

# 微孔发泡聚合物基导电复合材料的研究进展

赵静静, 张晓黎\*, 王喜焕, 李 昆, 陈静波\*

(郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

**摘要:**概述了用超临界流体作为物理发泡剂对聚合物基导电复合材料进行微孔发泡的基本原理,总结了聚合物基导电复合材料及其微发泡复合材料的几种导电机理,简要介绍了近年来微孔发泡聚合物基导电复合材料电学性能的研究现状。并从微发泡聚合物基复合材料的基体特性、所使用的导电填料类型、导电填料的含量、填料在基体中的分散方法及微发泡复合材料的泡孔形态等几个方面,分析了影响微孔发泡聚合物基导电复合材料电学性能的主要因素,并展望了新型微孔发泡聚合物基导电复合材料的研究和发展趋势。

**关键词:**微发泡; 导电复合材料; 电学性能

聚合物通常都是电绝缘材料,在使用过程中容易产生静电集聚和放电现象,影响设备使用的灵敏性,干扰电路操作<sup>[1]</sup>。为了解决上述问题,常在聚合物基体中加入导电填料,使聚合物具有一定的导电性能,纳米填料是较重要的一类导电材料,但导电组分的引入在获得导电性能的同时,通常会降低聚合物的韧性<sup>[2]</sup>,针对添加导电组分所造成聚合物的脆性问题,人们提出了用微泡孔增韧聚合物基导电复合材料的研究思路<sup>[3]</sup>。微孔发泡聚合物基导电复合材料可被广泛应用于静电防护<sup>[4]</sup>、电磁屏蔽<sup>[5~7]</sup>、雷电保护板、电子封装及航空航天等领域。

微孔发泡材料是指生成泡孔直径小于  $10\mu\text{m}$ <sup>[8]</sup>,密度大约在  $10^9\sim 10^{12}\text{ cells/cm}^3$  的泡沫材料,其密度能比发泡前减少  $5\%\sim 95\%$ 。近十年来,微孔塑料因为质轻、韧性好、强度高、热稳定性好、介电常数小而被广泛关注。微孔塑料的制备方法有化学发泡法、物理发泡法。本文重点介绍了利用超临界流体辅助成型聚合物基微孔发泡材料,及其在电性能方面应用的研究。表1综述了近年来文献中的微孔发泡聚合物基导电复合材料体系,均以超临界流体作为物理发泡剂。

## 1 相关基本原理的概述

### 1.1 超临界二氧化碳发泡的基本原理

温度和压力都处于临界点以上的流体被称为超临界流体<sup>[9]</sup>。较常见的超临界流体有超临界氮气和超临界二氧化碳( $\text{ScCO}_2$ )。由于二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的临界温度为  $31.1^\circ\text{C}$ ,临界压力为  $7.37\text{MPa}$ ,易于实现,且经济节约、环境友好<sup>[10]</sup>,因此常采用  $\text{ScCO}_2$  作为物理发泡剂。

超临界流体微孔发泡过程如图1所示,一般将聚合物置于充满  $\text{ScCO}_2$  的高压反应釜中,在一定的实验温度下,当聚合物中的二氧化碳达到吸附平衡之后,使其达到热力学不稳定状态,聚合物中的  $\text{CO}_2$  成核并且生长,最后用冰水混合物使体系温度降低至聚合物的玻璃化转变温度以下,泡孔停止生长并且定型<sup>[11]</sup>。要使聚合物中的  $\text{CO}_2$  达到热力学不稳定状态,一般有快速升温法<sup>[12~14]</sup>和快速泄压法<sup>[15~18]</sup>两种。快速升温法是使体系温度快速升高,聚合物中的气体迅速成核并生长,但是该方法的制备工艺尤其是内部温度难以控制,影响所制得泡孔的均匀性。快速泄压法则较易控制,压力的骤降使聚合物与气体发生相分离,在聚合物体系中引发泡孔成核并且生长,可以通过控制发泡温度和压力来控制微发泡聚合物的泡孔形貌。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.03.005

收稿:2016-08-02;修回:2016-11-7;

基金项目:国家自然科学基金项目(11372284);河南省教育厅重点科研项目(15A430049, 17A430005);

作者简介:赵静静(1991—),女,硕士研究生,主要从事微发泡导电高分子材料制备、结构及性能研究;

\* 通讯联系人:张晓黎, E-mail: zhangxl@zzu.edu.cn; 陈静波, E-mail: chenjb@zzu.edu.cn.

表 1 近几年发表的微发泡导电复合材料体系

Table 1 Microcellular foamed conductive composites systems involved in recent years

