

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.001

熔融模压制备 PVDF/石墨烯复合材料及其性能研究^{*}

林海波, 沈剑辉, 向艳慧, 刘富, 薛立新

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要:以聚偏二氟乙烯(PVDF)树脂为基体、石墨烯为填料,通过高速混合机混合作用,经分散剂、润湿剂、表面活性剂、相容剂等组分协同作用,使石墨烯在PVDF中分散均匀,然后经熔融模压成型,制得PVDF/石墨烯复合材料。利用扫描电子显微镜和透射电子显微镜研究了复合材料的微观形貌,并研究了石墨烯含量、制备工艺、助剂及PVDF树脂牌号对复合材料介电性能、导电性能和导热性能的影响。结果表明,采用的助剂体系和高速混合、熔融模压的制备方法能使石墨烯以微片的形态均匀地分散在PVDF树脂基体中,形成良好的功能网络结构;复合材料介电常数、电导率、介电损耗、体积电阻率和导热系数均随石墨烯含量增加而增大;当石墨烯质量分数达到2.0%左右时,复合材料的介电和导电特性均发生突变,向高介电、高导电材料转变,而当石墨烯质量分数达到5.0%左右时,复合材料开始向高导热材料转变;制备工艺和PVDF树脂牌号对复合材料热、电性能的影响则相对较小。

关键词:聚偏氟乙烯;石墨烯;介电性能;体积电阻率;导热系数;复合材料

中图分类号: TQ327.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0004-06

Study on Properties of PVDF/Graphene Composites Prepared by Melt Compression Molding

Lin Haibo, Shen Jianhui, Xiang Yanhui, Liu Fu, Xue Lixin

(Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Graphene was uniformly dispersed in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) by the synergetic action of dispersant, wetting agent, surfactants and compatibilizer through the high speed mixer, then PVDF/graphene composites were prepared by melt compression molding. The influences of graphene content, preparing methods, agents and resin grades on the dielectric properties, conductivity and thermal performances of the composites were investigated. The results indicate that graphene nanosheet can be uniformly dispersed in PVDF to form a function network structure through the used agents system and the preparing method including high speed mixing and melt compression molding. The dielectric constant, electrical conductivity, dielectric loss, volume resistivity and thermal conductivity all increase with the increase of the content of graphene. The inflection point of the electrical properties and thermal performance of the composites occur when the mass fraction of graphene was 2.0% and 5.0% respectively, then the composites turn into high dielectric property, high conductivity and high thermal conductivity materials. The influences of preparing methods and resin grades on the electrical and thermal properties are not obvious.

Keywords: poly(vinylidene fluoride); graphene; dielectric property; volume resistivity; thermal conductivity; composite

聚偏二氟乙烯(PVDF)是一种偏氟乙烯均聚物,兼具氟树脂和通用树脂的特性,除具有压电性、热电性、介电性等特殊性能外,还具有优良的耐腐蚀、耐高温、耐候等性能,已成为氟树脂中除聚四氟乙烯外的第二大品种,在工业、民用、军工、科研等领域都有着非常广泛的应用^[1]。相对于其它聚合物材料,PVDF具有较好的电气性能和热性能,在高介电、高导电、高导热改性复合材料领域常被作为基体树脂使用^[2-5]。目前,PVDF介电改性、导热改性、导电改性的研究主要集中在PVDF与石墨、炭黑、陶瓷粉末、金属粉末或纤维等复合方面,但由于这些填料的填充量较大,材料的性能反而没有得到明显提高。

石墨烯是近年来被发现的新型二维纳米材料^[6],具有优异的热性能、电学性能和独特的纳米结构,已成为国内外研究领域的热点^[7-10]。聚合物/石墨烯复合材料的理论制备方法主要可分为熔融共混法、原位聚合法和溶液共混法^[11-16]。近年来,聚合物/石墨烯复合材料的研究取得了一定的进展^[17-18]。但由于石墨烯极易发生团聚,与聚合物的界面作用差,

^{*} 国家自然科学基金项目(51273211),国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A605),国家国际科技合作专项项目(2012DFR50470)

