http://pmse.scu.edu.cn

聚偏氟乙烯/多壁碳纳米管电磁屏蔽复合薄膜的制备与性能

谭妍妍[1]，薛 禹[1]，占 晓[1]，秦舒浩[1,2]，张道海[1]，武 晓[2]
（1. 贵州民族大学 化学工程学院，贵州 贵阳 550025；2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心，贵州 贵阳 550014）

摘要：导电聚合物基电磁屏蔽复合材料以低渗透阈值和轻薄可加工为重要研究目标。论文采用多壁碳纳米管（MWCNTs）作为导电填充颗粒、聚乙烯吡咯烷酮PVP K30作为分散剂，通过简单的溶液混合和聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）非织造布刮膜法制备出具有三维网状的聚偏氟乙烯（PVDF）/MWCNTs复合薄膜。通过旋转黏度计测试得出MWCNTs质量分数低于5%时易于保存和加工；通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、四探针电阻率测量仪、矢量网络分析仪以及接触角测试仪的分析结果得出，当MWCNTs质量分数在3%附近时达到渗流阈值，复合材料的β相增加明显，MWCNTs分散均匀，结晶性能良好，3 mm和5 mm的复合薄膜导电率增长率分别高达90.20%和72.20%，电磁屏蔽增长率分别高达57.41%和45.84%，并且MWCNTs含量会正向影响薄膜的导电、电磁屏蔽和润湿性能，所得的导电PVDF基薄膜在较薄厚度时具有优异的EMI屏蔽性能，可应用于轻薄可加工的穿戴设备领域。

关键词：聚偏氟乙烯；多壁碳纳米管；聚乙烯吡咯烷酮；导电性；电磁屏蔽性能
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0118-08

随着电子设备和通讯工程的大规模开发和使用，会在我们的生存环境中产生电磁波污染。当人们所接受的通讯信号受到这种环境物污染时，由电子设备产生的电场和磁场会中断附近通讯信号的输送，发生电磁干扰现象。当大量电磁波散发在空气中，电磁波会与人体内的电解质之间产生热效应，造成体液温度上升，严重损害人们的身心健康。因此，为了解决民用和军用电磁污染带来的难题，研发高性能电磁干扰屏蔽材料是重中之重[1]。

与传统的金属型电磁屏蔽材料相比，聚合物基电磁屏蔽材料具有的轻质、化学稳定性好、易加工成型以及可灵活性设计并调控电磁屏蔽效能等优异特性吸引了大量研究人员的关注[2,3]。聚偏氟乙烯（PVDF）是一种极性含氟聚合物，具有优良的介电、压电、热电、耐磨性、柔韧性以及化学稳定性等特点，目前，以PVDF为基体研发的导电聚合物电磁屏蔽复合材料具有理想的电磁干扰屏蔽效能（EMI SE）[4]。碳纳米管（CNT）由于具有高纵横比、质量轻及高导电性等特点，已被用于制备超级电容器、储氢材料及EMI屏蔽材料的有效导电填料。一般而言，碳管含量与EMI SE是正向关系，Wang等通过机械混合和热压成型制备了PVDF/MWCNTs复合材料，当多壁碳纳米管（MWCNTs）质量分数从3%到9%，0.6 mm厚度复合材料的导电率从1 S/m提高至60 S/m，SE从11.5 dB提高至30.9 dB(在X波段频率范围内) [5]。但由于MWCNTs的团聚，会导致加工困难。经研究得出分散剂可有效促进碳管分散，提高导电填料与聚合物基体之间的界面聚合作用[6,7]。王玲玲利用聚乙烯吡咯烷酮PVP K30的分散作用及与MWCNTs的相互作用，促使MWCNTs在孔壁的偏析，制备膜孔表面均匀富集MWCNTs的相转化聚芳醚腈复合膜，获得了导电三维网络结

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0236
收稿日期：2023-02-16
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52163001）；贵州民族大学科研平台资助项目（GZMUGCZX[2021]01）；贵州省省级科技计划项目（黔科合平台人才-CXTD[2021]005，黔科合平台人才-GCC[2022]010-1，黔科合基础[2020]1Y211，黔科合成果（2019）4022号）；贵阳市专家工作站（ZJGZZ2021-07）；贵阳市白云区科技计划项目（白科合同[2020]28号）；中央引导地方科技发展资金项目（黔科合服企[2023]001，黔科合中引地[2023]035）
通讯联系人：张道海，主要从事高性能复合材料设计开发及应用研究，E-mail: zhangdaohai6235@163.com；
秦舒浩，主要从事聚合物材料的共混改性、聚合物材料的聚集态结构与性能研究，E-mail: qinshuhao@126.com

构,相比于未添加PVP K30,复合膜的电磁屏蔽性能提升了30%[8]。此外,还可采用调控微观结构来制备高SE的复合材料。由于PVP K30不仅可以达到分散碳管的作用,还可以利用自身的致孔作用,在导电聚合物基复合材料(CPCs)内部形成三维导电结构,增大自由电子的传输路径,从而获得高电磁屏蔽及电磁吸收作用。

