http://pmse.scu.edu.cn

自修复聚二甲基硅氧烷/单壁碳纳米管电磁屏蔽材料的制备及性能

刘晨阳，梁天赐，费国霞，夏和生
(高分子材料工程国家重点实验室（四川大学）四川大学高分子研究所，四川 成都 610065)

摘要：传统金属屏蔽材料以反射电磁波为主，易产生二次辐射，且存在高密度、高硬度及易腐蚀等问题。因此，开发新型的以吸收电磁波为主的柔性聚合物电磁屏蔽材料成为研究热点。文中利用超声分散辅助液相沉积技术，将单壁碳纳米管包覆在具有动态性的聚二甲基硅氧烷粉末表面，并通过热压工艺制备了复合材料。由扫描电子显微镜分析，表明单壁碳纳米管在聚合物基体中形成了隔离网络结构。通过矢量网络分析仪测试电磁屏蔽性能，单壁碳管质量分数为1%时，在X波段电磁屏蔽性能超过20 dB；当质量分数为5%时，屏蔽效能高达70 dB，而且吸收损耗占比高达93%。此外，复合材料中聚合物基体的动态性与碳管的光电特性相结合，可以实现在热、电、近红外光等多种刺激下的自修复。

关键词：碳纳米管；聚二甲基硅氧烷；隔离结构；电磁屏蔽；自修复
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0115-11

电子设备的电磁辐射和干扰问题日益凸显，不仅影响设备的稳定性和信息传输质量，甚至对人体健康造成危害[1]。因此，人们积极开发高性能电磁屏蔽材料。金属材料因高导电性成为常用的电磁屏蔽材料，其通过趋肤效应衰减电磁波[2]。但金属材料的高密度、低柔性、难成型、耐腐蚀性差等缺点限制了其在轻量化电子设备中的应用，且以反射为主的电磁屏蔽机制可能造成电磁波的二次辐射污染[3]。因此，开发多功能以吸收电磁波为主的柔性聚合物电磁屏蔽材料成为研究热点，可以弥补当前材料的缺陷，拓宽应用领域。

相比传统金属基电磁屏蔽材料，由聚合物基体和碳基导电填料、（如碳纳米管（CNT）[4]、炭黑（CB）[5]和碳纤维（CF）[6]）、组成的导电聚合物复合材料（CPC）具有柔韧、轻质、耐腐蚀、易加工等优点[2, 7]。Mondal等[8]通过溶液共混制备了氯化聚乙烯（CPE）和导电 Ketjen 炭黑（K-CB）复合材料，在负载30% K-CB时，具有38.4 dB的电磁屏蔽效能。Shin等[9]采用非溶剂诱导相分离(NIPS)辅助的溶液混合法和热压工艺制备了聚氨酯（TPU）/CNT复合材料，在负载10% CNT时，表现出42.5 dB的电磁屏蔽效能。Lu等[10]以CFs作为阻抗匹配吸收层，石墨烯纤维（GFs）作为导电反射层，制备了具有超低电磁波反射性能的双层柔性PDMS复合薄膜，其在18.0 GHz时的反射系数（R）低至0.018。

CPC电磁屏蔽性能的提升与其内部填料的导电性、分散性、连通性等密切相关[11]。研究者发现夹层结构、多孔结构、隔离网络结构可以有效提高电磁屏蔽性能[12]。Wang等[13]制备了一种柔性三明治结构的硅橡胶/石墨烯复合材料，负载3%石墨烯时，平均和最大电磁屏蔽效能（Electromagnetic interference shielding effectiveness, EMI SE）分别为30.42 dB和34.72 dB，与均质结构复合材料相比分别提高了59.60%和72.39%。Wang等[14]采用静电组装将碳纳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0147
收稿日期：2024-03-29
通讯联系人：夏和生，主要从事动态聚合物与力化学、3D打印高分子材料、石墨烯复合材料研究，E-mail: xiahs@scu.edu.cn

米管(CNT)和氧化石墨烯(GO)引入阳离子水性聚氨酯(CPA)中。CNT/GO混合物分布在CPA界面形成导电隔离网络,填料质量分数为7%时,复合材料在保持优异的力学性能的同时,具有46.0 dB的电磁屏蔽效能。

CPC电磁屏蔽材料需要较高的填料含量来达到较好的电磁屏蔽效果,而填料量增加不仅导致材料的制造成本提高,还会影响材料的力学性能,使材料在使用过程中容易受到损伤。本文使用具有动态性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为聚合物基体,SWCNT作为导电填料,通过超声辅助液相沉积法制备表面包覆碳管的SWCNTs@PDMS-CANs复合粉末,再经热压工艺制备具有导电隔离网络的自修复SWCNTs@PDMS-CANs电磁屏蔽材料。为得到具有低填料量的电磁屏蔽材料和应对复合材料可能出现的损伤问题,探究了SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的导电性、电磁屏蔽和自修复等性能,对导电隔离网络和电磁屏蔽的相关机理进行讨论分析。

1 实验部分

1.1 原料及设备

二氨基丙基封端的PDMS:DMS-A15, M_n~3000,购自美国Gelest公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):M_n ~222,购自拜耳化学;3-氨基-5-叔丁基吡唑(ATBP):M_n~139,购自Adamas试剂公司;交联剂六亚甲基二异氰酸酯三聚体(tri-HDI):购自凯茵化工;单壁碳纳米管:TUBALL™,购自OCSiAl公司,平均直径1.6 nm,平均长度>5 μm;气相法二氧化硅:购自南京天兴材料有限公司,平均直径~10 nm;无水乙醇:购自成都科龙化工试剂厂;溶剂四氢呋喃(THF):使用前进行除水处理,加入热活化的5A型分子筛后静置3 d;其余试剂及原料均从供应商处购买并直接使用。

塑料粉碎机:PC-400,成都恒荣鑫元设备有限公司;深冷粉碎机:250型,江苏无锡江阴中凯机械;超声波破碎仪:VCF-1500,美国SONICS公司;超声波清洗仪:SB25-12DT,宁波新芝生物科技股份有限公司;热压机:R-32022015,武汉启恩科技发展有限公司;电阻测量仪:2602B,美国Keithley仪器公司;矢量网络分析仪:N5247A,马来西亚是德科技;光学显微镜:LV100NPOL,日本Nikon公司;808 nm红外激光器:LLR808,5W;可调电压开关电源:YK-AD15010,广州邮科电源。

