文章编号： 1008-9357(2026)05-0445-11 DOI： 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260402001

# 聚丙烯基挤出发泡珠粒非对称隔离结构泡沫的制备与电磁屏蔽性能

冯源源[1,2]， 苏耀卓[2]， 黄朋科[2]， 吴 飞[2,3]， 蓝小琴[2]， 郑文革[2]
（1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211；2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201；3. 莆田市新型功能材料产业技术研究院, 福建 莆田 351100）

**摘 要：** 采用超临界 $CO_2$ 挤出发泡结合模面风冷热切法，制备了 3 种直径的聚丙烯(PP)/聚苯乙烯(PS)复合发泡珠粒，研究了珠粒粒径对隔离结构泡沫电磁屏蔽效能的影响。随后，通过表面浸渍涂覆碳纳米管(CNT)构筑隔离导电网络，并利用环氧树脂辅助热压成型，制备得到轻质隔离结构电磁屏蔽泡沫。探究了 CNT 含量、泡沫压缩比及珠粒粒径对 PP/PS 复合泡沫电磁屏蔽性能的影响。结果表明，增大珠粒粒径有利于在低 CNT 含量下实现更高的电磁屏蔽效能。通过构筑非对称导电网络，显著提升了电磁波入射端与空气界面的阻抗匹配，使泡沫的吸收系数($A$)提升至 0.70 以上，形成了以吸收为主的屏蔽机制。均匀导电网络的电导率随 CNT 含量增大、压缩比降低及珠粒粒径增大而提高。本研究为设计低反射、高吸收的轻质电磁屏蔽材料提供了参考。

**关键词：** 聚丙烯；挤出发泡珠粒；非对称隔离结构；电磁屏蔽效能；超临界二氧化碳
**中图分类号：** TQ436.6 **文献标志码：** A

# Preparation and Electromagnetic Shielding Performance of Polypropylene-Based Asymmetric Segregated Structure Foams Using Extruded Foamed Beads

FENG Yuanyuan[1,2], SU Yaozhuo[2], HUANG Pengke[2], WU Fei[2,3], LAN Xiaoqin[2], ZHENG Wenge[2]
（1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. Putian Institute of New Functional Materials Technology, Putian 351100, Fujian, China）

**Abstract:** Supercritical $CO_2$ extrusion foaming coupled with air-cooled die-face pelletizing technology was employed to prepare polypropylene (PP)/polystyrene (PS) composite foamed beads with three different diameters. The influence of bead diameter on the electromagnetic shielding effectiveness of isolation structures was investigated. A segregated conductive network was constructed by surface impregnation and coating with carbon nanotubes (CNT), followed by epoxy resin-assisted

**收稿日期：** 2026-04-02
**基金项目：** 莆田市科技计划项目 (2023GJGZ004)；中国科学院-福建 STS 项目(2024T3042)
**作者简介：** 冯源源(1999—)，男，硕士生，研究方向为聚合物发泡材料先进加工技术。E-mail: fengyuanyuan@nimte.ac.cn
**通信联系人：** 吴 飞，E-mail: wufei@nimte.ac.cn；苏耀卓，E-mail: suyaozhuo@nimte.ac.cn
**引用格式：** 冯源源，苏耀卓，黄朋科，吴 飞，蓝小琴，郑文革. 聚丙烯基挤出发泡珠粒非对称隔离结构泡沫的制备与电磁屏蔽性能[J]. 功能高分子学报，2026，39(5)：445-455.
**Citation:** FENG Yuanyuan, SU Yaozhuo, HUANG Pengke, WU Fei, LAN Xiaoqin, ZHENG Wenge. Preparation and Electromagnetic Shielding Performance of Polypropylene-Based Asymmetric Segregated Structure Foams Using Extruded Foamed Beads[J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(5): 445-455.

hot-press molding to obtain a lightweight electromagnetic shielding foam with a segregated structure. The effects of CNT content, compression ratio, and bead diameter on the electromagnetic shielding performance of the PP/PS composite foams were systematically investigated. The results indicate that increasing the diameter of the foamed beads leads to higher shielding effectiveness at lower CNT loadings. By constructing asymmetric conductive network structures, the impedance matching at the air-material interface on the electromagnetic wave incident side was significantly improved. This reduced the reflection coefficient (*R*) to 0.29 and increased the absorption coefficient (*A*) to above 0.70, successfully achieving an absorption-dominant shielding mechanism. The electrical conductivity of the uniform conductive network increased with increasing CNT content, decreasing compression ratio, and increasing bead size. This study provides valuable guidance for the design of lightweight electromagnetic shielding materials with low reflection and high absorption.

**Key words:** polypropylene; extruded foamed bead; asymmetric isolated structure; electromagnetic shielding effectiveness; supercritical carbon dioxide

聚合物发泡珠粒因轻质、粒径可控、低介电常数以及优异的结构设计自由度在构筑结构复杂、性能稳定的三维泡沫材料领域受到广泛关注[1–3]。目前，发泡珠粒主要通过高压釜发泡技术制备，而连续化挤出发泡技术因具有高效率、低能耗和易于规模化生产等优势，被认为是发泡珠粒制备的重要发展方向，然而，聚丙烯（PP）基挤出发泡珠粒在蒸汽成型过程中还存在界面黏结性差、膨胀倍率低和功能性不足等问题[4,5]。因此，实现挤出发泡珠粒的高倍率连续化制备与功能化拓展，对于推动连续化珠粒发泡技术的发展具有重要意义。

目前，发泡珠粒泡沫已广泛应用于汽车轻量化、包装及冷链物流等领域，其应用主要依赖隔热保温[6]、缓冲减震等物理特性。通过引入导电功能填料构筑导电聚合物复合材料，可进一步赋予发泡珠粒电磁屏蔽功能，从而获得兼具轻量化与功能化特征的高性能材料[7,8]。常用的导电填料包括碳纳米管（CNT）、二维过渡金属碳/氮化物（MXene）、还原氧化石墨烯（rGO）及银纳米线（AgNWs）等[9-16]。由于发泡珠粒本身具有绝缘特性，导电填料可被选择性限制于相邻珠粒界面区域并形成连续的隔离导电网络，该结构不仅显著降低导电填料的用量，还可利用绝缘界面诱导电磁波发生多重反射与散射，从而增强电磁波吸收并降低二次电磁污染[17,18]。例如，Wang 等[19] 通过在聚乳酸发泡珠粒表面涂覆 CNT 构筑隔离导电网络，获得了兼具优异隔热性能和电磁屏蔽效能（SE）为 45 dB 的复合泡沫；Jia 等[20] 通过 MXene 修饰聚丙烯发泡珠粒制备出具有低反射率和优异电磁屏蔽性能的隔离结构复合材料。

尽管隔离导电网络有利于降低电磁波反射，但是构建以吸收为主导的高效电磁屏蔽材料仍面临挑战。减少传统均匀导电网络的导电填料含量可以降低反射，但同时会削弱材料导电能力，导致电磁屏蔽效能下降，难以兼顾低反射与高屏蔽性能[10]。构筑非对称导电网络结构被认为是解决这一矛盾的有效策略。通过调控导电网络在材料内部的空间分布，可优化材料与空气界面的阻抗匹配，提高电磁波入射比例。借助丰富的导电界面和多级孔结构延长电磁波传播路径，增强内部多重反射、散射及能量损耗，实现更优异的吸收主导型电磁屏蔽[21-24]。目前对非对称隔离结构电磁屏蔽材料的研究主要集中于导电填料含量和泡沫压缩比等参数的调控，但针对构筑隔离导电网络所用珠粒粒径对电磁屏蔽性能的影响及其作用机制，尚缺乏系统性研究。