综上所述,通过结构调控制备出的超薄柔性可穿戴电子设备屏蔽复合膜的屏蔽效果较好。为此本文通过采用简单的溶液混合和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)非织造布刮膜法相结合制备了具有三维网状结构的PVDF/MWCNTs复合薄膜。与其他聚合物/碳复合材料相比,所制备的PVDF基薄膜由于PVP K30的存在,增加了MWCNTs的分散作用及与PVDF的界面相互作用,提高了三维网络结构的导电性能,使得复合膜在较薄厚度时仍具有优异的EMI屏蔽性能。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

PVDF:6010,美国苏威;MWCNTs:纯度>95%,内径3~5 nm、外径8~15 nm、长度3~12 μm,苏州碳丰石墨烯科技公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP):PVP K30,分析纯,苏州碳丰石墨烯科技公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,德国巴斯夫化学公司。

旋转黏度计:NDJ-5S,上海昌吉地质仪器有限公司;矢量网络分析仪(VNA):N5225B,贝士德仪器科技有限公司;四探针电阻率测量仪:FT-331,宁波瑞科伟业仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD):ARL EQUINOX3000, Thermo Fisher SCIENTIFIC INEL SAS;扫描电子显微镜(SEM):FEI Quanta 250,美国FEI公司;接触角测试仪:DSA25S,德国KRUSS公司。

1.2　制备过程

1.2.1　MWCNTs溶液的制备:将一定质量的MWCNTs(导电颗粒)、PVP K30(占总质量的0.5%)和溶剂DMAc加入三口烧瓶中,超声处理30 min,得到MWCNTs溶液。

1.2.2　PVDF/MWCNTs铸膜液的制备:将一定质量的PVDF加入到超声分散后的MWCNTs溶液中,70 ℃搅拌24 h,得到均匀铸膜液,静置脱泡6 h。

1.2.3　PVDF/MWCNTs复合薄膜的制备:将铸膜液流延于粘有PET非织造布的玻璃板上,用厚度分别为600 μm和800 μm的刮刀制成液膜,然后立即浸入到30 ℃的去离子水中,待液膜完全固化后取出。再将固化后的膜继续放入去离子水中24 h,确保将残余的溶剂浸出,然后室温下自然晾干。其复合薄膜的铸膜液配方见Tab.1,其中0,2,2.5,3,3.5,4和5代表MWCNTs的质量分数。

1.3　测试与表征

1.3.1　黏度测试:先将脱泡后的铸膜液放在70 ℃水浴锅中均匀加热1 h,测试时将铸膜液迅速倒入量杯中,测试铸膜液的黏度,每个样品测试3次取平均值。

1.3.2　XRD分析:靶材选用铜靶Cuα,测试过程中所加电压为40 kV,电流为40 mA,扫描角度为3°~50°,扫描速率为5(°)/min。

1.3.3　SEM分析:将样品浸入液氮中1 h,然后快速冲击断裂,并进行真空干燥。测试前对样品进行喷金处理,测试电压为10.0 kV,并根据表面电镜图在

Tab. 1　Casting fluid formulations and production processes of films

Sample	*w*(PVDF) /%	*w*(MWCNTs) /%	*w*(PVPK30) /%	*w*(DMAc) /%	Film thickness /mm	Coagulation bath /℃
M0	16	0	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M2	14	2	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M2.5	13.5	2.5	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M3	13	3	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M3.5	12.5	3.5	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M4	12	4	0.5	83.5	0.3/0.5	30
M5	11	5	0.5	83.5	0.3/0.5	30

Nano Measurer 软件上对膜表面的孔径分布进行统计。

1.3.4 导电性能测试：测试体积电导率超过 1×10^{-6} S/cm 的样品。所有试验均在室温下进行，每个样品5次重复测量取平均值。

1.3.5 电磁屏蔽效能测试：根据 ASTM ES7-83，使用 VNA 测量 X 波段，即 8.2~12.4 GHz 频率下的 EMI SE，将不同厚度的样品裁剪成 22.8 mm×10.2 mm 的尺寸。对每个合成物测量3个样本，并选择平均值作为最终结果。

