

· 研究论文 ·

热塑性聚氨酯/多壁碳纳米管/四氧化三铁复合材料的制备及电磁吸波性能

蒲泽军* 李玲玉 庞佳宏 谭珍珍 曹秀玲 谭钰凤 李宏蛟 钟家春

(四川轻化工大学材料科学与工程学院 四川省材料腐蚀与防护重点实验室 自贡 643000)

摘要 聚焦热塑性聚氨酯(TPU)/多壁碳纳米管(MWCNT)/四氧化三铁(Fe_3O_4)复合材料制备与性能研究. 先使用溶液法原位聚合制备出TPU/MWCNT, 再使用双螺杆熔融共混工艺制备出不同 Fe_3O_4 含量的TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料, 系统研究了填料含量对复合材料的聚集态结构、微观形貌、热学和电磁吸波等性能的影响. 结果表明, Fe_3O_4 与MWCNT在TPU中均分散良好, 无明显的团聚现象. 复合材料的 T_g 随着 Fe_3O_4 含量的增加而轻微升高, 其中 Fe_3O_4 添加量为40 wt%时 T_g 达到了 -29.61°C , 相比于仅仅添加MWCNT的样品提高了 4.66°C . 此外, Fe_3O_4 的引入有效调节了复合材料的复介电常数与复磁导率, 优化其阻抗匹配特性的同时引入了磁损耗机制, 达到了X频段全吸收, 最高反射损耗达到 -34.49 dB . 该工作为柔性吸波材料的结构设计提供了新思路, 在可穿戴电磁防护、柔性电子器件屏蔽及隐身涂层等领域具有广泛的应用前景.

关键词 热塑性聚氨酯; 多壁碳纳米管; 四氧化三铁; 电磁吸波

引用: 蒲泽军, 李玲玉, 庞佳宏, 谭珍珍, 曹秀玲, 谭钰凤, 李宏蛟, 钟家春. 热塑性聚氨酯/多壁碳纳米管/四氧化三铁复合材料的制备及电磁吸波性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26131.

Citation: Pu, Z. J.; Li, L. Y.; Pang, J. H.; Tan, Z. Z.; Cao, X. L.; Tan, Y. F.; Li, H. J.; Zhong, J. C. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of thermoplastic polyurethane/multi-walled carbon nanotubes/ Fe_3O_4 composites. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26131.

随着5G通信技术迭代、电子产品快速更新以及各类新型科技设备的广泛普及, 电磁干扰与辐射污染带来的环境问题愈发突出, 也逐渐受到社会的重视. 因此, 研究并制造出高效能的电磁吸波接收材料显得尤为重要. 理想的吸波材料应具备“强大的吸收能力、广泛的频率范围及轻薄的结构”等特性^[1]. 但传统的吸波材料, 如金属和陶瓷等存在密度高、重量大、柔韧性差等缺点, 在实际应用中备受限制. 为了克服上述缺陷, 聚合物基复合材料因其易加工、轻量化等优势而逐渐走进大众的视野.

TPU属于线性高分子材料, 没有化学交联结

构^[2~4]. 并且TPU属于多嵌段共聚物, 由软段和硬段交替排列构成^[5,6], 硬段与软段在结构上的热力学不相容性使TPU形成一种特殊的微相分离结构^[7~9]. 微相中的硬段作为物理交联点, 为材料提供高强度、硬度和回弹性, 而软段连续相则会赋予材料弹性和柔韧性, 能够让材料在外力作用下发生可逆形变^[10], 这种可逆形变为TPU提供热塑性加工特性.

TPU本身不具备吸波性能, 但其优异的高弹性、耐磨性与耐油性, 使其成为承载功能性吸波填料的理想柔性基体. 在X频段TPU的介电常数实部(ϵ')约为4, 介电损耗正切($\tan\delta_e$)约为0,

2026-04-22收稿, 2026-05-26录用, 网络出版.

基金项目:

* 通信联系人, E-mail: puzj@suse.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26131; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7645

能够保证电磁波在材料表面具有极低的反射. MWCNT是一种具有优异导电性、大长径比和强介电损耗能力的一维纳米材料^[11,12], 可以显著提高材料导电损耗和界面极化. 但是其高导电性^[13,14], 会造成表面反射增强, 阻抗匹配降低, 导致进入材料内部的电磁波减少, 且缺乏磁损耗机制. 因此需平衡反射损耗和阻抗匹配, 实现高效电磁吸收.

Fe_3O_4 是一种反尖晶石型亚铁磁性材料, 兼具高饱和磁化强度和复磁导率. Fe_3O_4 通过 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子跃迁实现良好的导电能力, 产生电导损耗. 并且 Fe_3O_4 与基体之间还能够形成Maxwell-Wagner极化, 同时还伴随着一定的离子极化和电子极化, 协同增强介电损耗. Fe_3O_4 能同时提供自然共振和涡流损耗机制, 是目前应用最广泛的吸波剂之一. 相比于MWCNT, Fe_3O_4 的电阻率高出4~6个数量级, 可有效降低复合材料的介电常数和表面反射^[15]. 图1为 Fe_3O_4 的损耗机

制示意图.

然而, 现有研究仍存在不足, Zhong等^[16]采用机器学习优化羰基铁/ Fe_3O_4 复合材料, 但仅侧重单一损耗机制, 未考虑阻抗匹配与介电-磁损耗协同, 且羰基铁密度大、易氧化, 难以满足轻质化的要求. Ding等^[17]制备的 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 虽优化了水热路径, 但产物仍为刚性粉末状, MoS_2 与 Fe_3O_4 界面结合弱、团聚严重, 同时损耗机制单一, 并且缺乏柔性基体支撑.

本工作以TPU为柔性基体, 利用其优异的柔韧性和热塑性加工性能, 通过原位聚合固定MWCNT的添加量为6 wt% (该添加量已在前期工作中优化确定, 详见文献[18]), 系统研究了 Fe_3O_4 含量的变化对TPU基复合材料微观结构、电磁参数及电磁波吸收性能的影响. 在实现介电-磁损耗协同与阻抗匹配优化的同时, 为柔性吸波材料的可规模化制备提供了新思路. 图2为复合材料的吸波示意图.

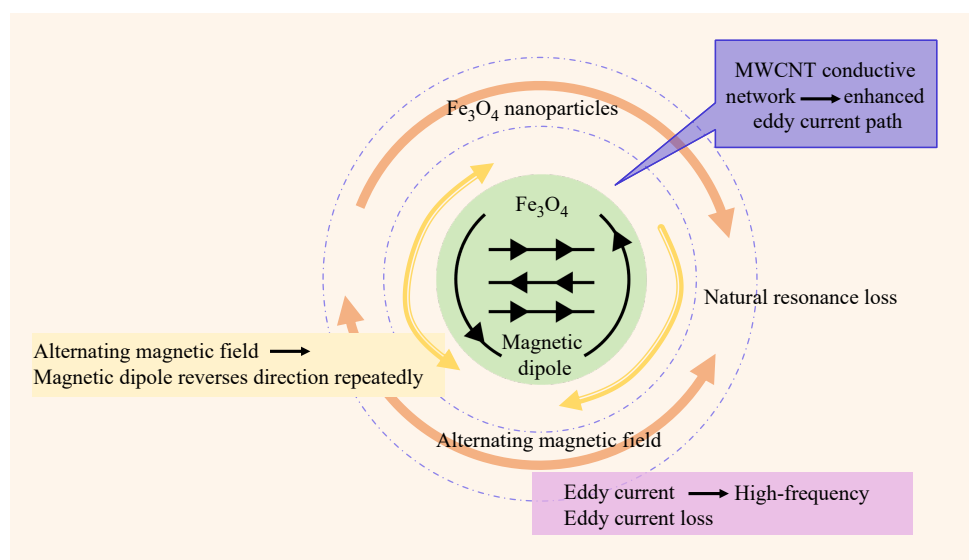


Fig. 1 Schematic diagram of Fe_3O_4 loss mechanism.

