

聚合物及其碳纳米粒子复合体系微孔发泡与电磁屏蔽研究进展

张广成*, 李建通, 张鸿鸣, 樊 勋, 高 强, 刘 伟, 史学涛, 秦建彬

(西北工业大学, 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 西安 710072)

摘要:结合作者课题组的工作,对近年来基于超临界 CO₂ 的聚合物微孔发泡以及聚合物/碳纳米粒子复合体系的微孔发泡与电磁屏蔽进行了综述。首先对单一聚合物、多元聚合物和热固性聚合物的微孔发泡、泡孔结构和泡沫性能进行归纳总结,指出通过共混、共聚、结晶、交联网络与发泡工艺的调控可以获得泡孔尺寸更小、泡孔密度更高的聚合物微孔泡沫。随后,对热塑性聚合物/碳纳米粒子复合体系、热固性聚合物/碳纳米粒子复合体系的微孔发泡进行了综述,着重介绍了碳纳米粒子与泡孔结构之间的相互作用,指出借助于微孔发泡过程可以诱导碳纳米粒子在泡壁中富集、聚并、相互连接形成导电通道,从而制备出具有优异导电性和电磁屏蔽效应的轻质聚合物微孔材料。最后,对聚合物微孔材料以及聚合物微孔复合材料的未来发展提出了一些自己的看法。

关键词:超临界 CO₂; 微孔发泡; 泡孔结构; 聚合物/碳纳米粒子复合材料; 电磁屏蔽

引言

与传统聚合物泡沫相比,通过超临界流体制备的聚合物微孔泡沫平均泡孔尺寸 $1\sim 10\mu\text{m}$,泡孔密度 $10^9\sim 10^{12}$ 个/cm³,极小的泡孔尺寸和巨大的泡孔密度使得聚合物微孔泡沫具有质轻强度高、耐冲击、抗疲劳、热稳定、介电性能优异等一系列优点,被誉为“21 世纪最有发展前景的新型材料之一”^[1~3],在航空航天轻质材料、电子封装材料、汽车零部件和轨道交通等轻量化领域具有十分重要的应用价值。迄今为止,人们已经对超临界 CO₂ 制备聚合物微孔泡沫进行了较为全面深入的研究,在微孔发泡原理、发泡工艺、发泡设备以及泡沫结构与性能等方面有了广泛的研究报道^[13],并建立起了基于超临界 CO₂ 的气体传质、泡孔成核、泡孔生长、泡孔聚并破裂与稳定的全过程理论模型^[4,5]。近年来,该领域的研究已经开始从单一热塑性聚合物微孔发泡向多元多相复杂体系的热塑性聚合物微孔发泡拓展,从均聚物微孔发泡向共聚物微孔发泡拓展^[6~9],从热塑性聚合物微孔发泡向热固性聚合物微孔发泡拓展,从间歇法微孔发泡向具有工业化应用前景的挤出微孔发泡和注塑微孔发泡拓展^[2,10~12]。

碳纳米粒子密度低、种类多,具有优异的导电性能、热稳定性和力学性能,将其应用于聚合物微孔发泡领域有望得到一系列功能型微孔泡沫材料。前人已经对聚合物与碳纳米管^[14~17]、碳纳米纤维^[18]、还原石墨烯^[19,20]、石墨烯纳米片^[21,22]、纳米碳粉^[23,24]的复合体系进行了超临界 CO₂ 微孔发泡研究,结果发现,碳纳米粒子能够赋予微孔材料更高的强度、导电性和电磁屏蔽效能。同时,借助于微孔发泡,可较大幅度地降低复合材料的密度,还可以通过碳纳米粒子在微孔发泡过程中的聚并、取向、重排、连接来形成更加有效的导电网络,进一步提升微孔复合材料的导电性能和电磁屏蔽效能。例如,引入多壁碳纳米管(MWNTs)的聚乳酸(PLA)^[25]和环氧树脂(EP)^[15]复合材料,经超临界 CO₂ 发泡后得到的微孔复合材料的电导率渗透阈值明显降低,导电性能显著提升。PLA/1.5%(vol)MWNTs 微孔材料的电导率由 10^{-5}S/cm 增加至 10^{-2}S/cm ,提升 1000 倍左右;EP/3.0%(wt)MWNTs 微孔材料的电导率提升 100 倍左右。结合作者课题组的工作,本文对近年来聚合物微孔发泡以及聚合物/碳纳米粒子复合体系的微孔发

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.004

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-17;

基金项目:国家自然科学基金(51773170);

* 通讯联系人:张广成(1963-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事聚合物泡沫材料的研究。E-mail: zhangguc@nwpu.edu.cn.

泡与电磁屏蔽进行了综述。

1 聚合物微孔发泡的研究进展

1.1 单一聚合物的微孔发泡

1980年, Suh等^[26]最早采用超临界CO₂制备出无定形的聚苯乙烯(PS)微孔泡沫材料, 发现引入微孔后可以大幅度提高PS的韧性。随后, 人们采用超临界CO₂也制备出结晶型聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)微孔泡沫^[27]。此后聚碳酸酯(PC)^[28]、聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙醇酯(PET)^[29]、聚酰胺(PA)^[30]、聚醚醚酮(PEEK)^[2]等聚合物的微孔泡沫也被先后制备出来。在此领域, 多伦多大学Park等^[31~33]采用可视化技术和数学模拟技术, 建立了泡孔成核和泡孔生长模型, 系统研究了饱和压力、卸压速率、发泡温度等关键条件对泡孔成核和生长的影响, 发现CO₂气体溶解度与后续泡孔成核和生长关系密切, 卸压速率对泡孔密度影响较大, 发泡温度与基体的流变性能有关且对泡孔结构的影响较复杂。作者课题组马忠雷等^[2, 28]以超临界CO₂为发泡剂, 采用固态间歇法二次卸压工艺制备出具有双峰泡孔结构的微孔PC材料, 如图1所示, 发现双峰微孔PC比单峰微孔PC具有更高的拉伸、压缩和动态力学性能。

