

İnceleme Makalesi / Review Article

Elektromanyetik girişim koruması için termoplastik poliüretan kompozitler / Thermoplastic polyurethane composites for electromagnetic interference shielding

Ümmühan Kaya¹, Hülya Kaftelen Odabaşı^{2*}

¹ Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Havacılık Bilim ve Teknolojileri, Elazığ, Türkiye

² Fırat Üniversitesi, Sivil Havacılık Yüksekokulu, Uçak Bakım Onarım Bölümü, Elazığ, Türkiye

Received
May 7, 2024

Revised
June 3, 2024

Accepted
June 11, 2024

ÖZET

Gelişen teknoloji ile birlikte elektronik cihazlara olan ilginin olumsuz bir etkisi elektromanyetik kirlilik olmuştur. Bu yüzden elektromanyetik girişim (EMI) kalkanlama malzemeleri önemli hale gelmiştir. Yüksek yoğunluklu ve düşük korozyon direncine sahip metaller çoğunlukla iletkenlik özellikleri nedeni ile tercih edilse de bu dezavantajlarından dolayı, hafif, yüksek mukavemet ve yüksek korozyon direncine sahip polimerler kompozitlere ilgi artmıştır. Termoplastik kompozitler hafif, kolay işlenebilir ve geri dönüştürülebilir olmaları nedeni ile geniş bir uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Elektromanyetik girişim kalkanlama prensibine dayalı olarak, birçok karmaşık faktör, iletken polimer kompozitler için istenen kalkanlama verimini elde etmede etkili bir role sahip olduğu görülmüştür. Bunlar, iletken polimer kompozitlerin iletkenlik özelliklerini büyük ölçüde etkileyen nanopartiküllerin türü, morfolojisi, miktarı ve dağılımını içerir. Yüzey iletken tabakası veya yüksek içerikli metal dolgulu ürünler, esas olarak yansıma yoluyla iyi elektromanyetik girişim koruması sağlar, ancak genellikle yüksek yansımaya yol açarak güçlü ikincil elektromanyetik radyasyona neden olabilirler. Dolayısı ile yansıma tabanlı EMI koruma, yalnızca kalkanlama malzemesiyle girişi önleyebilir, ancak kayıp elektromanyetik dalgaları etkili bir şekilde kontrol edemez ve ortadan kaldıramaz. Bu nedenle, ikincil elektromanyetik dalga kirliliğini ortadan kaldırmak manyetik nanopartiküller ile karbon esaslı (karbon fiber gibi) hibrit malzemelerinin iletken polimer kompozitlerin absorpsiyon özelliğini desteklemek için ilave edilmesi ile sağlanabilir. Burada, manyetik nanoparçacıklar manyetik kayıp sağlarken karbon nano dolgu maddeleri, soğurma yoluyla elektromanyetik dalgaları daha etkili bir şekilde dağıtabilen dielektrik kaybına katkıda bulunur. Kalkanlama verimini etkileyen bir diğer önemli faktör ise, polimer kompozitlerin yapısal özelliklerinin (yığın veya 3 boyutlu gözenekli yapıya sahip olması) etkisidir.

Poliüretan termoplastikler, esnek, hafif, ekonomik olmaları ve üç boyutta gözenek yapılı şekilde üretilibilmeleri nedeniyle EMI koruması açısından önemlidir. Grafen, karbon siyahı, karbon fiber gibi karbon esaslı malzemelerin polimer matrisine ilave edilmesi ile mekanik, elektriksel iletkenlik ve termal özelliklerinde iyileşme sağlanır. Bu nedenle, karbon esaslı malzemeler, elektronik cihazlarda elektromanyetik girişimi engellemek için potansiyel olarak etkili bir seçenek olarak kabul edilebilir.