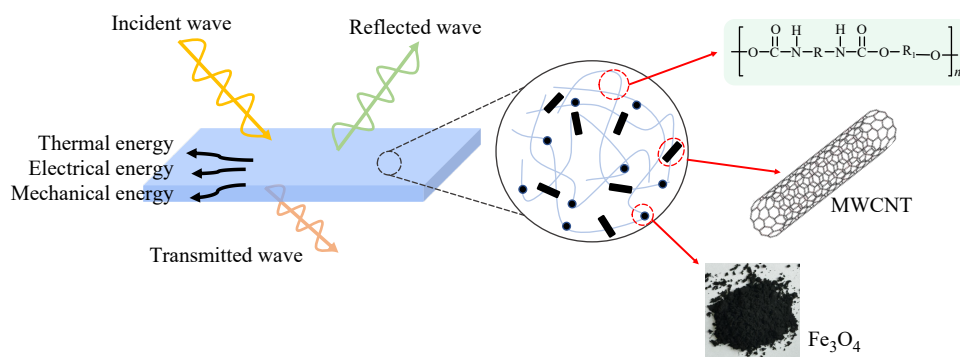


Fig. 2 Schematic diagram of microwave absorption for TPU composites.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚碳酸酯二醇(PCDL $M_n=2000$), 实验室自制; 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 1,4-丁二醇(BDO)和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)购自成都科隆化工有限公司; 羟基化多壁碳纳米管(MWCNT-OH), 纯度>98%, 内径5~8 nm, 外径10~15 nm, 长度2~8 μm , 羟基含量0.8 mg/g, 购自常州碳博新材料科技有限公司; Fe_3O_4 , 20 nm, 购自上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料的制备

称取200 g PCDL加入到3 L的三口烧瓶中, 在110 $^{\circ}\text{C}$ 下负压脱水1 h直至无气泡冒出, 将温度降到70 $^{\circ}\text{C}$ 待用。搅拌5 min后, 向三口烧瓶中加入106 g MDI和286 μL DBTDL, 预聚4 h。将三口烧瓶温度升至80 $^{\circ}\text{C}$, 再取12 g MWCNT超声分散在300 g DMF中后加入三口烧瓶中, 再加入26 g BDO扩链反应1 h, 将溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 置于烘箱中, 分别在70、80、90和100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h, 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2小时, 最终得到TPU/MWCNT复合材料, 将其记为TPU/M6。将烘干的TPU/M6与 Fe_3O_4 按比例混合均匀后, 使用双螺杆挤出机将其制备成不同 Fe_3O_4 含量的TPU/M6/ Fe_3O_4 复合材料。 Fe_3O_4 添加量分别为10 wt%、20 wt%、30 wt%和40 wt%, 将其记为TPU/M6F10、TPU/M6F20、TPU/M6F30、TPU/M6F40。

1.3 吸波样品制备

将烘干的样品裁剪成小块, 采用平板硫化机在180 $^{\circ}\text{C}$ 下将样品压制成长、宽、厚分别为3.0 cm $\times$ 3.0 cm $\times$ 2.5 mm的方块, 再裁制成长、宽为22.08 mm $\times$ 10.12 mm的小方块用于测试吸波性能。

1.4 表征测试

TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 的结构使用傅里叶变换红外光谱(FTIR, 型号 VERTEX 70v, 由布鲁克公司生产)测定, 其光谱检测范围设定在4000~500 cm^{-1} 之间。

将样品置于液氮中低温淬断, 再使用扫描电镜(Sigma 300, 德国蔡司公司)观察复合材料的表面以及截面微观形貌。

采用X射线衍射(DX2800, 丹东浩元仪器有限公司)来分析所合成材料的结晶度。测试过程中, 样品在5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$ 的角度范围内, 以0.02 $^{\circ}$ 的步长进行逐点扫描。

使用热重分析(TGA, 德国NETZSCH-TG209型), 在 N_2 气氛下对材料的热性能进行测定, 测试温度范围为30~600 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率设定为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

使用示差扫描量热法(DSC, Q100, 美国TA公司)在 N_2 气氛下, 以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率、-60~100 $^{\circ}\text{C}$ 的测试温度范围条件对复合材料的玻璃化转变温度进行测试。

利用矢量网络分析仪(VNA, 型号 SNA5000 X-E, Siglent公司)对复合材料的电磁吸波性能进行测定。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析(FTIR)

图3为纯TPU、TPU/M6及TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料的FTIR光谱图。所有样品均呈现TPU的典型特征吸收峰, 峰位与相对强度基本一致, 表明 Fe_3O_4 的引入未破坏TPU分子结构。3336、1702及1528 cm^{-1} 等氨基甲酸酯特征峰完整保留, 且1736与1702 cm^{-1} 处羰基双峰分离度良好, 证实微相分离结构稳定。2500~1900 cm^{-1} 范围内无吸收峰, 表明MDI完全反应。综上所述, 复合材料保持了TPU的氢键网络^[19]。

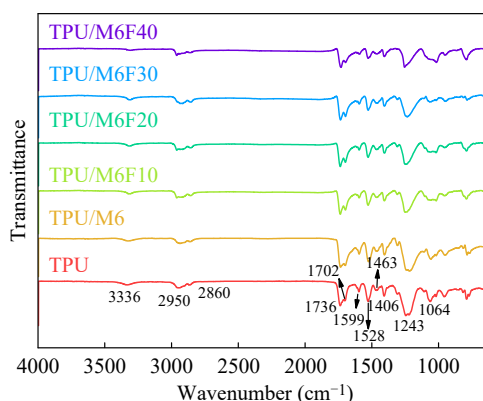


Fig. 3 FTIR spectra of TPU composites.

2.2 XRD分析

从图4中可以看出, 除去纯的 Fe_3O_4 , 其他曲线均在 $2\theta=20^{\circ}$ 处有一个强度很高的、宽泛的弥散峰, 那是TPU中部分有序排列的相结构所产生的馒头峰^[20]。而加入 Fe_3O_4 后该峰的强度均

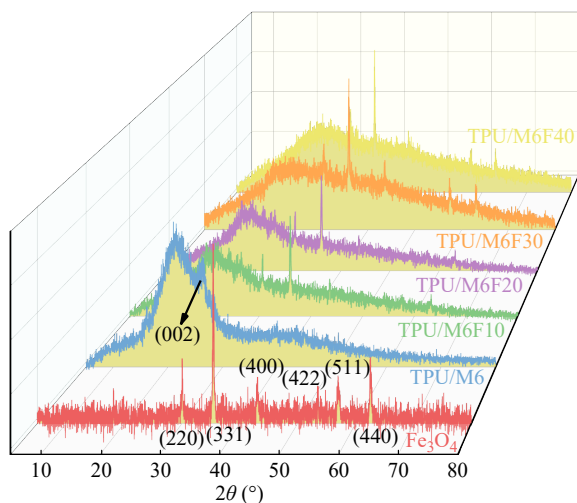


Fig. 4 XRD patterns of Fe_3O_4 and TPU composites.

有减弱. 这是因为非晶的TPU的散射是相干长度最短的“背景”, 一旦有高电子密度的晶体(Fe_3O_4)加入后, 有效穿透深度减少, 非晶层对总强度的贡献被“衰减”掉. 随着 Fe_3O_4 含量的增加, Fe_3O_4 的6组特征晶面峰(220)、(331)、(400)、(422)、(511)、(400)的强度单调升高, 位置与纯

Fe_3O_4 的吻合. TPU/M6可以观察到MWCNT的(002)峰, 但是加入了 Fe_3O_4 后基本观察不到, 这是因为碳管本身结晶度不高, 并且被 Fe_3O_4 稀释导致无法分辨独立峰, 只能观察到驼峰右肩轻微抬高. 并且还可以观察到所有的 Fe_3O_4 峰位无偏移, 表明晶格未受MWCNT或TPU基体应力显著影响, 即没有形成核壳或强界面畸变^[20].