基于此，本研究通过调控挤出发泡工艺参数制备了形貌一致但粒径不同的 PP/聚苯乙烯（PS）复合发泡珠粒，并采用表面浸渍涂覆 CNT 的方法赋予其导电功能，进一步结合环氧树脂辅助热压成型构筑隔离导电网络。系统研究了珠粒粒径、CNT 含量及泡沫压缩比对电磁屏蔽性能的影响规律，并构建了不同粒径组合的非对称导电网络。本研究为吸收主导型、低反射轻质电磁屏蔽材料的结构设计提供了新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

高熔体强度聚丙烯（HMS PP）：E02ES 型，中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司，密度为 0.9 g/cm$^3$，熔体流动速率为 1.5 g/10 min（GB/T 3682—2000），热变形温度为 79 ℃（GB/T 1633—2000）；PS：PG 383 型，镇江奇美化工有限公司，密度为 1.04 g/ cm$^3$，熔体流动速率为 2.7 cm$^3$/10 min；CNT：Athlos 200 型，卡博特公司，密度为 0.125 g/cm$^3$，比表面积为 290 m$^2$/g；聚乙烯吡咯烷酮（PVP）：K30 型，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；

环氧树脂(128E 型)、固化剂(D230 型): 广州亿珲盛化工有限公司; 滑石粉(3 000 目, 对应粒径约 5 μm): 常州长江滑石粉厂, 用作挤出发泡过程中聚合物的泡孔成核剂; 二氧化碳($CO_2$): 纯度 99.8%, 宁波万力气体有限公司, 用作物理发泡剂; 低电阻加热固化型导电银浆: LXZ919214 型, 深圳鹿仙子科技有限公司。

### 1.2　测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss 公司 EVO 18 型)观测 PP/PS 复合发泡珠粒的微观形貌, 加速电压为 20 kV; 采用扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司 S4800 型)观测涂覆 CNT 后发泡珠粒的表面及微观结构, 加速电压为 4.0 kV, 电流为 7.0 μA; 所有试样用锋利的双面刀片切割制备, 测试前对样品表面进行喷铂处理, 处理时间为 180 s。

根据泡沫试样密度测试标准(ASTM D972), 采用排水法, 通过密度天平(瑞士 Mettler Toledo 公司 ME 104E/02 型)测试试样的密度, 并根据公式(1)计算得到膨胀倍率($\varphi_V$)[25], 每组样品测 3～5 次, 取平均值。

$$\varphi_V = \rho_{\text{polymer}}/\rho_{\text{foam}} \tag{1}$$

其中: $\rho_{\text{polymer}}$ 为聚合物发泡前的密度, $\rho_{\text{foam}}$ 为泡沫试样的密度。

所制备的泡沫电磁屏蔽性能采用波导法通过矢量网络分析仪(是德科技公司 N5225A 型)在室温下测试获得。测试波段为 5.38 ～8.17 GHz(C 波段), 试样长度为 35.0 mm, 宽度为 16.0 mm, 厚度根据不同体系确定。根据测试所得散射参数计算总屏蔽效能($SE_T$)、反射损耗($SE_R$)和吸收损耗($SE_A$)[26]。

$$SE_R = -\lg(1-R) \tag{2}$$

$$SE_A = -\lg\left(\frac{T}{1-R}\right) \tag{3}$$

$$SE_T = SE_R + SE_A \tag{4}$$

其中: $R$ 为反射系数, $A$ 为吸收系数, $T$ 为透射系数, $A+R+T=1$。

电磁屏蔽泡沫的电导率($\sigma$)通过电化学工作站(上海辰华仪器有限公司 CHI660E 型)在电压为 1.0 V 条件下测试获得。试样长度为 35.0 mm, 宽度为 16.0 mm, 厚度根据不同体系确定。试样通过导电银浆与铜电极连接, 测试时间为 100 s, 每组样品测试 3 次取平均值。

$$\sigma = \frac{I}{U}\cdot\frac{h}{S} \tag{5}$$

其中: $h$ 和 $S$ 分别代表试样的厚度和横截面积, $I$ 和 $U$ 分别代表试样的电流和电压。

### 1.3　发泡珠粒的制备

在制备聚合物泡沫电磁屏蔽材料的过程中, 发泡珠粒不仅可赋予其轻量化特性, 还具备导电网络结构可灵活设计的优势。挤出发泡制备聚合物发泡珠粒具有连续高效的特点, 同时可以灵活调控发泡珠粒的粒径, 获得粒径均匀的珠粒。本文使用 3 种直径的发泡珠粒构筑非对称隔离结构 CNT 导电网络, 探索优化电磁屏蔽材料的反射和吸收规律。

非对称隔离结构电磁屏蔽材料的制备过程示意图如图 1 所示: (1)将 PP、PS 颗粒以及滑石粉按照质量比 60∶40∶1 干混, 投入挤出发泡切粒系统制备 PP/PS 复合发泡珠粒, PS 用于调控珠粒泡孔结构的均匀性。发泡温度为 160 ℃、压力为 10.0 MPa, 模头结构上的流道数量为 4、9、16 个, 挤出机模头出料口的直径分别为 1.2、0.8、0.6 mm。(2)采用浸渍涂覆的方法在冷却定型后的发泡珠粒表面构筑 CNT 导电层。将 CNT、PVP 和去离子水在超声细胞破碎机(宁波新芝生物科技有限公司 Scientz Ⅱ D 型)中超声分散, PVP 有助于获得更均匀的 CNT 悬浮分散液, 将发泡珠粒浸渍到 CNT 分散液中 20 s, 捞出后置于 60 ℃ 烘箱烘干 3 h, 循环往复操作并通过控制浸渍次数调控泡沫珠粒上涂覆的 CNT 含量。涂覆后的发泡珠粒表面布满 CNT, 用 CNT@PP 表示。(3)由于 CNT 涂覆后的珠粒难以通过传统水蒸气成型实现有效黏结, 本工作采用环氧树脂辅助热压成型方法, 将环氧树脂与固化剂按质量比 3∶1 混合, 并用等质量的无水乙醇稀释。将涂覆后的珠粒填充入模具中, 滴加胶黏剂后模压成型; 在 70 ℃ 烘箱中固化 6 h, 冷却后脱模获得具有均匀导电网络的电磁屏蔽泡沫。为减少试样表面导电层的反射影响, 成型后去除表层多余的 CNT 涂层, 保留内部完整的导电网络。