| 导电填料           |               | 复合材料制备方法                 | 发泡方法                      |
|----------------|---------------|--------------------------|---------------------------|
|                |               | 反溶剂沉淀 <sup>[31~36]</sup> |                           |
| 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) | 多壁碳纳米管(MWCNT) | 溶液共混 <sup>[34]</sup>     | 间歇卸压发泡 <sup>[31~37]</sup> |
|                |               | 熔融共混 <sup>[35,37]</sup>  |                           |
|                |               | 原位聚合 <sup>[35]</sup>     |                           |
|                | 石墨烯           | 熔融共混 <sup>[2]</sup>      | 间歇升温发泡 <sup>[2]</sup>     |
|                | 不锈钢纤维         | 熔融挤出 <sup>[38]</sup>     | 注射发泡 <sup>[38]</sup>      |
| 聚丙烯(PP)        | MWCNT         | 熔融共混 <sup>[39,40]</sup>  | 间歇卸压发泡 <sup>[39,40]</sup> |
|                | 碳纤维           | 熔融挤出 <sup>[5,41]</sup>   | 注射发泡 <sup>[5,41]</sup>    |
|                | 石墨烯           | 熔融共混 <sup>[42]</sup>     | 间歇卸压发泡 <sup>[42]</sup>    |
| 聚碳酸酯(PC)       | MWCNT         | 熔融挤出 <sup>[12]</sup>     | 间歇升温发泡 <sup>[12,43]</sup> |
|                |               | 熔融共混 <sup>[43,44]</sup>  | 间歇卸压发泡 <sup>[44]</sup>    |
|                |               | 溶液共混 <sup>[45]</sup>     | 间歇升温发泡 <sup>[45,46]</sup> |
|                | 石墨烯           | 熔融共混 <sup>[46,47]</sup>  | 间歇卸压发泡 <sup>[42,47]</sup> |
|                | MWCNT         | 溶液共混 <sup>[1]</sup>      | 间歇卸压发泡 <sup>[1]</sup>     |
| 聚乳酸(PLA)       | 石墨烯           | 溶液共混 <sup>[48]</sup>     | 间歇卸压发泡 <sup>[48]</sup>    |
|                | 炭黑和 MWCNT     | 熔融共混 <sup>[49]</sup>     | 间歇升温发泡 <sup>[49]</sup>    |
| 聚苯乙烯(PS)       | MWCNT         | 超声振动 <sup>[50]</sup>     | 间歇卸压发泡 <sup>[50]</sup>    |
|                | 石墨烯           | 机械混合 <sup>[51]</sup>     | 间歇卸压发泡 <sup>[51]</sup>    |
| 聚乙烯(PE)        | MWCNT         | 熔融共混 <sup>[4]</sup>      | 间歇升温发泡 <sup>[4]</sup>     |
| 聚醚酰亚胺(PEI)     | MWCNT         | 溶液共混 <sup>[52]</sup>     | 间歇升温发泡 <sup>[52]</sup>    |
| 环氧树脂(EP)       | MWCNT         | 溶液共混 <sup>[29]</sup>     | 间歇升温发泡 <sup>[29]</sup>    |

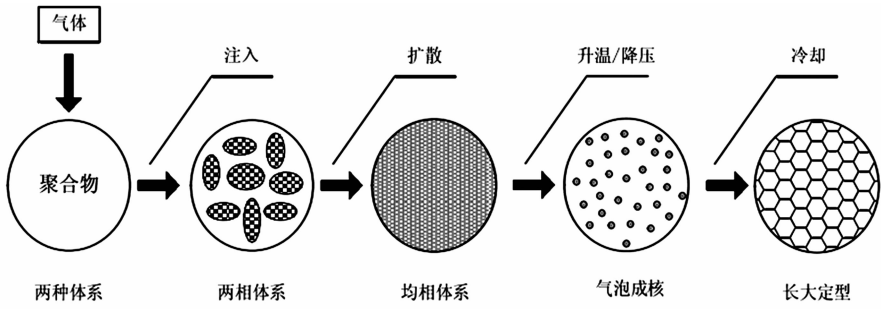


图 1 聚合物微发泡过程的示意图

Figure 1 Illustration of microcellular polymer foaming process

1.2 聚合物基导电复合材料的导电机理

聚合物基导电复合材料的导电机理较为复杂，一般包括如何形成导电回路和如何导电两个方面<sup>[19]</sup>。大量的实验表明，当导电填料的含量增加到某个临界值时，体系的体积电阻率会发生突变，导电填料含量的微小变化，会引起电阻率的显著改变，这种现象叫做“渗流现象”，这个临界值称为“渗流阈值”<sup>[20]</sup>。Miyasaka 等<sup>[21]</sup>针对该现象提出了相关热力学理论，该理论认为由于聚合物—填料界面层的形成而产生的界面能过剩对导电性的影响很大，随填料含量的增加，界面能过剩持续增大，当体系界面能过剩达到一个与聚合物种类无关的普适常数之后，导电网络开始形成，宏观上表现为体系的电阻率突然降低。

有关聚合物基导电复合材料导电机理的解释目前主要有导电通路、隧道效应和场致发射三种理论<sup>[22~24]</sup>。当导电填料加入到聚合物中时,一些导电粒子相互接触,形成导电通道;另一些分散在聚合物中,未形成导电通道,当通电以后,量子力学理论认为由热振动而被激活的电子,可以跃迁到相邻的导电粒子上去,这种现象被称为隧道效应;当导电粒子间的内部场强很大时,电子跃迁的几率很大,将产生场致发射。总之,复合体系的导电机理是由导电通道、隧道效应、场致发射三种机理综合作用并以其中一种机理为主导的导电现象<sup>[25~27]</sup>。

一般来说,当导电粒子密度较低时,隧道效应和场致发射起主导作用。前者是低场下电流传导的主要机制,后者是高场下电流传导的主要机制。当导电粒子密度高时,可形成大量的链状结构,这时导电通道的作用占主导地位。