2.3 微观结构分析

采用液氮对复合材料进行淬断, 再通过SEM观察材料断面处的形貌^[21], 图5(a)和5(b)是TPU/M6F30在5 KX下的SEM图片, 从图中可以观察到灰白色的MWCNT贯穿基体形成导电网络骨架. 图5(c)是TPU/M6F30的10 KX图像, 在图中可以清楚地观察到MWCNT的管束结构和 Fe_3O_4 的球形结构^[22]. 放大倍数提高至20000×(图5(d)), 可以清晰辨识MWCNT的管状形貌, 同时观察出 Fe_3O_4 颗粒在碳管表面形成“碳管为链, 磁性颗粒为节点”的杂化网络. 这种“点-线”的结构实现了导电损耗和磁损耗的协同分布, 为材料优异的电磁吸波性能提供了微观结构基础.

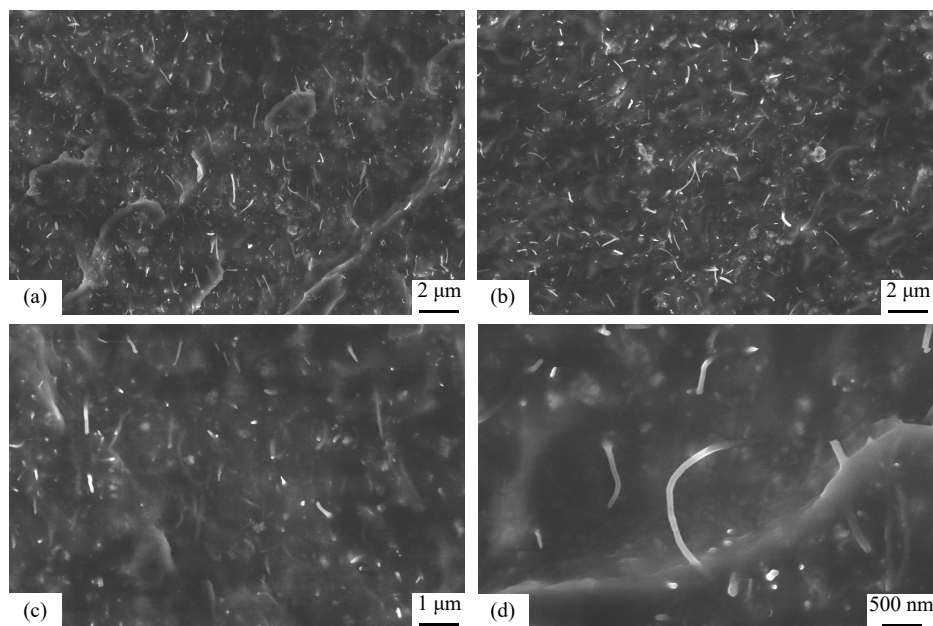


Fig. 5 SEM images of TPU/M6F30: (a, b) 5000×, (c) 10000×, and (d) 20000×.

2.4 示差扫描量热分析(DSC)

图6为复合材料的DSC热分析曲线. 一次升温曲线(图6(a))显示, 纯TPU与TPU/M6仅呈现玻璃化转变台阶而无熔融吸热峰, 表明MWCNT的加入并没有改变TPU的热行为. 引入 Fe_3O_4 后, 30~50 °C区间出现明显熔融峰, TPU/M6F10熔

融焓为0.10 J/g, 随 Fe_3O_4 含量增至30 wt%, 熔融焓升至2.07 J/g, 证实 Fe_3O_4 的异相成核效应逐步突破MWCNT网络对链段运动的限制, 诱导软段结晶. 二次升温曲线(图6(b))中, T_g 呈现系统性偏移, 纯TPU为-31.71 °C, 添加MWCNT后升至-29.94 °C, 而引入 Fe_3O_4 后单调升高, 且

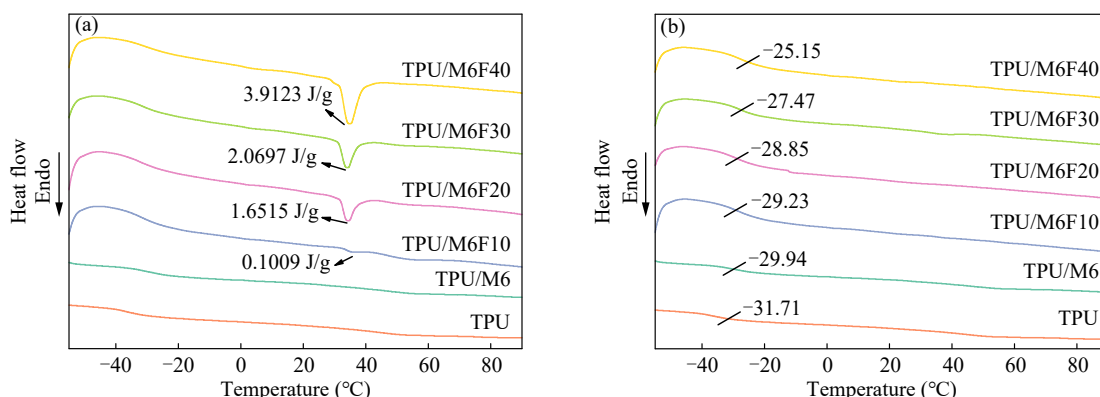


Fig. 6 DSC curves of composites with different Fe_3O_4 mass fractions.

F20~F30区间跃升幅度显著增大. 当 Fe_3O_4 添加量较低时, 颗粒被MWCNT三维网络物理隔离, 约束效应有限, T_g 升幅平缓. 当 Fe_3O_4 含量增加后, 颗粒间形成物理接触并与MWCNT骨架桥联, 构建“MWCNT为链、 Fe_3O_4 为节点”的杂化填料网络, 几何约束与界面吸附协同增强, 显著抑制链段松弛运动^[23,24], 导致 T_g 增加. F40时 T_g 达 -25.15°C , 较纯TPU提升 6.56°C .

2.5 热失重分析 (TGA)

图7为TPU复合材料的热重分析(TGA、DTG)曲线. TGA曲线(图7(a))显示纯TPU在 280°C 开始分解, 600°C 完全失重, 添加6 wt% MWCNT后, 起始分解温度升至 333.9°C , 残重约6%, MWCNT网络能够阻碍挥发物的扩散, 使气体挥发的路径更加曲折^[25], 增加了材料的热稳定性. 引入 Fe_3O_4 后, 残重随填料含量增加而线性增大, TPU/M6F40达46%, 与理论投料比一致, 证实了 Fe_3O_4 的高温稳定性.

以材料质量损失5% ($T_{d,5\%}$)为材料的热分解温度, 从图中能够清晰地观察到, 随着 Fe_3O_4 添

加量的增大, TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料的 $T_{d,5\%}$ 随之降低. 这是因为 Fe_3O_4 在TPU受热过程中还会起到催化剂的作用, 催化TPU的热降解过程. 尤其是 Fe_3O_4 颗粒尺寸小、分散性好, 其高比表面积使 Fe_3O_4 与TPU基体的接触面积增大, 为降解反应提供更多成核位点的同时还会加剧 Fe_3O_4 的催化效果. 并且伴随 Fe_3O_4 添加量的增大, 复合材料在 250°C 左右产生了一个新的失重平台的趋势. 在复合材料的DTG曲线(图5(b))中能够更加清晰地观察到这种趋势, 随着 Fe_3O_4 添加量的增大, 曲线在 $235\sim 295^\circ\text{C}$ 之间逐渐开始形成第三个失重峰, 表明 Fe_3O_4 诱导了额外的低温分解^[26].

