

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.003

聚偏氟乙烯/石墨烯发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能

白世建¹, 康念军², 罗静云¹, 张艳娥¹

(1. 北京工商大学化学与材料工程学院, 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: 使用熔融共混的方法制备不同含量石墨烯纳米片 (GNPs) 的聚偏氟乙烯 (PVDF) 复合材料, 并采用超临界二氧化碳作为发泡剂对其进行釜压发泡, 制备 PVDF 复合材料泡沫。研究了 PVDF 复合材料的断面结构、结晶行为、熔融行为、流变行为和发泡行为, 并研究了 PVDF 复合材料及其泡沫的电导率和电磁屏蔽性能。结果表明, GNPs 质量分数为 8% 时, PVDF 复合材料的电导率和总电磁屏蔽效能最优, 分别为 1.03×10^{-5} S/m 和 30.2 dB。与纯 PVDF 相比, 结晶度从 45.5% 下降到 37.9%, 储能模量和复数黏度均提高近 5 个数量级; 随着 GNPs 含量的增加, PVDF 复合材料的泡孔尺寸从 42.21 μm 下降到 10.21 μm 。PVDF 复合材料泡沫在 GNPs 质量分数为 8% 时电导率为 0.202 S/m, 总电磁屏蔽效能 19.5 dB, 比电磁屏蔽效能值在 GNPs 质量分数为 6% 时达最大值为 21.12 dB $\cdot \text{cm}^3/\text{g}$ 。

关键词: 聚偏氟乙烯; 石墨烯; 复合材料; 发泡材料; 电磁屏蔽

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0014-07

Preparation and Electromagnetic Shielding Properties of PVDF/GNPs Foaming Composites

Bai Shijian¹, Kang Nianjun², Luo Jingyun¹, Zhang Yan'e¹

(1. Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Zhuhai China Resources Chemical Innovative Materials Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) composites with different contents of GNPs were prepared by melting blending method, PVDF composites foams were fabricated by using supercritical carbon dioxide (scCO_2) as foaming agent. The morphology of the fractured surface, crystallization, melting, rheological and foaming behavior of PVDF composites were studied. The conductivity and electromagnetic shielding properties of PVDF composites and their foams were researched. The results show that when GNPs content reaches 8%, PVDF composite displays the optimal conductivity is 1.03×10^{-5} S/m and the excellent total electromagnetic shielding effectiveness is 30.2 dB. Compared with pure PVDF, the crystallinity of PVDF composite decreases from 45.5% to 37.9%, their storage modulus and complex viscosity increase nearly 6 orders of magnitude. With GNPs content increase, the cells size decrease from 42.21 μm to 10.21 μm . When GNPs content is 8%, the conductivity of PVDF composite foam is 0.202 S/m, and their total electromagnetic shielding efficiency is 19.5 dB. When GNPs content is 6%, the electromagnetic shielding effectiveness of PVDF composite foam is 21.12 dB $\cdot \text{cm}^3/\text{g}$.

Keywords: polyvinylidene fluoride; graphene, composite; foaming material; electromagnetic shielding

近年来,随着卫星通信系统、雷达探测系统等高新技术在航空航天、电子通讯中的广泛应用,电磁干扰 (EMI) 和电磁辐射等问题日益严重,对精密仪器设备的正常运行和人类的身体健康产生了很大影响^[1-3]。探索和开发高性能的电磁屏蔽材料显得越来越重要。

传统金属类材料如金属板、金属网等具有优异

的导电性和较高的磁导率,被认为是制备电磁屏蔽材料的高效“候选者”,但此类材料密度大,难加工,易造成二次电磁污染,限制了在诸多领域的发展应用^[4-5]。导电聚合物基复合材料具有加工性能好、寿命长、耐久性好、耐腐蚀、高韧性和高热稳定性等优点,能克服金属材料的部分缺点,有更广泛的应用领域,是目前电磁屏蔽领域的一个重要研究方向^[6-7]。

通信作者: 张艳娥,实验师,主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2021-12-02

引用格式: 白世建,康念军,罗静云,等. 聚偏氟乙烯/石墨烯发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2):14-20.

Bai Shijian, Kang Nianjun, Luo Jingyun, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of PVDF/GNPs foaming composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):14-20.

