http://pmse.scu.edu.cn

脱氟试剂对聚偏二氟乙烯衍生碳结构及其电磁屏蔽性能的影响

梁厚铧[1]，涂友雷[2]，夏明欣[1,3]，沈佳斌[1]，郭少云[1]

（1. 先进高分子材料全国重点实验室（四川大学）四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心，四川 成都 610065；
2. 四川大学 建筑与环境学院，四川 成都 610065；3. 浙江省化工研究院有限公司，浙江 杭州 310023）

摘要：制备聚偏二氟乙烯（PVDF）衍生碳纳米纤维通常需要在碳化前脱氟处理以稳定结构。文中选择氢氧化钠（NaOH）、己二胺（HDA）和1,4-苯二甲胺（XDA）处理PVDF静电纺丝纤维膜，经过管式炉高温碳化得到碳纳米纤维膜。通过拉曼光谱仪和X射线衍射仪研究了不同脱氟试剂对PVDF衍生碳结构的影响，采用矢量网络分析仪表征了其电磁屏蔽性能。结果表明，经过60 ℃，10 h HDA处理的PVDF纳米纤维膜脱氟和交联程度适中，碳化得到的碳纳米纤维膜具有一定柔性并且石墨化程度高、导电性好。在X波段（8.2~12.4 GHz）平均电磁屏蔽效能达到22.1 dB，屏蔽机理以吸收为主。中度的脱氟交联程度有利于碳骨架的有序化，为PVDF衍生碳材料的结构调控和功能化应用提供了理论支撑和实验依据。

关键词：聚偏二氟乙烯；碳纳米纤维；脱氟处理；电磁屏蔽性能
中图分类号：TQ342+.742　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2025）06-0144-09

聚偏二氟乙烯（PVDF）是一种典型的热塑性半结晶聚合物，具有良好的力学性能，优异的耐候性和耐腐蚀性[1]，已应用于锂电池粘接剂、光伏背板膜、可穿戴传感器、柔性换能器等领域[2, 3]。随着PVDF的广泛研究和应用，对其有效回收利用以实现全生命周期管理成为氟塑料产业可持续发展的重要方向。

近年来，碳化作为一条高附加值回收处理聚合物的途径受到学术界广泛关注，由此制备的衍生碳纳米材料在电化学催化、电磁屏蔽、吸附分离、超级电容器等领域具有广阔的应用前景[4-6]。对于不含氧的聚合物，如聚丙烯腈（PAN）、聚烯烃、聚氯乙烯（PVC）等，在碳化前往往通过热处理进行预氧化来防止结构塌陷[7]；而PVDF的热分解主要发生在400 ℃以上，熔融温度高于180 ℃，通过热氧化PVDF达到结构稳定化是困难的。因此，PVDF一般通过脱氟交联处理防止其在碳化前熔融，从而实现微观结构的稳定。Koh等[8]将PVDF膜浸泡在含对苯二甲胺的氢氧化钠甲醇溶液中，碱性环境导致PVDF脱氟，随后二胺通过Michael加成反应交联，炭化后膜孔得到保留，保证了膜的高渗透性能，制备得到的碳分子筛中空纤维膜在室温条件下对邻二甲苯与对二甲苯表现出优异的分离性质。Sharifuzzaman等[9]制备了添加MXene的PVDF静电纺丝纤维膜，随后在4 mol/L NaOH和12.5 mmol/L四丁基溴化铵（TBAB）的混合溶液中进行化学脱氟化反应，通过激光诱导碳化工艺得到一种柔软、灵活、透气和可重复使用的生物电势传感电子纹身。

在已有研究中常用碱和胺作为脱氟试剂处理PVDF制备碳材料，但脱氟试剂的种类对PVDF衍生碳结构及宏观性能影响的报道较少。碱试剂中一般选择NaOH与PVDF进行脱氟反应，二胺类试剂不仅可以发生脱氟反应还具有交联作用，其中脂肪族二胺和芳香族二胺具有不同的反应程度和产物结构。因此，本文选择NaOH，HDA和XDA 3种具有不同反

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0095
收稿日期：2025-01-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52233003, 51673136）
通讯联系人：涂友雷，主要从事压电材料及其应用研究，E-mail: tyl1993@scu.edu.cn；
沈佳斌，主要从事含氟高分子材料的成型制备与及功能化应用研究，E-mail: shenjb@scu.edu.cn

应机理的试剂对PVDF静电纺丝膜进行脱氟处理，在惰性气氛下，经过高温炭化得到碳纳米纤维膜。探索了不同脱氟试剂处理前后PVDF的化学结构变化，研究了脱氟和交联程度对PVDF衍生炭石墨化程度的影响，成功制备了具有一定柔性并且满足电磁屏蔽效能要求(20 dB)的碳纳米纤维膜。

1　实验部分

1.1　主要原料

PVDF:牌号HSV 900，相对分子质量约9.3×10^5，法国阿科玛；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠(NaOH)、四丁基溴化铵(TBAB):分析纯，阿拉丁试剂；己二胺(HDA)、1,4-苯二甲胺(XDA):≥99%，阿拉丁试剂；无水氧化镁(MgO):分析纯，Adamas；丙酮(C_3H_6O)、盐酸(HCl):分析纯，四川西陇科学有限公司；无水乙醇(EtOH)、去离子水(DI):成都市科隆化学品有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　*PVDF纺丝液的配置*:取一定量PVDF粉末，加入到丙酮和DMF的混合溶液中，体积比为6:4，在45 ℃的水浴锅中加热搅拌2 h，得到PVDF质量分数为10%的纺丝液，将配置好的PVDF溶液静置过夜。