VNA 校准后，将载有裁好样品的波导夹持器置于同轴线中，电磁波在样品中多次反射和透射，VNA 将会分析出待测样品的反射系数数据（S_{11}）和传输系数数据（S_{21}）。根据 S_{11} 和 S_{21} 可以计算反射功率系数（R）、吸收功率系数（A）和透过系数（T），计算公式如下

$$S=|S_{11}|^2=|S_{22}|^2 \quad (1)$$

$$T=|S_{12}|^2=|S_{21}|^2 \quad (2)$$

$$A=1-R-T \quad (3)$$

电磁屏蔽总效能（SE_T）包括反射损耗（SE_R），吸收损耗（SE_A）和多重反射损耗（SE_M），当 SE_T 大于 10 dB 时，SE_M 可以忽略不计，电磁屏蔽效能的计算公式如下

$$SE_R=-10\lg(1-|S_{11}|^2) \quad (4)$$

$$SE_A=-10\lg(|S_{12}|^2/(1-|S_{11}|^2)) \quad (5)$$

$$SE_T=SE_A+SE_R+SE_M\approx SE_A+SE_R \quad (6)$$

1.3.6 接触角测试：在室温下通过静态水接触角测量接触角。测试前样品在 45 ℃干燥 6 h，测试时，将样品固定在载物台上，采用 100 μL 微量进样器在样品表面滴加 2~5 μL 去离子水，静置 1 min，待水滴不再发生变化，用配备的相机拍摄液滴在待测样品表面的形态图像，采用接触角分析软件对图像分析计算。每个样品取5个不同的位置进行测试，计算其平均值作为样品接触角的最终结果。

2 结果与讨论

2.1 PVDF/MWCNTs 铸膜液的黏度分析

为了把控 PVDF/MWCNTs 铸膜液的储存条件，确定 PVDF/MWCNTs 复合薄膜中的组分大小以及把握加工的难易程度，利用旋转黏度计分析铸膜液黏度大小。Fig.1 是不同 MWCNTs 含量的 PVDF/MWCNTs 铸膜液黏度曲线图谱，可知随着 MWCNTs 含量的增加，PVDF/MWCNTs 铸膜液的黏度明显增大。表明 MWCNTs 的添加量不宜过多，否则会造成基液黏度大，导致储存不当和制备难度增加。

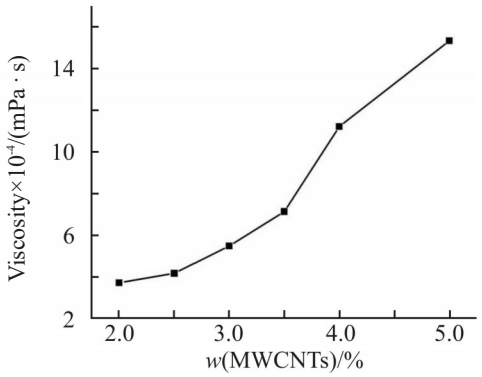


Fig. 1 Effect of different MWCNTs contents on the viscosity of PVDF/MWCNTs cast film solution

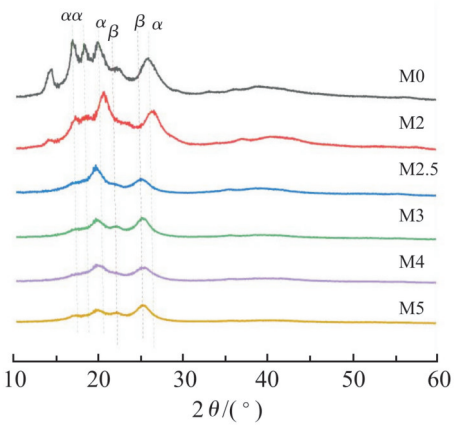


Fig. 2 XRD patterns of PVDF/MWCNTs composite films with different mass fractions

2.2 PVDF/MWCNTs 复合薄膜的 XRD 分析

Fig.2 展示了不同 MWCNTs 添加量的 PVDF/MWCNTs 复合薄膜的 XRD 图谱。图中可以观察到，制备的复合薄膜样本与 PVDF 有着相似的晶体结构，由 α 相和 β 相组成，可以观察到在 2θ=17.8°，18.5°，20.1°和 26.7°存在的衍射峰，分别对应于 α 相(100)，(020)，(110)和(021)平面的衍射峰，在 2θ=22.6°，25.8°存在的衍射峰，分别对应于 β 相(111)，(120)平面的衍射峰。MWCNTs 的添加诱导 PVDF 由 α 相向 β 相转变，这种转变随着 MWCNTs 含量的增多更加明显。随着 MWCNTs 含量的增加，PVDF 在 2θ=17.8°，18.5°，20.1°处的尖锐衍射峰减弱，2θ=22.6°，25.8°处峰的强度逐渐增大。当 MWCNTs 的质量分数为 2.5%时，2θ=17.8°，18.5°处的 2 个 α 相衍射峰强度已基本消失，2θ=22.6°处的衍射峰强度逐渐加强，但不太明显，2θ=25.8°处的 β 相衍射峰强度明显加强，并且衍射峰强度已经超过 2θ=17.8°，18.5°，