联系人:刘富,博士,副研究员,主要从事聚合物微孔膜材料研究
收稿日期:2013-07-04

使其在聚合物基体中不易分散。而通过化学改性方法得到的改性石墨烯,其接枝上的有机基团在熔融状态下稳定性差,不能应用于熔融共混^[19]。

目前,主要采用溶液共混和原位聚合制备聚合物 / 石墨烯复合材料,且尚处于实验室阶段^[20]。而 PVDF / 石墨烯复合材料的研究,更是主要集中在溶液共混法。S.Ansari 等^[21]将还原后的氧化石墨烯与 PVDF 加入到二甲基甲酰胺溶液中,通过热压成型得到的 PVDF / 石墨烯复合材料的电渗阈值低达 2%(体积分数);同时,所得复合材料具有较好的热稳定性。范萍等^[22]申请的专利也是采用溶液共混工艺。但是,这些方法所需的溶剂使用量非常大,成本高,对环境污染严重,且制备方法复杂。因而在技术推广和工业应用方面等都受到了制约。如何减少制备时所用的溶剂使用量,降低环境污染,简化制备工艺,缩减成本,成为了 PVDF / 石墨烯复合材料研究领域的重点和难点,开发该类复合材料及其制备工艺具有很好的科研价值和市场前景。

为此,笔者以 PVDF / 石墨烯复合材料为研究对象,向其加入了分散剂(硬脂酸酰胺、乙撑双硬脂酰胺)、润湿剂(白油)、表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)、偶联剂等助剂,使各组分在高速混合机中产生协同作用,以促进石墨烯在 PVDF 中的均匀分散,并采用熔融模压的方法制得 PVDF / 石墨烯复合材料。研究了复合材料的微观形貌,同时研究了石墨烯含量以及制备工艺、助剂和树脂牌号对复合材料热、电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: XA121213, 巨化集团公司;

PVDF: 301F, 美国苏威公司;

石墨烯: 宁波墨西科技有限公司;

十二烷基苯磺酸钠: 国药集团化学试剂有限公司;

硬脂酸酰胺、乙撑双硬脂酰胺、白油、硅烷偶联剂(KH560)及其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

小型高速混合机: Q-250B3 型, 上海旗箭有限公司;

平板硫化机: SZT-2 型, 湖州双力自动化科技装备有限公司;

四探针测试仪: CRESBOX 型, 日本 Napson 公司;

激光导热仪(LFA): NETZSCH LFA 475 Micro Flash 型, 德国 Netzsch 公司;

宽频介电系统: Concept80 型, 德国 Novocontrol 公司;

高阻计: ZC36 型, 上海第六电表厂有限公司;

超薄切片机: RMC PT-XL, 美国 RMC 公司;

透射电子显微镜(TEM): Tecnai F20 型, 美国 FEI 公司;

扫描电子显微镜(SEM): TM-1000 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

按表 1 的配方将 PVDF、石墨烯及各种助剂加入到小型高速混合机中, 开启混合机并高速混合 5 min。然后将混合均匀的物料在温度 200℃、压力 10 MPa 的条件下经平板硫化机熔融模压 10 min, 冷却脱模后裁切成标准试样。

表 1 PVDF / 石墨烯复合材料的配方 %

编 号	PVDF 质量分数	石墨烯质量分数	各种助剂总质量分数
G0-0	100.0	0.0	0
G0-3.0	97.0	3.0	0
G-0.5	93.5	0.5	6
G-1.0	93.0	1.0	6
G-2.0	92.0	2.0	6
G-3.0	91.0	3.0	6
G-4.0	90.0	4.0	6
G-5.0	89.0	5.0	6
G-10.0	84.0	10.0	6
F-3.0	91.0	3.0	6
GL-3.0	97.0	3.0	0

注: G 表示巨化集团公司生产的 PVDF(G0 表示复合材料中未加入助剂, GL 表示采用溶液共混法制备的未加入助剂的复合材料), F 表示美国苏威公司生成的 PVDF。

1.4 性能测试与表征

介电性能测试: 利用宽频介电系统进行测试, 频率范围为 10~10⁷ Hz, 试样为边长 10 mm 的正方形片, 厚度为实际测试值;

导热性能测试: 利用 LFA 进行测试, 测试温度分别为 30, 60, 90 和 150℃, 试样为边长 10 mm 的正方形片, 厚度为实际测试值;

体积电阻率测试: 利用高阻计($\rho_v > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)和四探针测试仪($\rho_v < 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)进行测试;