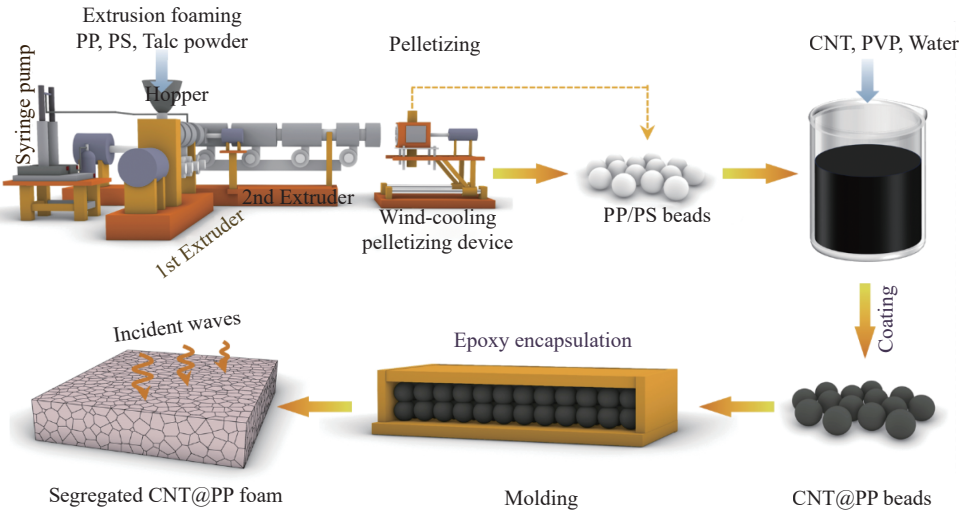



图 1 非对称隔离结构电磁屏蔽材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of electromagnetic shielding materials for asymmetrically segregated structures

## 2 结果与讨论

### 2.1 发泡珠粒的形貌

在稳定的挤出压力和温度下，通过调节挤出机模头孔径和发泡珠粒生长时间，成功制备了平均直径分别为 4.5、5.5、6.5 mm 的 PP/PS 复合发泡珠粒，分别命名为 $S_O$、$M_O$ 和 $L_O$。所制备的珠粒粒径分布均匀，形态饱满，无明显收缩，表明挤出过程中泡沫膨胀充分，结构稳定性良好(图 2(a))。$S_O$、$M_O$ 和 $L_O$ 的泡孔结构呈现由边缘向中心逐渐增大的典型挤出发泡特征，珠粒表面则具有微观粗糙结构(图 2(b))。该类凹凸粗糙表面可通过机械互锁作用促进 CNT 的牢固附着，为后续导电网络的构筑奠定坚实基础。

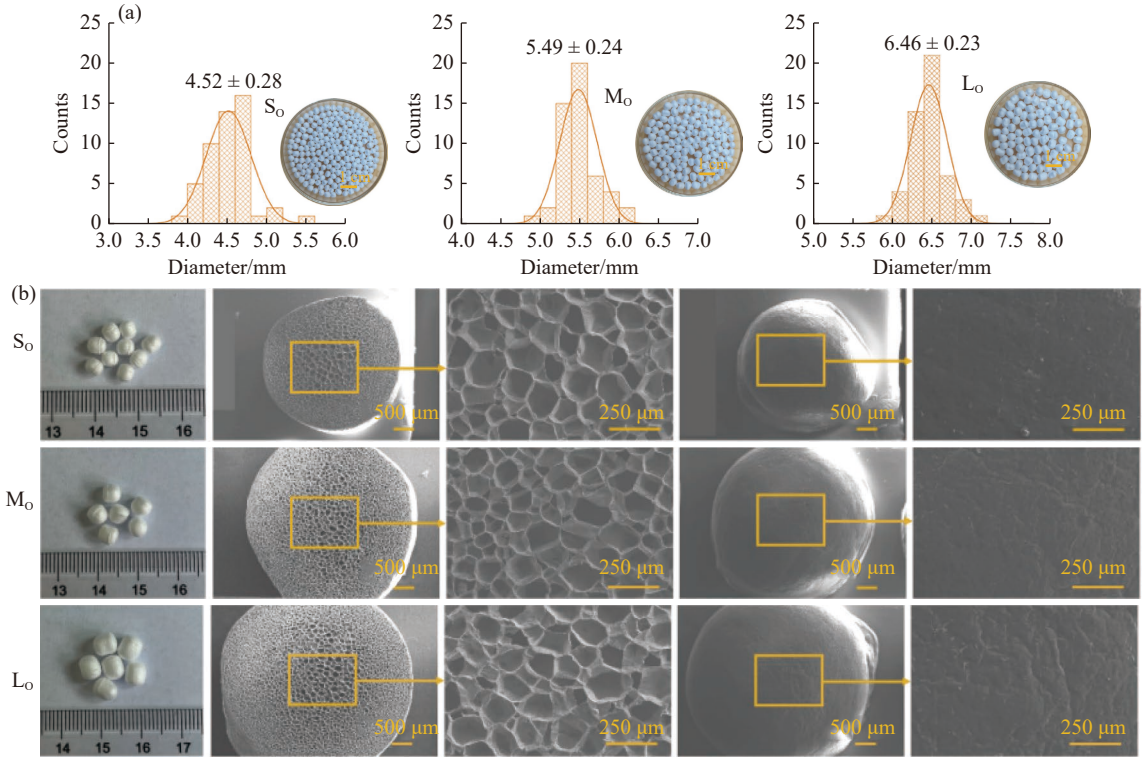



图 2 $S_O$、$M_O$、$L_O$ 发泡珠粒的(a)粒径分布、(b)光学形貌和扫描电镜图

Fig. 2 (a) Size distribution, (b) optical morphology and SEM images of $S_O$、$M_O$、$L_O$ foamed beads

为构筑 CNT 导电层, 采用超声辅助法制备了 1.0 mg/mL 的 CNT 分散液, 其中 CNT 与 PVP 的质量比为 3∶1。通过浸渍涂覆法将 CNT 负载于发泡珠粒表面, 并通过控制浸渍次数调控其含量。如图 3(a～c)所示, 涂覆 CNT 后, $S_O$、$M_O$ 和 $L_O$ 珠粒表面颜色由白色变为黑色。这是由于珠粒形态差异, 即使采用相同浸渍次数, 其实际 CNT 负载量也存在差异。

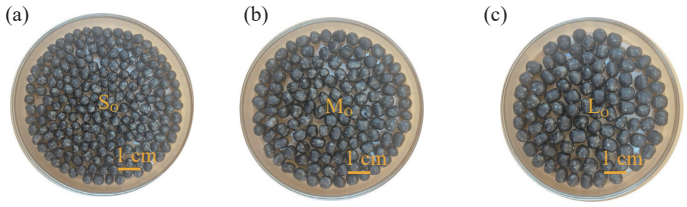



图 3　$S_O$、$M_O$、$L_O$ 发泡珠粒涂覆 CNT 后的光学形貌

Fig. 3　Optical morphology after coating with CNT for $S_O$, $M_O$ and $L_O$ foamed beads

涂覆 CNT 后发泡珠粒的表面微观形貌如图 4 所示。CNT 能够均匀分布于不同粒径及负载量的 PP/PS 发泡珠粒表面, 并形成较为致密的 CNT 涂层。发泡珠粒表面的粗糙结构有利于 CNT 与基体之间形成机械互锁, 从而提高 CNT 在珠粒表面的附着稳定性。随着 CNT 负载量增加, 珠粒表面的导电层逐渐致密, 有利于热压过程中相邻珠粒表面的 CNT 相互接触, 形成连续的隔离导电网络。另一方面, 不同粒径珠粒均表现出良好的 CNT 涂覆效果, 说明该表面涂覆方法具有较好的粒径适应性。由样品成型后珠粒界面之间的宏观与微观形貌(附件图 S1 和 S2)可以看出, 相邻发泡珠粒在挤压作用下紧密结合, 珠粒表面的 CNT 涂层相互接触, 形成连续的隔离导电网络。