1.3 微孔发泡聚合物基导电复合材料的导电机理

微孔发泡聚合物基导电复合材料的导电机理是发泡机制与导电填料分布机制共同作用的动态过程。微泡孔的引入使复合材料中的导电填料分布发生变化,进而影响导电网络的形成<sup>[28~30]</sup>。其机理示意图如图 2 所示:导电填料均匀分布在聚合物基复合材料中(见图 2a),在发泡过程中,随着泡孔的出现,泡孔周围的导电填料轻微旋转,在泡孔壁中互相搭接(交叉点),形成新的导电网络(见图 2b),因此材料的导电性逐渐增大;随着泡孔的进一步长大,泡孔壁变薄形成更多的搭接点(见图 2c);当泡孔增大到临界值以上,泡孔壁变得更薄甚至破裂使搭接点消失(见图 2d),导电网络破坏严重,因此材料的导电性开始下降。

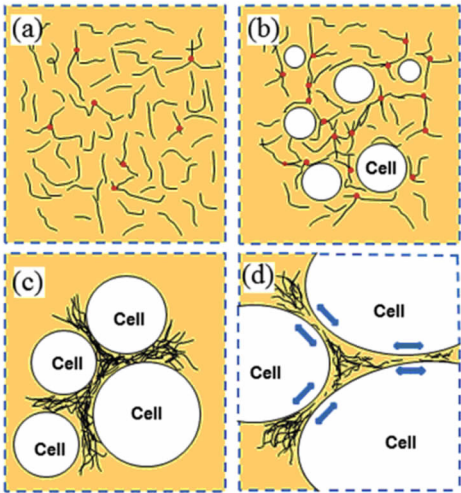


图 2 微发泡聚合物基导电复合材料的导电机理示意图<sup>[29]</sup>

Figure 2 Conducting mechanism schematic of microcellular foamed polymer-based conductive composites<sup>[29]</sup>

2 影响微孔发泡聚合物基复合材料电性能的主要因素

2.1 基体的影响

利用微孔发泡技术成型聚合物基发泡导电材料时,聚合物的黏度、极性、结晶性以及基体与导电填料之间的相容性等都会对材料的导电性能有不同程度的影响<sup>[53]</sup>。一般来说,聚合物结晶度越高,导电性越好<sup>[54]</sup>;聚合物交联度越高,导电性越差,多元复合体系作基体导电性更好<sup>[55]</sup>。在导电复合材料中,使导电填料和基体的极性越相近,或提高基体的结晶性,都是提高复合材料导电性较可取的方法。

2.2 导电填料的影响

研究发现,渗流阈值与导电填料的类型、尺寸、形状、取向及长径比等因素有关<sup>[31,56~58]</sup>。

2.2.1 填料种类 纳米导电填料主要有金属系和碳系材料两大类,前者有如纳米银、纳米铜等,后者有

炭黑、石墨、碳纳米纤维(CNFs)、碳纳米管(CNTs)等。将上述填料引入聚合物基体中,可以显著提高基体的电学性能,制备出电导率分布广泛的聚合物基导电复合材料,并应用于电磁屏蔽领域。通过对复合物进行发泡后,可显著降低复合物的密度,增加其“比屏蔽效能”,这在航空航天等领域具有非常重要的意义。

目前对微孔发泡聚合物基复合电材料的研究主要集中在碳填料体系,这些填料本身具有导电性,同时还具有耐高温、耐腐蚀、轻质、化学稳定等特性,是一类具有良好前景的填料。其中,直径小、长径比大、强度高、导电性好的碳纳米管就是近年来的研究热点。而金属系填料因其质量大、易腐蚀、弹性及加工性能差,只有在需要特别高的电导率时,才会选用导电性良好的银粉和金粉作为导电填料。此外,对填料进行一些功能化改性<sup>[59~61]</sup>也可提高材料的电性能。Bernal 等<sup>[62]</sup>发现一定含量的多壁碳纳米管(MWNTs)、功能化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)、功能化石墨烯(FGS)均可明显提高聚氨酯(PU)泡沫的电性能,尤其是 PU/FGS 复合泡沫材料。在高频范围内,聚氨酯泡沫的电磁屏蔽效应与频率无关,含 MWNTs 和 f-MWCNTs 的 PU 泡沫电磁屏蔽效应差别不大,而含 FGS 的 PU 泡沫比电磁屏蔽效能为  $15.15\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ,是纯 PU 泡沫  $7.6\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$  的两倍多,由于导电性能与电磁屏蔽性能有直接的关系,材料的电导率与电磁屏蔽效应趋势相同。

**2.2.2 填料含量** 一般说来,在泡沫材料中加入导电填料较少时,导电粒子间不易形成导电网络,材料导电性能比较差。只有在导电填料的含量高于临界值时,材料的导电性才有显著提高,且导电性能会随填料含量的增加而上升,但当导电填料加入过多时,由于纳米粒子的团聚作用,导电粒子反而不能紧密接触,致使导电性能不稳定。Zhang 等<sup>[2]</sup>用  $\text{ScCO}_2$  制备了含  $0.5\%(\text{wt})\sim 5.0\%(\text{wt})$  石墨烯的 PMMA/石墨烯泡沫材料。发现随石墨烯含量的增加,PMMA/石墨烯复合材料和泡沫材料的导电性能均有所提高,石墨烯的加入也使泡沫材料的电磁屏蔽效应,延展性和断裂韧性比未发泡的好。在  $8\text{GHz}\sim 12\text{GHz}$  频率范围内,石墨烯含量为  $1.8\%(\text{vol})$  时,其比电磁屏蔽效能可达  $17\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3\sim 25\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ 。