TEM 分析: 利用超薄切片机对试样进行切片, 切片厚度约为 70 nm, 然后通过 TEM 观察石墨烯在 PVDF 基体的分散情况并拍照;

微观形貌分析: 将试样浸渍在液氮中一段时间后取出脆断, 然后将断面进行喷金处理, 再利用 SEM 对断面微观形貌进行观察并拍照, 扫描加速电

压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

图 1 为不同石墨烯含量下 PVDF / 石墨烯复合材料的断面微观形貌照片。

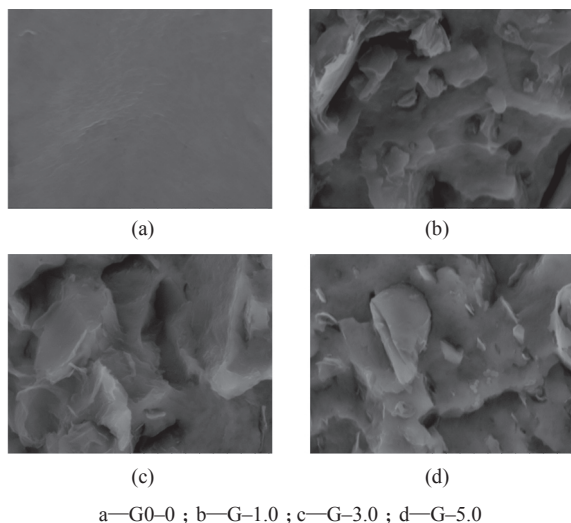


图 1 不同石墨烯含量下 PVDF / 石墨烯复合材料断面的 SEM 照片

由图 1 可以发现,纯 PVDF 的断面比较致密,而试样 G-1.0, G-3.0 和 G-5.0 的断面具有不规则的沟槽结构,这主要是由于添加的石墨烯及助剂在微米级尺度上与 PVDF 存在一定程度的相分离。石墨烯含量对复合材料断面的微观结构影响不明显,然而在 SEM 中无法清晰观察到石墨烯的存在,为此进一步通过 TEM 观察试样 G-3.0 中石墨烯在 PVDF 基体中的分散情况,如图 2 所示。

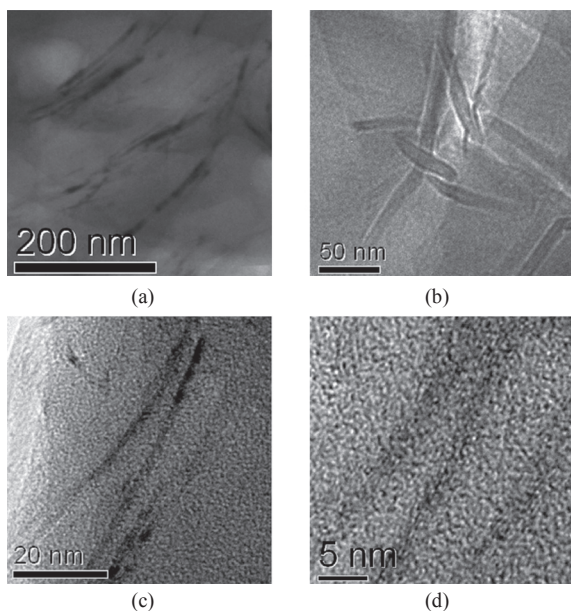


图 2 不同尺度下试样 G-3.0 的 TEM 照片

由图 2a 和图 2b (较低倍数) 可以看出,石墨烯微片可以较好地分散在 PVDF 基体之中,石墨烯微片之间发生相互连接或相互交叉,但没有形成大的团聚。由图 2c 和 2d (较大倍数) 可以看出,分散在 PVDF 基体中的石墨烯微片的平均厚度为 3 nm。由于所选用的石墨烯是多层石墨烯微片,其微片平均层数为 10 层左右,平均厚度约为 3 nm,这就表明石墨烯基本以微片而非团聚粒子的形态均匀分散在 PVDF 基体中。

由上述 SEM 照片和 TEM 照片说明,通过添加分散剂、润湿剂、表面活性剂等助剂以及采用高速混合、熔融模压的制备工艺,可将石墨烯均匀分散在 PVDF 基体中,且当石墨烯质量分数较高 (如 3%) 时,石墨烯微片未发生较大团聚,而是以微片的形态形成相互连接或相互交叉的网络状结构,这有利于发挥石墨烯的功能特性。