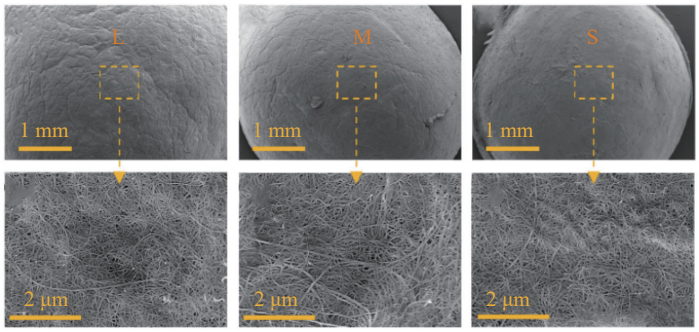



图 4　PP/PS 复合发泡珠粒涂覆 CNT 后的微观结构

Fig. 4　Microstructures of PP/PS composite foamed beads after CNT coating

## 2.2　调控 CNT 含量构筑非对称结构

本文通过灵活组装均匀导电网络模块, 研究了非对称结构的构筑规律, 通过调控屏蔽体与空气界面的阻抗匹配, 优化了材料的电磁屏蔽性能[25,26]。选用 $L_O$ 发泡珠粒作为基体, 通过有序组装并采用环氧树脂辅助热压成型, 控制 CNT 浸渍涂覆次数, 制备了 CNT 体积分数($\varphi_{CNT}$)分别为 0.010 2%、0.017 6% 和 0.030 4%, 厚度均为 10.0 mm 的均匀导电网络模块, 分别命名为 D、Z 和 G。$\varphi_{CNT}$ 的计算见公式(6), 其中 $m_{after}$ 为浸渍之后泡沫珠粒质量; $m_{before}$ 为浸渍之前泡沫珠粒质量。通过密度测试得到, $S_O$、$M_O$ 和 $L_O$ 发泡珠粒的密度分别为 0.044、0.038、0.036 g/cm$^3$, 对应的膨胀倍率分别为 21.71、25.60、26.76, 表明通过优化挤出发泡切粒工艺, 可实现高膨胀倍率 PP/PS 复合发泡珠粒的可控制备。

$$\varphi_{CNT} = \frac{m_{after} - m_{before}}{\rho_{CNT}} \Big/ \left(\frac{m_{after}}{\rho_{foam}}\right) \tag{6}$$

模块 D、Z、G 的截面结构如图 5(a)所示, 电磁屏蔽性能如图 5(b～d)所示。随着 CNT 含量增加, 均匀模块的 $SE_T$ 从 14.3 dB(D)显著提高到 20.2 dB(G)和 28.5 dB(Z)(图 5(b、c))。这主要是因为 CNT 含量增加后, 相邻珠粒间的导电层更为致密, 隔离导电网络的连通性随之增强, 进而导致材料与空气的阻抗失配增大, 电磁波的反射与损耗能力同步提升, 从而使 $SE_R$ 从 1.48 dB(D)增加到 2.85 dB(G), $SE_A$ 从 12.82 dB(D)增加到 25.61 dB(G)(附件图 S3)。随 CNT 含量增加, 反射系数由 0.285(D)升至 0.478(G), 吸收系数由 0.677(D)降至

0.521(G)，但 $SE_R$ 仍保持在较低水平(最高 2.85 dB)[27]，且反射系数始终小于吸收系数，材料整体仍表现为以吸收为主的屏蔽机制(图 5(d))。结果表明，隔离结构能有效抑制反射，而低 CNT 含量的 D 模块因入射端与空气界面具备更优的阻抗匹配特性，表现出更高的吸收系数。综上所述，增加导电填料含量虽能提升总屏蔽效能，但会显著增强材料的反射。

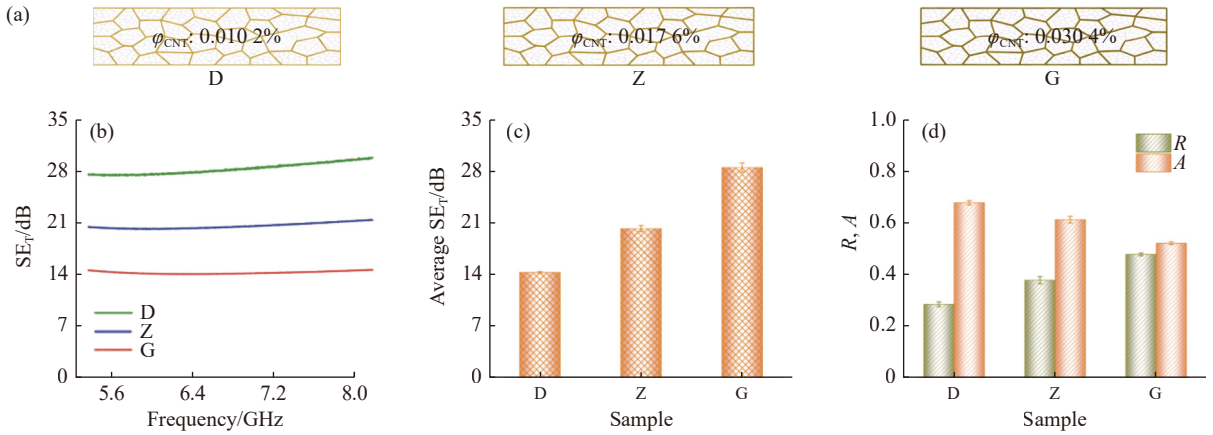



图 5 不同 CNT 含量电磁屏蔽泡沫的(a)横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 5 (a) Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of electromagnetic shielding foams with different CNT contents

为研究相同导电网络形态下不同 CNT 含量对电磁屏蔽性能的影响，本工作将 D、Z、G 模块按不同顺序组装，构筑了 DZG、DGZ、ZGD、ZDG、GZD 和 GDZ 这 6 种厚度均为 30 mm 的非对称结构(图 6(a))。如图 6(b、c)所示，在 5.6～8.0 GHz 测试波段内，非对称结构的 $SE_T$>56.0 dB(单位厚度的屏蔽效能高于 1.86 dB/mm)均远高于单一模块，最高达 58.23 dB。这是由于总厚度的增加和多层导电界面的引入延长了电磁波传输路径，增强了电导损耗和界面极化损耗[28]。尽管不同组合的 $SE_T$(56.83～58.23 dB)相差不大，但反射系数与吸收系数表现出显著差异(图 6(d))。当 D 模块作为入射端时(DZG 和 DGZ)，$R$ 降至 0.284～0.287，$A$ 升至 0.713～0.716，显示出优异的低反射、高吸收特性。而当 Z 或 G 模块作为入射端时，$R$ 明显升高，$A$ 相应降低。进一步分析(附件图 S4)表明，GZD 和 GDZ 的 $SE_R$ 分别为 2.82、2.85 dB，材料仍保持以吸收为主的屏蔽机制。

上述结果表明，基于 CNT 含量调控的非对称结构中，材料的反射与吸收行为主要由电磁波入射端模块的阻抗匹配程度决定。低 CNT 含量的 D 模块作为入射端可显著改善复合泡沫与空气的阻抗匹配，减少表面反射，使更多电磁波进入材料内部，被后续高导电网络通过电导损耗、界面极化损耗以及多重反射/散射损耗有效耗散，从而实现低反射、高吸收的屏蔽机制[29,30]。