为获得性能更为优良电磁屏蔽材料,通过发泡方式将多孔结构引入导电聚合物基复合材料中,不仅可以降低复合材料的密度,还可以提高复合材料的导电性和电磁屏蔽性能^[8-11]。

PVDF 是一种半结晶聚合物,具有优良的耐化学腐蚀性、高的热稳定性和介电常数^[12],是一种性能优良的电磁屏蔽发泡基体材料。石墨烯纳米片(GNPs)作为碳系填料的典型代表,具有大的比表面积、二维拓扑结构、优异的导电性,可应用在电磁屏蔽领域中。Gedler 等^[13]采用超临界二氧化碳两步发泡法促进石墨烯的各向同性/随机取向,获得的泡沫最大比屏蔽效能为 $78 \text{ dB} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$,比未发泡样品 ($1.1 \text{ dB cm}^3/\text{g}$) 高 70 倍以上。Zhao 等^[14]通过釜压发泡法制备了不同空隙率的 PVDF/GNPs 纳米复合泡沫,在空隙率为 48% 时,显示出最高的导电率和 EMI 屏蔽性能。

笔者通过熔融共混手段将 GNPs 添加到 PVDF 基体中,制备 PVDF 复合材料,并采用简单、高效和环境友好的超临界 CO_2 (scCO_2) 发泡技术对样品进行釜压发泡,借助 GNPs 的优点和对 PVDF 熔体强度的改善,期望获得具有优秀导电性和电磁屏蔽性能的复合材料泡沫。将对 PVDF 复合材料的结晶和熔融行为、流变性能、发泡行为、导电性和电磁屏蔽性能进行了研究,同时测量发泡复合材料在 $8.2 \sim 12.4 \text{ GHz}$ (X 波段范围) 的导电性和电磁屏蔽性能,为制备具有良好电磁屏蔽性能的发泡复合材料提供一定的科学依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: FR906, 上海 3F 新材料有限公司;

GNPs: SE1233, 常州第六元素有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q100 型, 美国 TA 公司;

旋转流变仪: HAAKE MARS III 型, 美国 Thermo Scientific 公司;

数字超高阻微电流测试仪: 6517B 型, 美国 Tektronix 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 样品制备

PVDF 复合材料制备: 将 PVDF 在 80°C 的鼓风干燥烘箱中干燥 6 h 以去除水分; 按表 1 将不同质量配比的 PVDF 和 GNPs 在转矩流变仪中熔融共混, 加工温度为 200°C , 时间为 15 min, 转速为 60 r/min。然后在 200°C 和 10 MPa 的平板压片机下模压成型 8 min, 制得厚度为 1 mm 的片材, 冷却到室温下用于发泡和进一步的表征。

PVDF 复合材料泡沫制备: 将 PVDF 复合材料切成 $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的小样片, 按编号依次放入自制高压发泡釜内, 在 163.0°C 下注入 scCO_2 , 保持在 20 MPa 下的压力下浸泡 1 h, 使 scCO_2 充分溶解于 PVDF 基体中, 然后进行快速泄压, 制得 PVDF 复合材料泡沫。

表 1 实验配方表

材料	试样编号						%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
PVDF	100	99	98	96	94	92	
GNPs		1	2	4	6	8	

1.4 性能测试

SEM 照片: 通过扫描电子显微镜在 10 kV 的加速电压下, 对不同 PVDF 复合材料及其泡沫样品的断面形貌进行观察; 各样品通过液氮淬断获得断面, 并对样品的断面进行喷金处理。

DSC 分析: 使用 DSC 仪对 PVDF 复合材料进行结晶和熔融分析。对各编号样品取 5 ~ 10 mg, 在 50 mL/min 氮气气氛下, 快速升温到 200°C , 保温 5 min 消除热历史; 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率降温到 40°C , 保温 3 min; 再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 200°C 得到样品结晶与熔融曲线, 并计算结晶度。

旋转流变仪测试: 采用旋转流变仪对 PVDF 复合材料样品的动态剪切流变行为进行表征, 使用平板夹具, 测试样品的直径为 20 mm, 厚度为 1 mm, 平板间距为 1 mm, 测试温度为 200°C , 扫描角频率 (ω) 的范围为 $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ 。