2.6 电磁吸波性能

图8是使用矢量网络分析仪测得的数据, TPU/M6的 ϵ' 和介电常数虚部(ϵ'')显著高于其他样品且呈强烈频率依赖性, 这是因为MWCNT的添加量为6 wt%时形成导电网络产生了强极化效应. 而将 Fe_3O_4 引入后, 复合材料 ϵ' 和 ϵ'' 均显著降低, 这是因为源于“导电网络破坏与界面极化竞

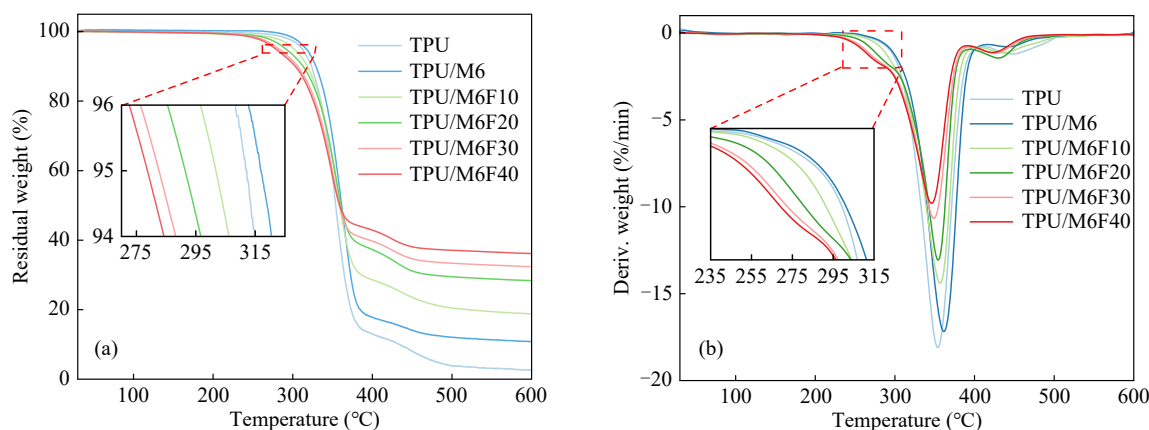


Fig. 7 TGA curves of composites with different Fe_3O_4 mass fractions.

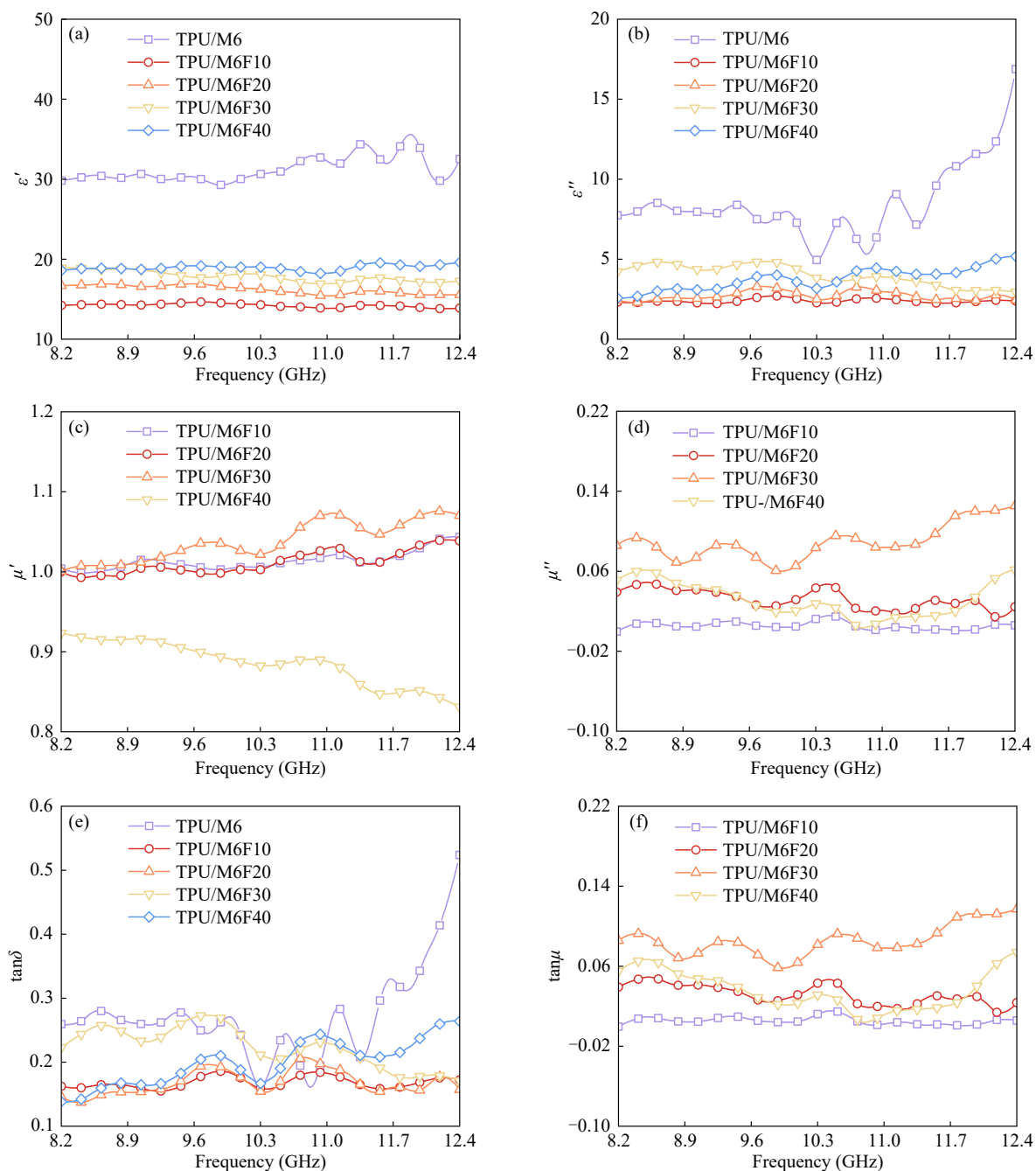


Fig. 8 Electromagnetic parameters of TPU composites with different Fe_3O_4 mass fractions: the relationship between the real part of the dielectric constant (ϵ') (a), the imaginary part of the dielectric constant (ϵ'') (b), the real part of the magnetic permeability (μ') (c) the imaginary part of the magnetic permeability (μ'') (d), the tangent of the dielectric loss angle ($\tan \delta$) (e) and tangent of the magnetic loss angle ($\tan \mu$) (f) and frequency (f).

争”的双重机制. 绝缘性的 Fe_3O_4 颗粒物理阻隔MWCNT导电通路使体系从近渗流态转变为绝缘态, 导致电荷储存能力和欧姆损耗大幅下降, 同时 Fe_3O_4 与MWCNT及TPU形成大量异质界面产生Maxwell-Wagner界面极化部分补偿介电常数, 但界面极化强度远弱于导电网络极化, 故显示为介电常数单调递减^[27]. TPU/M6的高介电常数与

低磁导率严重失配导致电磁波强烈反射, 而TPU/M6F30的适中介电常数与激活的磁损耗实现良好阻抗匹配, 使电磁波有效进入材料内部并被协同损耗, 使其能获得最优的反射损耗.

复磁导率分析(图8(c)和8(d))显示, 对于磁性吸波材料, 如铁氧体或金属磁性颗粒, 高磁导率虚部(μ'')值是实现强磁损耗的关键. Fe_3O_4 含量

低于 30 wt% 时, 复合材料几乎无磁响应. 30 wt% 时 μ'' 显著增至 0.12, 且 $\tan\mu$ 明显增大, 表明磁损耗机制被激活; 40 wt% 时磁损耗进一步增强. 磁损耗机制在 X 频段(8.2~12.4 GHz)以自然共振和涡流损耗为主, 低添加量下涡流损耗较弱、自然共振主导, 随 Fe_3O_4 含量增大, μ' 和 μ'' 先增后减, 过量添加时新导电网络形成产生极强涡流效应, 虽增加涡流损耗, 但过强涡流引发强烈趋肤效应使内部磁性填料无法有效磁损耗^[28], 导致 μ' 、 μ'' 下降, 此即涡流屏蔽效应. 介电-磁损耗协同分析表明, TPU/M6F30 在适中的介电损耗($\tan\delta \approx 0.2$)和最大的磁损耗之间实现最佳平衡, 电磁参数的良好匹配是其反射损耗最优(-34.49 dB)的根本原因.

由复介电常数和复磁导率可进一步定义 2 个关键的无量纲比值: 介电损耗角正切($\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$)和磁损耗角正切($\tan\mu = \mu''/\mu'$). 这两个参数直接量化了材料在单位周期内耗散能量与储存能量的比率. 介电-磁损耗协同分析(图 8(e)和 8(f))表明, TPU/M6F30 在适中的介电损耗和显著的磁损耗之间实现了最佳平衡, 这与该样品反射损耗最优(-34.49 dB)的结果相一致.