ABSTRACT

Electromagnetic pollution has been a negative effect of the interest in electronic devices with advancing technology. Therefore, electromagnetic interference (EMI) shielding materials have become important. Although metals are mostly preferred due to their conductive properties, due

Anahtar Kelimeler

Elektromanyetik girişim kalkanlama

Karbon esaslı dolgu malzemeleri

Termoplastik poliüretan kompozitler

Keywords

Carbon based filler materials

Electromagnetic interference shielding

Thermoplastic polyurethane

Production and hosting by [Turkish DergiPark](https://dergipark.org.tr/en/pub/ijaa). This is an open access article under the CC BY-NC license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).





to their disadvantages such as high density and low corrosion resistance, interest in lightweight, high strength and high corrosion resistance polymers composites has increased. Thermoplastic composites are used in a wide range of applications due to their light weight, easy processing and recyclability.

Based on the principle of electromagnetic interference shielding, many complex factors have been found to have an influential role in achieving the desired shielding efficiency for conductive polymer composites. These include the type, morphology, amount and dispersion of nanoparticles, which greatly affect the conductive properties of conductive polymer composites. Surface conductive layer or high-content metal-filled products provide good electromagnetic interference shielding, mainly through reflection, but they can often lead to high reflection, resulting in strong secondary electromagnetic radiation. Thus, reflection-based EMI shielding can only prevent interference by shielding material, but cannot effectively control and eliminate lost electromagnetic waves. Therefore, eliminating secondary electromagnetic wave pollution can be achieved by adding magnetic nanoparticles and carbon-based (such as carbon fiber) hybrid materials to support the absorption property of conductive polymer composites. Here, magnetic nanoparticles provide magnetic loss while carbon nanofillers contribute to dielectric loss, which can more effectively dissipate electromagnetic waves through absorption. Another important factor affecting the shielding efficiency is the influence of the structural properties of the polymer composites (bulk or 3D porous structure).

Polyurethane thermoplastics are important in terms of EMI shielding because they are flexible, lightweight, economical and can be produced with pore structures in three dimensions. By adding carbon-based materials such as graphene, carbon black, carbon fibre to the polymer matrix, mechanical, electrical conductivity, and thermal properties are improved. Therefore, carbon-based materials can be considered as a potentially effective option for blocking electromagnetic interference in electronic devices.

* Corresponding author, e-mail: hkodabasi@firat.edu.tr

1. Giriş

Radyo, televizyon, telefon, Wi-Fi ağı, baz istasyonları, uydu iletişimi, radar sistemi vb. doğal ve yapay kaynaklardan kaynaklanan elektromanyetik dalgalar [1] elektrik-elektronik cihazların yanı sıra insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir. Havacılık sektöründe kullanılan kritik öneme sahip aviyonik sistemler elektromanyetik alanlardan etkilenebilir ve bunun sonucunda performanslarında azalma ve/veya bozulma görülebilir [2, 3]. Elektronik cihazları etkileyen bu bozulmaya Elektromanyetik Girişim (EMI) adı verilir [4].

Elektronik cihaz kullanımının kontrol edilemeyen artışının sistemleri etkilemesi nedeniyle EMI'nin azaltılması veya engellenmesi için kalkanlama malzemesine olan ihtiyacı beraberinde getirmiştir. Bu nedenle, istenmeyen emisyonları engelleyen ve bileşeni başıboş sinyallerden koruyan elektromanyetik girişim (EMI) koruyucu malzemeler üretmek için büyük çabalar [5-8] sarf edilmiştir. Metal esaslı malzemeler, yüksek iletkenlik özellikleri nedeni ile EMI kalkanlama malzemesi olarak tercih edilmektedir. Ancak korozyona oldukça eğilimli olmaları, yoğunluklarının fazla olması ve kullanım maliyetinin yüksek olması, iletken ve hafif malzeme olan polimerlere ilgiyi arttırmıştır [2, 9]. Hafif olan polimerlere iletken özellik kazandırarak EMI kalkanlama malzemesi olarak kullanımı sağlanmıştır [9].