**2.2.3 填料在基体中的分散方法** 聚合物基导电泡沫复合材料的导电性在很大程度上取决于填料在微孔壁结构中的分散状态和导电结构的形成情况,而填料在孔壁结构中的分散与聚合物基复合材料的制备方法有关。为改善纳米填料在聚合物中的分散以及分布,常用的制备方法有熔融共混、溶液共混和原位聚合<sup>[63~65]</sup>,分别介绍如下:

#### (1) 熔融共混法

熔融共混法是将纳米填料与聚合物熔体通过机械强制剪切混合制备复合材料,这是目前工业上最常见的复合材料的制备方法。Bao 等<sup>[66]</sup>用熔融共混法制备了聚乳酸/石墨烯复合材料,发现石墨烯均匀分散在聚乳酸中,材料的结晶度、结晶速率、机械特性、导电性、阻燃性均有显著提高,其渗流阈值为  $0.08\%(\text{wt})$ 。

该法具有操作简单、成本低廉、可大规模生产且对环境友好等优点。但由于熔融聚合物的粘度较大,纳米粒子较难均匀分散,尤其是当粒子粒径较小时,其分散更加困难。而剪切力的存在,使得纳米粒子的长径比减小,提高其导电逾渗值,适当的剪切应力对纳米颗粒的分散又非常重要。此外,可通过在复合物中添加分散剂或者增溶剂来改善纳米粒子在体系中的分散效果。

#### (2) 溶液共混法

溶液共混法是通过机械搅拌或超声振荡的方式将聚合物和填料均匀分散于溶剂中,将溶剂蒸发后获得聚合物基复合材料。Nguyen 等<sup>[67]</sup>用溶液共混法制备聚氨酯/石墨烯薄膜复合材料,其渗流阈值为  $2.0\%(\text{wt})$ 。Al-Saleh 等<sup>[68]</sup>用该法制备了碳纳米管/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物复合材料,他们选用了四种溶剂,发现用三氯甲烷做溶剂制备的材料分散效果最好,其导电逾渗值只有  $0.06\%(\text{vol})$ 。

该法对纳米粒子的分散性显著优于熔融共混法。但溶剂用量大且较难去除,对环境污染严重,不易实现工业化生产。在溶剂挥发过程中纳米填料易重新团聚,为了解决纳米粒子的二次团聚问题,很多研究者采用反溶剂沉淀技术,即制备均匀分散的混合液后,再将分散液迅速倾倒入大量反溶剂中,聚合物在较短时间内从溶剂体系中沉淀和固化,最大限度地解决了纳米粒子在聚合物基体中的团聚,能够较好地实现纳米

粒子在聚合物体系中的均匀分散。虽然反溶剂沉淀技术制备的纳米复合材料的分散性能很好,但是需要消耗大量的溶剂,限制了其在工业中的应用。为此,人们又提出了溶剂消耗量少的原位聚合法<sup>[69]</sup>。

### (3) 原位聚合法

原位聚合法是在可聚合单元中加入填料,通过聚合反应,得到聚合物基无机填料复合材料,但制备过程较为复杂,一般常用于不熔不溶聚合物基复合材料的制备。Lee 等<sup>[70]</sup>采用该法制备水性聚氨酯/功能化石墨烯复合材料,该复合材料的导电逾渗值为 2%(wt)。Shrivastava 等<sup>[71]</sup>利用该法制备多壁碳纳米管/聚苯乙烯复合材料,选取的多壁碳纳米管不需要做任何表面改性,即可在聚苯乙烯基体中分散良好,其复合材料的导电逾渗阈值为 0.08%(wt)。但是,分散填料的过程需要耗费大量电力,难以大批量生产。另外,由于填料的阻聚作用,易出现聚合物分子量下降的现象<sup>[72]</sup>。此外,还有自由基聚合法、乳液聚合法、冻干法<sup>[73]</sup>和相分离技术<sup>[74]</sup>等,都可以将纳米颗粒分散在聚合物中。

Thomassin 等<sup>[35]</sup>分别用熔融共混法、反溶剂沉淀法、原位聚合法制备 PMMA/CNTs,研究发现在 CNT 含量为 2.0%(wt)时,原位聚合法制得的样品导电率分别是熔融共混法、反溶剂沉淀法得到样品的 10 倍和 3~5 倍,原因是熔融共混法制得的样品没有团聚现象,但是 CNTs 的长径比显著降低,反溶剂沉淀法制得的样品有大量团聚,自由基聚合法制得的样品虽有少量团聚( $<1\mu\text{m}$ ),但分散均匀。采用超临界二氧化碳发泡技术对通过自由基聚合法制备出来的样品进行发泡,微发泡材料对电磁波的吸收效率达到 90.0%以上。

## 2.3 泡孔形态

正如上文所述,微孔的引入对聚合物基导电复合材料的电学性能有显著影响。与未发泡材料相比,发泡材料的渗流阈值更低,电磁屏蔽效应更好,因为发泡使随机分布的 MWCNTs 之间的平均距离大大减小,利于导电网络的形成。