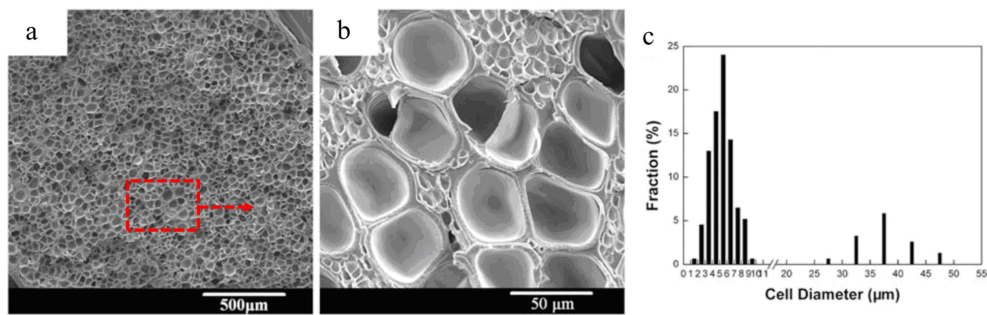


图1 具有典型双峰分布的PC微孔材料

a, b表示不同放大倍率下微孔PC的泡孔结构; c为相应的泡孔尺寸分布图^[28]

Figure 1 Typical bimodal distribution of cells in PC microcellular material

a, b. Cellular structures with different magnifications; c. distribution diagram of cell size with respect to the PC microcellular foam^[28]

1.2 多元聚合物的微孔发泡

多元聚合物(如共混物和共聚物)可产生不同尺度的相分离, 共混物中的微相尺寸在100nm~10μm的量级, 共聚物的相尺寸更小, 约为10~100nm^[34]。由于相结构和相界面的存在降低了泡孔成核过程中的能量势垒, 促进了异相成核。例如, 在PS和PMMA共混结构中, PMMA分子链分布在PS基体中, 形成海岛结构, 在发泡过程中诱导气体形成气泡核并生长为泡孔结构^[35], 如图2(a)所示。同样的结构在高性能聚合物如聚苯硫醚和聚醚醚酮(PPS/PEEK)共混体系^[36]、聚苯硫醚和聚醚砜(PPS/PES)共混体系^[3]以及聚苯硫醚和聚醚酰亚胺(PEEK/PEI)共混体系^[37]中也可以得到。作者课题组史学涛等^[62, 63]以PLA/聚丁二酸-丁二醇酯(PBS)体系和PLA/聚己二酸丁二醇-对苯二甲酸酯(PBAT)可生物降解体系为研究对象, 采用超临界CO₂发泡法制备微孔材料, 研究了聚乳酸中相结构和立构复合晶体结构对发泡过程中泡孔成核、泡孔生长和泡孔聚并的影响, 发现非晶高聚物和结晶高聚物共混有明显的相界面和结晶区域, 这些因素对超临界CO₂法制备的微孔材料中的泡孔结构产生明显影响, 通过调节两者的比例可得到不同形态的泡孔结构。共聚物基体由于相结构更加精细, 可以得到泡孔尺寸更小、泡孔密度更高的泡孔结构。采用共聚物发泡还可以得到泡孔尺寸小于100nm的纳米孔泡沫, 纳米孔泡沫展现出更加优异的透明性、绝热性、超低介电性、吸附分离性、热稳定性和力学性能。例如, 聚甲基丙烯酸甲酯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物(PMMA-*b*-PB-*b*-PMMA)体系^[38], 在发泡过程中核壳结构粒子中软段

PB 相作为 CO₂ 的存储区域,硬段 PMMA 相作为成核相,气泡核在 PMMA 相附近形成,周围富含 CO₂ 气体的 PB 相提供足够的气体供气泡生长而得到微孔结构,如图 2b 所示。又如,聚苯乙烯嵌段聚乙烯丙烯共聚物(PS-*b*-poly(ethylene propylene))^[39]也是这样的例子。

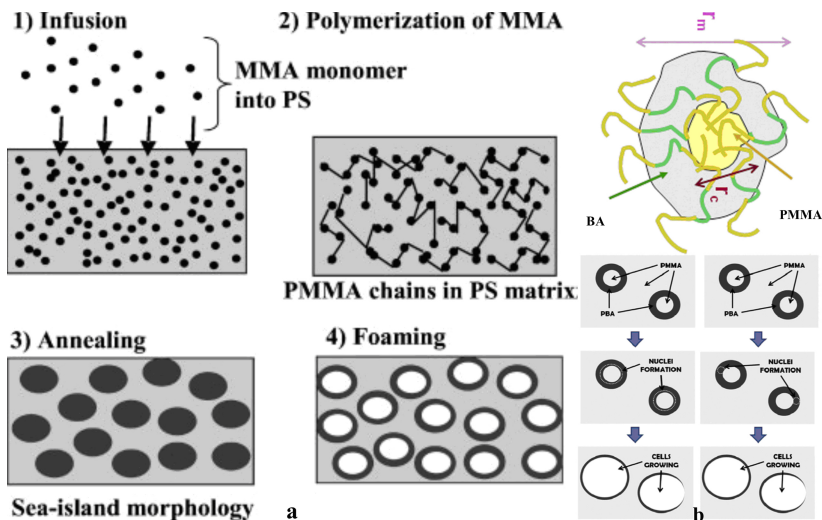


图 2 共混物和共聚物发泡示意图

- a. MMA 在 PS 基体中的分散并聚合形成具有海岛结构的 PMMA/PS 基体相随后超临界 CO₂ 发泡^[35];
b. CO₂ 气体在 PMMA-*b*-PB-*b*-PMMA 共聚物相中分散、成核及膨胀发泡示意图^[38]