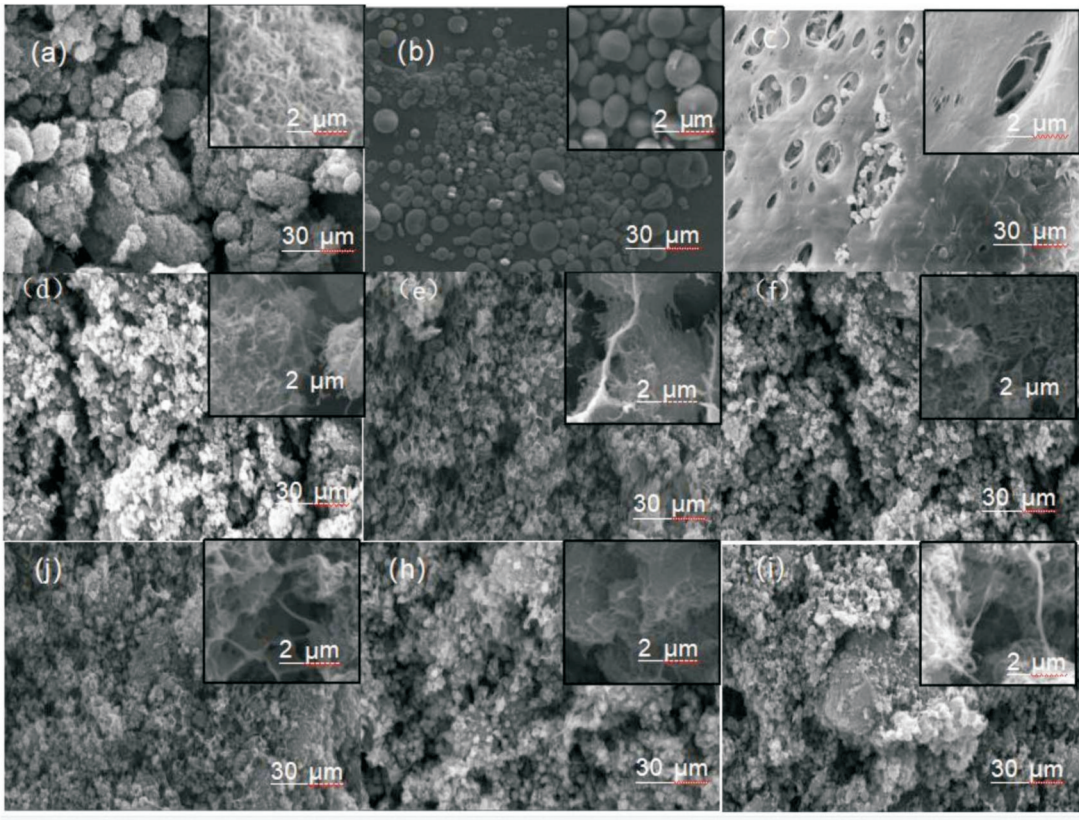


Fig. 3　Characterisation of MWCNTs and PVDF morphology and effect of different mass fractions on the cross-sectional morphology of PVDF/MWCNTs composite films
(a): MWCNTs; (b): PVDF; (c): M0; (d): M2; (e): M2.5; (f): M3; (j): M3.5; (h): M4; (i): M5

20.1°处的α相衍射峰。当MWCNTs的质量分数为3%时,2θ=25.8°处的β相衍射峰强度最强。另外,没有观察到MWCNTs的衍射峰,有关报道石墨结构的MWCNTs衍射峰在2θ=26.6°处[9],文中MWCNTs的衍射峰可能与PVDF在2θ=26.7°处的α相峰重合。综合分析,可以从上述XRD图中得出结论,所测样品由α相、β相PVDF和MWCNTs组成。

2.3　PVDF/MWCNTs复合薄膜的形貌表征

为了探究MWCNTs是否在PVDF基体中均匀分散,对PVDF/MWCNTs复合薄膜的断面形貌进行了SEM表征分析,Fig.3为MWCNTs和PVDF及MWCNTs不同添加量的PVDF/MWCNTs复合薄膜的断面形貌。Fig.3(a)显示MWCNTs在常温作用下,由于MWCNTs之间的范德华力会自然团聚在一起。Fig.3(b)显示PVDF颗粒外形呈大小不一的圆球状。在未添加MWCNTs时,有少量较小的PVDF颗粒并未完全溶解,滞留在PVDF薄膜的泡孔内部。在添加少量MWCNTs之后,由于分散剂PVP K30的作用下,并没有观测到明显的团聚现象(Fig.3(d~f)),而且在样本M3中的MWCNTs出现网状分布现象,说明MWCNTs均匀的分散在PVDF基体之中,形成三维网状结构。但当MWCNTs的质量分数达到3.5%时,网状泡孔随之增大,有轻微团聚现象发生,由于MWCNTs具有高导电性能,预测样本M3的导电性能和电磁屏蔽性能提升。但是当MWCNTs质量分数达到5%时,即样本M5中出现较多团聚,是因为MWCNTs具有较大长径比,由于MWCNTs本身的高长径比和碳管之间的范德华力作用,当含量达到一定程度时,在PVDF基体中团聚现象明显增加。