图 9 是 TPU-M6 及 TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料的 α - f 曲线图. 电磁波进入材料内部后的衰减程度可由衰减常数(α)评价.

α 的计算公式如下:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{C} \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu''\varepsilon'' + \mu'\varepsilon')^2}} \quad (1)$$

式中 ε'' 为介电常数虚部, ε' 为介电常数实部, μ''

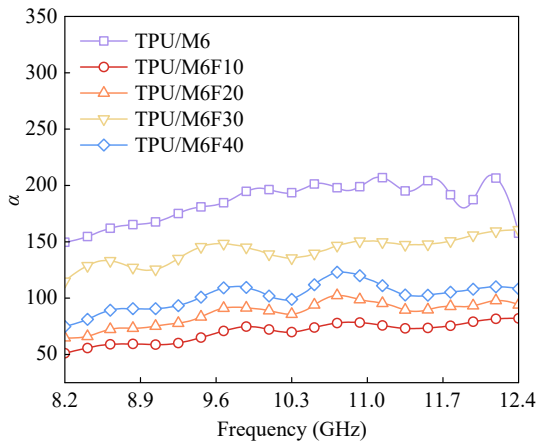


Fig. 9 Frequency dependence of attenuation constant (α) for composites with different Fe_3O_4 mass fractions.

为磁导率虚部, μ' 为磁导率实部, f 为电磁波频率 (GHz), C 为真空光速 (m/s).

图中显示出 TPU/M6 具有最佳的衰减常数, 这得益于 MWCNT 极强的介电损耗. TPU/M6F30 具有仅次于 TPU/M6 的衰减常数, 最高达到了 150, 这是因为它同时存在的极强的磁损耗和介电损耗^[29]. 即使 TPU/M6F40 在低频范围内具备更强的介电损耗性能, 但是 TPU/M6F30 的 2 种损耗机制互补, 远比单一的损耗对电磁波的衰减能力强, 所以导致 TPU/M6F30 在 X 频段内的衰减常数都大于 TPU/M6F40.

2.7 Cole-Cole 曲线

图 10 为复合材料的 Cole-Cole 曲线(ε'' - ε' 图). TPU/M6 呈现复杂的多弧重叠特征, 表明 MWCNT 导电网络导致多种极化机制竞争及强烈的非 Debye 弛豫, 引入 Fe_3O_4 后, 曲线逐渐简化, TPU/M6F10 和 TPU/M6F20 分别呈现单弧和双弧特征, 说明磁性颗粒有效阻隔了导电网络, 使介电弛豫机制趋于有序. TPU/M6F30 的 Cole 曲线呈现多段不规则弯曲, 表明界面极化(MWCNT- Fe_3O_4 -TPU 三相界面)成为介电损耗中的主导机制, 同时磁损耗机制被有效激活, 介电-磁损耗的协同有序化与其最优的反射损耗结果相一致. 而 TPU/M6F40 的半圆出现明显畸变并伴随尾端上翘, 归因于过量 Fe_3O_4 导致的颗粒团聚及磁-电耦合干扰. Cole-Cole 曲线的规整性与反射损耗结果高度一致, TPU/M6F30 的标准半圆特征证实了其优异的阻抗匹配特性^[30].

2.8 阻抗匹配

通过精确的传输线方程计算了阻抗匹配系数 Z , 保持测量得到的 ε' 、 ε'' 、 μ' 和 μ'' 不变, 将样品厚度 d 作为变量 (0.5~5.0 mm, 步长 0.1 mm), 根据厚度使用传输线公式计算出 $Z(f, d)$, 并绘制出 $Z=1$ 的二维等值线图(图 11). 计算公式如下:

$$Z = \left| \frac{Z_i}{Z_0} \right| = \sqrt{\frac{\mu_i}{\varepsilon_i} \tanh(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_i \varepsilon_i})} \quad (2)$$

式中 Z_i 为吸波材料的阻抗, Z_0 为自由空间 (空气或者真空) 的阻抗, μ_i 为材料的磁导率 (H/m), ε_i : 材料的介电常数 (F/m).

图 11(a) 是 TPU/M6, 此时材料具有良好的阻抗匹配. 图 11(b) 是 TPU/M6F10, 其中没有蓝色的区域, 说明在 X 频段内材料的阻抗匹配性能差. 图 11(c) 中 TPU/M6F20 的蓝色区域狭窄, 表

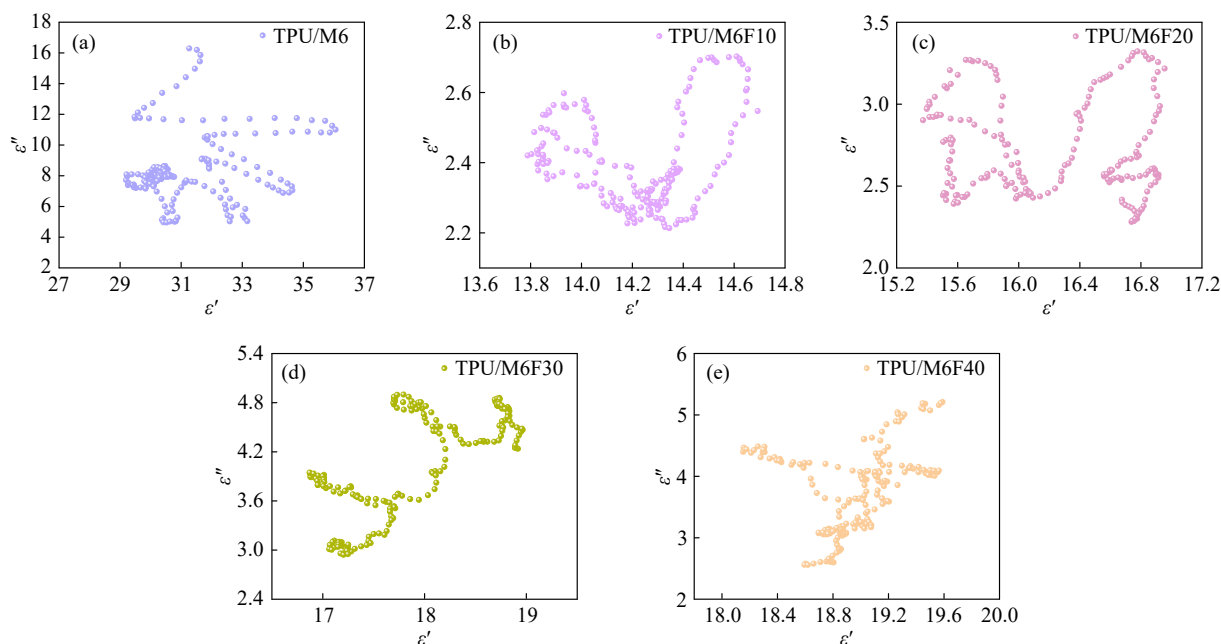


Fig. 10 Cole-Cole plots (ϵ'' - ϵ') of composites with different Fe_3O_4 mass fractions: (a) TPU/M6, (b) TPU/M6F10, (c) TPU/M6F20, (d) TPU/M6F30, (e) TPU/M6F40.