1.2.2　*静电纺丝过程*:将PVDF纺丝液倒入10 mL注射器中，将注射器安装固定在NANON-01A型静电纺丝机(MECC，日本)上，纺丝针头型号为21G(内径0.51 mm)，工作电压20 kV，推进速度1 mL/h，接收辊转速100 r/min，针头与接收辊的距离为15 cm，为保证静电纺丝薄膜厚度均匀，设置针头来回摆动距离40 mm，摆动速度5 mm/s，纺丝时间8 h，湿度控制在40%以下，环境温度25 ℃。纺丝结束后，将纤维膜放入60 ℃鼓风烘箱中干燥12 h以除去残留溶剂。未经过脱氟处理的原始PVDF纤维膜命名为P。

1.2.3　*脱氟处理过程*

(1)NaOH脱氟处理：称取一定量NaOH和TBAB加入到去离子水中，常温搅拌使其充分溶解，配置成含12.5 mmol/L TBAB的4 mol/L NaOH水溶液。裁取一定尺寸的纤维膜，将其浸泡在60 mL的NaOH脱氟溶液中，在60 ℃水浴锅中反应10 h。反应结束后取出纤维膜加入到1 mol/L HCl水溶液中酸洗2 h，以终止脱氟反应和除去多余的碱，随后水洗数次，放入60 ℃鼓风烘箱中烘干12 h，烘干后的纤维膜命名为PD。

(2)HDA脱氟处理:将HDA置于60 ℃水浴锅中使其融化，称取2 g无水MgO，加入到60 mL融化后的HDA中。裁取与前述尺寸相同的纤维膜，将其浸泡在60 mL的HDA脱氟溶液中，后续条件与NaOH脱氟处理一致，反应时间为10 h的样品命名为PDH1，反应时间为30 h的样品命名为PDH2。

(3)XDA脱氟处理:按照质量比为1:4:15称取NaOH，XDA和EtOH，再加入2 g无水MgO，搅拌至完全溶解。裁取与前述尺寸相同的纤维膜，将其浸泡在60 mL的XDA脱氟溶液中，后续条件与NaOH脱氟处理一致，样品命名为PDX。

1.2.4　*碳纳米纤维膜的制备*:将脱氟处理后的纤维膜以石墨舟为容器放置在管式炉(天津中环电炉)中，先通入30 min氩气以排净空气，随后在流动的氩气环境保护下以5 ℃/min的速率升温至1000 ℃，保持2 h进行炭化，在降温时保持氩气的流通状态。待降至室温后，从石墨舟中取出样品，分别将10 h NaOH处理，10 h HDA处理，30 h HDA处理和10 h XDA处理碳化后的纤维膜命名为PDC，PDHC1，PDHC2和PDXC。纤维膜的脱氟和碳化过程如Fig.1所示。

1.3　测试与表征

1.3.1　*扫描电子显微镜分析*:通过JSM-5900LV型SEM(JEOL，日本)观察纤维膜表面形貌，在6000放大倍数下取50根纤维统计平均纤维直径。将EDS和Mapping联用，表征纤维表面的元素含量及分布，每个样品随机扫描3个区域，元素含量取平均值。

1.3.2　*傅里叶变换红外光谱分析*:采用Nicolet iS10

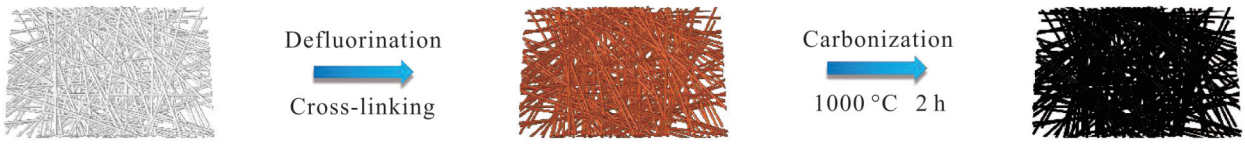


Fig. 1　Schematic diagram of the defluorination and carbonization procedure of PVDF nanofibers

型FT-IR（Thermo Scientific Instruments，美国）的衰减全反射模式（ATR）表征脱氟处理前后PVDF纤维膜的结构。波数范围600~4000 cm^{-1}，分辨率4 cm^{-1}，扫描次数32次。

1.3.3 差示扫描量热分析：采用Q20型DSC（TA Instruments，美国）分析脱氟处理前后PVDF纤维膜的熔融行为。氮气流量为50 mL/min，样品量为3~5 mg。首先将试样从40 ℃以10 ℃/min的升温速率升温至250 ℃，恒温5 min消除热历史后，再以10 ℃/min速率降温至40 ℃，最后以10 ℃/min的升温速率升温至250 ℃观察熔融行为。

1.3.4 热重分析：通过TGA2型TG（Mettler Toledo，瑞士）分析脱氟处理前后PVDF纤维膜的热分解过程。测试温度范围为50~800 ℃，升温速率为10 ℃/min，保护气氛为氮气。

1.3.5 拉曼光谱和X射线衍射分析：采用DXRxi型激光显微拉曼成像光谱仪（Thermo Fisher，美国）表征碳纳米纤维膜的Raman谱图。波数范围500~3400 cm^{-1}，激发波长532 nm。将Raman谱图中的D峰和G峰进行分峰拟合，通过式(1)计算碳纳米纤维膜石墨微晶的面内晶体尺寸（L_a）[10, 11]，

$$L_a = 2.4\times10^{-10}\times\lambda^4\times\left(\frac{A_D}{A_G}\right)^{-1} \tag{1}$$