2.4　PVDF/MWCNTs复合薄膜的导电性能

由于MWCNTs属高导电的碳系纳米材料,MWCNTs含量增加的一个显著特征便是导电性的增加。如Fig.4和Tab.2是不同添加量的PVDF/MWCNTs复合薄膜导电性能的曲线图和数据,可以看出,当复合薄膜厚度为0.3 mm时,电导率由质量分数2%时的2.32 s/m增加到质量分数5%时的48.30 s/m,电阻率由质量分数2%时的1.0765 kΩ·mm下降到质量分数5%时的0.0601 kΩ·mm,表明PVDF/MWCNTs复合薄膜在相同厚度时,随着MWCNTs含量的增加,电导率逐渐上升,电阻率则

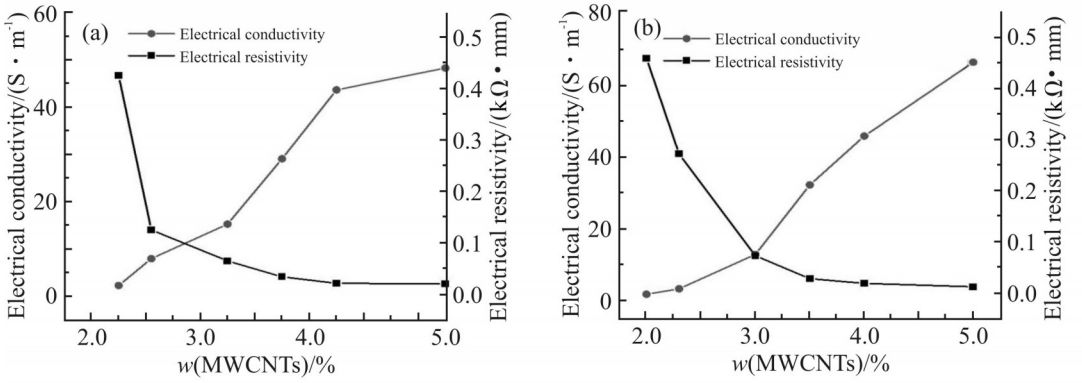


Fig. 4 Effect of different MWCNTs mass fractions on the electrical conductivity and electrical resistinty of PVDF/MWCNTs composite films

(a): thickness of 0.3 mm; (b): thickness of 0.5 mm

Tab. 2 Conductivity data of PVDF/MWCNTs composite films with different MWCNTs mass fractions

Sample	Film thickness /mm	Electrical conductivity /(s·m⁻¹)	Electrical resistivity /(kΩ·mm)	Conductivity growth rate/%	Film thickness /mm	Electrical conductivity /(s·m⁻¹)	Electrical resistivity /(kΩ·mm)	Conductivity growth rate /%
M2	0.3	2.32	0.4274		0.5	2.17	0.4608	
M2.5	0.3	7.99	0.1261	70.96	0.5	3.67	0.2741	40.87
M3	0.3	15.30	0.0657	47.78	0.5	13.20	0.0757	72.20
M3.5	0.3	29.10	0.0346	90.20	0.5	32.40	0.0309	59.26
M4	0.3	43.68	0.0220	33.38	0.5	45.90	0.0218	29.41
M5	0.3	48.30	0.0208	10.58	0.5	66.30	0.0151	30.77

相反，并且随着MWCNTs含量的增加，电导率增长率先增加后下降，其中复合薄膜在3 mm时的电导率增长率最高为3.5%的90.20%，在5 mm时的电导率增长率最高为3%的72.20%，说明MWCNTs的渗流阈值在3%左右。通常，在渗流阈值以下，即在较低的MWCNTs浓度下，2个导电MWCNTs之间的绝缘间隙阻止有效的电荷承载能力。在渗流阈值附近，可以通过电子的跳跃或隧道效应来克服相邻纳米管之间的间隙[10]。此外当MWCNTs质量分数高达5%时，0.3 mm复合薄膜的电导率最高达48.30 s/m，对应电阻率为0.0208 kΩ·mm，0.5 mm复合薄膜的电导率最高达66.30 s/m，对应电阻率为0.6157 kΩ·mm，可看出在相同MWCNTs含量时，0.3 mm厚度的复合薄膜的电导率和电阻率比0.5 mm厚度的高，综上所述，增加MWCNTs含量和复合薄膜厚度均可增加复合薄膜的导电性能。

2.5 PVDF/MWCNTs复合薄膜的电磁屏蔽性能

Fig.5展示了不同添加量的PVDF/ MWCNTs复合薄膜在8.2~12.4 GHz范围内的EMI SE以及不同薄膜厚度的复合薄膜在8.2 GHz时的EMI SE。复合薄膜厚度为0.3 mm时，MWCNTs质量分数分别为0%，2%，2.5%，3%，4%和5%的总EMI SE在8.2 GHz时分别为0.04 dB，3.9 dB，4.6 dB，10.8 dB，15.1 dB和16.2 dB，总EMI SE的增长率分别为24.74%，15.22%，57.41%，14.24%和3.40%；复合薄膜厚度为0.5 mm时，MWCNTs质量分数分别为0%，2%，2.5%，3%，4%和5%的总EMI SE在8.2 GHz时分别为0.04 dB，3.99 dB，6.58 dB，12.15 dB，14.33 dB和20.01 dB，总EMI SE的增长率分别为24.75%，39.36%，45.84%，7.61%和14.19%。总体来说，总EMI SE的增长率先增大后减小，0.3 mm和0.5 mm厚度的复合薄膜的总EMI SE的增长率最高分别为3%附近的57.41%和45.84%，说明MWCNTs在复合薄膜的渗流阈值在3%附近，而且PVDF/MWCNTs复合薄膜的总EMI SE的大小随MWCNTs含量以及厚度的增加而增大，与电导率的分析结果相似。原因在于EMI SE的提高归因于复合薄膜导电率的增加，一般来说，复合材料的EMI SE与其电导率呈正