导电性能测试: 采用数字超高阻微电流测试仪对 PVDF 复合材料导电性能测试; 双电测四探针测试仪对 PVDF 复合材料泡沫进行导电性能测试。

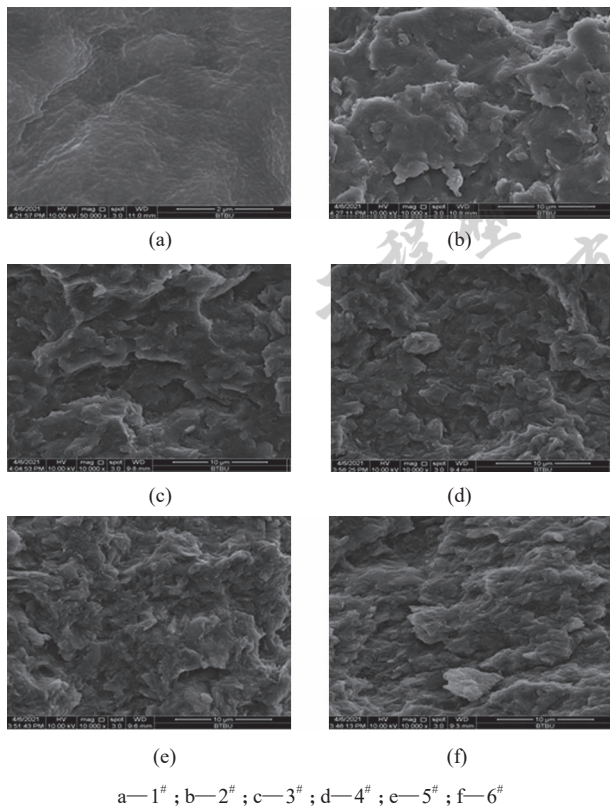
电磁屏蔽性能测试: 使用矢量网络分析仪, 测量 $8.2 \sim 12.4 \text{ GHz}$ (X 波段范围) 频率范围内的不同

PVDF 复合材料以及其泡沫样品的电磁屏蔽值。

2 结果与讨论

2.1 PVDF 复合材料样品 SEM 照片分析

图 1 为 PVDF 复合材料 SEM 照片。从图 1a 可以看到,纯 PVDF 断面十分平滑,在添加填料之后, PVDF 复合材料的断面逐渐变得粗糙,GNPs 分布不规则(图 1b~图 1d)。这表明在热力作用下 GNP 发生取向行为,并带动其周围 PVDF 基体同时进行取向。此外,其 GNP 无规则的分布状态和取向作用促进彼此搭接形成导电网络,有利于复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的提升。与纯 PVDF 相比, PVDF 复合材料断面可以看到层状分离现象^[15]。随着 GNP 含量进一步增加(图 1e~图 1f), PVDF 复合材料的断面褶皱形态更明显,可能是由于 GNP 数量增加,片层厚度增加,存在一定团聚现象^[16]。

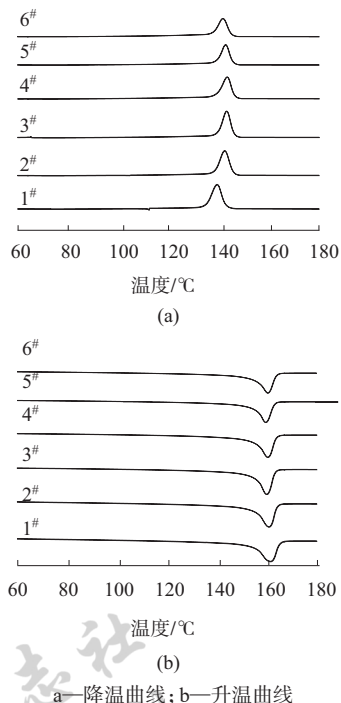


a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]

图 1 PVDF 复合材料 SEM 照片

2.2 PVDF 复合材料样品结晶和熔融行为分析

图 2 为 PVDF 复合材料的 DSC 曲线。表 2 为 PVDF 复合材料的 DSC 曲线数据。根据图 2a 和表 2 可以看到,纯 PVDF 的 T_c 为 139.4℃,随着 GNP 含量的增加,其 T_c 向高温方向移动,当石墨烯含量提高到 8% 时, T_c 有轻微的下降。这是由于在添加填料后, GNP 在结晶过程中起异相成核作用,增加



a—降温曲线; b—升温曲线

图 2 PVDF 复合材料的 DSC 曲线

表 2 PVDF 复合材料的 DSC 曲线数据

试样编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#]	139.4	170.1	47.8	45.5
2 [#]	142.5	169.7	46.7	44.9
3 [#]	142.7	167.0	45.0	43.4
4 [#]	142.8	169.5	41.1	40.7
5 [#]	142.8	168.0	36.5	37.0
6 [#]	142.0	168.6	36.7	37.9