式中：激发波长λ = 532 nm；A_D与A_G——分别为D峰与G峰积分面积。

采用Ultima IV型XRD（Rigaku，日本）表征碳纳米纤维膜的石墨微晶结构。管电压为40 kV，管电流为40 mA，靶材为Cu-Ka放射线，波长0.15418 nm。测试过程中，扫描角度范围为10°~80°，扫描速度为2(°)/min，步长为0.02°。通过Bragg方程(2)计算(002)晶面间距（d_{002}），通过Scherrer公式(3)计算碳纳米纤维膜石墨微晶垂直晶面方向的晶体尺寸（L_c），

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{2}$$

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3}$$

式中：入射X射线的波长λ = 0.15418 nm；θ——衍射角；Scherrer常数k = 0.91；β——衍射峰的半高宽度。

1.3.6 导电性能测试：使用RTS-8型四探针测试仪（广州四探针）测试碳纳米纤维膜的电导率。每个样品测试5次，结果取平均值。

1.3.7 电磁屏蔽性能测试：利用N5247A型矢量网络分析仪（Keysight Technologies，美国）表征碳纳米纤维膜在X波段（8.2~12.4 GHz）的电磁屏蔽性能。将样品裁成直径为12.7 mm的圆片进行测试，每个样品厚度约100 μm。用X波段频率范围内测量的散射参数S_{11}和S_{21}来计算电磁波反射率(R)，电磁波吸收率(A)，电磁波反射效能(SE_R)，电磁波吸收效能(SE_A)和电磁屏蔽效能(SE_T)，

$$R = |S_{11}|^2 \tag{4}$$

$$T = |S_{12}|^2 \tag{5}$$

$$A = 1 - R - T \tag{6}$$

$$SE_R = -10\lg(1-R) \tag{7}$$

$$SE_A = -10\lg\left(\frac{T}{1-R}\right) \tag{8}$$

$$SE_T = -10\lg T = SE_R + SE_A \tag{9}$$

2 结果与讨论

2.1 不同脱氟试剂处理后的纤维膜形貌

Fig.2为不同脱氟试剂脱氟后和碳化后的纤维膜图片。可以观察到，脱氟后的纤维膜呈棕色或深棕色，碳化后呈黑色，并且出现不同程度的尺寸收缩，其中PDHC1和PDHC2的收缩程度略高于PDC和PDXC，PDHC2收缩程度最高，收缩了约50%。将碳纳米纤维膜弯折180°后，PDC和PDHC2断裂，而PDHC1和PDXC可以恢复原状，说明PDHC1和PDXC具有一定柔性。

为了研究不同脱氟试剂处理对纤维膜微观形貌的影响，通过SEM表征纤维膜的微观形貌，如Fig.3所示。Fig.3(a2)为原始PVDF纤维，纤维交错排布相互连接，表面均匀光滑，无串珠，此纺丝条件制备的纤维形貌良好，有利于后续的处理和研究。脱氟处理后的纤维如Fig.3(b1~4)所示，纤维保持脱氟前的良好形貌。如Fig.3(c1)所示，PDC没有保持碳化前的纤维形貌，而是呈扁平状，说明炭化过程中纤维部分熔融。经过HDA和XDA处理后碳化纤维保持原状，见Fig.3(c2~4)。如Fig.3(c2~4)中插图所示，纤维表面出现细纹，这是炭化过程中氟元素以气体形式逸出造成的

[12]。Fig.4(a)为脱氟处理前后的纤维及对应碳纳米纤维的平均直径，脱氟处理前纤维平均直径为1.19

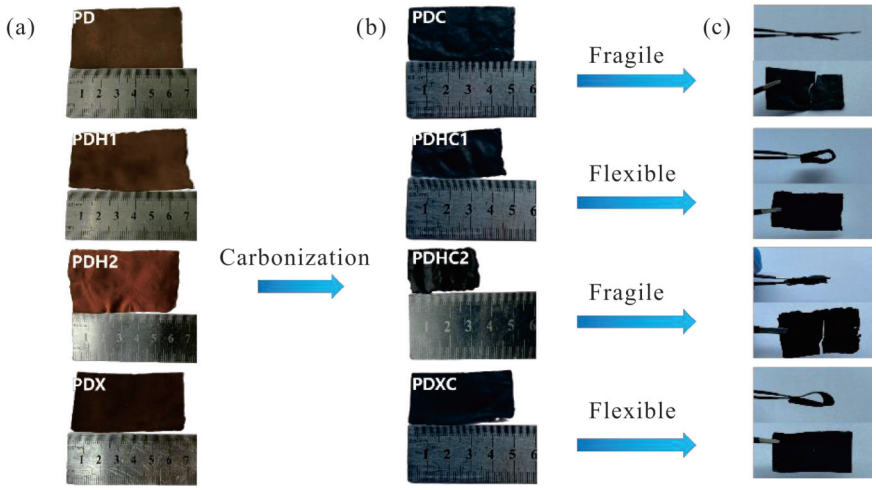


Fig. 2 Digital photos displaying the (a) defluorination; (b) carbonization and (c) bending of PVDF nanofiber films