Termoplastik kompozitler hafif, kolay işlenebilir ve geri dönüştürülebilir olmaları nedeni ile geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır. Karbon fiber, karbon siyahı, karbon nanotüp, grafen gibi karbon esaslı malzemeler termoplastik kompozitler için iletken dolgu malzemeleri olarak tercih edilmektedirler [8, 10]. EMI kalkanlama malzemesi için, iletken olmaları, yüksek mukavemet ve korozyon dayanımlarının iyi olması gibi özelliklerinden dolayı karbon esaslı polimer kompozitlerin tercih edilmesinin başlıca sebepleridir. Ayrıca yüksek en boy oranı ve hafiflik özellikleri metal dolgu malzemelerine göre başlıca avantajlarındandır. Çok katmanlı, ayrıştırılmış ve köpük (3D) yapılar gibi elektromanyetik koruyucu malzemelerin tasarımı da EMI koruma performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir [11]. İletken dolgu maddelerinin dağılımının kontrol edebilmesi ve iletken yol oluşumu için çoklu arayüzlere sahip polimer kompozitler düşük miktarda dolgu maddesi ile yüksek elektrik iletkenlik elde

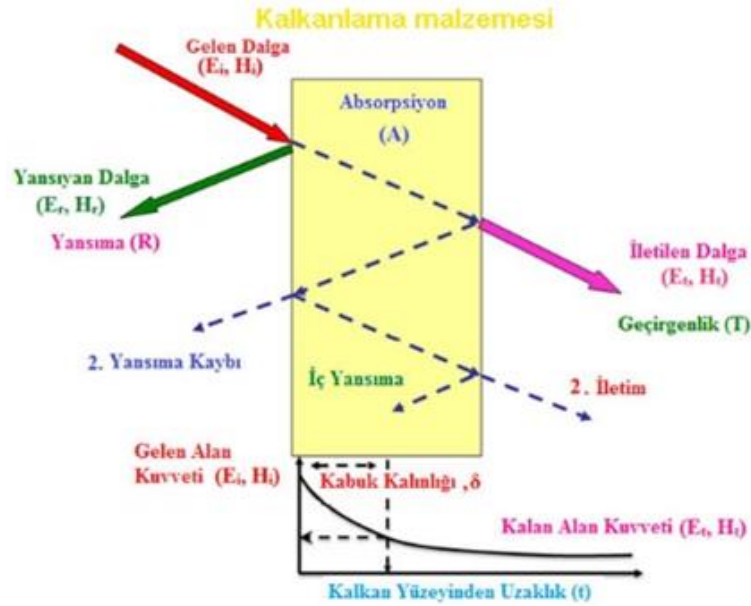


edilmesine olanak sağlarlar [5, 12]. Ayrıca, çoklu yansıma arayüzleri elektromanyetik dalgalar için polarizasyon kaybına ve soğurma kaybına neden olur. Örneğin, çok katmanlı ve birbirine bağlı üç boyutlu bir grafen-karbon nanotüp-demir oksit 3D heteroyapısı, 130 dB'nin üzerinde geniş bant yüksek performanslı EMI SE'ye katkıda bulunmuştur [13].

Günümüzde polimer kompozitlerin kalkanlama özelliklerini tasarım ve kalınlık özelliklerini dikkate alarak artırmaya çalışan Alpine Advanced Materials (Texas, ABD), Tri-Mack Plastics Manufacturing Corp. (Bristol) gibi birçok araştırma grubu ve firma özellikle termoplastik esaslı malzemeler üzerinde çalışmaktadır. Bu nedenle medikal, askeri ve havacılık gibi kritik alanlarda kullanım için endüstriyel potansiyele sahip olan termoplastik esaslı elektromanyetik kalkanlama alanında yapılacak bilimsel ve teknolojik araştırmalar önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, EMI mekanizması ile birlikte EMI kalkanlama malzemeleri olarak karbon esaslı dolgu malzemeleri içeren termoplastik poliüretan matrisli polimer kompozitlerin tasarım ilkeleri, üretim yöntemleri ve önemi araştırılmıştır. Ayrıca EMI kalkanlama malzemeleri için önemli parametreler, avantajları ve dezavantajları tartışılmıştır.

2. EMI Kalkanlama Mekanizması

EMI ve elektromanyetik kirlilik sorunu için radyasyondan koruma amaçlı uygun malzeme ve mekanizmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Radyasyonu iletken veya manyetik kaplamalar veya ilavelerle engellenerek elektromanyetik girişimi kontrol etmeye EMI kalkanlama (Şekil 1) adı verilir [14]. EMI kalkanlama kısaca, radyasyonun kalkan içine geçmesine karşı koruma görevi gören bir malzeme ile elektromanyetik radyasyonun emilmesi ve yansıtılması olarak tanımlanabilir [15, 16].