Figure 2 The scheme of foaming process

- a. The island-sea structure of PMMA/PS blend caused by MMA disturbing in the PS matrix and subsequent blend foaming in terms of CO₂; b. the scheme regarding to CO₂ solution, gas nucleation and expansion in PMMA-*b*-PB-*b*-PMMA copolymer matrix^[38]

1.3 热固性聚合物微孔发泡

传统热固性泡沫,如聚氨酯、聚异氰脲酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂和有机硅泡沫,通常采用化学发泡或物理发泡,其固化过程与发泡过程的协调十分重要^[40]。超临界 CO₂ 作为发泡剂制备微孔热固性泡沫面临诸多挑战,由于三维交联网络的存在,CO₂ 气体迁移受到极大阻碍,对泡孔成核和生长造成不便。对热固性环氧树脂来说,交联程度和交联点间分子量(MC)对超临界 CO₂ 微孔发泡影响十分显著^[41]。目前制备环氧树脂微孔泡沫主要通过控制基体性能,例如通过控制固化条件改变 MC 值^[42,43,47],通过改变固化剂类型和用量改善基体预固化度^[9,45],通过引入增韧剂对环氧树脂进行增韧改善基体粘弹性^[46]等。Akihiro 等^[41]通过研究不同分子量环氧低聚物在多种固化条件下的预固化度和泡孔结构的关系,得出能够形成微孔泡沫结构的 MC 值大约在 10⁴ g · mol⁻¹ 以上。华东理工大学赵玲等^[42,43]针对 E51 环氧树脂,通过调节固化条件控制预固化度,从而制备出泡孔尺寸约 100 μm、泡孔密度大于 10⁵ 个/cm³ 的环氧微孔材料。西北工业大学张广成等^[44~47]选取分子量 1428~2000 g · mol⁻¹ 的高分子量环氧树脂 CYD-014U,对其基体性能、固化剂用量、固化条件、增韧改性等因素与超临界 CO₂ 发泡关系进行系统深入的研究,发现当固化剂 2-乙基-4-甲基咪唑用量为树脂的 35% (mol) 时,可制备出泡孔尺寸 10.6 μm、泡孔密度 1.03 × 10⁹ 个/cm³ 的环氧微孔材料。微孔环氧的冲击强度提升了 39%^[44,45]。此外,作者课题组樊勋等^[46]采用液体端羧基丁腈橡胶 CTBN 增韧的 E12 环氧树脂体系,泡孔尺寸进一步降低为 1~2 μm,泡孔密度增加到 5.60 × 10¹⁰~6.28 × 10¹⁰ 个/cm³ (见图 3)。

2 聚合物/碳纳米粒子复合体系的微孔发泡与电磁屏蔽研究进展

在基体发泡研究的基础上引入碳纳米粒子,不仅可以提升泡孔成核效率,增强泡壁强度,还可以赋予

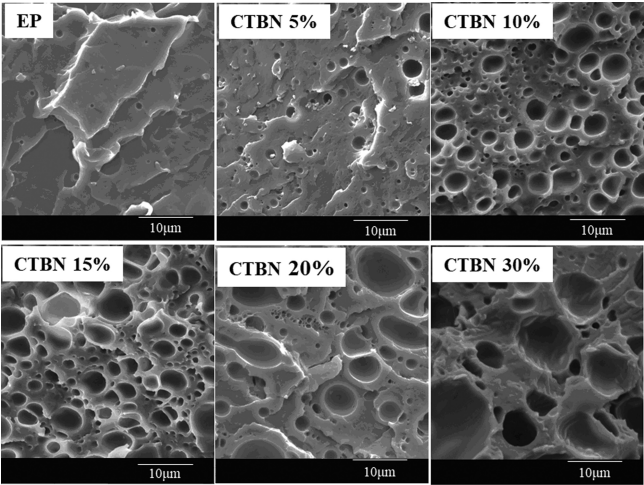


图 3 环氧树脂/不同 CTBN 体系微孔材料的 SEM 照片,发泡温度 120℃,发泡时间 20s^[46]

Figure 3 SEM images of foamed epoxy resin containing various CTBN content at foaming temperature of 120℃ during foaming time of 20s^[46]

微孔泡沫一定的功能性,如介电性能、导电性能和电磁屏蔽等^[48,49]。例如,碳纳米粒子被引入聚合物基体并经微孔发泡后,纳米粒子会重新富集分布于泡壁周围,形成新的导电网络,从而可促进电子的传导(如图 4 所示),本身的泡孔结构在减轻重量的同时还会多次反射电磁波,结果进一步提升了复合体系的电磁屏蔽效能 EMI。

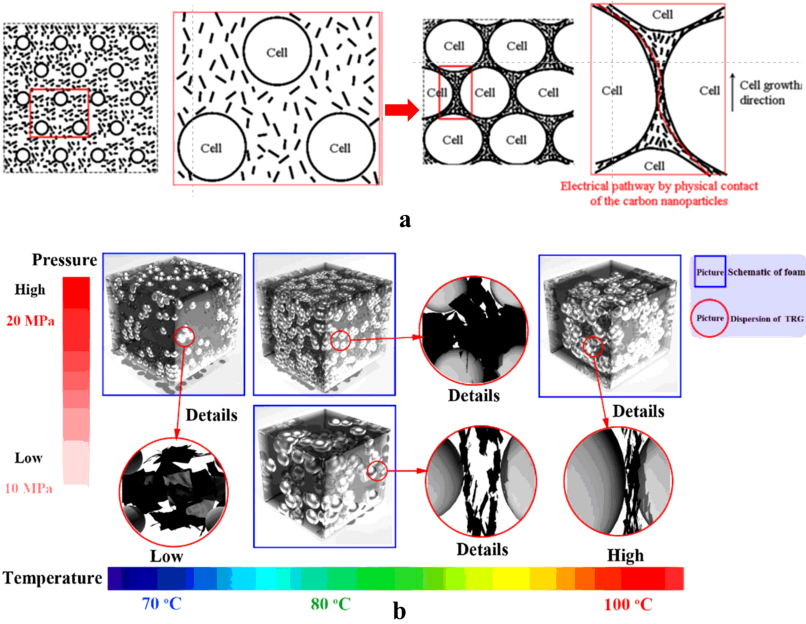


图 4 碳纳米粒子在泡孔结构中的分布示意图

a.在泡孔生长过程中,一维碳纳米粒子在泡孔间分布;b.泡孔挤压过程中二维碳纳米粒子在泡孔间分布^[50,51]