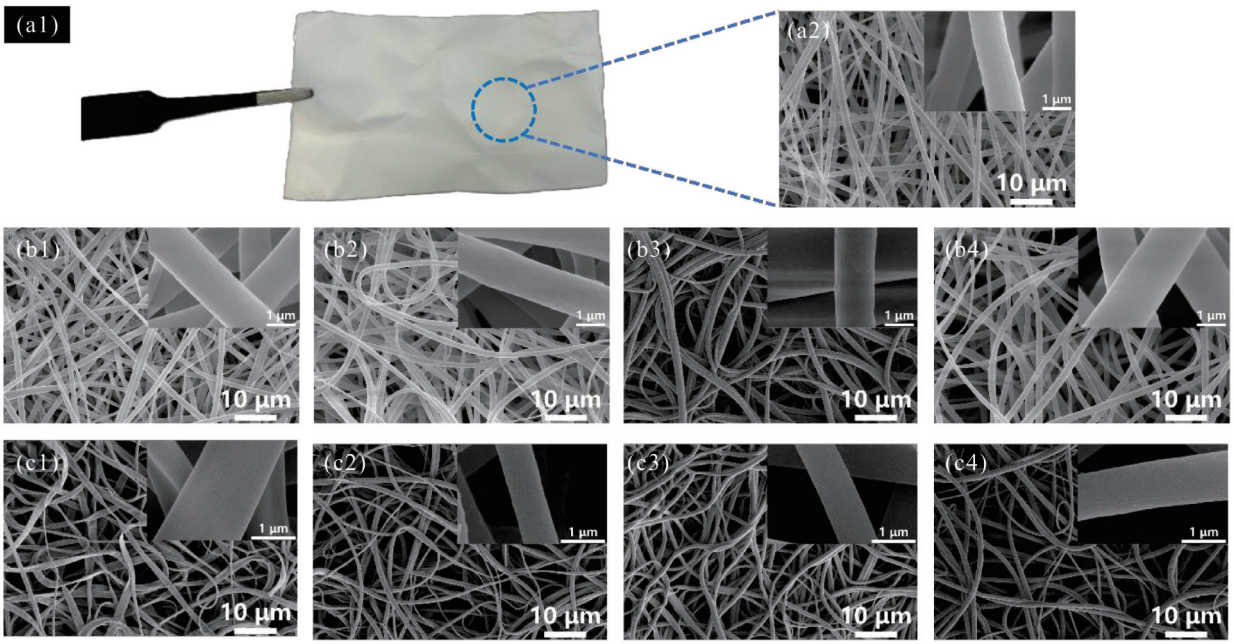


Fig. 3 Digital photos displaying the (a1) pristine PVDF nanofiber films; SEM images of (a2) pristine PVDF nanofibers; PVDF nanofibers and carbon nanofibers after different defluorination reagents treatment: (b1) PD; (b2) PDH1; (b3) PDH2; (b4) PDX; (c1) PDC; (c2) PDHC1; (c3) PDHC2; (b4) PDXC

μm,脱氟后略微减小,炭化后大幅度减小。PDC 呈不均匀的扁平状,因此平均纤维直径增大到 1.32 μm。PDHC1 和 PDHC2 的平均纤维直径减小程度略高于 PDXC,其中 PDHC2 平均纤维直径减小程度最高,这与 Fig.2 中尺寸收缩程度一致,微观上纤维直径的收缩导致炭化后宏观尺寸收缩。

为了比较不同脱氟试剂的脱氟化程度,通过 EDS 分析纤维的元素组成,如 Fig.4(b)所示。与 P 相比,PD 的氟元素含量略微降低,PDH1 的氟元素含量进一步降低,PDH2 和 PDX 的氟元素含量大幅度降低。Fig.4(c)为不同脱氟体系处理后氟/碳元素之比,通过氟/碳比来表示脱氟化程度。PD 的脱氟化程度较低,PDH1 的脱氟化程度低于 PDX,PDH2 与 PDX 脱氟化程度相当。这是因为 NaOH 与 PVDF 只发生脱氟反应,而 HDA 和 XDA 还会与 PVDF 发生交联反应,交联破坏了 PVDF 中 C—F 键的稳定性,使脱氟反应更容易发生[13]。因此碱处理的脱氟化程度低于二胺处理的。

2.2　不同脱氟试剂处理后的纤维膜化学结构

为了进一步揭示不同脱氟试剂的脱氟交联反

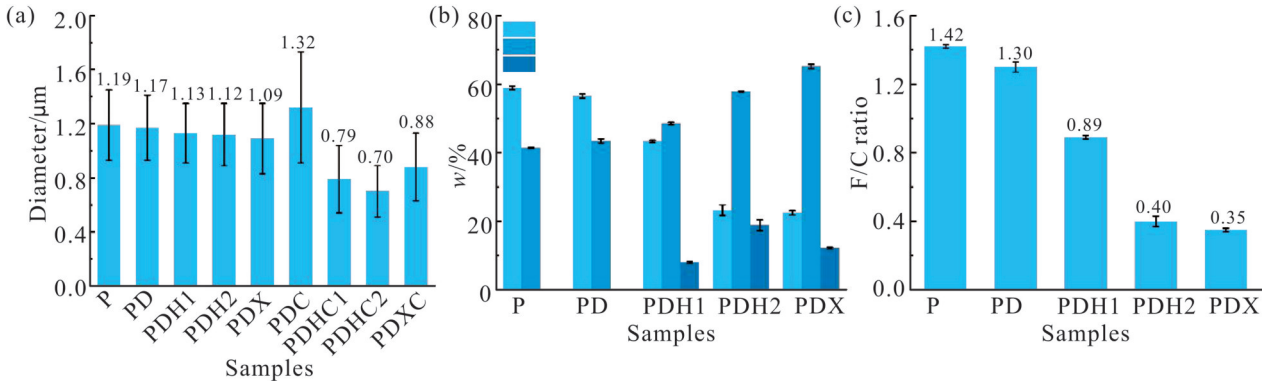


Fig. 4 (a) Statistics of nanofibers and carbon nanofibers diameter; (b) C, F and N elemental content of nanofibers; (c) F/C ratio of nanofibers

