及应用研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 183–190.
Ma Yitao, Xie Jinzhao, Wu Gaojian, et al. Progress in preparation and application of electromagnetic shielding special engineering plastics[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 183–190.
- [17] 郭华超, 杨波, 黄国家, 等. 聚偏氟乙烯 / 石墨烯复合材料的制备及性能研究 [J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1881–1888.
Guo Huachao, Yang Bo, Huang Guojia, et al. Preparation and properties of polyvinylidene fluoride/graphene composites[J]. Ciesc Journal, 2020, 71(4): 1881–1888.
- [18] 刘一山, 黄鑫, 郭佩佩, 等. 基于皮胶原纤维的雷达吸波材料 [J]. 科学通报, 2010, 55(18): 18439–18456.
Liu Yishan, Huang Xin, Guo Peipei, et al. Radar absorbing materials based on skin collagen fibers[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(18): 18439–18456.