E: Elektrik alan yoğunluğu H: Manyetik alan yoğunluğu

Şekil 1. Elektromanyetik dalgaların yayılımı ve kalkanlama mekanizması [14]

Kalkanlama etkisi ile manyetik veya elektrik alan şiddetindeki azalma ölçülerek tespit edilebilir. Bu azalma EMI kalkanlama verimliliği (SE) olarak tanımlanır ve birimi desibel (dB)'dir. Şekil 1' de gösterildiği gibi Schelkunoff teorisine göre elektromanyetik girişim koruması toplam verimi (EMI SE_T), elektromanyetik dalgaların koruyucu malzemeler tarafından zayıflatılması için yansıma (SE_R), soğurma (SE_A) ve çoklu yansımalar (SE_M) dahil olmak üzere üç koruma mekanizmasının toplamı olarak tanımlanmaktadır ve aşağıdaki formüller ile ifade edilmektedir [2,14].



$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (1)$$

$$SE_R = 168,2 + 10 \log \frac{\sigma_r}{f \mu_r} \quad (2)$$

$$SE_A = 131,43t\sqrt{f}\sigma_r\mu_r \quad (3)$$

$$SE_M = 10 \log[1 - 2x10^{-0,1SE_A} \cos(0,23SE_A) + 10^{-0,2SE_A}] \quad (4)$$

Burada f , elektromanyetik dalganın frekansıdır, t , koruyucu malzemenin kalınlığı, σ_r ve μ_r sırasıyla koruyucu malzemenin bakıra göre iletkenliği ve bağıl geçirgenliğidir. Kalkanlama yüzeyi ile dalga yayılımı arasındaki empedans uyumsuzluğu yansıma kaybı (SE_R) olarak adlandırılır [17]. Yaklaşık olarak 1 ohm/cm hacim öz direnci yansıma için gereklidir. En etkili EM yansıtan malzemeler serbest elektronlara sahip metallerdir. Yansıma SE_R kaybı denklem 2 ile ifade edilebilir [18]. Eşitlik 2'ye bakıldığında yansıma kaybının frekans, μ_r ve σ_r oranına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. μ_r ve σ_r sabit iken frekans arttırıldığında SE_R 'nin azaldığı sonucuna varılabilir [19]. Yüksek iletkenlik özelliği gösterdikleri için bakır, altın ve alüminyum gibi metaller yansıma için etkili malzemelerdir [20]. Absorpsiyon kaybı SE_A , yüksek empedans uyumuna ve nispeten daha büyük yüzey derinliğine sahip malzemelerde meydana gelir. Gelen EM dalgaları kalkanlama malzemesine nüfuz eder [18]. SE_A Eşitlik 3' deki gibi ifade edilebilir ve Eşitlik 3'e bakıldığında, frekans arttıkça absorpsiyon kaybı artmaktadır. Eşitlik 2 ve 3'den SE_R ve SE_A 'nın iletkenlik ve geçirgenliğe bağımlılığı, daha yüksek iletkenliğe ve manyetik geçirgenliğe sahip malzemenin daha iyi soğurma özellikleri elde edebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, yüksek iletkenlik ekranlama için tek kriter değildir. Daha ziyade, kompozit malzemelerde iyi bir iletken bağlantıya sahip olmak daha önemlidir. Kompozit malzemelerde iletim yolu veya perkolasyon (süzülme) oluşması (örneğin karbon nanotüplerin mikroyapıda birbirleri ile ya da karbon nanotüpleri karbon fiber gibi başka bir iletken malzeme ile bağlantılı olması) iyi iletkenlik için önemlidir. Şekil 1' de gösterildiği gibi, eğer kalkanlama malzemesi ince ise ikinci sınırdan gelen yansıyan dalga birinci sınırdan tekrar yansır. Dalga tekrar tekrar yansıtılarak ikinci sınıra döner ve buna çoklu yansıma denir [17]. Diğer bir deyişle kalkanlama malzemesi içindeki arayüzler arasındaki EM dalgalarının yansımaları olarak meydana gelen çoklu yansımalar. Yüksek yüzey alanı ve arayüzler sebebiyle köpükler, aerojeller ve dolgulu kompozitler SE_M gösteren malzemelere örnek verilebilirler. Eğer malzemede çoklu yansımalar meydana gelir ise dalgaların yoğunluğunda azalma meydana gelir. SE_M eşitlik 4 ile ifade edilebilir [8, 18]. SE_M , kalkanlama malzeme kalınlığının penetrasyon derinliğine oranının sonucudur. Arayüzler arasındaki mesafe penetrasyon derinliğine göre büyük ise SE_M ihmal edilebilir. Yüksek absorpsiyon kaybı sebebiyle kalın bir malzemenin SE_M 'i ihmal edilebilirken ince bir malzemenin SE_M 'i ihmal edilemez. $SE_A \geq 10$ dB ise SE_M düşüktür ve ihmal edilebilir [18]