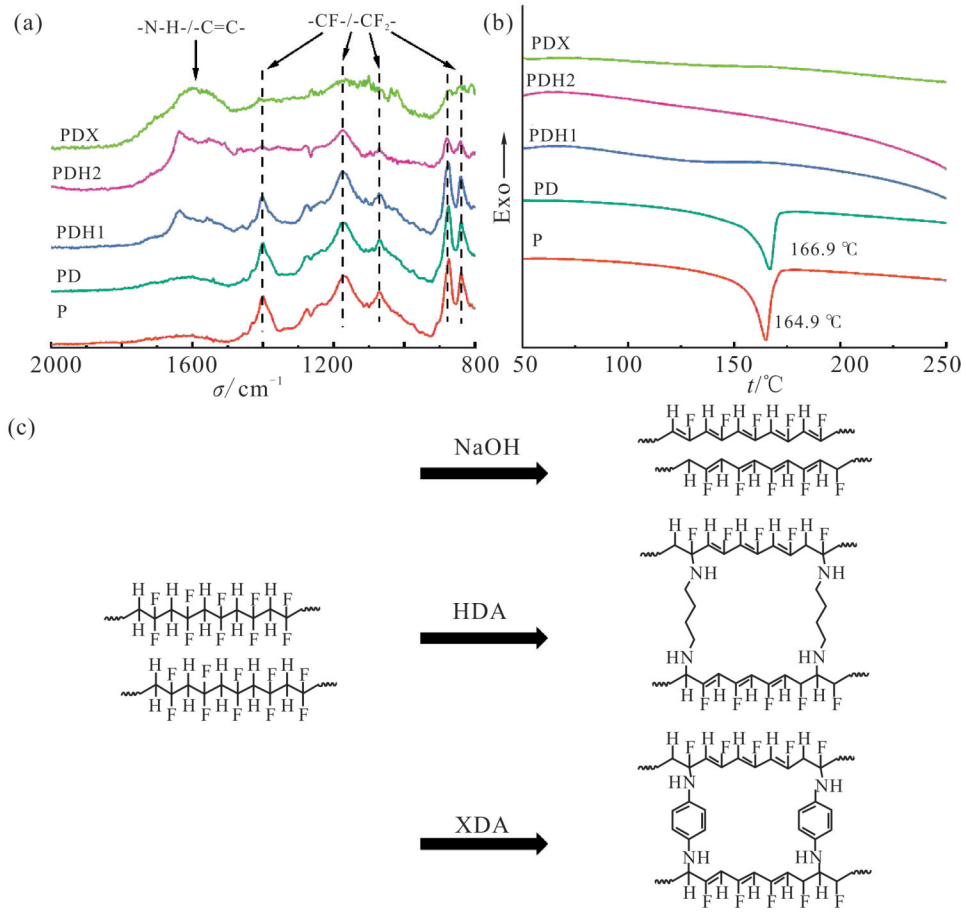


Fig. 5 (a) FT-IR spectra and (b) DSC heating curves of nanofiber films by different defluorination reagents treatment; (c) schematic diagram of PVDF chain structure before and after defluorination cross-linking reaction

应，利用FT-IR对其化学结构进行了表征，结果如Fig.5(a)所示。位于842 cm^{-1}，880 cm^{-1}，1069 cm^{-1}，1178 cm^{-1}和1400 cm^{-1}的特征吸收峰对应于原始PVDF中与C—F键相关的振动，位于~1600 cm^{-1}的特征吸收峰对应于脱氟化后形成的C=C双键的伸缩振动和交联反应形成的二级胺的N—H键的剪切振动[14, 15]。PD和PDH1的C—F键吸收峰强度相比于P略微减弱，PDH2的吸收峰进一步减弱，PDX的吸收峰几乎消失，结合Fig.4(c)中的氟/碳比可得脱氟化程度由高到低为PDX>PDH2>PDH1>PD。PD在~1600 cm^{-1}出现微弱的宽峰，PDX形成了一个以1600 cm^{-1}为中心的宽而强的峰，PDH1和PDH2则显示出2个较低强度的独立峰，这表明HDA产生的交联结构更加明确和可控[16]。

对PVDF来说,脱氟和交联反应不可避免地会引起熔融和结晶行为的改变。通过DSC得到脱氟处理纤维膜的升温曲线,结果如Fig.5(b)所示。P在164.9 ℃出现1个熔融峰,PD的脱氟化程度较低,脱氟后形成C=C双键,聚合物主链刚性增加,因此熔融峰略微减弱,熔融温度升高到166.9 ℃。PDH1,PDH2和PDX具有交联结构,在升温过程中不会发生熔融,因此在DSC升温曲线中未出现熔融峰。FT-IR和DSC结果说明了NaOH处理后脱氟反应的发生和HAD及XDA处理后脱氟及交联反应的发生,结合Fig.4(b)中氮元素含量可以比较交联程度由高到低为PDH2>PDX>PDH1>PD。对二胺来说,虽然脂肪族二胺的亲核性高于芳香族二胺,但脂肪族二胺与PVDF纤维基体表层反应强,深层反应弱[16],因此,相同反应条件下,HDA处理后交联程度弱于XDA。

脱氟交联反应前后PVDF的链结构示意图如Fig.5(c)所示。PVDF在碱性条件下会发生氟化氢脱除反应,仅用NaOH碱处理后的PVDF主链形成了C=C双键共轭结构,这也是脱氟后PVDF纤维膜颜色加深的原因,但不会发生交联反应。HDA和XDA的二胺反应体系首先促使PVDF分子链脱氟,脱氟后的C=C双键作为反应位点,与二胺中的N原子反应,形成二级胺交联点。由于不同体系的反应活性不同,因此产生了脱氟程度和交联反应程度的差异,后续进一步研究了这种差异对PVDF碳化产生的影响。