Monnereau 等<sup>[12]</sup>用熔融挤出法制备了 PC/MWCNTs 复合材料,又用  $\text{ScCO}_2$  对样品进行发泡处理。制得了密度为  $0.44\text{g}/\text{cm}^3$  的 PC/MWCNTs 泡沫材料,气泡的存在使其介电常数与导电率的比值增大,进而增加其吸收电磁波的效能,发泡材料的电磁波吸收效率高达 80.0%,而未发泡的效率最大仅为 60.0%。

Ameli 等<sup>[38]</sup>用微发泡注射成型法制备了体积空隙率高达 35.0%的 PP/不锈钢纤维泡沫材料。他们发现由发泡引起的电学性能的改变非常显著,渗流阈值从未发泡的 0.85%(vol)降低到已发泡的 0.21%(vol),降低了 75.0%。含 1.1%(vol)不锈钢纤维泡沫的比电磁屏蔽效能最大为  $75\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ,比含 1.0%(vol)不锈钢纤维未发泡样品的  $38\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$  要高很多。

聚合物基导电泡沫复合材料具备导电网络与泡孔结构双重网络型结构,泡孔结构对导电网络的形成有很大影响,这是制约泡沫材料电学性能的关键因素。描述微发泡材料的泡孔结构的参数主要有泡孔尺寸、泡孔尺寸分布、泡孔密度和泡孔壁厚<sup>[30,37,39,47,75,76]</sup>,泡孔结构直接影响到微发泡材料的体积密度以及膨胀倍率,并最终决定其力学性能和电性能。

Thompson 等<sup>[77]</sup>在对碳纤维/炭黑/环烯烃共聚物泡沫材料的研究中提出在发泡倍率较小,泡孔壁较厚时,泡孔的引入可能有助于两种导电填料间的相互搭接,形成新的导电网络。Athanasopoulos 等<sup>[30]</sup>在 PU/MWCNTs 体系的研究中指出,随着发泡倍率的进一步增加,泡孔壁变薄,多壁碳纳米管相互搭接而形成新导电网络,但另一方面,由于泡孔变大,泡孔壁厚度更薄,有可能造成原来的导电网络被破坏,进而造成电学性能的下降。

Tran 等<sup>[39]</sup>用  $\text{ScCO}_2$  发泡法制备 PP/CNT 泡沫材料,得到了不同形态的泡孔并研究了其电磁屏蔽效应。当体积膨胀率增加,泡孔平均尺寸减小时,泡沫材料的导电性增强。电磁屏蔽实验发现,CNT 含量为 0.1%(vol)的 PP/CNTs 泡沫能吸收频率为  $25\text{GHz}\sim 40\text{GHz}$  的入射辐射中的 90.0%,可以用作电磁屏蔽材料。

Gedler 等<sup>[47]</sup>研究了用  $\text{ScCO}_2$  制备的聚碳酸酯/石墨烯复合泡沫材料的电磁屏蔽特性与复合材料结

构、泡孔形态的关系。他们发现材料的导电性、相对介电常数和电磁屏蔽都依赖于复合材料结构、泡孔形态及发泡工艺条件。泡沫材料的最大比电磁屏蔽效能可为  $39\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ , 为未发泡材料 ( $1.1\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ) 的 35 倍, 相对介电常数增加到 3.25 倍, 可用于提高电子设备的性能。

Tran 等<sup>[37]</sup>用熔融共混法制得 PMMA/MWNTs 复合材料并用  $\text{ScCO}_2$  发泡, 讨论了发泡条件对泡孔形态的影响, 在测定了发泡材料的导电性后建立了泡孔结构和导电性能的关系。他们发现随着体积膨胀率的增大, 导电性增加(如图 3 所示), 这是因为与未发泡材料相比, 发泡材料在 MWNTs 含量较低时就可形成有效的导电网络。随着泡孔尺寸的增大, 导电性降低(见图 4a), 这是因为在泡孔增大过程中原有的导电网络逐渐被破坏; 但随着泡孔密度增大, 导电性增加(见图 4b)。一般在相同的体积密度下, 泡孔密度与泡孔尺寸呈负相关, 因此泡孔密度增大与泡孔尺寸减小效果相同, 均可使导电性增加。泡孔壁变薄会使导电性增加(见图 4c), 在薄的泡孔壁中 MWNTs 相互接触形成导电网络的几率增加, 但泡孔壁厚不能无限减小, 因为在减小过程中会破坏导电网络。总之, 当发泡材料体积膨胀率大, 泡孔尺寸小, 泡孔密度大, 泡孔壁薄时, 其导电性能好, 这将为高导电材料的制备提供一些参考。

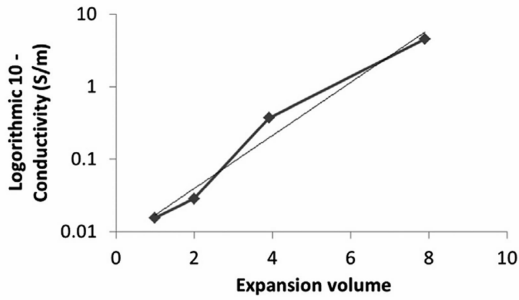


图 3 PMMA/MWNTs 泡沫的电导率与膨胀体积的关系<sup>[37]</sup>

Figure 3 Dependence of the expansion volume on the electrical conductivity for a PMMA/MWNTs foam<sup>[37]</sup>