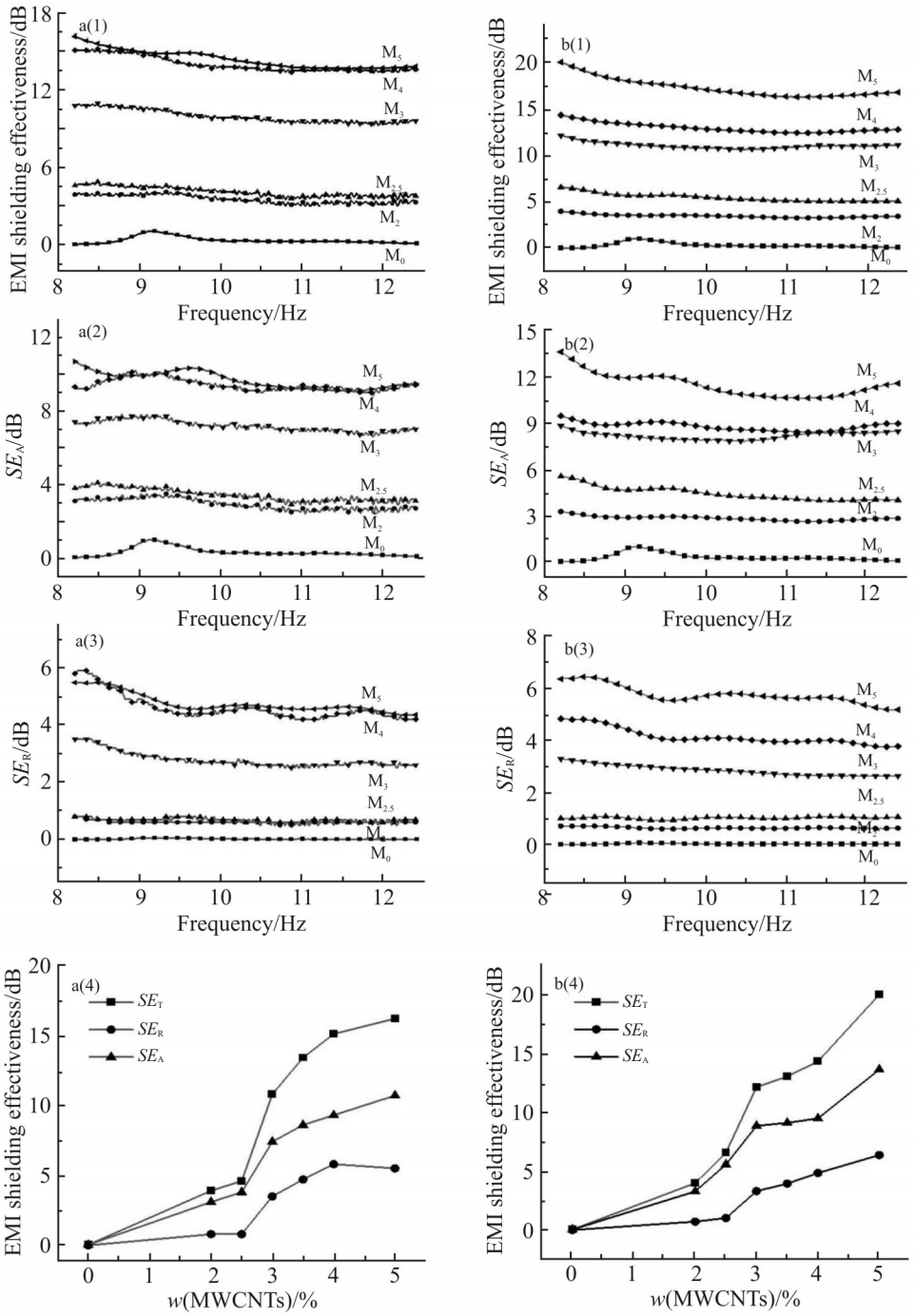


Fig. 5 Comparison of (1) total EMI SE, (2) SE_A and (3) SE_R for PVDF/MWCNTs composite films with different MWCNTs mass fractions in the frequency range 8.2~12.4 GHz; (4) SE_T, SE_A and SE_R as a function of MWCNTs loading at 8.2 GHz (a represents the film thickness of 0.3 mm; b represents film the thickness of 0.5 mm)