1.2 样品制备

1.2.1 *动态共价交联网络的聚二甲基硅氧烷*PDMS-CANs的合成:首先,将IPDI (133.2 g, 0.6 mol)和tri-HDI (100 g, 0.2 mol)溶解在无水THF (2.5 L,分子筛处理)中,在冰水浴中搅拌20 min,确保溶液处于低温状态。然后在搅拌的情况下缓慢添加DMS-A15 (900 g, 0.3 mol)和ATBP (83.4 g, 0.6 mol),搅拌反应30 min后,从冰水浴中取出反应容器,继续在室温反应4 h,确保反应物混合均匀。然后将反应后的混合物倒入四氟乙烯模具中,在有溶剂回收装置的烘箱中80 ℃恒温加热72 h。最后将聚合物在真空下进一步去除溶剂,得到一种淡黄色的固体,即为PDMS-CANs。

1.2.2 SWCNTs @ PDMS-CANs *纳米复合材料的制*备:利用塑料粉碎机将合成的块状PDMS-CANs材料粉碎成5~10 mm粒径的颗粒,然后使用深冷粉碎机在−100 ℃将颗粒粉碎成微米级粉末。将粉碎后的PDMS-CANs粉末转移至真空烘箱中,在50 ℃真空干燥48 h。用配备100目分样筛的电动振筛机筛选适用于SLS的PDMS-CANs粉末。

将0.5 g SWCNTs和3.945 g PVP混合在1 L无水乙醇中,并在超声波破碎机中超声处理4 h进行预分散。然后用无水乙醇将分散液稀释至5 L,并在720 W超声波浴中机械搅拌1 h,以获得均匀稳定的分散液。然后将PDMS-CANs粉末在连续机械搅拌下加入SWCNTs分散液中继续搅拌2 h,使SWCNTs能吸附在PDMS粉末上,其中SWCNTs质量分数分别为0.2%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,3.0%和5.0%。将所得混合物过滤并在60 ℃真空烘箱中干燥24 h。最后,采用100目分样筛除去较粗的粉末,得到SWCNTs @ PDMS-CANs复合粉体,将其置于热压机中热压,制备流程如Fig.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 *形貌表征*:SWCNTs@PDMS-CANs复合材料样品在液氮中快速冷冻断裂,所有样品都在真空中溅射镀金。在加速电压为20 kV的FEI-Quanta 250型场发射扫描电子显微镜(SEM)上观察

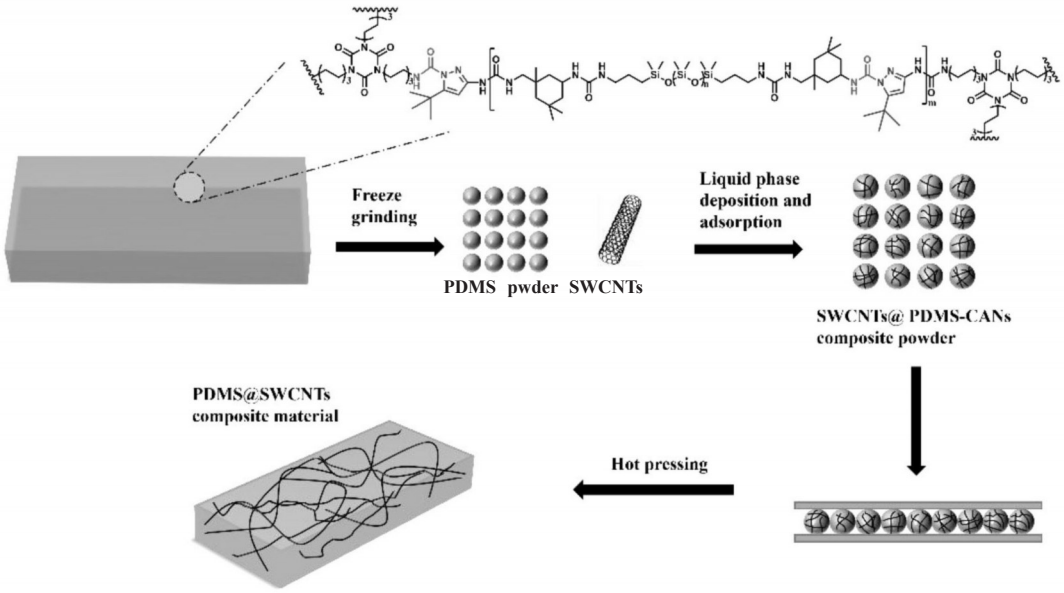


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of SWCNTs@PDMS-CANs composite materials

SWCNTs@PDMS- CANs 粉末颗粒的表面和SWCNTs@PDMS-CANs复合材料断裂面形貌,以及SWCNTs在PDMS基体中的分散情况。

1.3.2 热台偏光显微镜分析:将试样置于配有热台的光学显微镜下观察具有不同SWCNTs含量的复合粉末间的颗粒融合过程及SWCNTs在PDMS基体中的分布和形态结构。

1.3.3 动态力学热分析:采用TA Q800型动态力学热分析仪(DMA),测试温度从20 ℃到200 ℃,升温速率为3 ℃/min,应变幅值为0.1%,拉伸频率为1 Hz。

1.3.4 流变特性分析:使用ARES-G2(美国沃特斯公司)旋转流变仪进行动态流变分析。样品直径为25 mm,平板间隙为1 mm。在1 Hz,40~250 ℃范围内,对样品流变性进行分析,初始应变为1%。

1.3.5 电导率测试:使用Keithley 2602B数字源表对样品电阻进行测试。通过式(1)计算得到电导率

$$\sigma = \frac{d}{R_v \cdot S} \tag{1}$$

式中:σ——体积电导率,S/m;d——2个测量电极之间的距离;m;S——测量的有效横截面积,m^2。

1.3.6 电磁屏蔽性能测试:将直径13 mm、厚度2 mm的圆形试样,通过矢量网络分析仪N5247A测试复合材料在X波段(8.2~12.4 GHz)的电磁屏蔽性能。根据测试后得到的S参数S_{11},S_{12},S_{21}和S_{22}计算出反射率(R)、吸收率(A)和透射率(T)及反射屏蔽效能(SE_A)、吸收屏蔽效能(SE_R)、多次内反射(SE_M)和总屏蔽效能(SE_T),其中,当SE_T>10 dB时,SE_M可以忽略不计[15],计算公式如式(2)~(7)所示,

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \tag{2}$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \tag{3}$$

$$A = 1 - R - T \tag{4}$$

$$SE_R = -10\lg(1-|S_{11}|^2) = -10\lg(1-R) \tag{5}$$

$$SE_A = -10\lg(|S_{21}|^2/(1-|S_{11}|^2)) = -10\lg(T/(1-R)) \tag{6}$$

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \tag{7}$$

1.3.7 水接触角测试:使用光学接触角测定仪(DSA30, 德国)测试SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的水接触角。在样品表面不同位置滴加去离子水,取中位数作为数据。