2.2 石墨烯含量的影响

(1) 介电性能。

图 3 为不同频率下石墨烯含量对 PVDF / 石墨烯复合材料介电常数,电导率和介电损耗的影响。

由图 3a 可以看出,在测试频率范围内 PVDF / 石墨烯复合材料的介电常数随着石墨烯含量的增加而提高。当石墨烯质量分数提高到 2.0% 及以上时,复合材料的介电常数显著提高,且复合材料的介电常数随着测试频率的变化发生了显著的变化。例如,当石墨烯质量分数为 2.0% 时,频率 10 Hz 下复合材料的介电常数达到了 75,约为纯 PVDF 介电常数的 7 倍;而石墨烯质量分数提高到 3.0% 以上时,相同频率下复合材料的介电常数更是达到了纯 PVDF 的 120 倍以上。同样的,复合材料的电导率和介电损耗关系曲线也存在这种变化趋势,如图 3b 和图 3c 所示。当石墨烯质量分数为 2.0% 时,复合材料的电导率和介电损耗开始发生突变,当石墨烯质量分数为 3.0% 以上时,复合材料的电导率和介电损耗都有明显提高。这些性能测试结果和文献 [1, 17, 22] 等采用溶液共混法制备的 PVDF / 石墨烯复合材料的结果相似,说明当石墨烯质量分数达到 2.0% 时, PVDF / 石墨烯复合材料发生了由绝缘材料向导电材料的转变,符合聚合物基复合材料材料逾渗理论。

(2) 导电性能。

图 4 为石墨烯含量对 PVDF / 石墨烯复合材料体积电阻率的影响。

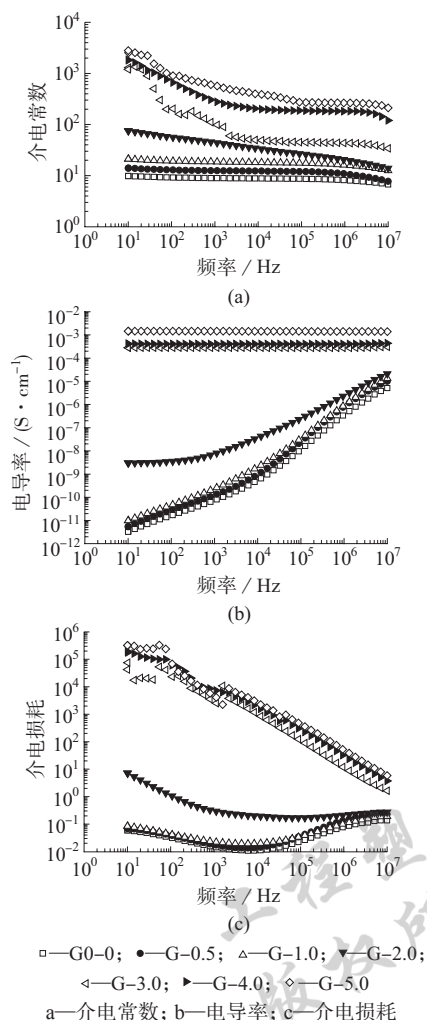


图3 不同频率下石墨烯含量对 PVDF/石墨烯复合材料介电常数、电导率和介电损耗的影响

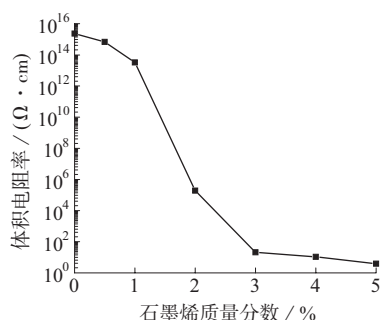


图4 石墨烯含量对 PVDF/石墨烯复合材料体积电阻率的影响

由图4可以看出,当石墨烯质量分数从1.0%提高到2.0%时,PVDF/石墨烯复合材料的体积电阻率急速下降;当石墨烯质量分数增加到3.0%以上时,复合材料的体积电阻率降到了 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下;继续增加石墨烯的质量分数到5%,复合材料的体积电阻率下降不明显。V.Eswaraiah^[23]等通过溶液法制备的PVDF/功能化石墨烯复合材料也具有类似的性能。这说明利用高速混合、熔融模压成型