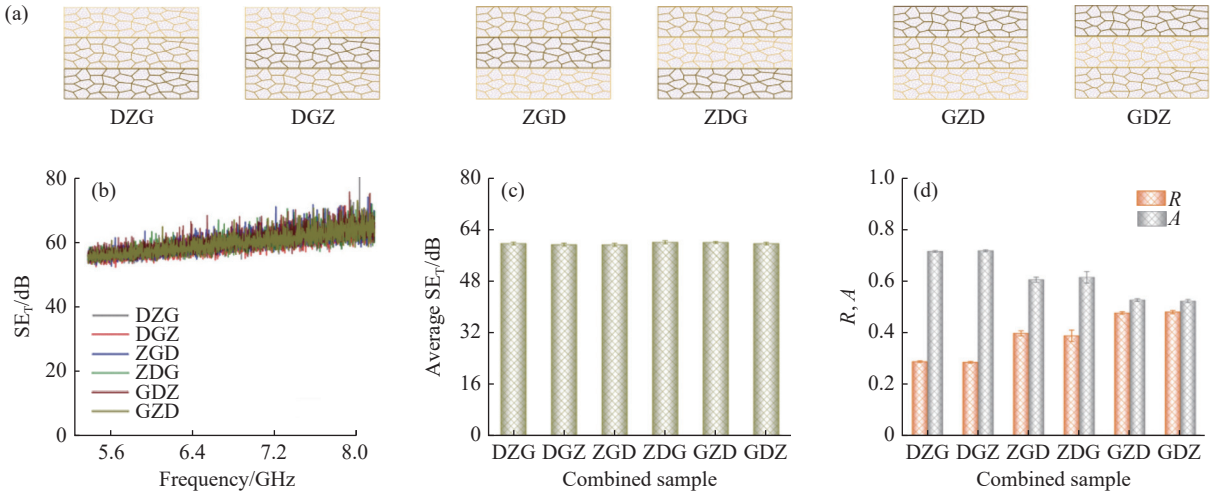



图 6 D、Z、G 组合样品的(a)横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 6 Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of combined samples of D、Z and G

### 2.3　调控泡沫材料的压缩比构筑非对称结构

调控 CNT 含量能在提升屏蔽效能的同时降低反射, 因此, 本工作进一步通过改变导电层间距来调控电磁波在屏蔽体内的传输路径, 以优化屏蔽性能。由于发泡珠粒间存在空隙, 在热压成型过程中需施加一定压力才能使珠粒表面的 CNT 涂层充分接触形成连续导电通路, 故可通过控制压缩比来调控导电网络结构。

基于高膨胀倍率发泡珠粒的可压缩性, 以 CNT 体积分数为 0.017 6% 的 $L_O$ 珠粒作为基体, 称取与 Z 模块相同质量的 $L_O$ 珠粒, 控制成型过程中的压缩比分别为 25%、50% 和 75%, 制备了均匀导电网络模块, 并分别命名为 $C_1$、$C_2$ 和 $C_3$(起始厚度均为 20 mm, $C_1$、$C_2$ 和 $C_3$ 压缩后的厚度分别为 15、10、5 mm)(图 7(a))。随着压缩比从 25% 增大到 75%, 模块的 $SE_T$ 从 24.00 dB($C_1$)逐渐降低至 20.20 dB($C_2$)和 16.42 dB($C_3$), 呈现明显下降趋势(图 7(b, c)); 反射系数则随压缩比增大而升高, $C_1$、$C_2$、$C_3$ 的反射系数分别为 0.296、0.379 和 0.503; 吸收系数则随压缩比增大而降低, $C_1$、$C_2$、$C_3$ 的吸收系数分别为 0.701、0.612、0.474(图 7(d))。这是因为压缩使导电层间距减小, 导电网络接触更为致密, 导致材料与空气界面的阻抗失配加剧, 反射增强; 同时, 屏蔽体厚度减小缩短了电磁波传输路径, 削弱了多重反射和散射损耗, 显著降低了吸收能力。$C_1$、$C_2$ 和 $C_3$ 的 $SE_R$ 分别为 1.53、2.08、3.07 dB(附件图 S5), 表明当压缩比超过临界点 75% 时, 屏蔽机制由吸收主导逐渐转变为反射主导。因此, 对隔离结构泡沫施加过高压缩比不利于提升整体电磁屏蔽性能, 反而会增大电磁波反射。

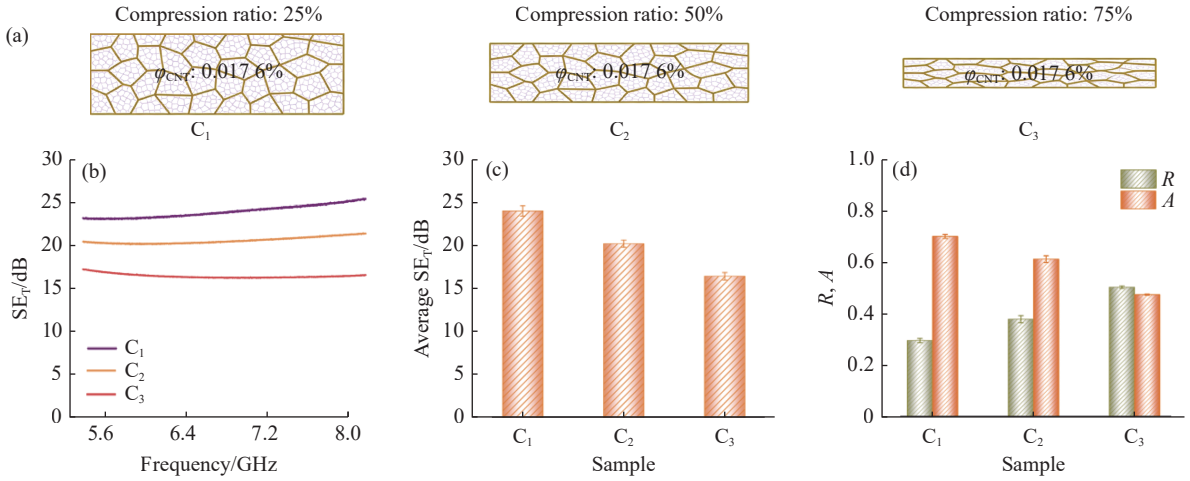



图 7　不同压缩比电磁屏蔽泡沫的(a)横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 7　(a) Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of electromagnetic shielding foams with different compression ratios

为进一步探究压缩比调控的非对称结构, 本文将 $C_1$、$C_2$ 和 $C_3$ 模块按不同顺序组装, 构筑了 $C_1C_2C_3$、$C_1C_3C_2$、$C_2C_1C_3$、$C_2C_3C_1$、$C_3C_1C_2$ 和 $C_3C_2C_1$ 这 6 种厚度为 30 mm 的非对称结构样品(图 8(a))。在 5.6~8.0 GHz 测试波段内, 非对称结构的 $SE_T$>57.0 dB(单位厚度的屏蔽效能高于 1.9 dB/mm)均远高于单一模块, 这是由于总厚度增加和多层导电界面延长了电磁波传输路径, 增强了多重反射与散射损耗所致(图 8(b, c))。6 种组合的 $SE_T$(57～58 dB)相差较小, 与 DZG 系列类似, 总屏蔽效能主要取决于电磁波在材料内部的总传输距离。

与 CNT 含量调控类似, 非对称结构的 $R$、$A$ 同样表现出显著的入射端依赖性(图 8(d))。当低压缩比的 $C_1$ 模块作为入射端时($C_1C_2C_3$ 和 $C_1C_3C_2$), $R$ 为 0.295～0.297, $A$ 为 0.704～0.705, 与 $C_1$ 模块接近, 表现出优异的低反射、高吸收特性。当 $C_2$ 或 $C_3$ 模块作为入射端时, 反射系数明显升高, 吸收系数降低(附件图 S6)。结果表明, 基于压缩比调控的非对称结构中, 材料的反射与吸收行为主要受控于入射端导电层间距, 入射端阻抗匹配程度越高, 吸收系数越大。75% 压缩比为该体系屏蔽机制由吸收主导转为反射主导的临界点。低反射层厚度对非对称结构屏蔽性能的具体影响仍有待进一步深入研究。