1.3.8 力学性能测试:使用INSTRON 5966(美国INSTRON公司)万能材料试验机在常温下对样品进行拉伸性能测试。样条尺寸为35 mm×2 mm×1 mm,拉伸速度为50 mm/min,每组样品5根样条,取平均值。

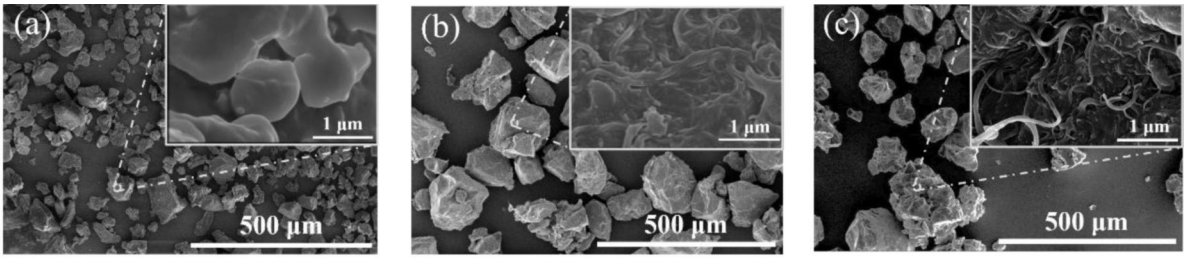


Fig. 2 SEM images of SWCNTs@PDMS-CANs composite powders with different SWCNTs mass fractions: (a) pure PDMS powder; (b) 0.5% SWCNTs; (c) 1.0% SWCNTs

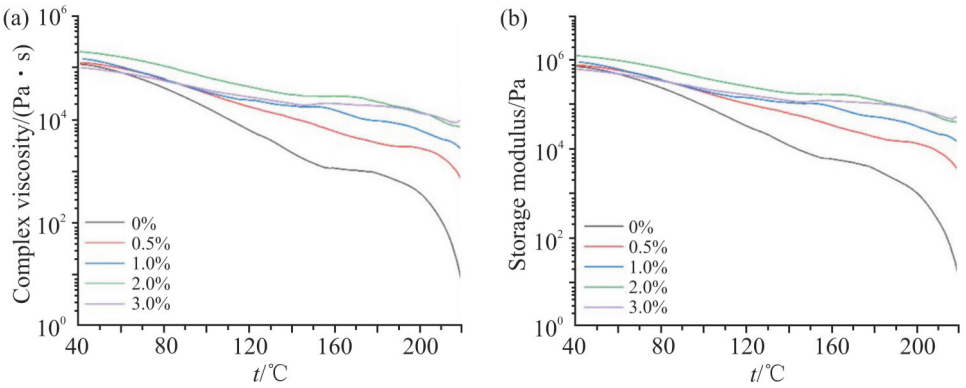


Fig. 3 Curves of (a) energy storage modulus and (b) complex viscosity of composites with different SWCNTs mass fractions as a function of temperature

2 结果与讨论

2.1 SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的制备及形貌分析

为了形成具有SWCNTs的导电网络的复合材料，将SWCNTs通过超声辅助液相沉积吸附法包覆在经超低温冷冻粉碎制备的PDMS-CANs粉末表面，经干燥、筛分得到复合粉末，最后通过热压工艺制备成SWCNTs@PDMS-CANs复合材料。

由于PDMS-CANs为非晶态材料，其中的分子链缠结在低温下会导致材料在低温时的脆性不均，所以由低温冷冻粉碎制备的粉末为不规则形貌，如Fig.2所示。从Fig.2(a)和Fig.2(b)可以看出，SWCNTs成功地分散在PDMS-CANs粉末的表面，这种包覆结构是构建导电隔离网络微观结构的关键。Fig.2(c)表明随着SWCNTs含量的增加，PDMS粉末表面的SWCNTs分布更加密集。

随着填料含量增加，复合材料的流变性能也会产生显著变化，对复合材料的流变性进行测试，如Fig.3所示。从Fig.3可以看出，复合材料的复合黏度与储能模量均随着SWCNTs含量的增加而提高，这是由于包覆在粉末表面的SWCNTs限制了粉末的熔融流动，表明复合材料内形成了导电网络，导致聚合物分子链的运动受到限制。

为了进一步探究通过热压工艺制备的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料时复合粉体的融合情况，通过带有热台的偏光显微镜观察粉体在加热过程中粉体的熔融过程。如Fig.4(a)所示，纯PDMS-CANs粉末在温度从170 ℃上升到210 ℃的过程中，粉体逐渐融化，流动性得到提升，最终粉体颗粒连接到一起形成一个整体。如Fig.4(b~d)所示，随着SWCNTs含量的提高，PDMS-CANs粉体分散着更密集的SWCNTs，使聚合物熔体的黏度增大，流动性变差，阻碍了粉体颗粒之间的融合。但这种高熔体黏度对于SWCNTs@PDMS-CANs中的导电隔离网络的保持有积极意义。

复合粉末的热稳定性对复合材料加工十分重要。通过DMA对材料的玻璃化转变温度（T_g）进行分析，原始PDMS-CANs的DMA曲线在~125 ℃左右的tan δ峰为材料中硬段的玻璃化转变温度T_{g2}，归因于吡唑脲键的解离，它破坏了交联网络，导致粉末熔