的方法制备PVDF/石墨烯复合材料,可通过调节石墨烯含量从而调控其导电性能,实现PVDF/石墨烯复合材料从绝缘材料到高导电材料的转变。

(3) 导热性能。

图5为不同测试温度下石墨烯含量对PVDF/石墨烯复合材料导热系数的影响。

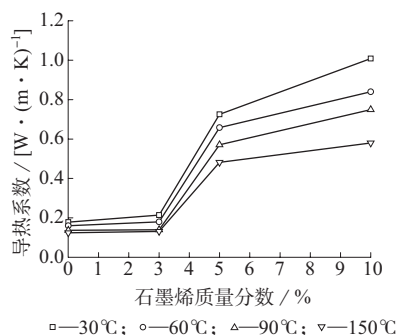


图5 不同测试温度下石墨烯含量对 PVDF/石墨烯复合材料导热系数的影响

由图5可以看出,当石墨烯质量分数低于3.0%时,复合材料的导热系数变化不大,但当石墨烯质量分数达到5.0%后,复合材料导热系数得到大幅提高,这和聚合物基复合材料的逾渗理论是相符合的,但其突变略滞后于复合材料的电性能变化。其中,当测试温度为30℃时,复合材料导热系数提高的幅度最大。另外从图5可以看出,复合材料的导热系数随着测试温度的提高均呈现下降趋势。

2.3 制备工艺及助剂的影响

分别考察了溶液共混法和熔融模压法及助剂对PVDF/石墨烯复合材料介电常数和导热系数的影响,如图6所示。

由图6a可知,熔融法制备的试样G-3.0和溶液法制备的试样GL-3.0的介电常数值比较接近,而未添加助剂的试样G0-3.0的介电常数值远低于G-3.0和GL-3.0。由图6b可知,G-3.0和GL-3.0的导热系数也非常接近,而未添加助剂的G0-3.0的导热系数与纯PVDF相近,基本没有得到改善。

分别对上述试样进行体积电阻率测试,其均值如表2所示。由表2可以看出,无论是熔融模压法制备的G-3.0还是溶液共混法制备的GL-3.0的体积电阻率较纯PVDF大大降低,已经转变为导电材料,而未添加助剂的G0-3.0相对于纯PVDF其导电性能改善甚微。这说明,采用的助剂体系对石墨烯在PVDF基体中的分散起到了很好的作用,并且通过熔融模压法制备的PVDF/石墨烯复合材料的介电常数、导电及导热性能与传统溶液共混法所制备

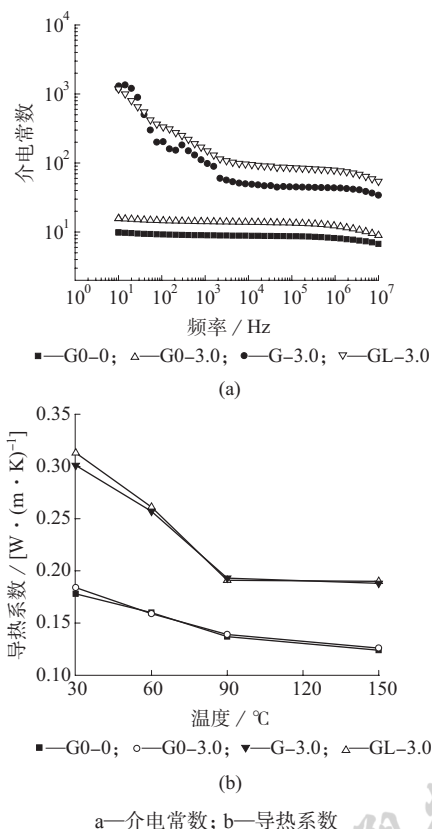


图6 制备工艺及助剂对PVDF/石墨烯复合材料介电常数和导热系数的影响

的复合材料性能相当,在一定程度上可为聚合物/石墨烯复合材料的熔融共混制备提供借鉴。

表2 制备工艺及助剂对PVDF/石墨烯复合材料体积电阻率的影响

项 目	G0-0	G0-3.0	GL-3.0	G-3.0
体积电阻率 / $(\Omega \cdot cm)$	2.31×10^{15}	2.8×10^{14}	20.39	20.73