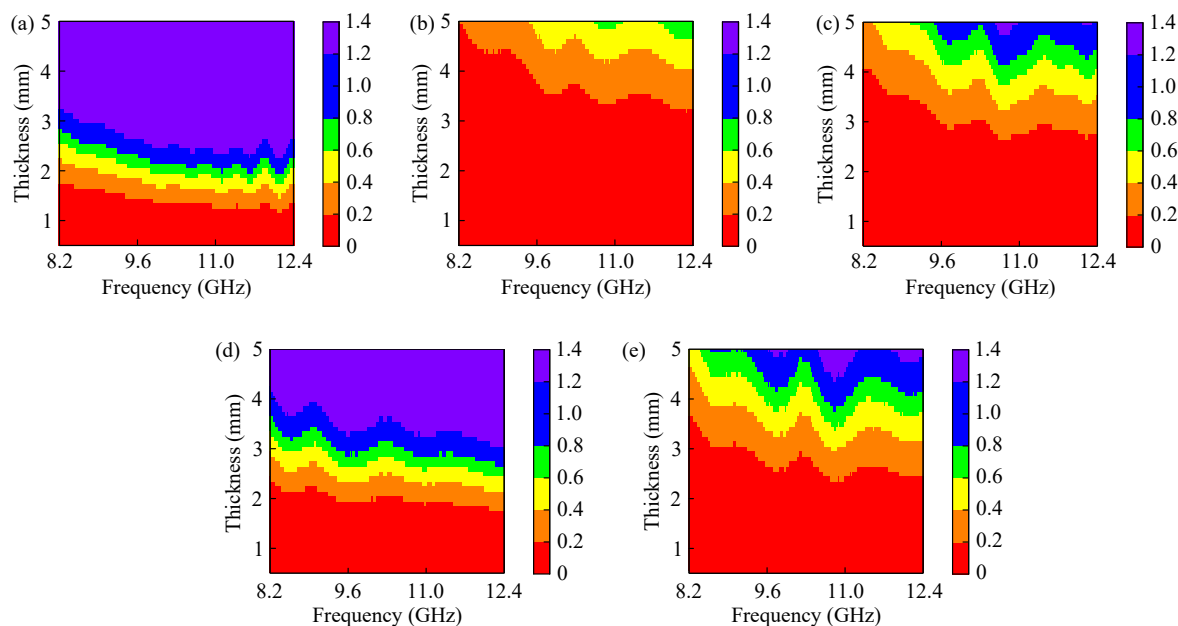


Fig. 11 Impedance matching characteristics of composites with different Fe_3O_4 mass fractions: (a) TPU/M6, (b) TPU/M6F10, (c) TPU/M6F20, (d) TPU/M6F30, (e) TPU/M6F40.

明其阻抗匹配特性较差. 这是因为 Fe_3O_4 含量较低时, 对于MWCNT导电网络的影响程度有限, 复合材料仍然具有较高的介电常数, 并且此时的磁导率尚未有效激活, 导致 $|\mu_r/\epsilon_r|^{1/2}$ 偏离1, 仅在部分厚度-频率下阻抗匹配为1. 随着 Fe_3O_4 含量的增多, 新的导电网络逐步形成, 所以材料的阻抗与空气阻抗在某些厚度下相等即为阻抗匹配. TPU/M6F40因 Fe_3O_4 过量导致介电常数过低且涡

流效应引发 μ' 、 μ'' 下降, $|\mu_r/\epsilon_r|^{1/2}$ 再度偏离1, 匹配厚度变窄. 其中TPU/M6F30阻抗匹配时的厚度最宽即阻抗匹配特性最佳, 得益于 Fe_3O_4 的加入对复合材料阻抗匹配特性的调节, 使得TPU/M6F30阻抗匹配厚度相比于TPU/M6更宽.

2.9 反射损耗

图12展示了不同 Fe_3O_4 添加量的TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料反射损耗(RL)的三维投

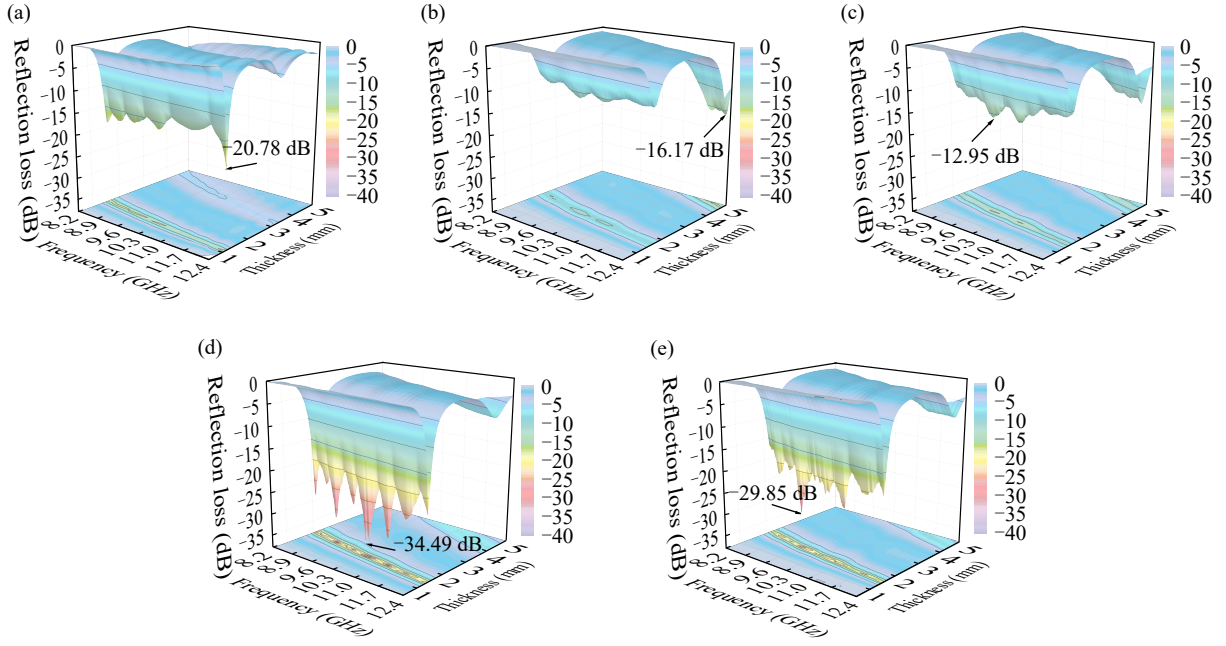


Fig. 12 Reflection loss (RL) curves of composites with different Fe_3O_4 mass fractions: (a) TPU/M6, (b) TPU/M6F10, (c) TPU/M6F20, (d) TPU/M6F30, (e) TPU/M6F40.

影. 从图中可以看出, 仅添加 6 wt% MWCNT 时, 材料最小反射损耗为 -20.78 dB, TPU/M6 的高 ϵ' 与强频率依赖性导致其反射损耗峰位随厚度增加快速向低频移动, 但是高介电失配使有效吸收下降. 引入 Fe_3O_4 后, 随着 Fe_3O_4 添加量从 10 wt% 增至 20 wt%, 反射损耗降至 -16.17 和 -12.95 dB, 这是由于磁性颗粒的引入破坏了原有导电网络的连续性, 复介电常数虚部 ϵ'' 的降低减少了电磁波在材料表面的反射. 当 Fe_3O_4 添加量达到 30 wt% 时, 材料呈现出明显的阻抗匹配优化与电磁协同损耗效应, 最小反射损耗大幅提升至 -34.49 dB, 有效吸收带宽显著拓宽. TPU/

M6F40 虽 μ'' 增至 0.18, 但 ϵ' 过低导致 $|\mu_i/\epsilon_i|^{1/2} > 1$, 阻抗失配加剧, 且过量 Fe_3O_4 引发的涡流效应使高频段 μ' 和 μ'' 下降, α 值在 12 GHz 后显著低于 TPU/M6F30, 故反射损耗强度与带宽均有所下降^[31]. 可以分析出, 在 Fe_3O_4 添加量为 30% 时, 复合材料的反射带宽以及反射强度最高.