Figure 4 The distribution of carbon nanofillers in cells

- a. Carbon nanoparticle with 1-D structure located in the area among several cells during cell growth;
- b. carbon nanoparticle with 2-D structure located in the area among several cells during cells' biaxial stretching^[50,51]

2.1 热塑性聚合物/碳纳米粒子微孔复合体系

人们已经对多壁碳纳米管(MWCNTs)、碳纳米纤维(CNF)、石墨烯(Graphene)、石墨烯纳米片(Graphene nanoparticle sheet, GNPS)、纳米碳粉(NCB)等纳米粒子与众多热塑性聚合物复合得到的微孔泡沫进行了研究^[17,19,24,52~58]。其中,MWCNTs 与 PS^[53]、PC^[54]、PU^[55]、PLA^[25]、PMMA^[17]等聚合物复合并经过超临界 CO₂ 发泡制备出的微孔复合泡沫具有优异的导电性能和电磁屏蔽效能(EMI SE)。例如,添加了 10.0%(wt)MWCNTs 的 PLA 微孔复合泡沫具有低密度(0.3g/cm³)、高电导率(~3.4S/m)和优异的 EMI SE(~23dB 和~77dB/(g/cm³))^[25];MWCNTs 和 NCB 复合改性的 PLA 因 NCB 把 MWCNTs 自由端连接了起来,结果提升了微孔复合材料的导电性。作者课题组张鸿鸣等^[17]以 PMMA 为基体,将 Fe₃O₄@MWCNTs 混杂纳米填料引入到基体中并经过超临界 CO₂ 微孔发泡,制得了密度为 0.22~0.38g/cm³、比电磁屏蔽效能 50dB/(g/cm³)的轻质微孔泡沫材料;他们^[21]还采用超临界 CO₂ 法制备出 1D-2D 协同作用的 PMMA/MWCNTs-GNPS 微孔复合泡沫材料,在超临界 CO₂ 作用下,GNPS 可以和 MWCNTs 相互剥离,从而使分散性得到改善,在发泡作用下碳纳米粒子重新分布在泡孔壁上,促进了 1D-2D 导电通道的形成,结果制得了 EMI SE 为 36dB 的材料,如图 5 所示^[21]。Park 等^[64]通过 PLA 珠粒发泡,再经 MWCNTs 涂敷后成型构筑隔离结构,得到了质轻、隔热、导电的电磁屏蔽材料,其 EMI SE 可达到 50dB 左右。

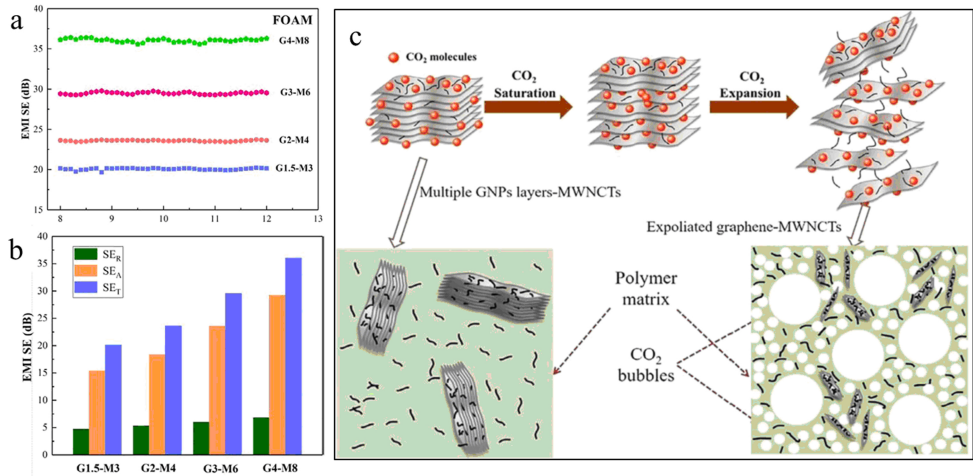


图 5 PMMA/MWCNTs-GNPS 微孔复合材料电磁屏蔽和碳纳米粒子分散

a.不同 GNPS 和 MWCNTs 含量 PMMA/MWCNTs-GNPS 微孔复合材料电磁屏蔽效能;b.SE_A、SE_R 在 SE_T 中的占比;
c.在超临界 CO₂ 作用下 GNPS 和 MWCNTs 相互剥离和分散与协同导电^[21]

Figure 5 The EMI SE and nanofiller dispersion in PMMA/MWCNTs-GNPS composites

a. EMI SE of PMMA/MWCNTs-GNPS microcellular composites with different GNPS and MWCNTs loading;
b. the proportion of SE_A and SE_R in SE_T for EMI SE of PMMA/MWCNTs-GNPS microcellular composites;
c. the mechanism of mutual exfoliation of GNPS and MWCNTs and their dispersion under supercritical CO₂ and synergetic conductive effect^[21]