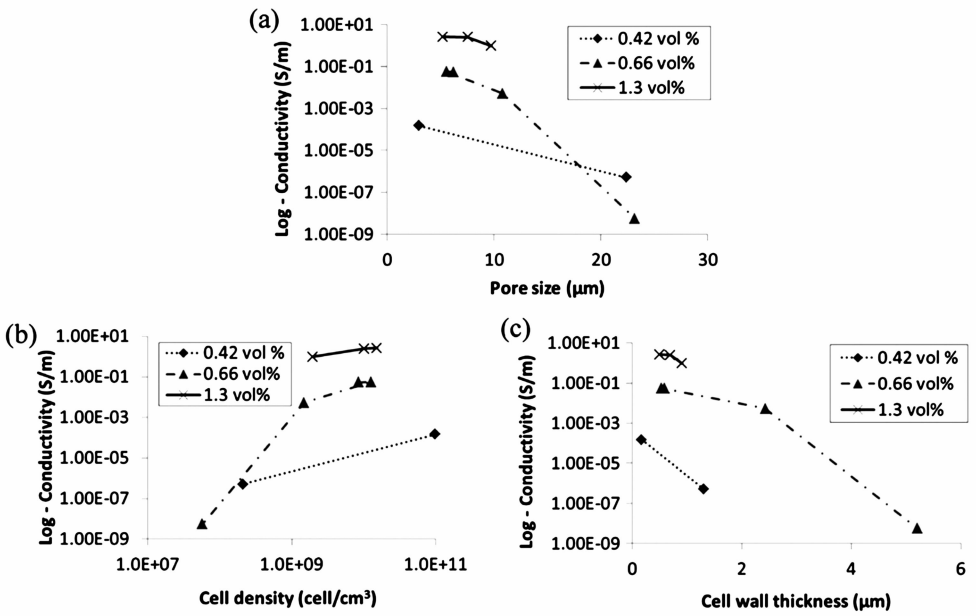


图 4 PMMA/MWNTs 泡沫的导电性与(a)孔隙大小,(b)泡孔密度,(c)泡孔壁厚度的关系<sup>[37]</sup>

Figure 4 Evolution of electrical conductivity for a PMMA/MWNTs foam with the (a) pore size, (b) cell density, (c) cell-wall thickness<sup>[37]</sup>

为了更进一步提高聚合物基导电泡沫复合材料的相关性能, 人们又制备出了功能梯度多孔材料。

Zhou 等<sup>[78]</sup>提出了两步发泡法,用超临界二氧化碳作发泡剂制备功能梯度多孔材料。第一步将样品放入压力容器中吸收超临界二氧化碳,第二步将样品取出用改装的热压设备使其发泡,发泡过程主要由饱和时间、发泡温度和发泡时间控制。研究发现,虽然泡孔结构的存在使样品的弯曲模量降低,但却大大提高了其韧性。可以通过优化梯度泡孔结构来获得有一定机械性能的材料。Yuan 等<sup>[79]</sup>提出了一步发泡法,在超临界 CO<sub>2</sub> 中将 PMMA 样品饱和 1h,之后在 2s 内快速泄压,体系呈现热力学不稳定状态,最后将样品放入冰水浴中使泡孔定型。

Monnereau 等<sup>[43]</sup>以 ScCO<sub>2</sub> 作发泡剂制备了梯度发泡的 PC/CNTs 泡沫,即外部发泡,芯部不发泡的材料。研究发现,当 CNTs 含量为 1.0%(wt)时,梯度发泡材料的吸收在 90.0%左右,而均匀发泡材料最好仅达到 70.0%;当 CNTs 含量为 2.0%(wt)时,梯度发泡材料的吸收大于 90.0%,而均匀发泡材料的大约为 80.0%。这是因为外部发泡部分的介电常数小,导电性能弱,限制了电磁信号的反射,内部实心部分导电性好,能高效吸收电磁射线,两者结合使材料呈现较高的电磁屏蔽性能。