注: T_c 为结晶峰峰值温度, T_m 为熔融峰峰值温度, ΔH_c 为结晶焓值, X_c 为结晶度。

其成核位点,提高其结晶速度^[17]。随着 GNP 含量增加, PVDF 样品的 X_c 从 45.5% 降到了 37.9%,这是由于 GNP 提高了 PVDF 的熔体黏度,限制了 PVDF 分子链的运动,在一定程度上阻碍了晶体生长^[18],另一方面,该实验使用的 GNP 粒径较小、比表面较大,当 GNP 的添加量增多时,会和 PVDF 形成不可忽视的界面能,进而阻碍 PVDF 分子链运动,球晶的增长受阻,从而降低了复合材料的 X_c 。GNP 的加入对 PVDF 复合材料的 T_m 无明显影响,从表 2 可以看出其有一个轻微降低的趋势,这可能是由于 GNP 的异相形核效应会使 PVDF 形成不完全的晶体以及 GNP 的存在会限制 PVDF 的移动^[19]。

2.3 PVDF 样品流变特性

聚合物的流变性能通常对聚合物泡沫的发泡能力也有着不可忽视的影响^[20]。因此,研究了 PVDF 复合材料样品的流变特性,其流变曲线如图 3 所示。

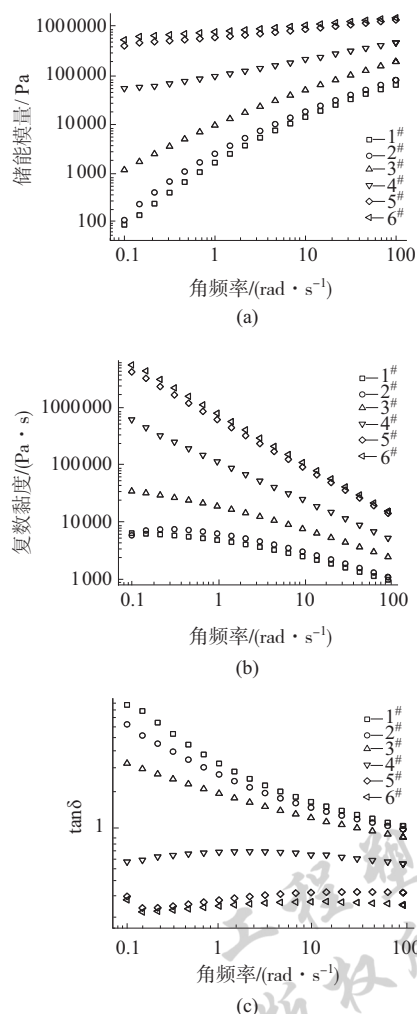
a—储能模量; b—复数黏度; c— $\tan\delta$

图3 PVDF复合材料的流变曲线图

图3a是PVDF复合材料样品的储能模量(G')随角频率 ω 增加而变化的曲线,由图3a可以看出,不同PVDF样品的 G' 随着GNPs的含量的增多呈现上升的趋势,且斜率呈现出越来越小的趋势。纯PVDF的 G' 为82.99 Pa,当GNPs含量为8%时 G' 最高达到了 1.48×10^6 Pa,提高了近5个数量级。这是由于在低添加量下基体内部虽尚未形成填料网络结构,但增加了基体和填料之间的相互作用,随着填料的继续增加,GNPs在基体中的分布趋于完善,网络结构逐渐形成。此外, G' 在低频区出现平台,表明PVDF熔体从类液状态向类固体状态转变。

图3b是PVDF复合材料样品的复数黏度(η^*)随着 ω 的增加而变化的曲线,图3b中可以看出各组样品的 η^* 与 ω 呈现出了负相关的趋势,这是假塑性流体的典型特征。另一方面,随着GNPs含量的增加,PVDF复合材料的 η^* 增加,在低频区3#相比于1#的 η^* 提高了近3数量级,这表明当GNPs的

添加量为2%时,填料之间的相互作用,形成网络结构,大幅度限制了PVDF分子链的移动。而且随着GNPs含量进一步增多, η^* 的提高更为明显。在GNPs含量达到8%时, η^* 提高到了 5.49×10^6 Pa·s,相比于纯PVDF提高接近5个数量级。在高频区,随着GNPs增加,PVDF复合材料的 η^* 并没有呈现出明显数量级的变化,可能是在高频下,GNPs沿剪切力方向发生了取向,削弱了彼此之间的相互作用。