2.2 热固性聚合物/碳纳米微孔复合材料

碳纳米粒子改性的热固性聚合物具有力学、耐热和工艺方面的优势,未发泡的环氧树脂/碳纳米复合材料已被广泛应用于电磁屏蔽效能的研究^[65]。Aal 等^[66]利用增塑的炭黑(CB)改性环氧树脂,发现随着炭黑含量的增加,体系的电导率、载流子迁移和电子迁移都大幅度提升,添加 20%(wt)和 30%(wt)的 CB 可得到 29.5dB 和 44.0dB 的电磁屏蔽效能(EMI SE)。Hashemiet 等^[67]发现,在电场作用下单壁碳纳米管(SWCNT)在环氧树脂中轴向极化并定向排列(如图 6 所示),所制备出的 SWCNT 含量为 0.6%(wt)的环氧树脂/SWCNT 复合材料,具有 12.8dB 的屏蔽效能。多壁碳纳米管和碳纤维复合改性的环氧树脂

也具有优异的电磁屏蔽效能^[70]。此外,借助碳纳米管气凝胶的多孔性,利用渗透方法将环氧树脂注入该多孔海绵中,最终可制得 EMI SE 为 33dB 的屏蔽材料^[68]。类似的,石墨烯气凝胶(GA)是具有三维结构的轻质材料。Wan 等^[69]发明了一种环氧树脂/石墨烯气凝胶复合材料并用于电磁屏蔽研究,其中,GA 通过氧化石墨烯化学还原和自组装制备,环氧树脂通过浸渍方法进入其中,经固化得到 EP/GA 气凝胶复合材料。连续的导电结构可有效地将电磁能转换成热能和涡流,在 10~20GHz 波段的 EMI SE 可达到 30dB。上述环氧基复合材料虽具有高效屏蔽效能,但未引入孔结构,材料的整体密度较大。最近, Mishra 等^[71]采用 3D 打印的方法为环氧树脂/碳纤维层压复合材料预先制备了聚乳酸网格结构,其中通过化学沉积法将 Fe₃O₄ 等磁性粒子附着在碳纤维上以增强屏蔽效能,最终利用溶剂将聚乳酸骨架溶解去除,得到具有大孔结构的环氧树脂/碳纤维层压复合材料,其 EMI SE 可达到 41dB。

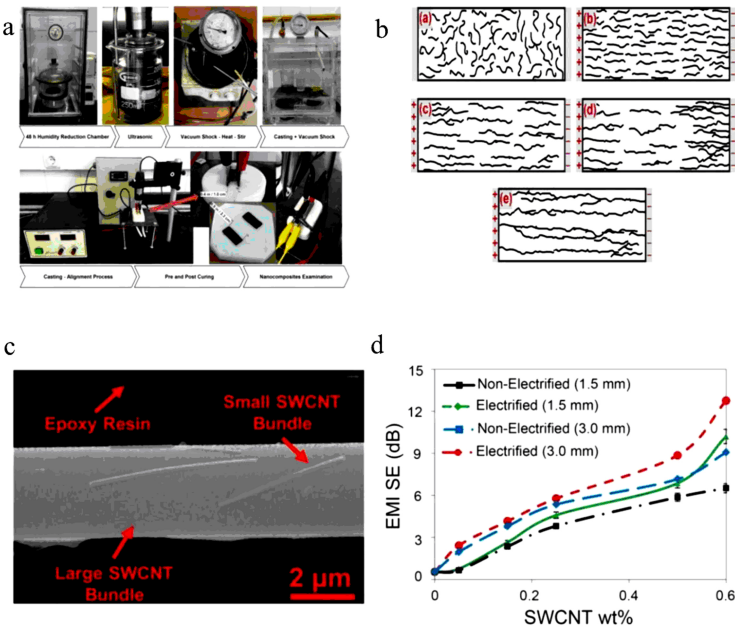


图 6 EP/SWCNT 复合材料制备、结构和电磁屏蔽性能

a. 通过电场和非电场方法制备 EP/SWCNT 复合材料流程图;b. 在直流电场作用下 SWCNT 在 EP 基体中的定向排列示意图;c. 扫描电镜下 SWCNT 在 EP 基体中的定向排列;d. 通过电场和非电场处理的 EP/SWCNT 复合材料电磁屏蔽效能对比^[67]

Figure 6 The fabrication, structure and EMI SE of EP/SWCNT composites

a. The flow depicting the generation process of EP/SWCNT composites associated with electric and non-electric field; b. SWCNT orientation in EP matrix under direct current electric field; c. the phenomenon of SWCNT orientation in EP matrix exhibited in SEM image; d. the EMI SE comparison between EP/SWCNT composite under electric field and EP/SWCNT composite without electric field^[67]

对发泡材料而言,传统上采用化学发泡法也可以得到具有导电和电磁屏蔽性能的泡沫材料,其屏蔽效能可达到 30~70dB^[72~75]。但利用此法所得复合材料泡沫的密度较大,而且泡孔尺寸大(50~200μm),密度小(~10⁵ 个/cm³),电磁波损耗主要依赖纳米填料。然而,采用超临界 CO₂ 法制备的环氧树脂/碳纳米粒子微孔复合材料,具有发泡过程绿色环保、密度低、力学性能良好、泡孔尺寸小(0.1~10μm)且密度大(10⁹~10¹¹ 个/cm³)、发泡过程对纳米粒子重新分布和电磁波多次反射吸收作用明显等一系列优势,如图 7 所示。目前,作者课题组李建通等^[14~16,18,23]在超临界 CO₂ 发泡制备热固性环氧树脂/碳纳米复合微孔材料方面做了许多研究,他们在单一环氧树脂超临界 CO₂ 微孔发泡^[44~47]的基础上,引入碳纳米纤维(CNF),制备了 EP/CNF 复合微孔材料,发现 CNF 可有效增加异相成核,提高泡孔数