2.3　不同脱氟试剂处理纤维膜的热重分析

对不同脱氟试剂处理纤维膜的热失重行为进行了表征,结果如Fig.6所示。P具有良好的热稳定性,在450 ℃以下没有明显质量损失,直到479 ℃左右开始剧烈分解,整个热失重过程可以分为2段,第1段是氟元素的脱除留下碳骨架,第2段碳链重排,环化,最终成碳,P的残碳率为20.2%。脱氟破坏了PVDF的热稳定性,PD在450 ℃以下开始失重,残碳率为32.7%。由于交联导致PVDF中存在热稳定性弱的仲胺基团,PDH1,PDH2和PDX在约150 ℃开始失重,因此可能在相对较低的温度开始形成碳结构,残碳率分别为36.8%,27.9%和49.1%。脂肪族二胺的热稳定性弱于芳香族二胺,因此PDX的失重速率较慢,并且残碳率更高。过高的脱氟和交联反应程度使得PDH2更容易热分解,失重速率较快,最终残碳率降低。

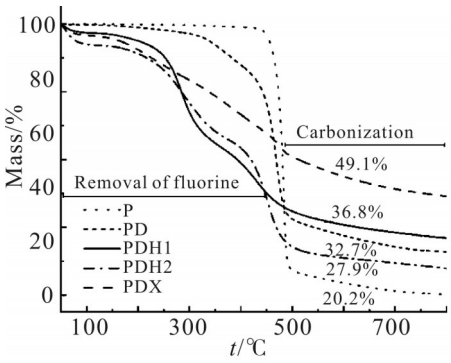


Fig. 6　TGA curves of nanofiber films by different defluorination treatments

2.4　不同脱氟试剂处理碳纳米纤维膜的碳结构

通过Raman和XRD表征不同脱氟试剂处理碳化后的碳纳米纤维膜的碳结构,结果如Fig.7所示。Fig.7(a)为Raman谱图,位于~1345 cm^{-1}的D峰为石墨层边缘碳原子的无序振动及石墨结构内的缺陷和无序排列,位于~1591 cm^{-1}的G峰为有序石墨晶格结构

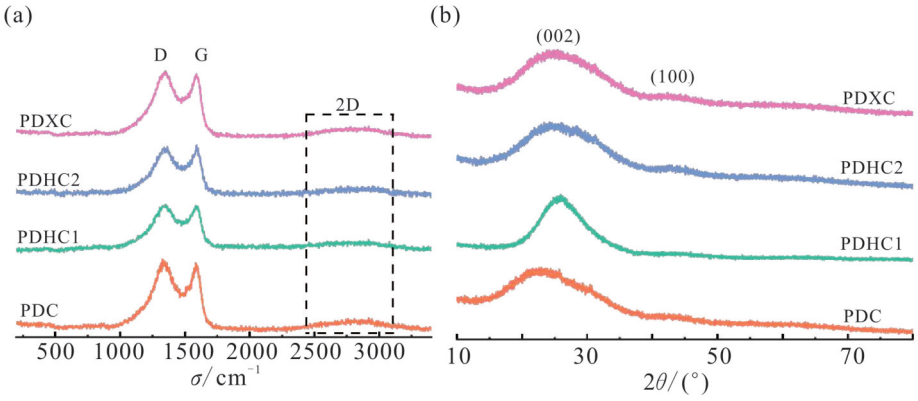


Fig. 7　(a) Raman and (b) XRD patterns of carbon nanofibers by different defluorination reagents treatment

Tab. 1 Parameters related to graphitization of carbon nanofibers by different defluorination reagents treatment

	I_D/I_G	$2\theta_{002}$	d_{002}/nm	L_c/nm	L_a/nm
PDC	1.113	24.40	0.3648	0.66	8.64
PDHC1	1.042	25.86	0.3435	1.03	10.36
PDHC2	1.063	25.78	0.3456	0.69	9.50
PDXC	1.100	25.50	0.3493	0.68	9.37

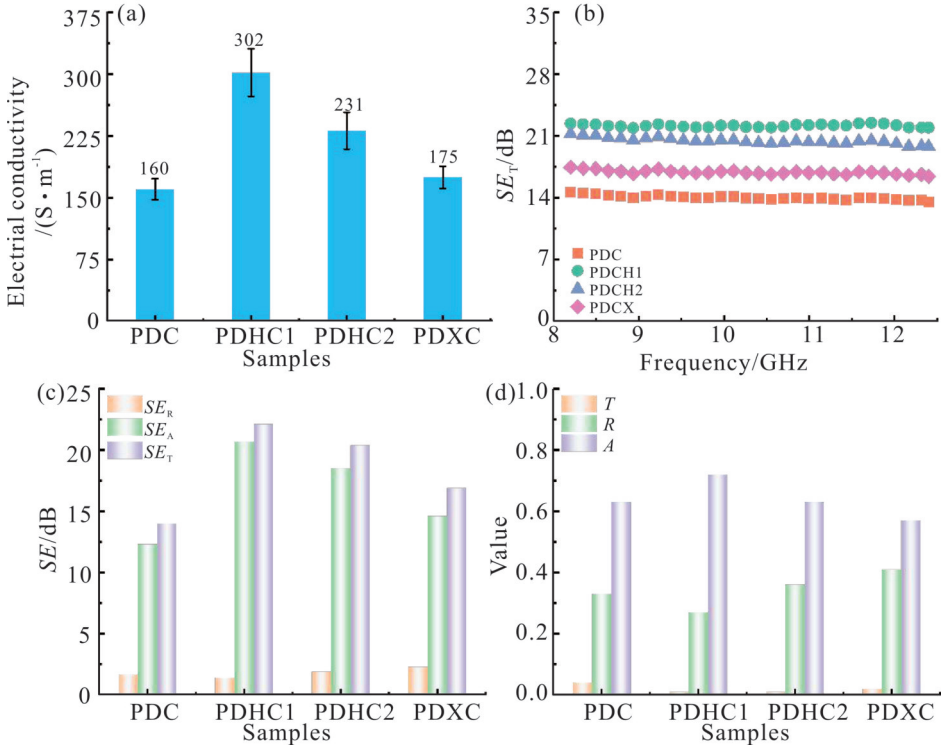


Fig. 8 (a) Electrical conductivity of carbon nanofiber films; (b) EMI *SE*, (c) average *SE* and (d) actual performance ratio of carbon nanofiber films in the X-band