$\tan\delta$ 等于损耗模量 G''/G' ,是反映聚合物粘弹性特性的重要参数^[21]。当 G'' 高于 G' 时,聚合物表现出类似液体的性能,相反,表现出类似固体的行为。图3c为 $\tan\delta$ 随着 ω 变化的曲线, $\tan\delta$ 随着GNPs添加量的增多而变小,这说明了复合材料的弹性响应变快,黏性耗散减小,发泡性能提高。当GNPs含量低于2%时,复合材料的 $\tan\delta$ 值大于1,表现出类液体行为。当GNPs含量高于2%时,复合材料的 $\tan\delta$ 值小于1,表现为类固体行为。

2.4 导电性能

图4为PVDF复合材料及其泡沫样品随GNPs体积含量变化图。

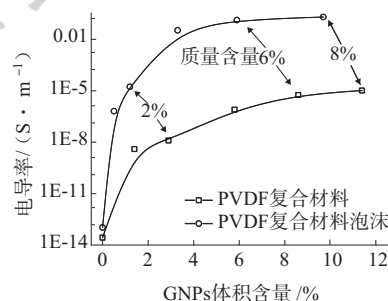


图4 PVDF复合材料及其泡沫电导率随GNPs体积含量变化图

由图4可知,纯PVDF是绝缘材料,电导率为 2.64×10^{-14} S/m。5#样品电导率为 5.56×10^{-6} S/m,表明GNPs在基体中形成了导电网络。对于PVDF复合材料泡沫样品,呈现出了相同的规律,随着填料的增加PVDF泡沫样品的电导率逐渐增大。在PVDF中引入泡孔后,3#样品的电导率就达到 1.70×10^{-5} S/m,6#样品达到了0.202 S/m,这由于填料增加,相互之间连接位点也越多,形成了导电网络,能够提供更多的导电路径供自由电子移动。但当填料超过此添加量后,5#和6#泡沫样品的电导率增加缓慢,这是因为随着填料的增加,GNPs彼此之间的搭接已经完成,填料继续增加时只是导电网络的完善程度有所提高,对其导电性能提升影响较小。与复合材料相比,PVDF泡沫样品的导电渗滤阈值的更小^[8,22]。其可能是泡孔的生长会使PVDF基质

中的GNPs进行重排,有利于GNPs之间的相互连接。详细地说,在发泡之前,GNPs在PVDF基体中无定向排列。随着发泡过程的进行,在泡孔成核阶段,PVDF复合材料中会出现一些微小的泡孔成核点,会导致GNPs轻微定向。在泡孔生长阶段,引起的双轴拉伸对GNPs排列的影响逐渐增强,GNPs之间将形成更多新的互连结构,导致PVDF复合材料泡沫中导电网络的逐渐发展。最终,泡孔生长稳定,连续导电网络将在PVDF泡沫中完全形成,从而在更低的添加量下形成连续的导电网络^[23-24]。

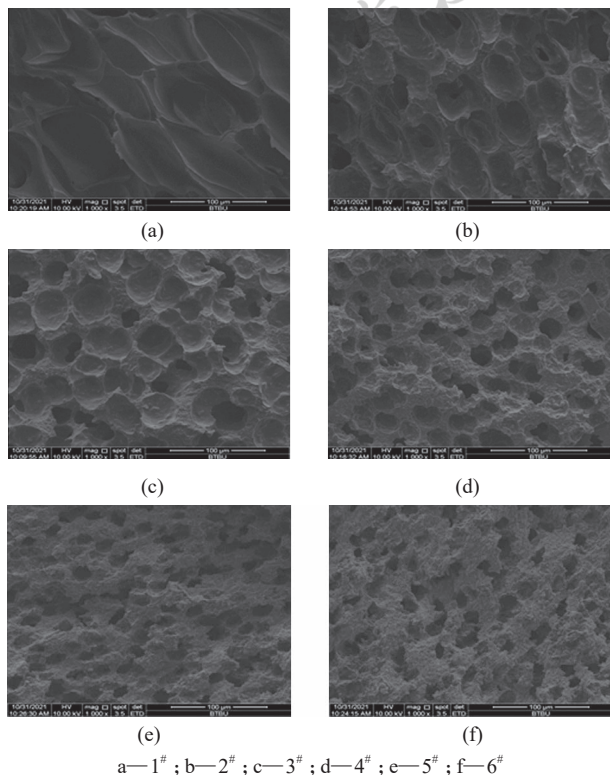
通常来说,材料的电导率与其电磁屏蔽表现出正相关的联系^[25]。表3列出了不同PVDF复合材料以及其泡沫样品的质量分数与体积分数之间的转换关系,这将可以更清楚地说明体积电导率与GNPs含量之间的相关性。