### 3 展望

综上所述,由于导电填料的分散及泡孔的引入往往会影响泡沫材料中导电网络的构建,因此,填料的有效分散和泡孔形态的调控仍是制备导电性能优良的微发泡聚合物基导电复合材料的关键。虽然研究人员围绕聚合物基导电泡沫复合材料开展了较广泛的研究,但是有关导电泡沫泡孔结构和电性能关系的研究较少,为此需要进一步探索泡孔结构和电性能的关系,为未来微发泡聚合物基导电复合材料的广泛应用提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] He T, Liao X, He Y, Li G. Prog Nat Sci-Mater, 2013, 23(4): 395~401.
- [2] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, He Z, Yu Z Z. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(3): 918~924.
- [3] Zhi X, Zhang H B, Liao Y F, Hu Q H, Gui C X, Yu Z Z. Carbon, 2015, 82: 195~204.
- [4] Rizvi R, Kim J K, Naguib H. Smart Mater Struct, 2009, 18(10):104002.
- [5] Ameli A, Jung PU, Park CB. Carbon, 2013, 60: 379~391.
- [6] Li C, Yang G, Deng H, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. Polym Int, 2013, 62(7): 1077~1084.
- [7] Bernal M M, Martin-Gallego M, Molenberg I, Huynen I, Manchado M A L, Verdejo R. RSC Adv, 2014, 4(16): 7911.
- [8] 翟文涛,余坚,何嘉松. 高分子通报, 2009, (3): 1~9.
- [9] Karn P R, Cho W, Park H J, Park J S, Hwang S J. Int J Nanome, 2013, 8: 365.
- [10] Jacobs L J M, Kemmere M F, Keurentjes J T F. Green Chem, 2008, 10(7): 731~738.
- [11] Xu Z M, Jiang X L, Liu T, Hu G H, Zhao L, Zhu Z N, Yuan W K. J Supercrit Fluid, 2007, 41(2): 299~310.
- [12] Monnereau L, Urbanczyk L, Thomassin J M, Alexandre M, Jérôme C, Huynen I, Bailly C Detrembleur C. Polymer, 2014, 55(10): 2422~2431.
- [13] Miller D, Chatchaisucha P, Kumar V. Polymer, 2009, 50(23): 5576~5584.
- [14] Guo H, Kumar V. Polymer, 2015, 56: 46~56.
- [15] Goel S K, Beckman E J. Polym Eng and Sci,1994, 34(74): 1137~1147.
- [16] Costeux S, Zhu L. Polymer, 2013, 54(11): 2785~2795.
- [17] Bao J B, Liu T, Zhao L, Hu G H, Miao X, Li X. Polymer, 2012, 53(25): 5982~5993.
- [18] Hossieny N J, Barzegari M R, Nofar M, Mahmood S H, Park C B. Polymer, 2014, 55(2): 651~662.
- [19] 叶明泉,贺丽丽,韩爱军. 化工新型材料, 2008, 11: 13~15.
- [20] Weber M, Kamal M R. Polym composite, 1997, 18(6): 711~725.
- [21] Miyasaka K, Watanabe K, Jojima E, Aida H, Sumita M, Ishikawa K. J Mater Sci,1982, 17(6): 1610~1616.
- [22] Caldin E F. Chem Rev, 1969, 69(1): 135~156.
- [23] Miller J R. Chem Phys Lett, 1973, 22(1): 180~182.
- [24] Kumar S, Lively B, Sun L, Li B, Zhong W H. Carbon, 2010, 48(13): 3846~3857.
- [25] 蒋红梅,王久芬. 华北工学院学报, 1998, 19(3): 231~234.