2.10 吸收带宽

图 13 展示了不同 Fe_3O_4 添加量的 TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合材料最强吸收厚度下(图 13(a))和最宽吸收厚度(图 13(b))下的 RL- f 曲线图. TPU/M6F10 仅在小范围内存在阻抗最接近匹配的区域, 对电磁波具有有效吸收. 随着 Fe_3O_4 添加量

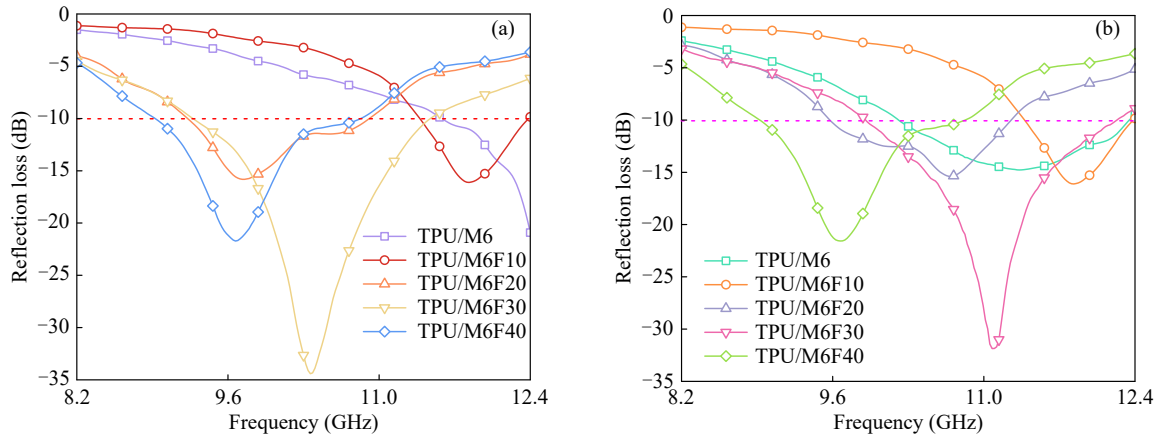


Fig. 13 The RL- f curves of the TPU-M6 and TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 composite materials at (a) the maximum absorption thickness and (b) the widest absorption thickness.

的增大, TPU/M6F20和TPU/M6F30的有效吸收区逐渐增大, 并不断向更薄的厚度偏移. 而当 Fe_3O_4 添加量达到40 wt%时, 复合材料的阻抗匹配区域减小并向更厚的厚度偏移, 导致TPU/M6F40有效吸收区域缩小. 少量 Fe_3O_4 破坏了TPU/M6原本良好的介电损耗机制, 同时又没有建立有效的磁损耗机制, 导致TPU/M6F10和TPU/M6F20对电磁波的损耗能力弱于TPU/M6. 但是当 Fe_3O_4 含量开始增加后, 材料内部开始建立良好的磁损耗机制, 所以TPU/M6F30和TPU/M6F40的损耗能力强于TPU/M6, 但是由于“涡流屏蔽效应”导致 Fe_3O_4 含量为40 wt%时吸收能力弱于TPU/M6F30.

3 结论

以TPU为基体, 固定MWCNT含量为6 wt%,

通过溶液原位聚合结合双螺杆挤出制备了一系列 Fe_3O_4 添加量可调(10 wt%~40 wt%)的TPU/MWCNT/ Fe_3O_4 复合吸波材料. 研究了 Fe_3O_4 含量对复合材料微观结构、电磁参数以及吸波性能的影响规律. 结果显示, Fe_3O_4 颗粒分布于MWCNT导电网络表面, 形成“碳管为链、磁性颗粒为节点”的杂化填料网络. 这种结构一方面通过物理阻隔导电通路有效降低了介电常数, 同时引入磁损耗机制, 一定程度上优化了阻抗匹配. 当 Fe_3O_4 添加量为30 wt%时, 复合材料实现了适中的介电损耗与最大磁损耗的最佳协同, 最小反射损耗达-34.49 dB, 有效吸收带宽显著拓宽, Cole-Cole曲线呈现理想的单一半圆特征, 证实了其优异的阻抗匹配特性. 本研究为设计高性能柔性吸波材料提供了一定的实验参考.

REFERENCES

- 1 谢鹏, 方利, 凌新龙. 电磁吸波材料的研究现状与发展趋势. 纺织科学与工程学报, **2026**, 43 (1), 72-90.
- 2 De Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Introduction to polyurethane chemistry. *Polyurethane Chemistry: renewable polyols and isocyanates*. Washington, DC: American Chemical Society, **2021**, 1-24.
- 3 Datta, J.; Kasprzyk, P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: a comprehensive review. *Polym. Eng. Sci.*, **2018**, 58(S1), E14-E35.
- 4 Xie, F. W.; Zhang, T. L.; Bryant, P.; Kurusingal, V.; Colwell, J. M.; Laycock, B. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 90, 211-268.
- 5 Ehteramian, M.; Ghasemi, I.; Azizi, H.; Karrabi, M. Functionalization of multi-walled carbon nanotube and its effect on shape memory behavior of nanocomposite based on thermoplastic polyurethane/polyvinyl chloride/multi-walled carbon nanotube (TPU/PVC/MWCNT). *Iran. Polym. J.*, **2021**, 30(4), 411-422.
- 6 Xu, W.; Zhang, R. Y.; Liu, W.; Zhu, J.; Dong, X.; Guo, H. X.; Hu, G. H. A multiscale investigation on the mechanism of shape recovery for IPDI to PPDI hard segment substitution in polyurethane. *Macromolecules*, **2016**, 49(16), 5931-5944.
- 7 Gunatillake, P. A.; Dandeniyage, L. S.; Adhikari, R.; Bown, M.; Shanks, R.; Adhikari, B. Advancements in the development of biostable polyurethanes. *Polym. Rev.*, **2019**, 59(3), 391-417.
- 8 Ji, X. L.; Chen, F.; Liu, J.; Ma, Q. Q.; Xu, Z. H.; Qiao, R. C. Preparation of MWCNTs/ Si_3N_4 /PPy ternary composites via click chemistry and wave-absorbing properties. *Vacuum*, **2025**, 240, 114570.
- 9 Chen, G. L.; Liu, J.; Liu, R. Q. Preparation and wave-absorbing properties of low-cost Fe_3O_4 /corn straw core composite material. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2023**, 34(9), 808.
- 10 Cheng, B. X.; Gao, W. C.; Ren, X. M.; Ouyang, X. Y.; Zhao, Y.; Zhao, H.; Wu, W.; Huang, C. X.; Liu, Y.; Liu, X. Y.; Li, H. N.; Li, R. K. Y. A review of microphase separation of polyurethane: characterization and applications. *Polym. Test.*, **2022**, 107, 107489.
- 11 Dong, S.; Duan, Y. Y.; Chen, X. Y.; You, F.; Jiang, X. L.; Wang, D. R.; Hu, D. D.; Zhao, P. Recent advances in preparation and structure of polyurethane porous materials for sound absorbing application. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(14), 2400108.
- 12 Amirkhosravi, M.; Yue, L.; Manas-Zloczower, I. Dusting thermoplastic polyurethane granules with carbon nanotubes toward highly stretchable conductive elastomer composites. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(9), 4037-4044.
- 13 Chaudhary, A.; Kumari, S.; Kumar, R.; Teotia, S.; Singh, B. P.; Singh, A. P.; Dhawan, S. K.; Dhakate, S. R. Lightweight and easily foldable MCMB-MWCNTs composite paper with exceptional electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(16), 10600-10608.