表3 GNPs质量分数与体积分数之间的转换

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
GNPs在复合材料中质量分数/%	0	1	2	4	6	8
GNPs在复合材料中体积分数/%	0	1.4	2.9	5.8	8.6	11.4
GNPs在复合材料泡沫中体积分数/%	0	0.5	1.2	3.3	5.9	9.7

2.5 发泡特性

图5为163℃发泡温度下制备的各种PVDF复合材料泡沫的断面形貌图。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]; f—6[#]

图5 PVDF复合材料泡沫SEM照片

由图5可知,随着GNPs含量的增加,PVDF复合材料泡沫的泡孔壁逐渐变厚,这是由于其黏度的增加,使得scCO₂在PVDF基质中的扩散能力变差,泡孔的生长受到更大的阻力,泡孔增长缓慢,阻止泡孔的合并形成大泡孔^[26]。由于泡孔壁变厚,会导致其发泡倍率(VER)的下降,在表4中可以看到,在GNPs的添加量为8%时,其VER从纯PVDF的5.0下降到了1.7。

表4是不同PVDF泡沫样品的泡沫参数。由表4可知,随着GNPs含量的增加,纯PVDF泡沫的泡孔尺寸为42.21 μm,当GNPs的含量为8%时其泡孔尺寸降低到10.34 μm,泡孔密度相应的从 2.75×10^7 个/cm³增加到 5.22×10^7 个/cm³。这是由于,在发泡过程中,GNPs增加了泡孔的异相成核点,会降低发泡阶段的成核能量,导致泡孔尺寸减小,泡孔密度增加^[27]。

表4 PVDF复合材料泡沫参数

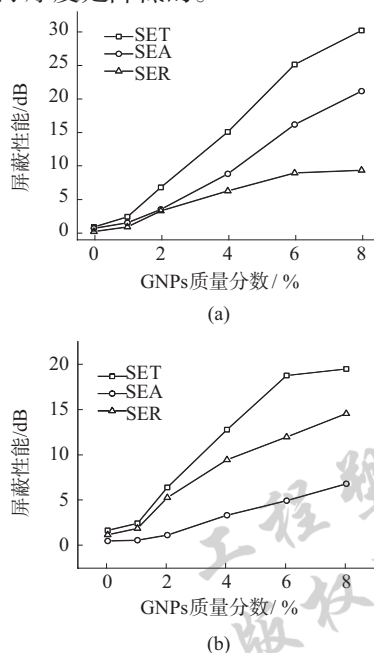
试样编号	泡孔尺寸/μm	泡孔密度/(个·cm ⁻³)	VER
1 [#]	42.21	2.75×10^7	5.0
2 [#]	29.36	3.86×10^7	3.2
3 [#]	20.96	4.18×10^7	2.7
4 [#]	15.71	4.23×10^7	2.2
5 [#]	12.41	9.31×10^7	2.0
6 [#]	10.34	5.22×10^7	1.7

2.6 电磁屏蔽

一般来说,电磁波的反射效能(SER)和电磁波的吸收效能(SEA)对电磁波的衰减总贡献构成了总的屏蔽效能(SET)。通过电磁屏蔽材料传输的电磁波越少,SET的值越高^[28]。图6为不同PVDF复合材料和PVDF复合材料泡沫在8.2 GHz下的电磁屏蔽性能随GNPs含量变化图(此实验中PVDF复合材料及其泡沫样品的SET,SEA,SER都表现出了相对于频率的独立性,所以选取8.2 GHz下为代表点作图)。

由图6可知,随着GNPs含量的增加PVDF复合材料的SET从0.9 dB增加到30.2 dB,PVDF复合材料的SET从1.7 dB增加到19.5 dB。GNPs对PVDF复合材料和PVDF复合材料泡沫的EMI屏蔽性能的影响主要体现在以下两个方面。首先,GNPs形成的导电网络对样品的吸收机制起着主导作用,由发泡过程生成的泡孔也可能使得电磁波在内部发生多次的反射吸收,PVDF复合材料的SEA从0.7 dB提高到了21.2 dB,PVDF复合材料