相关[6]。由于有大量的电子或空穴作为移动的电荷载流子,这些载流子有很大的迁移率与外部电磁场相互作用。由密集的多壁碳纳米管形成的网络提供足够的路径来自由传输移动的电荷载流子。更多的多壁碳纳米管导致PVDF颗粒之间更厚的导电界面,这将与入射波产生更多的相互作用,从而改善EMI SE。

影响电磁干扰屏蔽的机制主要有3种类型:吸收机制、反射机制和多次反射机制。这3种屏蔽机制与电偶极子、阻抗失配和不同表面或界面的散射效应密切相关。总电磁干扰*SE*包括电磁能量的吸收、材料表面的反射和电磁辐射的多次内反射(当

SE_T小于15 dB电磁辐射的多次内反射可以忽略不计)[11]。为了进一步阐明PVDF/MWCNTs复合薄膜的屏蔽机理,利用测量的参数计算出了SE_R和SE_A。Fig.5a(4)和Fig.5b(4)标出了不同含量的复合薄膜作为频率函数的SE_A和SE_R曲线,虽然2条曲线在一定频率范围内波动,但随着MWCNTs含量的增加,SE_A显著增加,而SE_R略有增加,并且SE_A总是大于SE_R。说明在PVDF/MWCNTs复合薄膜中,是吸收损耗而不是反射损耗主导了屏蔽机制。

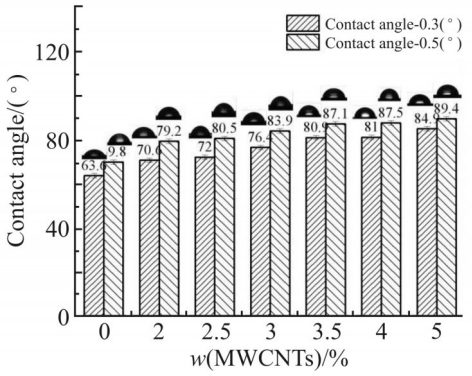


Fig. 6 Effect of different additions on the wettability of PVDF/MWCNTs composite films

2.6 PVDF/MWCNTs复合薄膜的润湿性能

当液滴接触到固体表面时,液滴可能会被固体吸收或者在固体表面保持其部分的形状,形成类球形液珠,这种现象称为固体表面对于液体的润湿性,又称浸润性,材料的润湿性是一个非常重要的性质。本文制备的复合薄膜,旨在应用于各种重要的电磁屏蔽领域,特别是智能可穿戴设备领域,如果能够制备出兼具高电磁屏蔽性能和防水功能的产品,其应用价值将会更高[12]。PVDF本身就是一种疏水性材料,因此有理由推测制备的样品同样具有疏水性,为了验证这种论想,本实验对所制备的薄膜样品进行了接触角测试。不同MWCNTs含量以及不同厚度的PVDF/MWCNTs复合薄膜的接触角大小柱状图谱如Fig.6所示。实验中测得不添加MWCNTs的0.3 mm和0.5 mm厚度的复合薄膜表面的接触角分别为63.6°和69.8°,当MWCNTs质量分数为2%时,0.3 mm和0.5 mm厚度的复合薄膜的接触角分别为70.6°和79.2°,随着MWCNTs含量的增加,接触角略有增大,当MWCNTs质量分数为5%时,0.3 mm和0.5 mm厚度的复合薄膜的接触角分别增大到84.9°和89.4°,这是因为在制备复合材料溶液时,添加的PVP活性剂属水溶性聚合物,使得复合材料的疏水性降低。固体表面的润湿性主要由表面化学成分和几何微观结构决定,MWCNTs在结构上视为卷曲的石墨片材,是一种疏水性物质,因此随着填料MWCNTs的增多,复合薄片的疏水性相应提高[13]。根据Fig. 6中接触角的分析,制备的PVDF/ MWCNTs复合材料具有一定的疏水性。

3 结论

综上所述,本文采用溶液混合和PET无纺布刮膜法结合制备了三维网状结构的PVDF/MWCNTs复合薄膜,为了降低加工难度,经旋转黏度计分析,得出PVDF/MWCNTs复合基液中的MWCNTs质量分数控制在5%左右。经XRD、SEM、四探针电阻率测量仪和矢量网络分析仪分析得出MWCNTs的渗透阈值在3%附近,此时复合薄膜的β晶相增加迅速,极性增大,导电性能增加,电磁屏蔽效能显著增加,*SE*最高可达到20.1 dB,并且通过调控复合薄膜的MWCNTs含量和厚度可改变*SE*的大小;此外,接触角测试结果表明,MWCNTs含量会正向影响其导电、电磁屏蔽和润湿性能。由于PVP K30的加入,提升了碳管的分散作用以及碳管与基体的界面相容作用,为研发碳系导电材料在导电颗粒填充聚合物基复合材料方面提供了参考,增大了在低碳渗流阈值和超薄特性方面的竞争力。

参考文献:

[1] Qin Z, Wang C, Ma Y, *et al*. MoS_2 nanoflowers decorated with Fe_3O_4/graphite nanosheets for controllable electromagnetic wave absorption [J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4: 3434-3443.