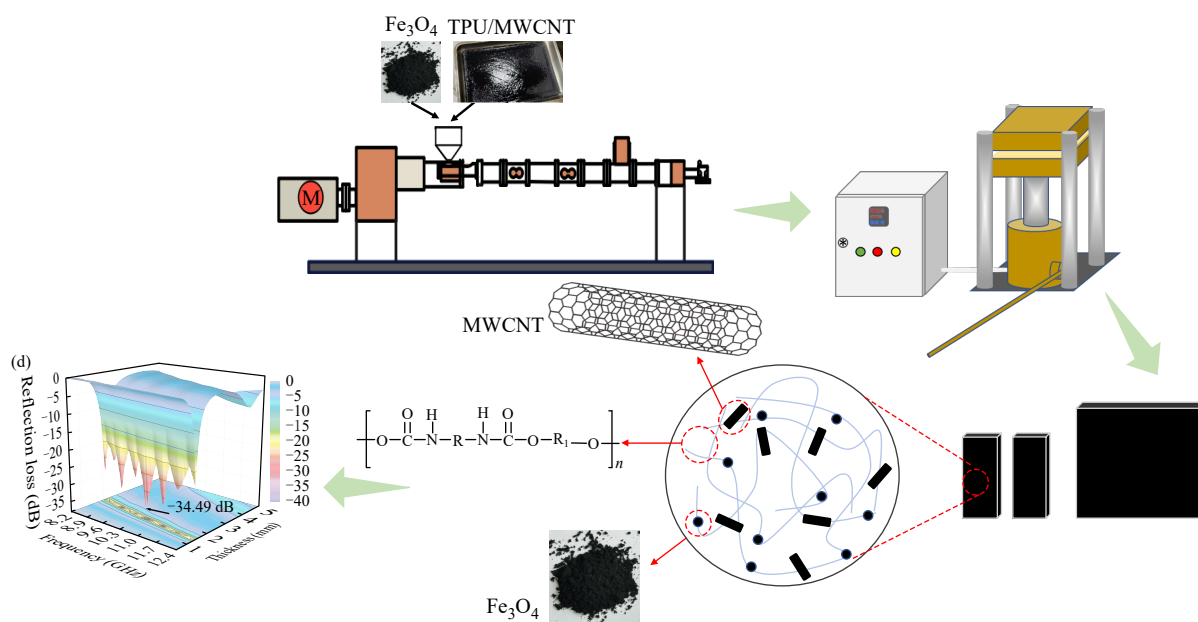
- 14 Hosseinzadeh, S.; Najafi Moghadam, P. Synthesis and application of electromagnetic waves absorbers nanocomposites based on poly(aniline-co-melamine)/iron oxide nanoparticles in epoxy resin. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(15), 13840–13854.
- 15 Ruan, S. C.; Tian, N.; Lou, H. Y.; Wan, J. M. Preparation and electromagnetic properties of multi-component absorbing agents and their double-layer coatings on polyester fabrics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2024**, 35(13), 893.
- 16 仲陆祎, 权斌, 车仁超, 陆文聪. 基于机器学习的羰基铁/四氧化三铁复合吸波材料的优化设计. *中国材料进展*, **2024**, 43 (7), 652–657.
- 17 丁晓, 薛培峰, 王建国. 不同水热路径制备 MoS₂@Fe₃O₄ 复合材料及其吸波性能研究. *聊城大学学报*, **2026**, 39.
- 18 Li, L. Y.; Pang, J. H.; Tan, Z. Z.; Li, H. J.; Cao, X. L.; Tan, Y. F.; Pu, Z. J. High-performance TPU/MWCNT composites via *in-situ* polymerization for ultrathin and broadband electromagnetic absorption with enhanced mechanical properties. *Polymer*, **2026**, 345, 129570.
- 19 Chen, M. D.; Yu, H. Z.; Jie, X. H.; Lu, Y. G. Optimization on microwave absorbing properties of carbon nanotubes and magnetic oxide composite materials. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 434, 1321–1326.
- 20 Kumar, S.; Gupta, T. K.; Varadarajan, K. M. Strong, stretchable and ultrasensitive MWCNT/TPU nanocomposites for piezoresistive strain sensing. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 177, 107285.
- 21 Xia, Z. Q.; Dai, R. X.; Wang, R.; Gao, J. H.; Qu, B.; Chen, S. Y.; Cai, C. F.; Zhuo, D. X. Mechanical and wave absorption properties of Fe₃O₄-deposited Buckypaper reinforcing epoxy resin composites. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(4), 2974–2988.
- 22 Wang, H.; Zhou, X. An electromagnetic wave absorbing material with self-healing function. *J. Alloys Compd.*, **2023**, 968, 171983.
- 23 Bertolini, M. C.; Ramoa, S. D. A. S.; Merlini, C.; Barra, G. M. O.; Soares, B. G.; Pegoretti, A. Hybrid composites based on thermoplastic polyurethane with a mixture of carbon nanotubes and carbon black modified with polypyrrole for electromagnetic shielding. *Front. Mater.*, **2020**, 7, 174.
- 24 Guo, J. X.; Zhou, Q.; Xie, J. K.; Yin, H.; Hao, Z.; Luo, Z.; Yang, L.; Zhang, C. Fabrication and investigation of graphene-loaded triiron tetraoxide/silicone-rubber electromagnetic shielding composites based on static magnetic-field-induced orientation. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(7), 6588–6605.
- 25 Liu, H.; Wang, F. F.; Wu, W. Y.; Dong, X. F.; Sang, L. 4D printing of mechanically robust PLA/TPU/Fe₃O₄ magneto-responsive shape memory polymers for smart structures. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 248, 110382.
- 26 Zhang, S. Y.; Li, W. L.; Wu, H. J.; Jiao, J. Multi-optimized flexible graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes/ferroferric oxide nanopaper with enhanced electromagnetic wave absorption performance. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2023**, 6(5), 154.
- 27 Li, L. Y.; Tan, Z. Z.; Tan, Y. F.; Cao, X. L.; Li, H. J.; Pang, J. H.; Zhong, J. C.; Yang, Y. H.; Yang, K. J.; Yue, M. J.; Pu, Z. J. Covalent grafting of hydroxylated MWCNTs in TPU via *in situ* polymerization for antistatic applications with an ultralow percolation threshold. *ChemistrySelect*, **2025**, 10(48), e05147.
- 28 郭永强, 李攀, 赵若琳, 顾军渭. 吸波型聚酰亚胺导热相变复合材料的制备及性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(12), 2347–2360.
- 29 Zhou, Z. H.; Li, M. Z.; Huang, H. D.; Li, L.; Yang, B.; Yan, D. X.; Li, Z. M. Structuring hierarchically porous architecture in biomass-derived carbon aerogels for simultaneously achieving high electromagnetic interference shielding effectiveness and high absorption coefficient. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(16), 18840–18849.
- 30 Ke, K.; McMaster, M.; Christopherson, W.; Singer, K. D.; Manas-Zloczower, I. Effects of branched carbon nanotubes and graphene nanoplatelets on dielectric properties of thermoplastic polyurethane at different temperatures. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 166, 673–680.
- 31 Hou, H. B.; Yang, Q.; Gao, Y.; Ou, Y.; Wang, Z.; Yi, S.; He, J. F.; Ma, L.; Meng, F. B. Progress in supercritical CO₂ foamed polymer composites for electromagnetic protection: from rational structural design to absorption-dominated performance. *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2026**, 100300.

Research Article

Preparation and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Thermoplastic Polyurethane/Multi-walled Carbon Nanotubes/Fe₃O₄ Composites

Ze-jun Pu*, Ling-yu Li, Jia-hong Pang, Zhen-zhen Tan, Xiu-ling Cao, Yu-feng Tan, Jiao-hong Li, Jia-chun Zhong
(Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000)

Abstract This study focuses on the preparation and property investigation of thermoplastic polyurethane/multi-walled carbon nanotube/ferroferric oxide (TPU/MWCNT/Fe₃O₄) composites. Aiming at the problems of uneven dispersion and easy agglomeration of MWCNTs in the traditional twin-screw melt blending process, TPU/MWCNT was synthesized by solution-based *in situ* polymerization, and then TPU/MWCNT/Fe₃O₄ composites with different Fe₃O₄ loadings (10 wt%, 20 wt%, 30 wt% and 40 wt%) were prepared *via* twin-screw melt blending. The effects of the filler content on the aggregate structure, micromorphology, thermal properties, and electromagnetic wave absorption performance of the composites were systematically studied. The results showed that Fe₃O₄ and MWCNTs were well dispersed in the TPU matrix without obvious agglomeration. The glass transition temperature (T_g) of the composites increased slightly with increasing Fe₃O₄ content. Specifically, the T_g of TPU-M6F40 reached -29.61 °C, which is 4.66 °C higher than that of TPU/M6. In addition, the introduction of Fe₃O₄ effectively regulates the complex permittivity and complex permeability of the composites, thereby optimizing their impedance-matching characteristics and introducing a magnetic loss mechanism. The composites achieved full absorption in the X band, with a minimum reflection loss of -34.49 dB. This work provides a new design concept for flexible absorbing materials and has broad application prospects in fields such as wearable electromagnetic protection, shielding of flexible electronic devices, and stealth coatings.



Keywords Thermoplastic polyurethane; Multi-walled carbon nanotubes; Trioxide iron; Electromagnetic absorbing material

* Corresponding authors: Ze-jun Pu, E-mail: puzejunestc@163.com