3. EMI Kalkanlaması İçin Kullanılan Polimer Malzemeler

Polimer kompozit malzemeler hafif olmaları, yüksek mukavemet ve dayanıklılık, kolay işlenebilirlik gibi özelliklerinden dolayı ulaşım, havacılık, otomotiv ve savunma gibi birçok alanda yer edinmişlerdir [21]. İletken dolgu maddesi içeren polimer matrisli kompozitler (PMC) kolay işlenebilir olmaları nedeni ile EMI kalkanlama mekanizması için oldukça uygundur. PMC'ler düşük yoğunlukları sayesinde kalkanlama malzemesi olarak kullanılması için oldukça umut vericidirler. İşlenebilirliklerinin kolay olmasına rağmen seçilen polimer matris tipi bu özelliği yüksek oranda etkiler. Çeşitli metaller veya metal esaslı dolgu maddeleri eklenerek polivinil alkol (PVA), poliviniliden florür (PVDF), polilaktik asit (PLA), poliüretan (PU), polietilen (PE), polikarbonat (PC), poliamid (PA) vb. gibi iletken olmayan polimerler, iletken hale getirilebilir [22].

EMI kalkanlama malzemesi olarak kauçuk, elastomer, köpük, aerjel, termoset ve termoplastik polimer kompozitler çeşitli uygulamalar için geliştirilmiştir [23, 24]. Termoplastik kompozitler, hafif, üretim kolaylığı, mükemmel esneklik, termal kararlılık ve geri dönüştürülebilir özelliğe sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca Ni, Cu, Fe gibi metal fiberlerden karbon fiber (CF), karbon siyahı (CB), karbon nanotüp



(CNT), grafen karbon esaslı iletken dolgu malzemelerine kadar geniş bir dolgu malzemesi skalasına sahiptir [7, 8, 18 25]. Metal dolgu maddelerinin, yüksek EMI SE' ye sahip olmalarına rağmen oksidasyon sorunu ticari kullanımlarını etkileyip sınırlayan en büyük dezavantajıdır. Karbon esaslı malzemeler, hafiflik, dielektrik, yüksek en-boy oranı, korozyona direnç gibi EMI kalkanlama malzemesi için aranan ideal özellikleri taşımaktadır [26].