量,同时,泡孔生长诱导 CNF 沿泡孔重新分布和取向,使 CNF 相互搭接构建起有效导电网络,结果发现,微孔复合材料表现出良好的导电和电磁屏蔽性能,电导率由未发泡的 10^{-12} S/m 提高到 10^{-4} S/m,EMI SE 从 4.3dB 提高到 16.5dB,并且分散良好的 CNF 明显提高了微孔材料的拉伸和冲击强度^[18]。同样,李建通等^[15,16]通过用磷酸锆辅助分散的 MWCNTs 制备 EP/MWCNTs 复合微孔材料,发现微孔结构可明显诱导 MWCNTs 取向,提升导电性和 EMI SE;樊勋等^[14]在对环氧树脂增韧改性的基础上,在 CTBN 增韧的环氧树脂中引入 MWCNTs,制得了泡孔尺寸 400nm 左右、EMI SE 值为 22.90dB 的微孔复合材料;樊勋等^[23]对环氧树脂、超支化环氧树脂、碳纳米粉(NCB)和银纳米片复合体系进行微孔发泡,制得了膨胀倍率 20 左右、密度 $<0.075\text{g/cm}^3$ 、导热系数 $58.71\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、电导率 89.12S/m 、屏蔽效能 $334.59(\text{dB}\cdot\text{cm}^3)/\text{g}$ 的高发泡倍率的轻质隔热电磁屏蔽微孔复合材料。

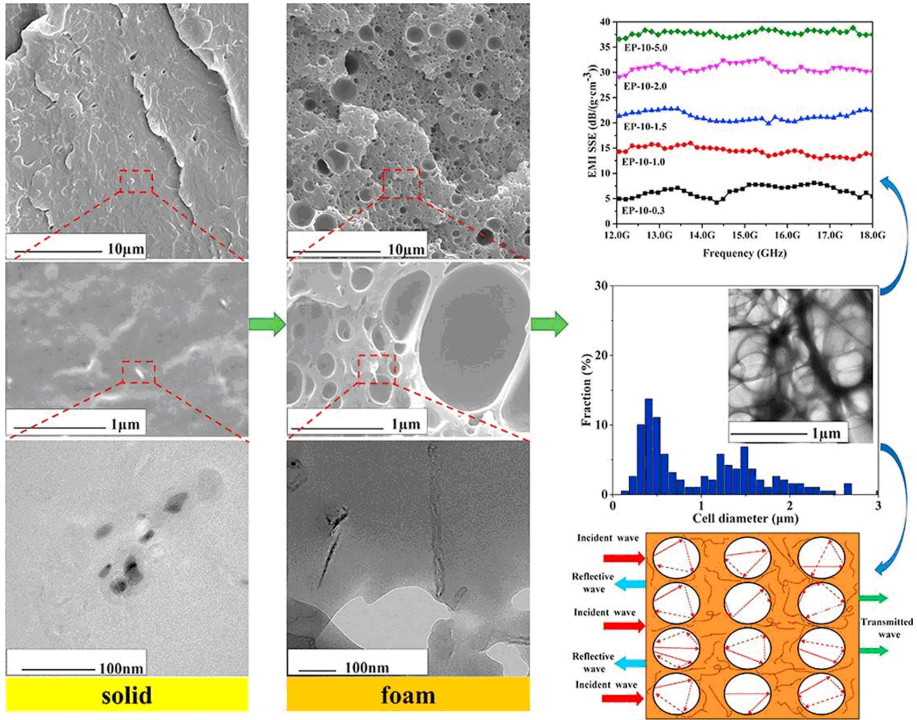


图 7 环氧树脂/CTBN/MWCNTs 微孔材料泡孔结构和 EMI SE:

从左到右依次为 CTBN 和 MWCNTs 在未发泡基体中的分散,微孔结构和 MWCNTs 在发泡基体中的分布以及泡孔结构和碳纳米粒子对电磁波的损耗示意和电磁屏蔽效能^[14]

Figure 7 The cellular structure and EMI SE of epoxy/CTBN/MWCNTs microcellular composite
The pictures in left shown the dispersion of CTBN and MWCNTs in epoxy matrix; middle picture illustrating cell's microstructure and MWCTNs distribution in the composite foam; the right demonstrating the composites' EMI SE and corresponding electromagnetic wave's attenuation^[14].

3 结束语

基于超临界 CO₂ 法制备聚合物微孔材料和聚合物微孔复合材料的研究主要集中在热塑性聚合物,通过交联网络的控制能够实现热固性聚合物的微孔发泡。对于聚合物微孔材料,未来将趋于向泡孔尺寸更小、泡孔密度更高的微米/纳米孔的多级孔结构材料发展,聚合物基体将趋于使用多元多相和高性能的聚合物。对聚合物微孔复合材料,各向异性和具有功能性的微孔复合材料将成为新的发展方向,通过对微孔结构和纳米粒子分布方式的调控以及多层次结构的综合利用,可以制备出具有良好力学性能与热、光、电和电磁性能一体化的轻质功能型微孔复合材料。