- [26] Chen S A, Fang W G. *Macromolecules*, 1991, 24(6): 1242~1248.
- [27] Li C, Shi G, Liang Y, Ye W, Sha Z. *Polymer*, 1997, 38(20): 5023~5026.
- [28] Xu X B, Li Z M, Shi L, Bian X C, Xiang Z D. *Small*, 2007, 3(3): 408~411.
- [29] Li J, Zhang G, Ma Z, Fan X, Fan X, Qin J, Shi X. *Compos Sci Technol*, 2016, 129: 70~78.
- [30] Athanasopoulos N, Baltopoulos A, Matzakou M, Vavoulitis A, Kostopoulos V. *Polym Composite*, 2012, 33(8): 1302~1312.
- [31] Chen L, Ozisik R, Schadler L S. *Polymer*, 2010, 51(11): 2368~2375.
- [32] Chen L, Schadler L S, Ozisik R. *Polymer*, 2011, 52(13): 2899~2909.
- [33] Chen L, Goren B K, Ozisik R, Schadler L S. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(2): 190~196.
- [34] Zeng C, Hossieny N, Zhang C, Wang B. *Polymer*, 2010, 51(3): 655~664.
- [35] Thomassin J M, Vuluga D, Alexandre M, Jérôme C, Molenberg I, Huynen I, Detrembleur C. *Polymer*, 2012, 53(1): 169~174.
- [36] Li M, Shen Q, Zhang L. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2016, 31(2): 481~486.
- [37] Tran M P, Detrembleur C, Alexandre M, Jerome C, Thomassin J M. *Polymer*, 2013, 54(13): 3261~3270.
- [38] Ameli A, Nofar M, Wang S, Park C B. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, 6(14): 11091~11100.
- [39] Tran M P, Thomassin J M, Alexandre M, Jerome C, Huynen I, Detrembleur C. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216(12): 1302~1312.
- [40] Ameli A, Nofar M, Park C B, Pötschke P, Rizvi G. *Carbon*, 2014, 71: 206~217.
- [41] Ameli A, Jung P U, Park C B. *Compos Sci Technol*, 2013, 76: 37~44.
- [42] Antunes M, Gedler G, Abbasi H, Velasco J I. *Mater Today: Proc*, 2016, 3: S233~S239.
- [43] Monnereau L, Urbanczyk L, Thomassin J M, Pardoën T, Bailly C, Huynen I, Jérôme C, Detrembleur C. *Polymer*, 2015, 59: 117~123.
- [44] Lai S M, Hsu R C, Hsieh C Y, Chiu F C. *J Mater Sci*, 2015, 50(5): 2272~2283.
- [45] Ma H L, Zhang H B, Li X, Zhi X, Liao Y F, Yu Z Z. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(12): 4697~4703.
- [46] Gedler G, Antunes M, Velasco J I, Ozisik R. *Mater Lett*, 2015, 160: 41~44.
- [47] Gedler G, Antunes M, Velasco J I, Ozisik R. *Mater Design*, 2016, 90: 906~914.
- [48] Kuang T R, Mi H Y, Fu D J, Jing X, Chen B Y, Mou W J, Peng X F. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(2): 758~768.
- [49] Wu D, Lv Q, Feng S, Chen J, Chen Y, Qiu Y, Yao X. *Carbon*, 2015, 95: 380~387.
- [50] Fu D, Kuang T, Yen Y C, Li D, Benatar A, Peng X F, Lee L J. *J Cell Plast*, 2016: 0021955X16651253.
- [51] Yen Y C, Lee T, Chiu D, Chang F C, Lee L J. *J Cell Plast*, 2014, 50(5): 437~448.
- [52] Kim Y H, Li W. *J Cell Plast*, 2013, 49(2): 131~145.
- [53] 孙尧, 郭朝霞, 于建. *中国科技论文在线*, 2011, 02: 142~147.
- [54] 张澎湃, 孙丽萍. *林业机械与木工设备*, 2006, 34(6): 24~6.
- [55] 徐雨, 李颖, 徐文娇, 殷先德, 包建军. *高分子通报*, 2015, 03: 53~60.
- [56] Kirkpatrick S. *Rev of Mod Phys*, 1973, 45(4): 574~588.
- [57] Heo S I, Yun J C, Oh K S, Han K S. *Adv Compos Mater*, 2006, 15(1): 115~126.
- [58] Celzard A, McRae E, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Maréché J F. *Phys Rev B*, 1996, 53(10): 6209~6214.
- [59] Kango S, Kalia S, Celli A, Njuguna J, Habibi Y, Kumar R. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(8): 1232~1261.
- [60] Hayashida K, Matsuoka Y. *Carbon*, 2015, 85: 363~371.
- [61] Guimont A, Beyou E, Alcouffe P, Cassagnau P, Serghei A, Martin G, Sonntag P. *Polymer*, 2014, 55(1): 22~28.
- [62] Bernal M M, Molenberg I, Estravis S, Rodriguez-Perez M A, Huynen I, Lopez-Manchado M A, Verdejo R. *J Mater Sci*, 2012, 47(15): 5673~5679.
- [63] Kim H, Miura Y, Macosko C W. *Chem Mater*, 2010, 22(11): 3441~3450.
- [64] Kim H, Kobayashi S, AbdurRahim M A, Zhang M J, Khusainova A, Hillmyer M A, Abdala A A, Macosko C W. *Polymer*, 2011, 52(8): 1837~1846.
- [65] Yeh S K, Huang C H, Su C C, Cheng K C, Chuang T H, Guo W J, Wang S F. *Polym Eng Sci*, 2013, 53(10): 2061~2072.
- [66] Bao C, Song L, Xing W, Yuan B, Wilkie C A, Huang J, Guo Y, Hu Y. *J Mater Chem*, 2012, 22(13): 6088~6096.
- [67] Nguyen D A, Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, Shin C M, Kim B K. *Polym Int*, 2009, 58(4): 412~417.
- [68] Al-Saleh M H, Al-Anid H K, Hussain Y A. *Compos Part A-Appl S*, 2013, 46: 53~59.
- [69] 卢学峰, 南雪莉, 何玲, 郭鑫. *新技术新工艺*, 2010, (4): 49~51.
- [70] Lee Y R, Raghu A V, Jeong H M, Kim B K. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210(15): 1247~1254.
- [71] Shrivastava N K, Khatua B. *Carbon*, 2011, 49(13): 4571~4579.

[72] 董先明, 罗颖, 张淑婷, 符若文, 章明秋. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(3): 43~46.

[73] 张晓敏, 张力, 贺雪英, 吴俊涛. 化学进展, 2014, 11: 1832~1839.

[74] Ling J, Zhai W, Feng W, Shen B, Zhang J, Zheng W G. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(7): 2677~2684.

[75] Chen L, Rende D, Schadler L S, Ozisik R. J Mater Chem A, 2013, 1(12): 3837.

[76] Gedler G, Antunes M, Velasco J I. J Supercrit Fluid, 2015, 100: 167~174.

[77] Thompson M R, Motlagh G H, Oxby K J, Hrymak A N. J Appl Polym Sci, 2010, 115(2): 646~654.

[78] Zhou C, Wang P, Li W. Compos Part B-Eng, 2011, 42(2): 318~325.

[79] Yuan H, Li J, Xiong Y, Luo G, Shen Q, Zhang L. J Phys Conf Ser, 2013, 419: 012017.

## Research Progress of Microcellular Foamed Polymer-Based Conductive Composites

ZHAO Jing-jing, ZHANG Xiao-li\* , WANG Xi-huan, LI Kun, CHEN Jing-bo\*  
(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** In this paper, the basic principle of microcellular foamed polymer-based conductive composites using supercritical fluid as a physical foaming agent is briefly introduced. Several conductive mechanisms of polymer-based composites and its microcellular foamed materials are reviewed. The research status of these composites on the electrical properties in recent years are illustrated summarily. The main factors, such as the characteristics of the matrix, the type of nano-sized conductive fillers, the filler loading content, the dispersion methods of the additives in the matrix, and the cell morphology, which affect the electrical properties of microcellular foamed polymer-based conductive composites are analyzed. Finally, the research trends of the novel microcellular foamed polymer-based conductive composites is prospected.

**Key words:** Microcellular foaming; Conductive composites; Electrical properties