4. Termoplastik Poliüretan Esaslı EMI Kalkanlama Kompozitleri

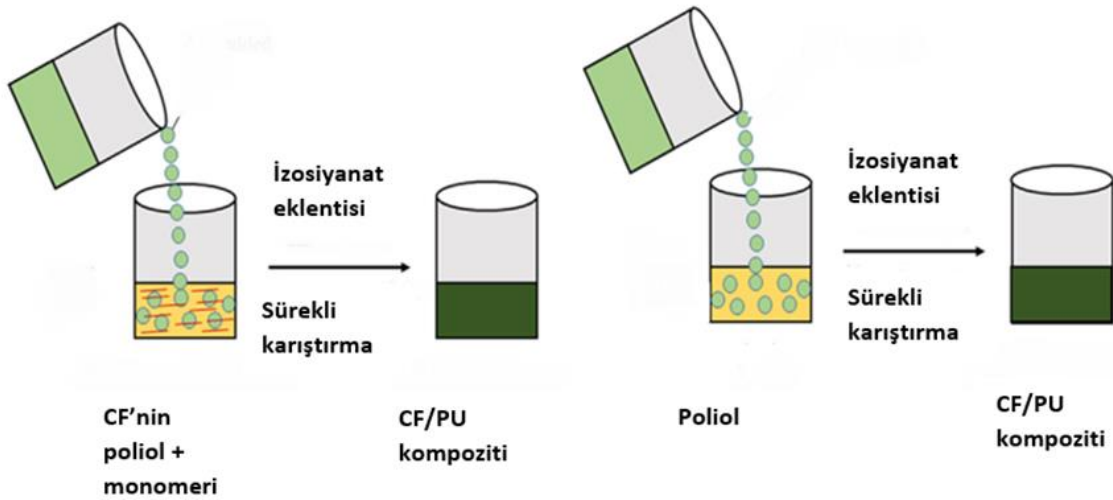
Termoplastik poliüretan esaslı kompozitlerin sentezi ve karbon esaslı (grafen, karbon fiber, karbon nanotüp, karbon siyahı vb.) dolgu malzemeleri ile güçlendirilmiş kompozitlerin EMI kalkanlama özelliklerine etkileri aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

4.1 TPU esaslı kompozitlerin üretim teknikleri

TPU/karbon esaslı kompozitler, uygulama alanları açısından büyük ilgi görmektedir. Bu kompozitlerin hazırlanması için en yaygın kullanılan sentez yöntemleri arasında yerinde polimerizasyon, katı hal sentezi, çözelti harmanlama, eriyik harmanlama ve sol-jel polimerizasyon yöntemi bulunmaktadır [27].

4.1.1 Yerinde (In-Situ) polimerizasyon yöntemi

Yerinde polimerizasyonun yöntemi (Şekil 2) [28], iletken dolgu maddesi ve monomerlerin karışımları yerinde olarak polimerizasyon gerçekleşmesi esasına dayanır. İlk olarak dolgu maddesi monomer çözeltisi içerisine karıştırılır ve ardından başlatıcı eklenerek polimerizasyon başlar. Bu yöntem ile dolgu maddesinin polimer matrisin içerisinde homojen dağılımı sağlanabilir [29]. Bu yöntem, karbon bazlı dolgular için polimer matrisli kompozitler verimli bir teknik olarak bilinmektedir [30].



Şekil 2. Yerinde polimerizasyonun yönteminin şematik gösterimi [28]

4.1.2 Katı hal sentez yöntemi

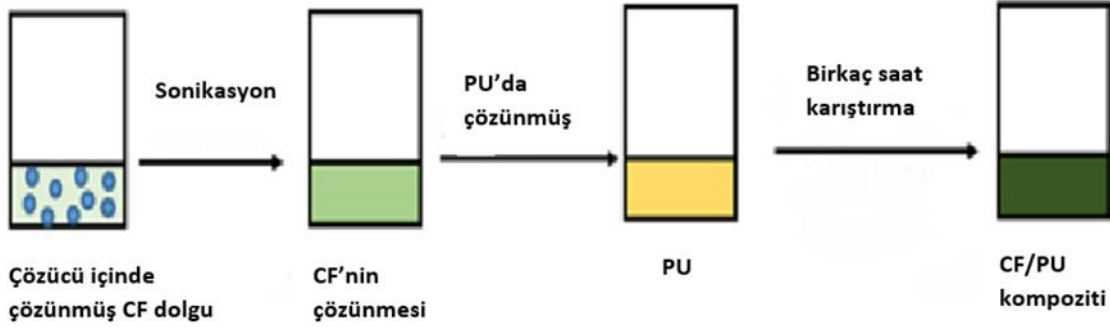
Katı hal sentez yönteminde bilyeli öğütme işlemi ile birlikte çelik V- tip bir karıştırıcı(twin shell mixer) kullanılarak polimer kompozitler üretilebilir [31]. Yöntemde polimerler ve dolgu malzemeleri, ağırlık ve hacim oranlarına göre eklenir ve polimer kompozitler üretilir. Katı hal sentez yöntemi kompozitlerin yönlendirilebilir ağırlık ve dağılımına sahip kompozit malzemeler üretmek için etkili bir yöntemdir [32].