参考文献：

- [1] Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solids: Structure and Properties. Cambridge: Cambridge University Press, 1997: 70~82.
- [2] Yang Q, Zhang G C, Ma Z L, Li J T, Fan X L. J Appl Polym Sci, 2015, 132(39): 1~11.
- [3] Ma Z L, Zhang G C, Shi X T, Yang Q, Li J T, Liu Y, Fan, X L. J Appl Polym Sci, 2015, 132(40): 1~14.
- [4] Tammaro D, D'Avino G, Di Maio E, Pasquino R, Villone M M, Gonzales D, Groombridge M, Grizzuti N, Maffettone P L. Chem Eng J, 2016, 287: 492~502.
- [5] Pastore Carbone M G, Di Maio E, Iannace S, Mensitieri G. Polym Test, 2011, 30(3): 303~309.
- [6] Sarver J A, Sumey J L, Williams M L, Bishop J P, Dean D M, Kiran E. J Appl Polym Sci, 2018, 135(7): 1~24.
- [7] Wang K, Wang S, Wu F, Pang Y, Zhai W, Zheng W. Polym Bull, 2016, 73(4): 941~957.
- [8] Li L, Nemoto T, Sugiyama K, Yokoyama H. Macromolecules, 2006, 39(14): 4746~4755.
- [9] Li J T, Zhang G C, Fan X L, Fan X, Zhou L S, Li J W, Shi X T, Zhang H M. J Cell Plast, 2017, 53(6): 663~681.
- [10] Ma Z L, Zhang G C, Yang Q, Shi X T, Liu Y. J Cell Plast, 2015, 51(3): 307~327.
- [11] Chauvet M, Sauceau M, Fages J. J Supercrit Fluid, 2017, 120(2): 408~420.
- [12] Sun X, Turng L S. Polym Eng Sci, 2014, 54(4): 899~913.
- [13] Di Maio E, Kiran E. J Supercrit Fluid, 2018, 134: 157~166.
- [14] Fan X, Zhang G C, Li J T, Shang Z Y, Zhang H M, Gao Q, Qin J B, Shi X T. Compos Pt A-Appl Sci Manuf, 2019, 121: 64~73.
- [15] Li J T, Zhang G C, Ma Z L, Fan X L, Fan X, Qin J B, Shi X T. Compos Sci Technol, 2016, 129: 70~78.
- [16] Li J T, Zhang G C, Zhang H M, Fan X, Zhou L S, Shang Z Y, Shi X T. Appl Surf Sci, 2018, 428: 7~16.
- [17] Zhang H M, Zhang G C, Li J T, Fan X, Jing Z X, Li J W, Shi X T. Compos Pt A-Appl Sci Manuf, 2017, 100: 128~138.
- [18] Li J T, Zhang G C, Shang Z Y, Fan X, Zhang H M, Zhou L S, Shi X T. J Appl Polym Sci, 2018, 135(43): 1~11.
- [19] Shen B, Li Y, Zhai W T, Zheng W G. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8: 8050~8057.
- [20] Min Z Y, Yang H, Chen F, Kuang T R. Mater Lett, 2018, 230: 157~160.
- [21] Zhang H M, Zhang G C, Tang M, Zhou L S, Li J T, Fan X, Shi X T, Qin J B. Chem Eng J, 2018, 353: 381~393.
- [22] Zakiyan S E, Azizi H, Ghasemi I. Compos Sci Technol, 2018, 157: 217~227.
- [23] Fan X, Zhang G C, Gao Q, Li J T. Chem Eng J, 2019, 372: 191~202.
- [24] Wu D F, Lv Q L, Feng S H, Chen J X, Chen Y, Qiu Y X, Yao X. Carbon, 2015, 95: 380~387.
- [25] Kuang T R, Chang L Q, Chen F, Sheng Y, Fu D J, Peng X F. Carbon, 2016, 105: 305~313.
- [26] Martini J E, Suh N P, Waldman F A. USA, 4473665. 1984-09-25.
- [27] 张玉霞. 微孔塑料成型技术, 北京: 化学工业出版社, 2004: 1~4.
- [28] Ma Z L, Zhang G C, Yang Q, Shi X T, Shi A H. J Cell Plast, 2014, 50(1): 55~79.
- [29] Mizumoto T, Sugimura N, Moritani M, Sato Y, Masuoka H. Macromolecules, 2001, 34(5): 1291~1296.
- [30] Xu M L, Yan H C, He Q J, Wan C, Liu T, Zhao L, Park C B. Eur Polym J, 2017, 96: 210~220.
- [31] Guo Q P, Wang J, Park C B, Ohshima M. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(18): 6153~6161.
- [32] Leung S N, Park C B, Xu D L, Li H B, Fenton R G. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(23): 7823~7831.
- [33] Wong A, Leung S N, Li G Y G, Park C B. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(22): 7107~7116.
- [34] Xu Y, Liu T, Yuan W K, Zhao L. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(28): 7113~7121.
- [35] Otsuka T, Taki K, Ohshima M. Mater Eng, 2008, 293(1): 78~82.
- [36] Ma Z L, Zhang G C, Yang Q, Shi X T, Li J T, Zhang H M, Qin J B. J Supercrit Fluids, 2018, 140: 116~128.
- [37] Cafiero L, Iannace S, Sorrentino L. Eur Polym J, 2016, 78: 116~128.
- [38] Pinto J, Dumon M, Pedros M, Reglero J, Rodriguez-Perez M A. Chem Eng J, 2014, 243: 428~435.
- [39] Spitael P, Macosko C W, McClurg R B. Macromolecules, 2004, 37(18): 6874~6882.
- [40] Wang L J, Zhang C, Gong W, Ji Y B, Qin S H, He L. Adv Mater, 2018: 30(3): 1~6.
- [41] Ito A, Semba T, Taki K, Ohshima M. J Appl Polym Sci, 2014, 131(12): 1~8.
- [42] Lyu J X, Liu T, Xi Z H, Zhao L. J Cell Plast, 2018, 54(2): 359~377.
- [43] Lu J X, Liu T, Xi Z H, Zhao L. J Cell Plast, 2017, 53(2): 181~197.
- [44] Wise C W, Cook W D, Goodwin A A. Polymer, 2000, 41: 4625~4633.
- [45] 樊勋, 张广成, 李建通, 张鸿鸣. 工程塑料应用, 2017, 45(4): 53~58.
- [46] 范晓龙, 张广成, 李建通, 樊勋. 复合材料学报, 2016, 33(9): 1915~1921.