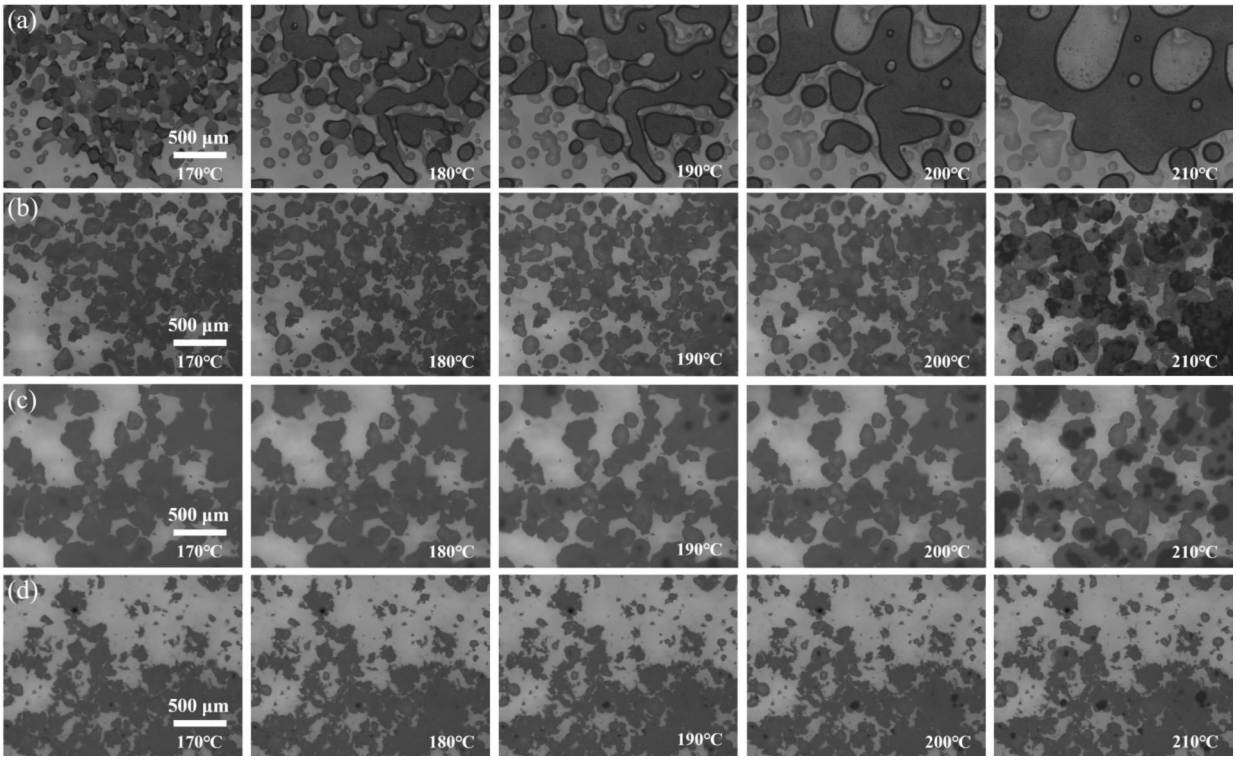


Fig. 4 Coalescence on a hot stage microscope of SWCNTs@ PDMS-CANs powders with increasing SWCNTs mass fraction: (a) 0%; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 2.0%

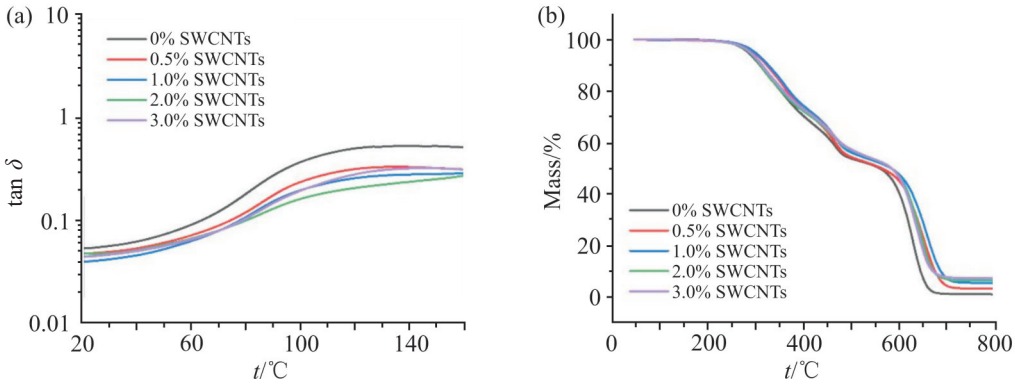


Fig. 5 (a) DMA and (b) TGA curves of SWCNTs@PDMS-CANs composites with different carbon nanotube mass fractions

融，如 Fig.5(a) 所示。不同 SWCNTs 含量的 SWCNTs@PDMS-CANs 复合粉体的 tan δ 峰都出现在~125 ℃左右，与原始的 PDMS-CANs 相似，表明单壁碳纳米管的加入对复合材料的动态温度影响不大。通过热重分析仪(TGA)表征了粉末的热稳定性，如 Fig.5(b)所示。随着单壁碳纳米管含量的增加，SWCNTs@PDMS-CANs 复合材料的热分解温度略有升高；表明单壁碳纳米管的加入有利于提高复合材料的热稳定性。

为了观察 SWCNTs@PDMS-CANs 复合材料中形成的导电隔离网络，可通过 SEM 来观察具有不同 SWCNTs 含量的复合材料的脆断面，如 Fig.6 所示。Fig.6(a~d)显示了 SWCNTs@PDMS-CANs 复合材料的表面微观结构及局部放大图，从中可以看到复合材料二维平面中隔离网络的存在，SWCNTs 保持在颗粒边界并在聚合物基体中形成连续的导电隔离网络。这是由于在静电吸附作用下，SWCNTs 因其超大比表面积，吸附性能强，可以均匀地分散在聚合物颗粒的表面，形成包覆结构。材料中复杂的导电隔离网络是在热压过程中限制 SWCNTs 渗透到 PDMS

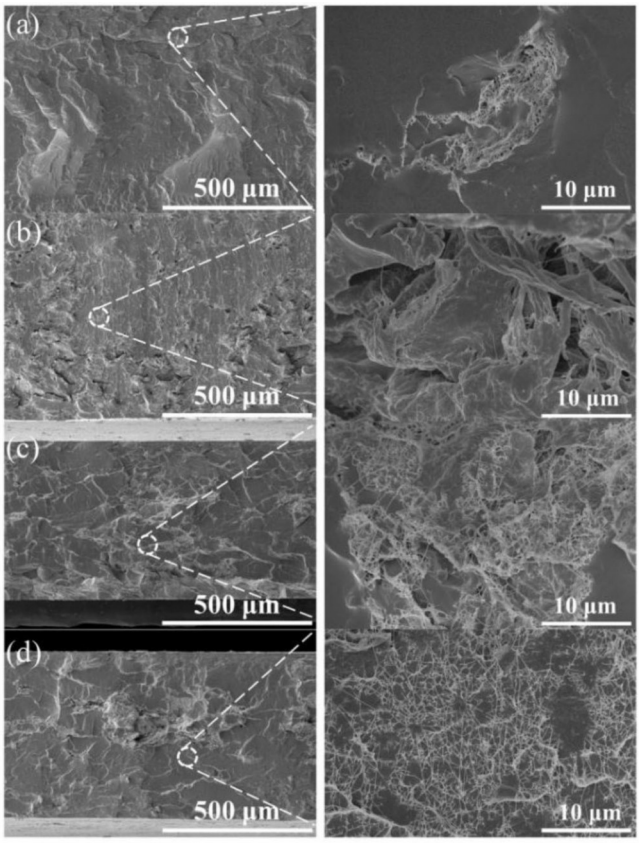


Fig. 6 SEM images of SWCNTs@PDMS-CANs composites with different carbon nanotube mass fractions: (a) 0.5%; (b) 1.0%; (c) 2.0%; (d) 3.0%