内 sp^2 杂化碳原子的面内振动，2D 峰表明类石墨结构的生成。D 峰和 G 峰的强度比 I_D/I_G 常用来表示石墨化程度，I_D/I_G 值越低表示石墨化程度越高，结果见 Tab.1。PDC，PDHC1，PDHC2 和 PDXC 的 I_D/I_G 分别为 1.113，1.042，1.063 和 1.100。Fig.7(b) 为 XRD 谱图，2θ 为~25°的宽峰对应于石墨碳的(002)晶面，与石墨层间的堆积有关，$2\theta_{002}$ 越大石墨化程度越高。其层间距 d_{002} 的大小也可以表示石墨化程度，2θ≈43°出现微弱的峰，对应于石墨碳的(100)晶面，与石墨碳中芳香环的排列方式有关，$2\theta_{002}$ 和 d_{002} 的计算结果见 Tab.1。结合 Raman 和 XRD 的结果可以得知，PDHC1 的石墨化程度最高，PDC 的石墨化程度最低。L_c 和 L_a 分别表示石墨微晶沿 c 轴方向堆积的厚度和沿 a 轴方向的平均宽度，结果见 Tab.1，碳纳米纤维的基本微晶单元由大约 3~4 层石墨烯组成。PD 脱氟化程度较低且没有交联结构，炭化过程中剧烈分解，残碳率较低，导致 PDC 的石墨化程度较低，石墨微晶尺寸较小且不具有柔性。PDH2 和 PDX 具有较高且相近的脱氟化程度和交联程度，但 PDHC2 的石墨化程度高于 PDXC，这一现象可归因于炭化过程中 XDA 热分解速率慢，有利于碳链环化生成更多的碳，但限制了规整有序的石墨微晶的生成。HDA 更有利于生成更高石墨化程度的碳结构，但 HDA 的热稳定性差，过高的脱氟和交联反应程度导致 PDHC2 残碳率降低，尺寸收缩严重，失去柔性。PDHC1 的石墨微晶尺寸最大，石墨化程度最高，PDH1 的脱氟和交联程度低于 PDH2 和 PDX，高于 PD，说明适中的脱氟化程度和交联程度有利于得到

石墨化程度高的碳结构。

2.5　不同脱氟试剂处理碳纳米纤维膜的电磁屏蔽性能

Fig.8(a)为不同脱氟试剂处理后的碳纳米纤维膜的电导率。PDCH1的电导率最高,为302 S/m,对比Tab. 1可以发现,电导率的高低与碳纳米纤维膜的石墨化程度变化趋势一致。这是由于碳纳米纤维膜的导电性完全由碳骨架提供,电导率的高低与碳骨架的石墨化程度呈正相关[17]。

通过矢量网络分析仪对碳纳米纤维膜在X波段(8.2~12.4 GHz)进行电磁屏蔽效能测试,结果如Fig.8(b)所示。PDCH1的平均电磁屏蔽效能为22.1 dB,高于其他脱氟体系的碳纳米纤维膜,满足商用的电磁屏蔽效能指标(20 dB),电磁屏蔽效能的高低与碳纳米纤维膜电导率大小变化趋势一致,材料整体的高导电性有利于形成高效的电荷传导路径,能将电磁波的能量收集通过欧姆损耗转化为热能耗散,因此材料的高导电性会显著提高电磁屏蔽性能[18]。为了阐明碳纳米纤维膜的屏蔽机理,计算了反射损耗(SE_R),吸收损耗(SE_A)和电磁屏蔽总效能(SE_T),结果如Fig.8(c)所示。由图可知,所有碳纳米纤维膜的(SE_R)均小于2.5 dB,SE_R的占比,SE_A与各自的SE_T均很接近,SE_A占主导地位。因此,碳纳米纤维膜表现出以电磁波吸收为主的电磁屏蔽机理。这是由于纤维碳骨架具有一定导电性,并且三维互连纤维网络能够引起内部多重反射,促进对电磁波的吸收衰减。为了进一步评估碳纳米纤维膜对电磁波的耗散能力,计算了透射率(T)、反射率(R)和吸收率(A),结果如Fig.8(d)所示。PDHC1的吸收率最高,为0.72,其余3种碳纳米纤维膜的吸收率低于PDHC1,但都大于0.5,高吸收率表明电磁波从空气传播到碳纳米纤维膜的阻抗匹配良好,碳纳米纤维膜对电磁波耗散以吸收为主,少部分电磁波在表面发生反射,减少了二次反射污染。A的变化趋势与电导率一致,电导率的提高有利于提高碳纳米纤维膜的电磁波吸收能力。

3　结论

综上所述,本文探究了不同脱氟试剂的脱氟程度与交联程度对PVDF衍生碳纳米纤维结构及电磁屏蔽性能的影响。碱处理只发生脱氟反应,碳化后纤维形貌不规则并且不具有柔性,石墨化程度低;二胺处理发生脱氟和交联反应,交联结构有利于得到石墨化程度高的柔性碳纳米纤维膜,其中脂肪族二胺HDA处理的纤维膜的脱氟化和交联程度适中,得到石墨化程度更高的碳结构。此外,高石墨化程度赋予碳纳米纤维膜(PDHC1)更高的电导率(302 S/m),使其在X波段(8.2~12.4 GHz)平均电磁屏蔽效能达到22.1 dB,满足商用电磁屏蔽效能要求(20 dB),并且屏蔽机理以吸收为主,能够减少二次反射的污染。本文为如何选择脱氟试剂及其如何影响PVDF的碳化反应提供了理论支撑和依据。

参考文献:

[1] Nivedhitha D M, Jeyanthi S. Polyvinylidene fluoride, an advanced futuristic smart polymer material: a comprehensive review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34: 474-505.