泡沫的SEA从1.2 dB提高到了12.7 dB;此外,PVDF复合材料基体与气体之间接触的表面会引起电磁波的反射,PVDF复合材料以及PVDF复合材料泡沫的SER分别从0.2 dB提升到9.1 dB和0.5 dB提升到6.8 dB。通过对比可以发现,PVDF复合材料泡沫样品的SET值19.5 dB相比于PVDF复合材料样品的SET值30.2 dB,有一个相对较大的下降,其可能是由于在吸收和耗散电磁波的复合材料的实际厚度是降低的。



a—PVDF 复合材料;b—PVDF 复合材料泡沫

图6 PVDF 复合材料及其泡沫样品的SET,SEA,SER值
随GNPs含量变化图

表5为PVDF复合材料及泡沫样品的比电磁屏蔽效能。从表5可看到,当GNPs添加量在6%以下时,PVDF复合材料以及PVDF泡沫SSE值均随着GNPs含量的增加而增长,但是可以明显看到在同等添加量下PVDF复合材料泡沫的SSE的值是明显高于PVDF复合材料的,这可能是因为发泡过程可以提高PVDF复合材料样品的电导率,进而增强电磁波的吸收。PVDF复合材料泡沫SSE值在GNPs质量分数为6%时达最大值为21.12 dB·cm³/g。

表5 PVDF 复合材料及泡沫样品的SSE值 (dB·cm³/g)

样品	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PVDF 复合材料	0.51	1.36	3.84	8.53	14.10	17.00
PVDF 复合材料泡沫	4.57	4.36	9.70	15.80	21.12	19.50

3 结论

使用熔融共混的方法,制备了PVDF复合材料,然后以scCO₂作为发泡剂对PVDF复合材料进行釜压发泡,获得了具有导电能力和电磁屏蔽性能的复合材料泡沫。研究发现,在PVDF基体中添加GNPs后,PVDF复合材料的结晶温度升高,熔融温度降低,结晶度降低,其流变性能也有大幅改善,储能模量和复数黏度均大幅升高。GNPs的添加有利于PVDF在发泡过程中成核位点的增多,但高添加量的GNPs却使得发泡变得困难,随着GNPs添加量的增多对于PVDF复合材料及其泡沫样品,导电能力均与填料呈现出正相关,基于导电能力的提高,其相应的电磁屏蔽能力分别达到30.2 dB和19.5 dB。这对于研制高效的聚合物电磁屏蔽泡沫材料提供了新的思路。

参考文献

- [1] Rp A, Slg A, Ir B, et al. Lightweight graphene encapsulated with polyaniline for excellent electromagnetic shielding performance in X-band (8.2–12.4GHz)[J]. Materials Science and Engineering:B, 2021. DOI:10.1016/j.mseb.2021.115227.
 - [2] Godoy A P, Amurim L G, Mendes A, et al. Enhancing the electromagnetic interference shielding of flexible films with reduced graphene oxide-based coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2021. DOI:10.1016/j.porgcoat.2021.106341.
 - [3] Zhu S, Zhou Q, Wang M, et al. Modulating electromagnetic interference shielding performance of ultra-lightweight composite foams through shape memory function[J]. Composites Part B:Engineering, 2021. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108497.
 - [4] Wang J, Xu L, Wu R, et al. Simultaneous achievement of high electromagnetic shielding effectiveness (X-band) and strength in Mg-Li-Zn-Gd/MWCNTs composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.160524.
 - [5] Hong X, Peng T, Zhu C, et al. Electromagnetic shielding, resistance temperature-sensitive behavior, and decoupling of interfacial electricity for reduced graphene oxide paper[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021. DOI:10.1016/j.jallcom.2021.160756.
 - [6] Maruthi N, Faisal M, Raghavendra N. Conducting polymer based composites as efficient EMI shielding materials:A comprehensive review and future prospects[J]. Synthetic Metals, 2021. DOI:10.1016/j.synthmet.2020.116664.
 - [7] 崔健,郑圆圆,王利兵,等. 电磁屏蔽用聚合物基碳纳米复合材料的构筑[J]. 功能材料, 2021, 52(4):4 090–4 097, 4 104.
- Cui Jian, Zheng Yuanyuan, Wang Libing, et al. Construction of polymer-based carbon nanocomposites for electromagnetic shielding[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(4):4 090–4 097, 4 104.