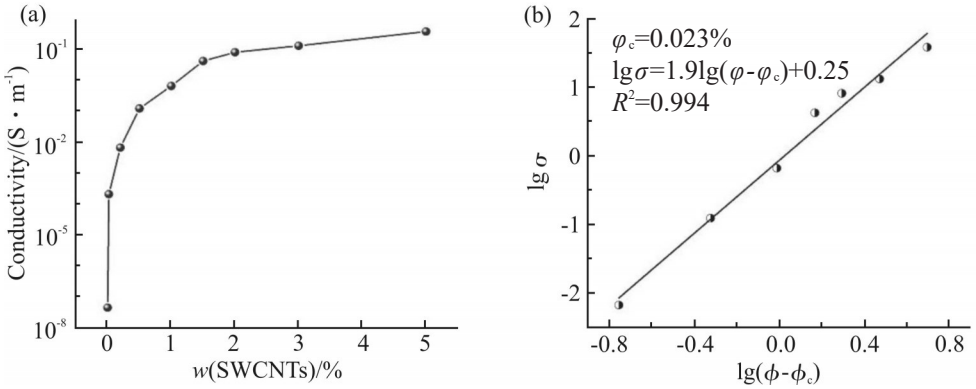


Fig. 7 (a) Conductivity and (b) percolation threshold of composite materials

相内部而形成的。当SWCNTs质量分数为0.5%时，导电通路数量较少且存在未连接部分，随着SWCNTs含量的增加，复合材料中的导电路径逐渐增多，在SWCNTs质量分数达到3%时，可以明显观察到密集的导电通路，说明SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的导电网络得到完善。

2.2 SWCNTs@PDMS复合材料的电性能及力学性能分析

Fig.7展示了不同SWCNTs含量的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的电导率变化。从Fig.7(a)中可以看到明显的逾渗现象，当SWCNTs质量分数从0%增加到0.5%时，复合材料的电导率从4.4×10^{-8} S/m提升到0.12 S/m，提升了7个数量级。当SWCNTs的质量分数超过0.5%后，电导率的提升趋势变缓，SWCNTs质量分数为1.5%时，SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的电导率达到了4.23 S/m，满足了目前商用电磁屏蔽

材料对电导率大于1 S/m的最低要求。以上的结果表明复合材料中的导电隔离网络得到了完善，使其在较低的填料含量下具有良好的导电性。

从Fig.7中观察到，当SWCNTs的质量分数增加到仅0.02%时，即发生了电导率的突然增加，表明发生了典型的导电逾渗行为。根据经典的逾渗理论，复合材料的电导率与填料浓度之间的关系遵循如式(8)的幂律函数：

$$\sigma = \sigma_0(\varphi - \varphi_c)^{\alpha} \quad (8)$$

式中：σ——电导率；σ_0——与填料的本征电导率相关的比例常数；φ——复合材料中填料的体积分数；φ_c——电逾渗时填料的临界体积分数；α——临界指数，和导电填料在基体中的分散维度有关。由于SWCNTs的密度固定，因此采用质量分数代替体积分数。根据Fig.7(b)的拟合结果，φ_c~0.023%，表明SWCNTs@PDMS-CANs复合材料具有超低的逾渗阈值。并且拟合得到的临界指数(α)为1.9，范围在1.6~2.0，表明复合材料中形成了三维导电网络[16]。

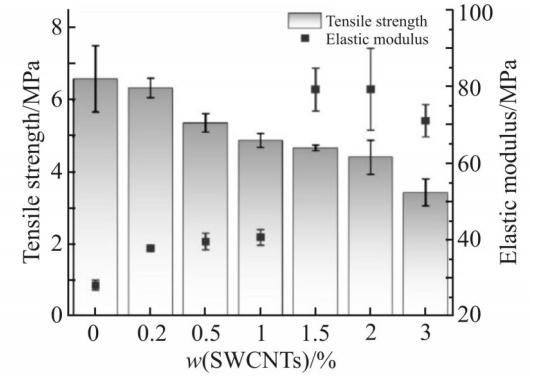


Fig. 8 Mechanical properties of SWCNTs@PDMS-CANs composites with different SWCNTs mass fractions

为了在力学性能和导电性之间达到平衡，尽可能地降低导电逾渗阈值非常重要。Fig.8显示了具有不同填料含量的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的力学性能。随着SWCNTs含量的增加，部分PDMS-CANs粉末颗粒之间的融合被阻碍，复合材料的拉伸强度和有一定程度的降低，但其弹性模量因碳纳米管的加入得到增强，形状保持能力得到提升。

2.3 SWCNTs@PDMS复合材料的电磁屏蔽性能分析

Fig.9为具有不同SWCNTs含量的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料在X波段(8.2~12.4 GHz)频率范围内的电磁屏蔽性能图。可以看出，SWCNTs质量分数为0.5%时，SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的EMI SE的均值为17.3 dB。当SWCNTs质量分数为1.0 %时，其EMI SE即可超过20 dB，超过了商用电磁屏蔽材料的要求。当SWCNTs的质量分数为5%时，可以得到40 S/m的电导率，优于许多类似的碳纳米管含量的碳纳米管/聚合物复合材料[17]。随着SWCNTs含量的增加，SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的EMI SE也显著提高，这一趋势与电性能表现一致。SWCNTs质量分数为2.0%时，复合材料的EMI SE达到了40 dB，即可以屏蔽掉超过99.99%的电磁波，而5.0% SWCNTs的平均EMI SE为65 dB，这种令人满意的结果表明，SWCNTs@PDMS-CANs复合材料可以屏蔽99.9999%的入射电磁波。

进一步对SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的电磁屏蔽机理进行探究。从Fig.10中可以看出，在所有SWCNTs@PDMS-CANs复合材料样品中，SE_A的贡献比SE_R大得多，随着SWCNTs含量的增加，SE_A