[2] Shepelin N A, Glushenkov A M, Lussini V C, *et al*. New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12: 1143-1176.

[3] Qian X, Chen X, Zhu L, *et al*. Fluoropolymer ferroelectrics: multifunctional platform for polar-structured energy conversion [J]. Science, 2023, 380: eadg0902.

[4] Gong J, Chen X C, Tang T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 94: 1-32.

[5] Wang H, Shao Y, Mei S L, *et al*. Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials[J]. Chemical Reviews, 2020, 120: 9363-9419.

[6] Gottlieb E, Matyjaszewski K, Kowalewski T. Polymer-based synthetic routes to carbon-based metal-free catalysts[J]. Advanced Materials, 2019, 31: 1804626.

[7] Chen S L, Liu Z, Jiang S H, *et al*. Carbonization: a feasible route for reutilization of plastic wastes[J]. Science of the Total Environment, 2020, 710: 136250.

[8] Koh D Y, McCool B A, Deckman H W, *et al*. Reverse osmosis molecular differentiation of organic liquids using carbon molecular sieve membranes[J]. Science, 2016, 353: 804-807.

[9] Sharifuzzaman M, Abu Zahed M, Sharma S, *et al*. β-Phase-rich laser-induced hierarchically interactive MXene reinforced carbon nanofibers for multifunctional breathable bioelectronics[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2107969.

[10] Zhang Y, Zhu B, Cai X, *et al*. Uniform doping of onion-like

carbon nanofillers in carbon nanofibers via functionalization and in-situ polymerization for improved fiber graphitic structure and mechanical properties[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 674: 131874.

[11] Zhang Y, Zhu B, Cai X, *et al*. Hexagonal crystalline nanofillers reinforced composite carbon nanofibers with optimized crystal structure and improved mechanical properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 173: 107632.

[12] Xu B, Hou S S, Chu M, *et al*. An activation-free method for preparing microporous carbon by the pyrolysis of poly (vinylidene fluoride)[J]. Carbon, 2010, 48: 2812-2814.

[13] Van Goethem C, Mertens M, Vankelecom I F J. Crosslinked PVDF membranes for aqueous and extreme pH nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 572: 489-495.

[14] Tu Y L, Zheng Y, Guo S Y, *et al*. Switchable piezoelectricity of polyvinylidene fluoride films induced by crystal transition in shape memory process[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 40331-40343.

[15] Tu Y L, Yang Y L, Zheng Y, *et al*. Polyvinylidene fluoride based piezoelectric composites with strong interfacial adhesion via click chemistry for self-powered flexible sensors[J]. Small, 2024, 20: 13.

[16] Van Goethem C, Magboo M M, Mertens M, *et al*. A scalable crosslinking method for PVDF-based nanofiltration membranes for use under extreme pH conditions[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118274.

[17] Zhu J M, Ji X Y, Yin M, *et al*. Poly(vinylidene fluoride) based percolative dielectrics with tunable coating of polydopamine on carbon nanotubes: toward high permittivity and low dielectric loss[J]. Composites Science and Technology, 2017, 144: 79-88.

[18] Wang M, Tang X H, Cai J H, *et al*. Fabrication, mechanisms and perspectives of conductive polymer composites with multiple interfaces for electromagnetic interference shielding: a review[J]. Carbon, 2021, 177: 377-402.

Effect of Defluorination Reagents on the Structure and Electromagnetic Interference Shielding Performance of Poly(vinylidene fluoride)-Derived Carbon

Houhua Liang[1], Youlei Tu[2], Mingxin Xia[1,3], Jiabin Shen[1], Shaoyun Guo[1]

(*1. National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China; 2. College of Architecture & Environment of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Zhejiang Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310023, China*)

ABSTRACT: The preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-derived carbon nanofibers usually requires defluorination treatment before carbonization to stabilize the structure. In this paper, sodium hydroxide (NaOH), hexanediamine (HDA) and 1,4-benzenedimethanamine (XDA) were selected to treat the PVDF electrostatically spun fiber films, and the carbon nanofiber films were obtained after high-temperature carbonization in the tube furnace. The effects of different defluorination reagents on the carbon structure derived from PVDF were investigated by Raman spectrum and X-ray diffraction, and its electromagnetic interference shielding performance was characterized by vector network analyzer. The results show that the PVDF nanofiber membrane treated with 60 ℃ and 10 h HDA has moderate degrees of defluorination and cross-linking, and the carbon nanofiber membrane obtained after carbonization has a certain degree of flexibility and high degree of graphitization, with good conductivity. The average electromagnetic shielding efficiency in the X-band (8.2~12.4 GHz) reaches 22.1 dB, and the shielding mechanism is mainly absorption. A moderate degree of defluorination cross-linking is conducive to the ordering of the carbon skeleton, which provides theoretical support and experimental basis for the structural modulation and functionalization application of PVDF-derived carbon materials.

Keywords: polyvinylidene fluoride; carbon nanofibers; defluorination treatment; electromagnetic interference shielding performance