### 2.4　调控珠粒粒径构筑非对称网络结构

采用粒径差异化的发泡珠粒可进一步丰富非对称隔离结构的设计维度, 从而优化材料的电磁屏蔽性能。如图 3 所示, $S_O$、$M_O$、$L_O$ 珠粒表面均匀涂覆了 CNT, 其体积分数分别为 0.029 0%、0.018 9% 和0.017 6%。结果显示, CNT 更易附着于小粒径珠粒表面, 这可能是由于相同质量下小粒径珠粒具有更大的比表面积和更多接触点所致。本工作通过控制 $S_O$、$M_O$、$L_O$ 珠粒的质量使成型后 CNT 含量与 Z 模块一致, 同时将成型后厚度均

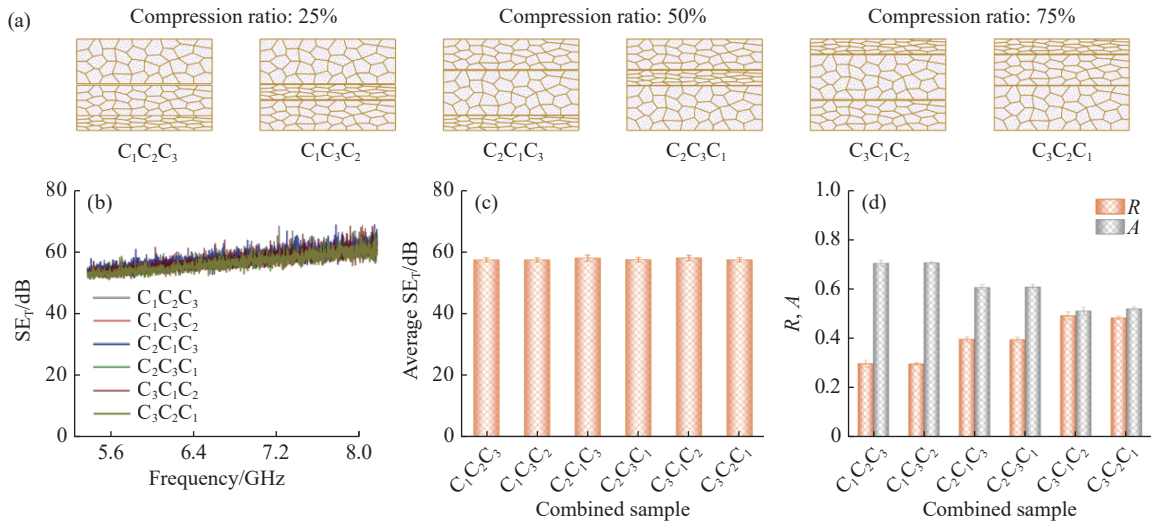



图 8 $C_1$、$C_2$、$C_3$ 组合样品的横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 8 (a) Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of combined samples of $C_1$、$C_2$ and $C_3$

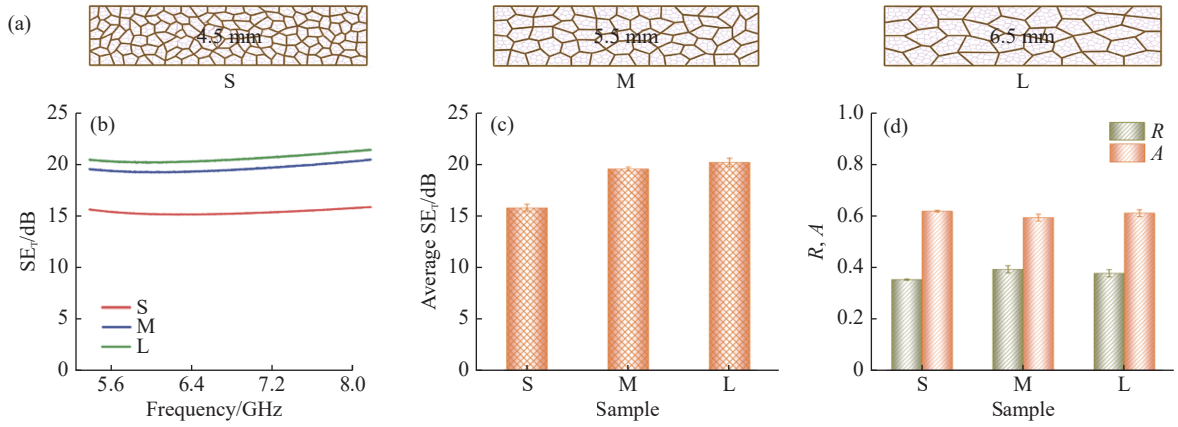



图 9 不同珠粒粒径电磁屏蔽泡沫的(a)横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 9 (a) Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of electromagnetic shielding foams with different bead diameters

控制为 10.0 mm, 制备了 3 种均匀导电网络模块(图 9(a)), 分别命名为 S、M 和 L。

$SE_T$ 随珠粒粒径的增大而逐渐升高。3 种模块的反射系数(0.354～0.394)较为接近, 吸收系数为 0.595～0.620(图 9(b～d))。这是因为 3 种模块的总体积和 CNT 总量相同, L 模块在成型过程中受到的压缩程度更高, 导致珠粒间 CNT 涂层接触更为充分, 导电网络更为致密, 从而提升了电导率和总屏蔽效能; 相应地, $SE_R$ 和 $SE_A$ 也呈现相同的变化规律(图 S7)。结果表明, 在 CNT 总量和模块体积相同的情况下, 采用大粒径发泡珠粒有利于获得更高的电磁屏蔽效能。

为探究珠粒粒径差异对非对称结构的影响, 本工作将 S、M、L 模块按不同顺序组装, 构筑了 6 种厚度均为 30 mm 的非对称结构 LMS、LSM、MLS、MSL、SML 和 SLM(图 10(a))。非对称结构的 $SE_T$ 平均值(大于 52.0 dB)均显著高于单一模块单位厚度的屏蔽效能(大于 1.73 dB/mm), 这是由于总厚度增加和多层导电界面延长了电磁波传输路径, 增强了多重反射与散射损耗所致。6 种组合的 $SE_T$(52～53 dB)相差较小, 与前述两种非对称体系规律一致, 表明总屏蔽效能主要取决于电磁波在材料内部的总传输距离(图 10(b、c))。

*R*、*A* 的变化规律同样表现出明显的入射端依赖性(图 10(d))。结合图 S8 的 $SE_A$ 和 $SE_R$ 数据图可以看出, 当大粒径 L 模块作为入射端时(LMS、LSM), *R* 较大(0.388～0.395); 而当小粒径 S 模块作为入射端时(SLM、SML), *R* 降至 0.342～0.345, *A* 升至 0.655～0.658。结果表明, 珠粒粒径对非对称结构反射与吸收行为的影响主要通过导电层致密程度实现。大粒径珠粒因受压缩更充分, 导电网络更致密, 屏蔽效能更高, 因此在低 CNT 含量下更易使材料实现优异的电磁屏蔽性能(图 S8)。