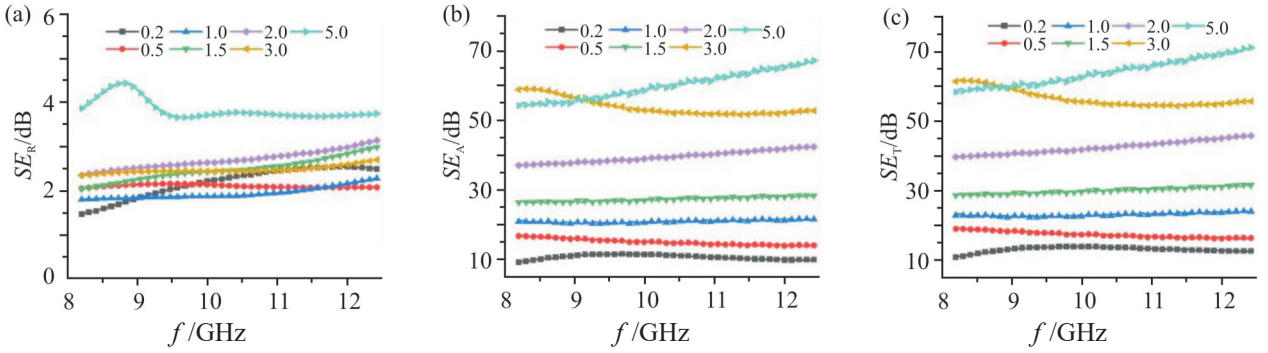


Fig. 9 Electromagnetic shielding performance of SWCNTs@PDMS-CANs composites with different SWCNT contents: (a) reflection efficiency (SE_R); (b) absorption efficiency (SE_A); (c) total shielding effectiveness (SE_T)

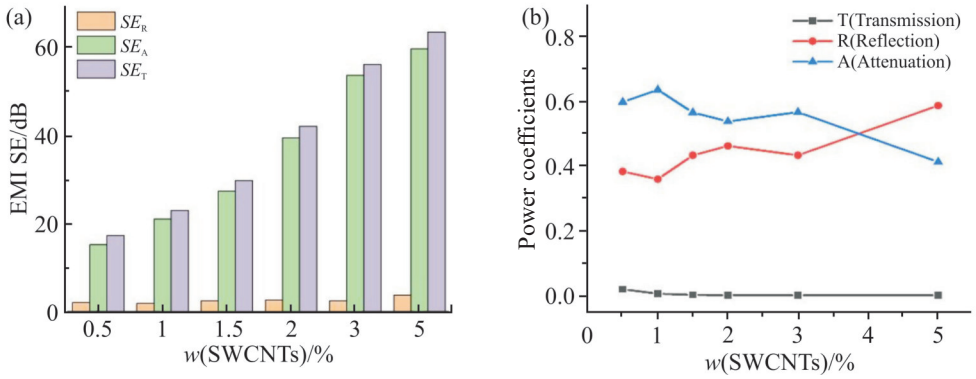


Fig. 10 Electromagnetic shielding performance and corresponding power coefficients curves of SWCNTs@PDMS-CANs composites with different SWCNT contents: (a) EMI SE; (b) corresponding power coefficients. A represents absorption coefficient; B represents reflection coefficient; T represents transmission coefficient

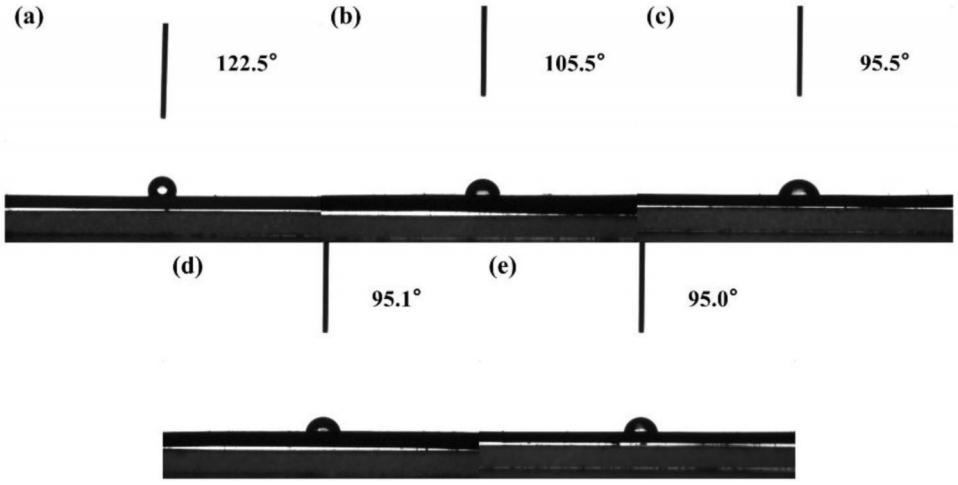


Fig. 11 Water contact angle of SWCNTs@PDMS-CANs with different carbon nanotube mass fractions: (a) 0%; (b) 0.5%; (c) 1.0%; (d) 2.0%; (e) 3.0%

明显增加，而SE_R几乎没有变化。当SWCNTs质量分数为2.0%时，SE_R，SE_A和SE_T的值分别为2.6 dB，39.6 dB和42.2 dB，其中吸收损耗的占比为93%，远远超过反射损耗。并且从相应的功率系数中可以发现，SWCNTs的质量分数在5%以下时，吸收系数均大于反射系数，表明复合材料的电磁屏蔽机制是主要基于吸收主导的，不会造成电磁波的二次污染，可以满足绿色环保的低电磁反射要求。在SWCNTs@PDMS-CANs复合材料样品中形成的完整的导电隔离网络，使得电子能够高效地传输并耗散更多的电能。当电磁波进入SWCNTs@PDMS-CANs复合材料时，大部分电磁波会进入制件内部，被困在SWCNTs导电隔离网络中，而小部分电磁波会被反射回去[18]。由于电磁波很难突破SWCNTs导电网络边界，被困在内部的电磁波会被反复吸收、反射，最终转化为热量而被有效地耗散。这些结果表明，通过超声辅助的液相沉积包覆的方式将SWCNTs包覆在复合粉体表面有助于有效地构建完整的三维导电隔离网络，从而实现电磁屏蔽性能的提升。

2.4 SWCNTs@PDMS复合材料的耐水性及自修复性能分析

有机硅材料通常具有良好的耐水性，这是由于有机硅聚合物中的硅-碳（Si—C）键的特性所决定的。Si—C键是一种非常稳定的化学键，具有较高的化学惰性和稳定性，因此有机硅材料在水环境下表现出良好的耐水性。此外有机硅分子结构中含有硅-氧（Si—O）键，这种键具有较高的键能，能够有效

阻止水分子的渗透，使得有机硅材料可以在水环境中保持稳定。并且硅氧链的柔性较高，材料具有较低的表面能，水分子在其表面呈现较小的接触角。从Fig.11中可以看出，原始的PDMS-CANs具有良好的疏水性能，其水接触角高达122.5°。之后随着SWCNTs含量的增加，其在PDMS-CANs的分散程度也同时增大，使得复合材料表面的PDMS占比有一定程度的降低，其水接触角也会有一定的减小。但填料量超过1.0%之后，分散在表面的SWCNTs基本达到饱和，水接触角变化不大，即使SWCNTs质量分数为3.0%的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料的水接触角仍然超过90°，仍旧保持良好的疏水性能。