4.1.3 Çözelti harmanlama yöntemi

Çözeltide harmanlama yöntemi (Şekil 3), iletken dolgu maddesinin ultrasonikasyon işlemi ile uygun çözücünde düzgün dağılması ile gerçekleşir [33]. İlk olarak polimer DMF, THF, aseton gibi uygun bir çözücü de çözülür.



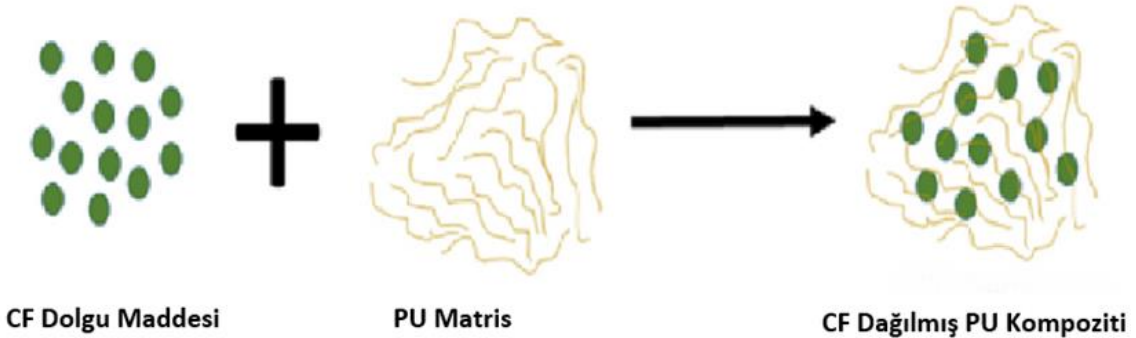
Daha sonra partikül dolgu malzemesi polimer çözeltisine eklenerek karıştırılır. En son çözücü çökeltme veya damıtma yoluyla ayrıştırılıp ürün elde edilir. Bu yöntemin amacı, partiküllerin çözücü ile etkileşiminin sonucu partiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerini zayıflatarak polimer zincirlerinin partiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırmaktır. Bu yöntemin avantajı, düşük viskoziteli, homojen dağılmış vb. ürünler elde etmektir. Dezavantajı ise ticari olarak tercih edilmemesinin başlıca sebebi olan, çok fazla çözücü miktarına ihtiyaç duyulması ve dolayısıyla maliyetlerin artışıdır [34]. Partikül dağılımını ve özelliklerini etkileyen parametreler, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer-çözücü-partikül etkileşimidir [35].



Şekil 3. Çözelti harmanlama yönteminin şematik gösterimi [28]

4.1.4 Eriyik harmanlama yöntemi

Eriyik harmanlama, yerinde (in-situ) ve çözeltide harmanlama yöntemlerine göre basit ve seri üretime olanak sağlayan, maliyet olarak düşük olan bir yöntemdir. Şekil 4'de gösterilen yöntem, kesme kuvveti kullanarak viskoz sıvı elde etmek için polimerlerin ergitilmesi ve daha sonra dolgu maddelerinin içine eklenmesi ile gerçekleşir. Bu yüzden herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmaz ve çevre dostu bir yöntemdir. Yöntemin kolaylığı ve çok yönlülüğü ticari olarak polimerlerin işlenmesinde ön plandadır. Ana dezavantajı, grafenin düşük dağılıma yeteneğinden dolayı grafen esaslı polimer kompozit üretimde çok tercih edilmeyen bir yöntem haline getirmektedir [29].



Şekil 4. Eriyik harmanlama yöntemiyle CF/PU kompozitinin üretimi [28]

4.1.5 Sol-Jel polimerizasyon yöntemi

Hammaddelerden katı kompozit malzemeler üretmek için sol-jel polimerizasyon yöntemi kullanılır. Bu teknikte hammadde hidroliz yöntemi ile birlikte uygun bir çözücü içerisinde çözündürülür. Polimer başlangıçta oligomerler olarak ve daha sonrada polimerleşerek agregatlara dönüşerek çözünürler. Uygun bir sıvı içerisinde çözünerek sol oluşturulmuştur. Bu yöntemde, agregatlar ve monomerler, polimer çözeltisi değişkenliğini kaybettiğinde sürekli bir ağ oluşturur ve bu durum jeli oluşturur. Polimerizasyon süreci, sol içinde jel geçişi ile birlikte oluşturulur. Daha sonra da polimer moleküllerini oluşturur [31,35].