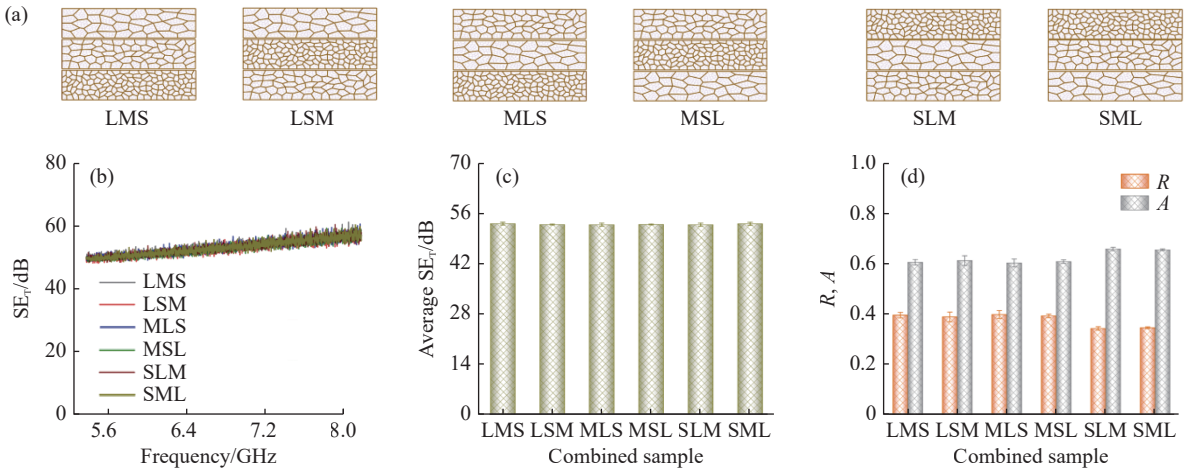



图 10　S、M、L 组合样品的横截面结构示意图及其(b～d)电磁屏蔽性能

Fig. 10　(a) Cross-sectional structural schematic and (b—d) electromagnetic shielding performance of combined samples of S、M and L

### 2.5　均匀导电网络结构的电导率

隔离结构电磁屏蔽材料的优异性能主要依赖于导电网络的电导率, 同时还受屏蔽体厚度、导电层间距以及导电网络致密程度的共同影响。在隔离结构相同的情况下, 随着 CNT 含量增加, 均匀模块的电导率显著提高, D、Z、G 模块的电导率分别为 1.18、2.24、3.36 S/m(图 11(a))。电导率的提升增强了材料对电磁波的反射和损耗能力, 从而使屏蔽效能提高。$C_1$、$C_2$ 和 $C_3$ 模块的电导率分别为 1.39、2.24、3.70 S/m(图 11(b))。压缩比越大, 导电网络越致密, 电导率越大, 导致材料对电磁波的反射增强; 但同时导电层间距减小和屏蔽体厚度降低, 使电磁波传输路径缩短, 最终导致 SET 下降。与上述规律不同, 相同 CNT 含量和总体积的 S、M、L 模块电导率分别为 1.40、1.99、2.24 S/m(图 11(c))。这是因为相同质量下, 小粒径珠粒的比表面积更大、接触点更多, CNT 更易附着于其表面。为保证 $S_O$、$M_O$、$L_O$ 泡沫珠粒在相同模具中成型后, 不同粒径样品内部的 CNT 含量一致, 模具中需填入更多 $L_O$ 珠粒。由于 $L_O$ 珠粒本身粒径较大, 成型时单个珠粒会受到更大的压缩比, 珠粒间 CNT 涂层接触更充分, 导电网络更致密, 因此电导率更高; 而小粒径珠粒受到的压缩程度较小, CNT 涂层接触不够充分, 故电导率较低。电导率随珠粒粒径减小而降低。

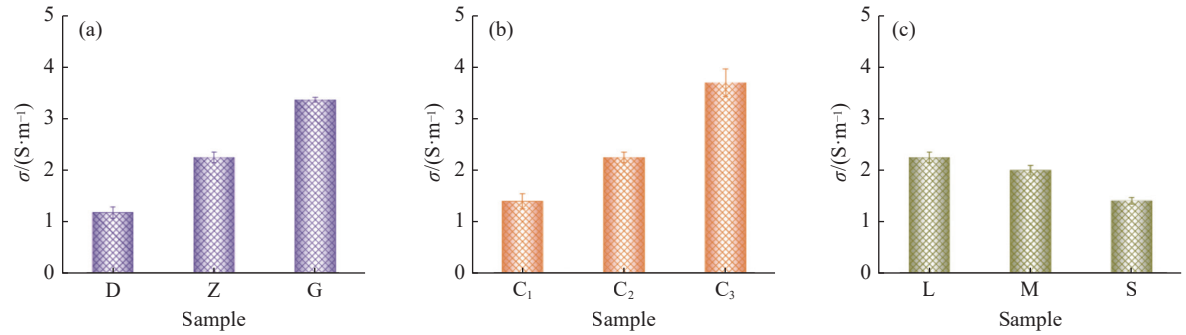



图 11　均匀导电网络结构的电导率

Fig. 11　Conductivity of uniform conductive network structures

综上, 对于隔离结构电磁屏蔽材料, 提高 CNT 含量、降低压缩比和增大珠粒粒径均能提升材料的电导率, 进而提升电磁屏蔽效能。其中, 降低压缩比和增大珠粒粒径在实现高屏蔽效能的同时, 可使用更低的 CNT 含量, 有效兼顾低反射和高吸收性能。

## 3　结　论

(1)PP/PS 发泡珠粒表面的凹凸结构易与 CNT 之间形成机械互锁作用, 无需对发泡珠粒进行其他表面处理, 即可使 CNT 涂覆于其表面; 另外, 挤出发泡灵活的珠粒粒径调控为规模化制备提供了有效的技术途径。

(2)采用环氧树脂辅助热压成型的方式, 使发泡珠粒牢固地黏结在一起, 从而形成了均匀的导电网络结

构, CNT 涂层受到挤压后形成致密的导电层, 以极低的 CNT 含量($\varphi$=0.017 6%)展现出优异的电磁屏蔽性能。

(3)珠粒粒径对屏蔽体的反射和吸收主要受控于网络结构导电层之间的距离以及导电层的电导率。相同 CNT 含量时, S、M、L 模块的电导率分别为 1.40、1.99、2.24 S/m, 对应的均匀导电网络结构的 $SE_T$ 分别为 15.79、19.56、20.20 dB。因为大粒径发泡珠粒受到的压缩更大, 珠粒之间导电网络更致密, 接触更充分, 因而电磁屏蔽效能更高。因此, 大粒径粒子更容易在低 CNT 含量下获得高电磁屏蔽效能。

(4)以 CNT 含量、压缩比、珠粒粒径为受控变量构筑的非对称结构电磁屏蔽材料, 其增强电磁波吸收、降低反射性能的首要前提是电磁波入射端屏蔽体与空气界面具备较高的阻抗匹配度, 使更多的电磁波进入屏蔽体内部被反射和耗散, 降低电磁波的二次污染。

**参考文献:**


[1] WEINBRENNER M, WEBER R, NEUMEYER T, ALTSTADT V. Influence of foam density on burning behavior of polymer bead foams [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(4): 51558.

[2] KUANG T R, JU J, CHEN F, LIU X H, ZHANG S D, LIU T, PENG X F. Coupled effect of self-assembled nucleating agent, Ni-CNTs and pressure-driven flow on the electrical, electromagnetic interference shielding and thermal conductive properties of poly (lactic acid) composite foams [J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109736.