2.4 树脂牌号的影响

图7为不同PVDF树脂牌号对复合材料介电常数和导热系数的影响。

由图7a可以发现,由牌号为XA121213的PVDF和由牌号为301F的PVDF所制得的复合材料的介电常数差异比较小。而由图7b可以发现,由牌号为XA121213的PVDF制得的复合材料的导热系数略低于由牌号为301F的PVDF所制得的复合材料,但两者差异不大。

分别对上述两种试样进行体积电阻率测试,其均值如表3所示。由表3可以看出,由牌号为XA121213的PVDF和由牌号为301F的PVDF所制备的复合材料的体积电阻率差异较小。这两种PVDF树脂对复合材料的介电、导电及导热性能影响不大,因此可采用国产PVDF树脂制备PVDF/石墨烯复合材料。

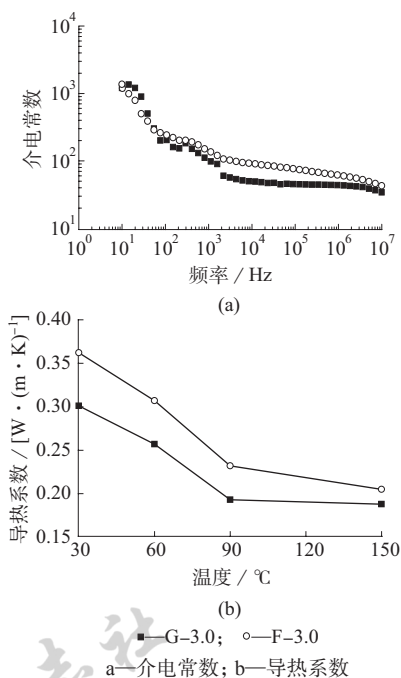


图7 树脂牌号对PVDF/石墨烯复合材料介电常数和导热系数的影响

表3 树脂牌号对PVDF/石墨烯复合材料体积电阻率的影响

项 目	G-3.0	F-3.0
体积电阻率 / $(\Omega \cdot cm)$	20.73	23.71

3 结论

(1) 通过高速混合、熔融模压的方法及合适的助剂体系可以使石墨烯均匀地分散在PVDF基体中,石墨烯在复合材料中以微片的形态形成良好的功能网络结构。

(2) 石墨烯的引入,可以使PVDF树脂的介电性能、导电性能和导热性能均得到大幅度的提高。当石墨烯质量分数达到2.0%时,PVDF/石墨烯复合材料的介电性能和导电性能开始发生突变;当石墨烯含量达到3.0%以上时,复合材料转变为高介电和高导电材料。复合材料导热性能的突变则要略滞后于材料的电性能变化,其大幅度突变发生在石墨烯质量分数为5.0%左右。

(3) 通过制备工艺的对比可知,采用熔融模压法制备的PVDF/石墨烯复合材料的综合性能与传统溶液共混法制备的复合材料性能相当。而通过加入分散剂、润湿剂、表面活性剂和偶联剂等助剂可促进石墨烯在PVDF基体中的分散,提高复合材料的热、电性能。

(4) 通过采用国内外不同牌号的PVDF树脂进行实验对比发现,PVDF树脂牌号对复合材料电、热性能的影响不显著,因而可采用国产PVDF树脂制备PVDF/石墨烯复合材料。