进一步将SWCNTs@PDMS-CANs复合材料放入水中浸泡7 d，测试其拉伸性能的变化，如Fig.12所示。从图中可以看出，不同SWCNTs含量的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料在浸泡前后的力学性能基本保持不变，表现出了良好的耐水性。

含有动态位阻吡唑脲键的PDMS-CANs具有自修复功能[19]。本研究采用3种不同的刺激来引发复合材料的自修复，即常规加热、近红外光照射和电压刺激，可以根据材料受到损伤位置及大小选择合适的修复方式，丰富材料的修复手段，有利于在实际应用中进行操作，如Fig.13所示。将愈合效率定义为愈合样品与原始样品的拉伸强度之比。

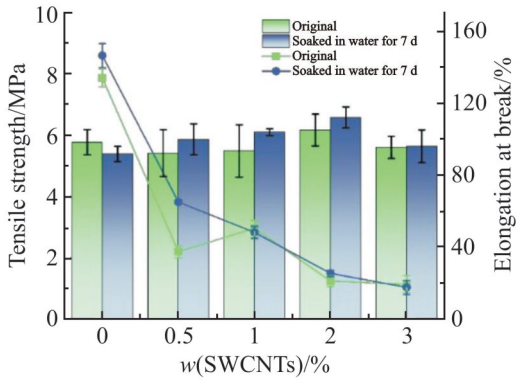


Fig. 12　Mechanical properties of composite materials after soaking in water for 7 d

Fig.13(d)展示了在热、电、红外光3种刺激下样品的修复示意图。首先是热修复实验：将SWCNTs@PDMS- CANs复合材料直接放置在120 ℃烘箱中进行自修复实验，1 h后的材料的自修复效率为~78.6%，如Fig.13(a)所示。其次是电修复

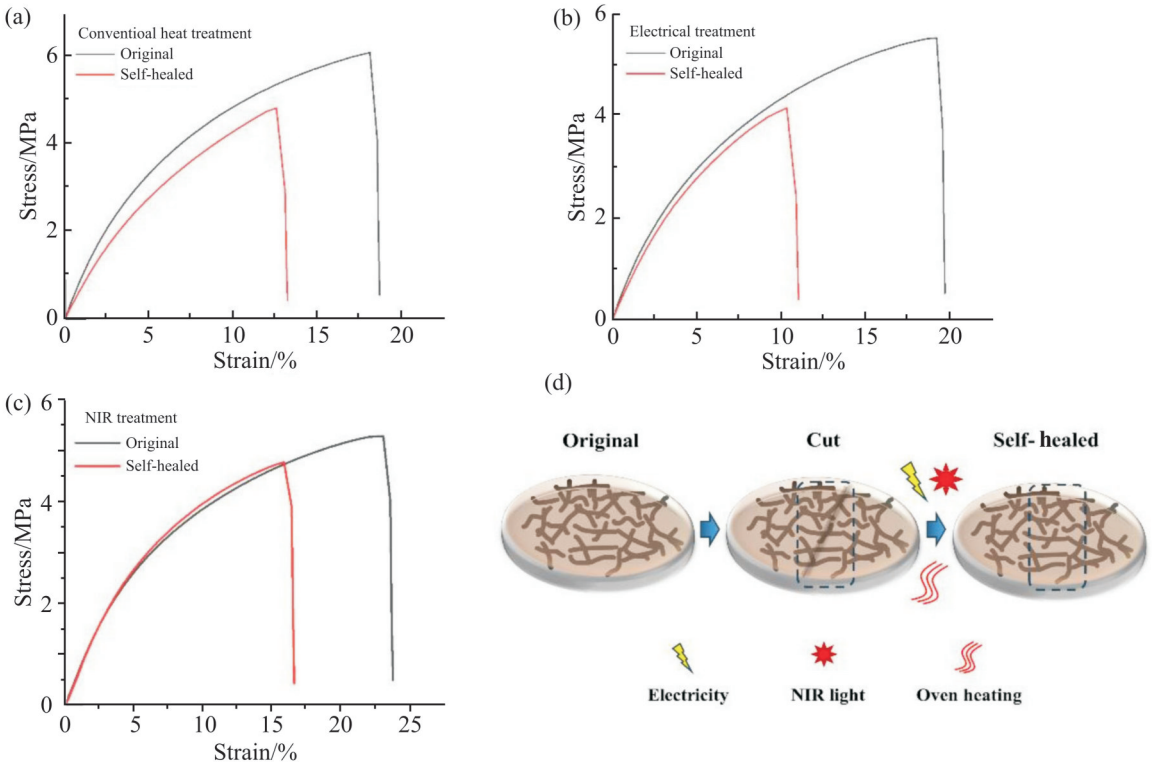


Fig. 13　Mechanical properties and self-healing schematic diagram of SWCNTs@PDMS-CANs composite with 2.0% SWCNTs before and after healed: (a) oven heating heal; (b) electrical heal; (c) NIR light irradiation heal

实验：由于复合材料在裂纹处的电阻明显增大，根据经典焦耳定理，裂纹区域的温度将远高于非裂纹区域，此时红外热像仪可以观察诊断出未知区域中的裂纹[20]。同时，这种选择性的升温效应也可以让裂纹区域快速升温修复，而让非裂纹区域保持相对低的温度和相对高的模量，被修复样品不易发生整体形变。当外加电压为20 V时，裂纹区域平衡温度在3 min内可以升到120 ℃，可用于复合材料的自修复。在Fig.13(b)中，裂纹深度为样品高度90%的样品在20 V电压下持续10 min的修复效率达到~74.5%。最后是红外光修复实验：SWCNTs是一种红外光吸收剂，可以在红外光照射下快速升温，因此使用近红外光对SWCNTs@PDMS-CANs复合材料受损区域进行照射，将光照强度设为0.48 W/cm^2。Fig.13(c)显示，在近红外光下照射3 min的样品可以达到90.3%的快速修复效率。除了能够快速修复外，用于自修复的近红外光还可以准确地聚焦在受损区域，而不会对其他区域造成影响，这是与传统加热方式相比的优势。

对3种不同的修复方式进行比较时，近红外光得益于材料中SWCNTs的光热转换能力，其修复速度较快。SWCNTs分布在基体及裂纹区域表面，近红外光照射的能量可以迅速被转为热能，实现快速修复。电致修复则通过电流产生热量对材料进行修复，虽然修复时间稍长，但可以与红外热成像技术结合实现裂纹诊断，为修复提供指导。烘箱加热修复的方法虽然修复速度慢，但操作简便，适合批量样品的修复。并且在烘箱中加热修复时，整个样品被均匀加热，有助于共价交联网络的解离和分子链的自由运动，减少材料中的内应力，使材料具有更高的修复效率。综上，每种修复方式都有独特的优点和使用场景，在使用PDMS-CANs/SWCNTs复合材料时，可以根据受损样品的实际情况选择合适的修复方式。