[2] Yang S, Yan D X, Li Y, *et al*. Flexible poly(vinylidene fluoride)-MXene/silver nanowire electromagnetic shielding films with joule heating performance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 9824-9832.

[3] 谭妍妍, 尚晓煜, 孙俊卓, 等. 聚偏氟乙烯基电磁屏蔽材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 1551-1561.
Tan Y Y, Shang X Y, Sun J Z, *et al*. Research progress of polyvinylidene fluoride electromagnetic shielding materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 1551-1561.

[4] Zeng S, Li X, Li M, *et al*. Flexible PVDF/CNTs/Ni@CNTs composite films possessing excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties under heat treatment [J]. Carbon, 2019, 155: 34-43.

[5] Wang H, Zheng K, Zhang X, *et al*. Segregated poly(vinylidene fluoride)/MWCNTs composites for high- performance electromagnetic interference shielding [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 90: 606-613.

[6] Zhang Y, Ruan K, Gu J. Flexible sandwich- structured electromagnetic interference shielding nanocomposite films with excellent thermal conductivities [J]. Small, 2021, 17: 2101951-2101961.

[7] Sang M, Wang S, Liu S, *et al*. A hydrophobic, self- powered, electromagnetic shielding PVDF- based wearable device for human body monitoring and protection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 47340-47349.

[8] 王玲玲. 湿法相转化制备聚芳醚腈薄膜及其结构与性能研究[D]. 成都:电子科技大学, 2022.
W L L. Preparation of polyarylene ether nitrile films by wet phase transformation and study of their structure and properties [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2022.

[9] 方晨宇. CNT/RGO/PVDF 复合材料的晶体结构和介电性能[D]. 长春:吉林大学, 2022.
Fang C Y. Crystal structure and dielectric properties of CNT/RGO/PVDF composites [D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[10] 白世建, 罗静云, 康念军, 等. PVDF/CNTs/GNPs 发泡复合材料制备及电磁屏蔽性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6): 14-18.
Bai S J, Luo J Y, Kang N J, *et al*. Preparation and electromagnetic shielding properties of PVDF/CNTs/GNPs foamed composites [J]. Engineering Plastics Applications, 2022, 50(6): 14-18.

[11] 王慧. PVDF 基复合材料的微观结构设计与电磁屏蔽性能研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2019.
Wang H. Microstructure design and electromagnetic shielding performance of PVDF- based composites [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.

[12] Zheng H, Hao Z, Mingyi G, *et al*. Large- scale preparation of electrically conducting cellulose nanofiber/carbon nanotube aerogels: ambient- dried, recyclable, and 3D- Printable [J]. Carbon, 2022, 194: 23-33.

[13] 郭晗, 任芳, 任鹏刚. 疏水性银纳米线/纤维素复合纸的制备及电磁屏蔽性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8): 81-86.
Guo H, Ren F, Ren P G. Preparation and electromagnetic shielding performance of hydrophobic silver nanowire/cellulose composite paper [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 81-86.

Preparation and Properties of Polyvinylidene Fluoride/Multi-Walled Carbon Nanotube Electromagnetic Shielding Composite Films

Yanyan Tan[1], Yu Xue[1], Xiao Zhan[1], Shuhao Qin[1], Daohai Zhang[1], Xiao Wu[2]

（1.*College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center of Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, China*）

ABSTRACT: Conductive polymer- based electromagnetic shielding composites with low permeation threshold and light and thin processability are important research objectives. In this article, multi- walled carbon nanotubes (MWCNTs) as conductive filler particle and polyvinylpyrrolidone (PVPK30) as dispersant were used to prepare polyvinylidene fluoride (PVDF)/MWCNTs composite films with three- dimensional mesh by simple solution mixing and polyethylene terephthalate (PET) nonwoven scraping method. The MWCNTs are easily preserved and processed at a mass fraction of less than 5% by rotational viscometer; the β- phase of the composite increases significantly when the MWCNTs mass fraction reaches the percolation threshold around 3% by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), four- probe resistivity measurement, vector network analyzer and contact angle tester. The MWCNTs are uniformly dispersed and have good crystalline properties. The conductivity growth rates of the 3 mm and 5 mm composite films are as high as 90.20% and 72.20% respectively, and the electromagnetic shielding growth rates are as high as 57.41% and 45.84% respectively, and the MWCNTs content positively affects the conductivity, electromagnetic shielding and wetting properties of the films. The resulting conductive PVDF-based films have excellent EMI shielding performance at thinner thicknesses and can be used in thin and machinable wearable devices.

Keywords: polyvinylidene fluoride; multi- walled carbon nanotubes; polyvinylpyrrolidone; conductivity; electromagnetic shielding properties