参考文献

- [1] 范萍,王磊,杨晋涛,等. 聚偏氟乙烯 / 石墨烯复合材料的制备及其介电性能的研究 [C] // 2011 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 北京: 中国化学会, 2011:453.
Fan Ping, Wang Lei, Yang Jintao, et al. Preparation and dielectric behavior of grapheme / poly(vinylidene fluoride) composites[C] // 2011 National polymer academic report abstract book. Beijing: Chinese Chemical Society, 2011, 453.
- [2] 武晋萍. 碳纤维 / 聚偏氟乙烯高介电复合材料制备与性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
Wu Jinping. Preparation and properties of carbon fiber / polyvinylidene fluoride composites with high dielectric constant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [3] 党智敏,王海燕,彭勃,等. 高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料 [J]. 中国电机工程学报, 2006, 26(15):100-104.
Dang Zhimin, Wang Haiyan, Peng Bo, et al. Polymer-based nanocomposite dielectric materials with high dielectric constant[J]. Proceedings of the CSEE, 2006, 26(15):100-104.
- [4] 枉令生. 聚偏氟乙烯复合材料介电性能研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2012.
Wang Lingsheng. Study on dielectric performance of polyvinylidene fluoride composite[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2012.
- [5] 韩朋,井晓静,沈湘黔,等. 氧化石墨烯、短切碳纤维改性聚偏氟乙烯复合膜的摩擦磨损及介电性能 [J]. 机械工程材料, 2013, 37(2):53-56, 61.
Han Peng, Jing Xiaojing, Shen Xiangqian, et al. Friction and wear properties and dielectric properties of graphene oxide and chopped carbon fiber modified polyvinylidene fluoride composite films[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 37(2):53-56, 61.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5 696):666-669.
- [7] 安楠,白浪,李小俊,等. 室温下石墨烯的霍尔效应实验研究 [J]. 发光学报, 2013, 34(1):45-48.
An Nan, Bai Lang, Li Xiaojun, et al. Experimental research on hall effect of graphene at room-temperature[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2013, 34(1):45-48.
- [8] 邢瑞光,李亚男. 石墨烯复合材料在超级电容器中的研究进展 [J]. 价值工程, 2013, 32(1):27-28.
Xing Ruiguang, Li Yanan. Research progress of graphene composites for supercapacitor[J]. Value Engineering, 2013, 32(1):27-28.
- [9] 母志强,朱喆,杨稼溢,等. 石墨烯的发展现状 [J]. 四川大学学报 (自然科学版), 2012, 49(2):422-430.
Mu Zhiqiang, Zhu Zhe, Yang Jiayi, et al. Perspectives and Status of Graphene[J]. Journal of Sichuan University(Natural Science Edition), 2012, 49(2):422-430.
- [10] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, et al. Room-temperature quantum hall effect in grapheme[J]. Science, 2007, 315(5 817):1 379-1 381.
- [11] Yang Jintao, Wu Minjie, Chen Feng, et al. Preparation, characterization, and supercritical carbon dioxide foaming of polystyrene / graphene oxide composites[J]. J Supercrit Fluid, 2011, 56(2):201-207.
- [12] Zhang Haobin, Zheng Wenge, Yan Qing, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate / graphene nanocomposites prepared by melt compounding[J]. Polymer, 2010, 51(5):1 191-1 196.
- [13] Muradyan V, Sokolov E, Piven N, et al. Anomalous behavior of dielectric permittivity of graphene-filled polymer composite[J]. Tech Phys Lett, 2010, 36(12):1 115-1 117.
- [14] Fabbri P, Bassoli E, Bon S B, et al. Preparation and characterization of poly (butylene terephthalate) / graphene composites by in-situ polymerization of cyclic butylene terephthalate[J]. Polymer, 2012, 53(4):897-902.
- [15] Longun J, Iroh J O. Nano-graphene / polyimide composites with extremely high rubbery plateau modulus[J]. Carbon, 2012, 50(5):1 823-1 832.
- [16] Kandanur S S, Rafiee M A, Yavari F, et al. Suppression of wear in graphene polymer composites[J]. Carbon, 2012, 50(9):3 178-3 183.
- [17] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
Yu Jinhong. Study on preparation and properties of polymer-based composites with high thermal conductivities[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [18] 公超,颜红侠,马雷,等. 石墨烯在聚合物复合材料中的应用 [J]. 化学工业与工程, 2011, 15(9):73-78.
Gong Chao, Yan Hongxia, Ma Lei, et al. Advance on application of graphene in polymer composite[J]. Chemical Industry and Engineering, 2011, 15(9):73-78.
- [19] 匡达,胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2013, 28(3):235-246.
Kuang Da, Hu WenBin. Research progress of graphene composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(3):235-246.
- [20] Xu Yanfei, Wang Yan, Liang Jiajie, et al. A hybrid material of graphene and poly(3, 4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency[J]. Nano Research, 2009, 2(4):343-348.
- [21] Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites[J]. J Polym Sci, 2009, 47(9):888-897.
- [22] 范萍,钟明强. 一种聚偏氟乙烯 / 石墨烯复合材料及其制备方法: 中国, 102604275A[P]. 2012-07-25.
Fan Ping, Zhong Mingqiang. One kind of PVDF / graphene composite material and its preparation method:CN, 102604275A[P]. 2012-07-25.
- [23] Eswaraiyah V, Sankaranarayanan V, Ramaprbhu S. Functionalized graphene-PVDF foam composites for EMI shielding[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2011, 12(8):894-898.