3 结论

本文通过超声辅助液相吸附沉积法制备了SWCNTs包覆的PDMS-CANs复合粉末，并利用热压工艺成功制备了SWCNTs@PDMS-CANs复合材料。所制备的SWCNTs@PDMS-CANs复合材料具有优异的力学性能、导电性和自修复性能。该复合材料具有较低的电流逾渗阈值(0.023%)和较高的电导率(最高可达40 S/m)。此外，由于PDMS-CANs基体中存在动态吡唑脲键，使得该复合材料能够在常规加热、近红外照射和施加电压这3种不同的刺激下实现优异的自修复性能。基于这种复合材料开发的电磁屏蔽材料，在1.0% SWCNTs负载下，显示出均值为23 dB的电磁屏蔽效能。当填料质量分数增加到5.0%时，复合材料的电磁屏蔽效能均值达到63.7 dB，能够屏蔽超过99.999%的电磁波。其中，吸收损耗的占比为93%，不会产生电磁波的二次污染，满足绿色环保的低电磁反射要求。这种复合材料为设计和制造具有长期使用寿命的柔性电磁屏蔽材料提供了参考，具有重要的应用价值。

参考文献：

[1] Iqbal A, Sambyal P, Koo C M. 2D MXenes for electromagnetic shielding: a review[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2000883.

[2] Liang C, Gu Z, Zhang Y, *et al.* Structural design strategies of polymer matrix composites for electromagnetic interference shielding: a review[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 181.

[3] Wu Z, Cheng H W, Jin C, *et al*. Dimensional design and core-shell engineering of nanomaterials for electromagnetic wave absorption[J]. Advanced Materials, 2022, 34: 2107538.

[4] Zhan Y, Oliviero M, Wang J, *et al*. Enhancing the EMI shielding of natural rubber- based supercritical CO_2 foams by exploiting their porous morphology and CNT segregated networks[J]. Nanoscale, 2019, 11: 1011-1020.

[5] Mondal S, Ganguly S, Das P, *et al.* Low percolation threshold and electromagnetic shielding effectiveness of nano- structured carbon based ethylene methyl acrylate nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 119: 41-56.

[6] Liang J, Gu Y, Bai M, *et al.* Electromagnetic shielding property of carbon fiber felt made of different types of short- chopped carbon fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 289-298.

[7] Ma Z, Xiang X, Shao L, *et al.* Multifunctional wearable silver nanowire decorated leather nanocomposites for joule heating, electromagnetic interference shielding and piezoresistive sensing [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61: e202200705.

[8] Mondal S, Ganguly S, Rahaman M, *et al*. A strategy to achieve enhanced electromagnetic interference shielding at low concentration with a new generation of conductive carbon black in a chlorinated polyethylene elastomeric matrix[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18: 24591-24599.

[9] Shin B, Mondal S, Lee M, *et al*. Flexible thermoplastic

polyurethane- carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129282.

[10] Xu L, Wan S, Heng Y, *et al*. Double layered design for electromagnetic interference shielding with ultra- low reflection features: PDMS including carbon fibre on top and graphene on bottom[J]. Composites Science and Technology, 2023, 231: 109797.

[11] Gupta S, Tai N H. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X- band [J]. Carbon, 2019, 152: 159-187.

[12] Wang M, Tian L, Zhang Q, *et al.* Absorption- based electromagnetic interference shielding composites with sandwich structure by one- step electrodeposition method [J]. Carbon, 2023, 202: 414-424.

[13] Wang G, Liao X, Yang J, *et al*. Frequency- selective and tunable electromagnetic shielding effectiveness via the sandwich structure of silicone rubber/graphene composite[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184: 107847.

[14] Wang T, Kong W W, Yu W C, *et al.* A healable and mechanically enhanced composite with segregated conductive network structure for high-efficient electromagnetic interference shielding [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 1-14.

[15] Peng M, Qin F. Clarification of basic concepts for electromagnetic interference shielding effectiveness[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130: 225108.

[16] McLachlan D S, Chiteme C, Heiss W D, *et al.* Fitting the DC conductivity and first order AC conductivity results for continuum percolation media, using percolation theory and a single phenomenological equation[J]. Physica B: Condensed Matter, 2003, 338: 261-265.

[17] Ramôa S D A S, Barra G M O, Oliveira R V B, *et al*. Electrical, rheological and electromagnetic interference shielding properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites[J]. Polymer International, 2013, 62: 1477-1484.

[18] Tang X H, Tang Y, Wang Y, *et al.* Interfacial metallization in segregated poly (lactic acid)/poly (ε- caprolactone)/multi- walled carbon nanotubes composites for enhancing electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 139: 106116.

[19] Sun S, Fei G, Wang X, *et al*. Covalent adaptable networks of polydimethylsiloxane elastomer for selective laser sintering 3D printing[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128675.

[20] Pu W, Fu D, Wang Z, *et al*. Realizing crack diagnosing and self-healing by electricity with a dynamic crosslinked flexible polyurethane composite[J]. Advanced Science, 2018, 5: 1800101.

Preparation and Properties of Self-Healing Polydimethylsiloxane/ Single-Walled Carbon Nanotubes Electromagnetic Shielding Materials

Chenyang Liu, Tianci Liang, Guoxia Fei, Hesheng Xia

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering(Sichuan University), Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: The traditional metal shielding materials primarily rdflect electromagnetic wave, which frequently give rise to secondary radiation, possess high density, high hardness,and are susceptible to corrosion. Consequently, research efforts are being directed towards the development of new flexible polymer electromagnetic shielding materials that primarily absorb electromagnetic waves. In this paper, ultrasonic dispersion assisted liquid deposition technology was used to coat single-walled carbon nanotubes onto the surface of dynamically modified polydimethylsiloxane powder, followed by hot pressing to form a composite material. The analysis by scanning electron microscopy shows that single- walled carbon nanotubes form a conductive isolated network structure within the polymer matrix. The electromagnetic shielding performance was tested by a vector network analyzer. When the load content of single- walled carbon nanotubes is 1%, the electromagnetic shielding performance exceeds 20 dB at X- band; when the content increases to 5%, the shielding efficiency reaches 70 dB, and the absorption loss is as high as 93%. Moreover, the combination of the dynamic properties of the polymer matrix within the composite material with the photoelectric properties of carbon nanotubes allows for self-healing under various stimuli such as heat, electricity, and near-infrared light.

Keywords: carbon nanotubes; polydimethylsiloxane; isolation structure; electromagnetic shielding; self-healing