- [8] Jiang Q, Liao X, Li J, et al. Flexible thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide composite foams for electromagnetic interference shielding with high absorption characteristic[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123(7):310–319.
- [9] Gedler G, Antunes M, Velasco J I, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of polycarbonate/graphene nanocomposite foams processed in 2-steps with supercritical carbon dioxide[J]. *Materials Letters*, 2015, 160:41–44.
- [10] Gedler G, Antunes M, Velasco J I, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of polycarbonate/graphene nanocomposites foamed via 1-step supercritical carbon dioxide process[J]. *Materials & Design*, 2016, 90:906–914.
- [11] Kuang T, Chang L, 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.
- [12] Joseph N, Singh S K, Sirugudu R K, et al. Effect of silver incorporation into PVDF-barium titanate composites for EMI shielding applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(4):1 681–1 687.
- [13] Gedler G, Antunes M, Velasco J I, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of polycarbonate/graphene nanocomposite foams processed in 2-steps with supercritical carbon dioxide[J]. *Materials Letters*, 2015, 160:41–44.
- [14] Zhao B, Zhao C X, Hamidinejad M, et al. Incorporating a microcellular structure into PVDF/graphene–nanoplatelet composites to tune their electrical conductivity and electromagnetic interference shielding properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 38(6):10 292–10 300.
- [15] Guo H, Li X, Li B, et al. Thermal conductivity of graphene/poly(vinylidene fluoride)nanocomposite membrane[J]. *Materials & Design*, 2017, 114:355–363.
- [16] Wang J C, Chen P, Chen L, et al. Preparation and properties of poly(vinylidene fluoride)nanocomposites blended with graphene oxide coated silica hybrids[J]. *Express Polymer Letters*, 2012, 6(4):299–307.
- [17] Achaby M El, Arrakhiz F Z, Vaudreuil S, et al. Preparation and characterization of melt-blended graphene nanosheets-poly(vinylidene fluoride)nanocomposites with enhanced properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6):4 697–4 707.
- [18] Nofar M, Ameli A, Park C B. The thermal behavior of polylactide with different d-lactide content in the presence of dissolved CO₂[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, 299(10):1 232–1 239.
- [19] Tarani E, Papageorgiou D G, Valles C, et al. Insights into crystallization and melting of high density polyethylene/graphene nanocomposites studied by fast scanning calorimetry[J]. *Polymer Testing*, 2018, 67:349–358.
- [20] Yin D, Mi J, Zhou H, et al. Fabrication of branching poly(butylene succinate)/cellulose nanocrystal foams with exceptional thermal insulation[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2020. DOI:10.1016/j.carbpol.2020.116708.
- [21] 陈春银, 赵彩霞, 郭威男, 等. 尼龙 11/ 石墨烯氧化物纳米复合材料的动态流变性能 [J]. *塑料*, 2012, 41(1):67–70.
Chen Chunyin, Zhao Caixia, Guo Weinan, et al. Dynamical rheological behavior of polyamide 11/graphene oxide(GO) nanocomposite[J]. *Plastics*, 2012, 41(1):67–70.
- [22] Wang G, Wang L, Mark L H, et al. Ultralow-threshold and lightweight biodegradable porous pla/mwcnt with segregated conductive networks for high-performance thermal insulation and electromagnetic interference shielding applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1):1 195–1 203.
- [23] Song W L, Gong C, Li H, et al. Graphene-based sandwich structures for frequency selectable electromagnetic shielding[J]. *ACS Appl Mater & Interfaces*, 2017, 9(41):36 119–36 129.
- [24] Li J, Zhang G, Ma Z, et al. Morphologies and electromagnetic interference shielding performances of microcellular epoxy/multi-wall carbon nanotube nanocomposite foams[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 129:70–78.
- [25] 刘一山, 黄鑫, 郭佩佩, 等. 基于胶原纤维的雷达吸波材料 [J]. *科学通报*, 2010, 55(18):1 847–1 853.
Liu Yishan, Huang Xin, Guo Peipei, et al. Radar absorbing material based on skin collagen fiber[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55(18):1 847–1 853.
- [26] Alkuh M S, Famili M H N, Mokhtari M S M, et al. The relationship between electromagnetic absorption properties and cell structure of poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube composite foams[J]. *Materials & Design*, 2016, 100:73–83.
- [27] Li Y, Yin D, Liu W, et al. Fabrication of biodegradable poly(lactic acid)/carbon nanotube nanocomposite foams:Significant improvement on rheological property and foamability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 163:1 175–1 186.
- [28] 王星然, 王明昊, 顿东星, 等. 聚合物 / 碳系填料发泡复合材料电磁屏蔽性能的研究进展 [J]. *中国塑料*, 2020, 34(10):110–118.
Wang Xingran, Wang Minghao, Dun Dongxing, et al. Research progress in electromagnetic shielding performance of polymer/carbon fillers foaming composites[J]. *China Plastics*, 2020, 34(10):110–118.