[3] LIU T, FENG H Y, JIN C H, PAWLAK M, SAEB M R, KUANG T R. Green segregated honeycomb biopolymer composites for electromagnetic interference shielding biomedical devices [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152438.

[4] HUANG P K, SU Y Z, LUO H B, LAN X Q, CHONG Y K, WU F, ZHENG W G. Facile one-step method to manufacture polypropylene bead foams with outstanding thermal insulation and mechanical properties via supercritical $CO_2$ extrusion foaming [J]. Journal of $CO_2$ Utilization, 2022, 64: 102167.

[5] LUO H, SU Y, HUANG P, ZHENG H, ZHANG L, WU F, ZHAO Y, WU X, ZHENG W. Development of extruded polystyrene bead foams via supercritical $CO_2$ and secondary foaming technology [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(38): e55967.

[6] YANG S L, MA W J, REN X F, HAN D, WANG Z Z, XU D W. Lightweight polyethylene terephthalate bead foams with good interfacial adhesion and thermal insulation performance fabricated by supercritical carbon dioxide secondary foaming strategy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(10): e55072.

[7] ZHENG S, WANG Y, ZHU Y, ZHENG C X. Recent advances in structural design of conductive polymer composites for electromagnetic interference shielding [J]. Polymer Composites, 2024, 45(1): 43-76.

[8] DUAN H, ZHU H, GAO J, YAN D X, DAI K, YANG Y Q, ZHAO G Z, LIU Y Q, LI Z M. Asymmetric conductive polymer composite foam for absorption dominated ultra-efficient electromagnetic interference shielding with extremely low reflection characteristics [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(18): 9146-9159.

[9] ZENG Z, JIN H, CHEN M, LI W, ZHOU L C, XUE X, ZHANG Z. Microstructure design of lightweight, flexible, and high electromagnetic shielding porous multiwalled carbon nanotube/polymer composites [J]. Small, 2017, 13(34): 1701388.

[10] HU P, LYU J, FU C, GONG W B, LIAO J H, LU W B, CHEN Y P, ZHANG X T. Multifunctional aramid nanofiber/carbon nanotube hybrid aerogel films [J]. ACS Nano, 2020, 14(1): 688-697.

[11] YANG G Y, WANG S Z, SUN H T, YAO X M, LI C B, LI Y J, JIANG J J. Ultralight, conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene/PEDOT: PSS hybrid aerogels for electromagnetic interference shielding dominated by the absorption mechanism [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(48): 57521-57531.

[12] DENG Z, TANG P, WU X, ZHANG H B, YU Z Z. Superelastic, ultralight, and conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene/acidified carbon nanotube anisotropic aerogels for electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(17): 20539-20547.

[13] GAO W, ZHAO N, YU T, XI J, MAO A, YUAN M, BAI H, GAO C. High-efficiency electromagnetic interference shielding realized in nacre-mimetic graphene/polymer composite with extremely low graphene loading [J]. Carbon, 2020, 157: 570-577.

[14] CHEN Y, ZHANG L, MEI C, LI Y, DUAN G, AGARWAL S, GREINER A, MA C, JIANG S. Wood-inspired anisotropic cellulose nanofibril composite sponges for multifunctional applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(31): 35513-35522.

[15] CHEN Y, LUO H, GUO H, LIU K, MEI C, LI Y, DUAN G, HE S, HAN J, ZHENG J, E S, JIANG S. Anisotropic cellulose nanofibril composite sponges for electromagnetic interference shielding with low reflection loss [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276: 118799.

[16] YU X, LIANG X, ZHAO T, ZHU P, SUN R, WONG C P. Thermally welded honeycomb-like silver nanowires aerogel backfilled with polydimethylsiloxane for electromagnetic interference shielding [J]. Materials Letters, 2021, 285: 129065.

[17] MOAZEN S, SAHEBIAN S, HADDAD-SABZEVAR M. Low percolation behavior of HDPE/CNT nanocomposites for EMI shielding application: Random distribution to segregated structure [J]. Synthetic Metals, 2021, 281: 116900.

[18] MA R Y, YI S Q, LI J, ZHANG J L, SUN W J, JIA L C, YAN D X, LI Z M. Highly efficient electromagnetic interference shielding and superior mechanical performance of carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite with interface-reinforced segregated structure [J]. Composites Science and Technology, 2023, 232: 109874.

[19] WANG G, WANG L, MARK L H, SHAAYEGAN V, WANG G, LI H, ZHAO G, PARK C. 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): 1195-1203.

[20] JIA X, SHEN B, ZHANG L, ZHENG W. Construction of compressible polymer/MXene composite foams for high-performance absorption-dominated electromagnetic shielding with ultra-low reflectivity [J]. Carbon, 2021, 173: 932-940.

[21] XUE B, LI Y, CHENG Z, YANG S, XIE L, QIN S, ZHENG Q. Directional electromagnetic interference shielding based on step-wise asymmetric conductive networks [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1): 16.

[22] GU T, ZENG Z, WU S, SUN D X, ZHAO C S, WANG Y. Poly(L-lactic acid)/graphene composite films with asymmetric sandwich structure for thermal management and electromagnetic interference shielding [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143190.

[23] PENG Q, MA M, CHEN S, SHI Y, HE H, WANG X. Magnetic-conductive bi-gradient structure design of CP/PGFF/$Fe_3O_4$ composites for highly absorbed EMI shielding and balanced mechanical strength [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2023, 133: 102-110.

[24] WU C, ZENG L, CHANG G, ZHOU Y, YAN K, XIE L, XUE B, ZHENG Q. Composite phase change materials embedded into cellulose/polyacrylamide/graphene nanosheets/silver nanowire hybrid aerogels simultaneously with effective thermal management and anisotropic electromagnetic interference shielding [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6(1): 31.

[25] GUO P, XU Y, LYU M, ZHANG S. Fabrication of expanded ethylene-propylene-butene-1 copolymer bead [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(6): 2392-2402.

[26] XUE T, YANG Y, YU D, WALI Q, WANG Z, CAO X, FAN W, LIU T. 3D printed integrated gradient-conductive MXene/CNT/polyimide aerogel frames for electromagnetic interference shielding with ultra-low reflection [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15(1): 45.

[27] SU Y, HUANG P, LUO H, CHONG Y, ZHAO Q, WU M, ZHENG H, LAN X, WU F, ZHENG W. Supercritical $CO_2$ extrusion foaming and steam-chest molding of polypropylene/thermoplastic polyurethane bead foams [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(12): 9441-9448.

[28] LUO J, HUO L, WANG L, HUANG X, LI J, GUO Z, GAO Q, HU M, XUE H, GAO J. Superhydrophobic and multi-responsive fabric composite with excellent electro-photo-thermal effect and electromagnetic interference shielding performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123537.

[29] ZHANG C W, PENG Y, SONG Y, LI J J, YIN F X, YUAN Y. Periodic three-dimensional nitrogen-doped mesoporous carbon spheres embedded with Co/$Co_3O_4$ nanoparticles toward microwave absorption [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 24102-24111.

[30] SHENG A, REN W, YANG Y, YAN D X, DUAN H, ZHAO G, LIU Y, LI Z M. Multilayer WPU conductive composites with controllable electro-magnetic gradient for absorption-dominated electromagnetic interference shielding [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 129: 105692.

（责任编辑：王吉晶）