- [47] 张广成,范晓龙,樊勋,李建成,马忠雷. 中国, CN105086375A. 2015-11-25.
- [48] Antunes, M, Velasco J I. Prog Polym Sci, 2014, 39(3): 486~509.
- [49] Liu S Q, Duvigneau J, Vancso G J. Eur Polym J, 2015, 65: 33~45.
- [50] Xu X B, Li Z M, Shi L, Bian X C, Xiang Z D. Small, 2007, 3: 408~411.
- [51] Xiao W, Liao X, Jiang Q Y, Zhang Y, Chen J, Yang Q, Li G X. J Supercrit Fluid, 2018, 142: 52~63.
- [52] Chen M T, Zhang L, Duan S S, Jing S L, Jiang H, Luo M F, Li C Z. Nanoscale, 2014, 6(7): 3796~3803.
- [53] Yang Y, Gupta M C, Dudely K L, Lawrence R W. Nano Lett, 2005, 5(11): 21~31.
- [54] Monnereau L, Urbanczyk L, Thomassin J-M, Pardoën T, Bailly C, Huyen I, Jerome C, Detrembleur C. Polymer, 2015, 59: 117~123.
- [55] Bernal M M, Martin-Gallego M, Isabel M, Huynen I, Lopez-Manchado M A, Verdejo R. RSC Adv, 2014, 4(16): 7911~7918.
- [56] Yang Y, Gupta M C, Dudley K L, Lawrence R W. J Nanosci Nanotechnol, 2005, 5(6): 927~931.
- [57] Ma Z L, Wei A J, Ma J Z, Shao L, Jiang H E, Dong D D, Ji Z Y, Wang Q, Kang S L. Nanoscale, 2018, 10(15): 7116~26.
- [58] Liang C B, Qiu H, Han Y Y, Gu H B, Song P, Wang L, Kong J, Cao D P, Gu J W. J Mater Chem C, 2019, 7: 2725~2733.
- [59] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, He Z X, Yu Z Z. ACS Appl Mater Inter, 2011, 3(3): 918~924.
- [60] Kim H R, Kim B S, Kim I S. Mater Chem Phys, 2012, 135(2): 1024~1029.
- [61] Zeng Z, Chen M, Jin H, Li W, Xue X, Zhou L, Pei Y, Zhang H, Zhang Z. Carbon, 2016, 96: 768~777.
- [62] Shi X T, Wang L, Kang Y, Qin J B, Li J T. J Polym Res, 2018, 25(11): 1~12.
- [63] Shi X T, Qin J B, Wang L, Ren L C, Rong F, Li D H, Wang R, Zhang G C. RSC Adv, 2018, 8(22): 11850~11861.
- [64] Wang G L, Wang L, Mark L H, Shaayegan V, Wang G Z, Li H P, Zhao G Q, Park C B. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(1): 1195~1203.
- [65] Wu J, Ye Z, Ge H, Chen J, Liu W, Liu Z. J Colloid Interface Sci, 2017(506): 217~226.
- [66] Aal N A, El-Tantawy F, Al-Hajry A, Bououdina M. Polym Compos, 2008(29): 125~132.
- [67] Hashemi S A, Mousavi S M, Arjmand M, Yan N, Sundararaj U. Polym Compos, 2018(39): 1139~1148.
- [68] Chen Y, Zhang H B, Yang Y, Wang M, Cao A, Yu Z Z. Adv Funct Mater, 2016(26): 447~455.
- [69] Park K Y, Lee S E, Kim C G, Han J H. Compos Struct, 2007(26): 401~406.
- [70] Wan Y J, Yu S H, Yang W H, Zhu P L, Sun R, Wong C P. RSC Adv, 2016(6): 56589~56598.
- [71] Mishra S, Katti P, Kumar S, Bose S. Chem Eng J, 2019(6): 384~394.
- [72] Li Q, Chen L, Ding J, Zhang J, Li X, Zheng K, Zhang X, Tian X. Carbon, 2016, 104: 90~105.
- [73] Kumar R, Mondal D P, Chaudhar, A, Shafeeq M, Kumari S. Compos Pt A-Appl Sci Manuf, 2018, 112: 475~484.
- [74] Yang J M, Yang Y Q, Duan H J, Zhao G Z, Liu Y Q. J Mater Sci-Mater Electron, 2017, 28(8): 5925~5930.
- [75] Xu Y, Li Y, Hua W, Zhang A M, Bao J J. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(36): 24131~24142.

Advance in Microcellular Materials Based on Polymer and Polymer/Carbon Nanofillers Materials and Their Electromagnetic Interference Shielding Performance

ZHANG Guang-cheng^{*}, LI Jian-tong, ZHANG Hong-ming, FAN Xun, GAO Qiang,
LIU Wei, SHI Xue-tao, QIN Jian-bin

*(Northwestern Polytechnical University, Polymer Science and Technology Key Laboratory of
Shaanxi Province, Xi'an 710072, China)*

Abstract: This review introduced polymer-based and polymer composite-based microcellular materials by means of supercritical CO₂ foaming process, and summarized their electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) depending on numerous reports composed of the research of ours and others. Various types of polymer systems, including unitary-and multi-thermoplastic polymer systems as well as thermosetting polymer system were reviewed to sum up foamability, cellular morphologies and foams' properties and also to optimize cell parameters (cell size and average cell density) by blending, copolymerization, crystallization and cross-linking and foaming process consideration. And then, thermoplastic and thermosetting polymer matrices modified with carbon nanofillers were foamed by scCO₂ to fabricate corresponding microcellular composite materials, where the interaction between cells and carbon nanofillers was mainly concerned. In foams containing cells and carbon nanofillers, conductive networks are easier formed because the influence of cell growth on nanofillers' redistribution caused them reaggregate and originate along cell walls and thus interconnection. Ultimately, some understandings and perspectives the outstanding electrical conductivity of microcellular composite materials with respect to the development and application of microcellular polymer and polymer/carbon nanofillers materials in the future.

Key words: Supercritical CO₂; Microcellular foaming; Cellular morphology; Polymer/carbon nanofiller composite; Electromagnetic interference shielding