5. Karbon Türevleri İçeren TPU Kompozitler

Epoksi, poliakrilat, alkid, poliüretan (TPU) vb. farklı yalıtkan polimer matrisler arasında, TPU yüksek uzama, darbe dayanımı, iyi aşınma direnci, hava koşullarına dayanıklılık, yüksek korozyon direnci ve iyi elastisite modülü özellikleri nedeniyle son yıllarda EMI kalkanlama uygulamaları için önemli bir araştırma ilgisi kazanmıştır [36, 37]. Karbon siyahı, grafit, indirgenmiş grafit oksit gibi karbon dolgu malzemeleri, polimer kompozitlerde EMI koruması için Ni, Cu, paslanmaz çelik gibi metalik liflere alternatif malzemelerdir. Karbon fiberler CF'ler, yüksek özgül gerilme mukavemeti, modül ve aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı polimer kompozit malzemelerinin özelliklerini iyileştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, karbon fiber (CF) dolgu maddesi ile TPU'lar arasındaki işlenebilirlik, çözünübilirlik, stabilite, termal, mekanik ve elektriksel özelliklerinin iyileştirildiği gözlemlenmiştir [38]. Metalik dolgular ile karşılaştırıldığında, polimer içinde dağılmış CF'ler mekanik ve elektriksel özellik olarak iyi bir denge sağlar [39]. Li ve ark. [40] tarafından yapılan bir çalışmada, bu tür kompozitlerin paslanmaz çelik fiberlere kıyasla CF'lerin daha iyi mukavemet ve sertlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Düşük yansımaya ve yüksek kalkanlama verimliliği, CF'lerin polimer matris içerisinde yönelim [41] ve fiberlerin EM dalgası ile aynı yönde yönelmelerine bağlıdır. Duan ve ark. [42] karbon fiber kumaşların oryantasyonları, tabakaların sayısı ve kalınlık etkisinin TPU/CF kompozitlerin elektromanyetik kalkanlama performansına etkilerini incelediği çalışmada, 3 katman karbon fiber ve 45° CF oryantasyonuna sahip kompozitlerin X-band aralığında 73 dB ile maksimum değere ulaştığını rapor etmişlerdir. Elektromanyetik girişim korumasındaki diğer bir faktör, iletken dolgu malzemelerinin yalıtkan bir matris ile iyi arayüzey oluşturarak homojen dağılımının dolayısıyla kompozitteki elektriksel iletimin sürekliliğinin sağlanmasıdır. Yi ve ark. [43] polieter-pirinin ile yüzey aktive edilmiş kırılmış karbon fiber içeren TPU esaslı kompozitlerin, π - π etkileşimlerinden dolayı TPU matris içerisinde daha iyi dağılım gösterdiklerini dolayısıyla yüzey aktive edilmemiş CF içeren kompozitlere göre %22 daha iyi elektriksel iletkenlik değeri elde edilmiştir. Ayrıca polieter-pirinin ile yüzey aktive edilmiş CF içeren kompozitlerin daha iyi EMI performansına (maksimum ~ 30 dB- ağırlıkça %20 CF içeren kompozitlerde) sahip olduklarını da rapor etmişlerdir.

CNT'ler yeni polimer nanokompozitler oluşturmak için ideal nano dolgu maddelerinden biri olarak kabul edilebilir çünkü CNT'lerin uzunluğu, yüksek en-boy oranları (300-1000), yüksek iletkenlik ve mekanik özellik, düşük yoğunluk ve kolay işlenebilirlik nedenleri ile EMI kalkanlama mekanizması için ideal malzemelerdir [44, 45]. Shin ve ark. [46] CNT bazlı termoplastik poliüretan (TPU) kompozitler, çözücü kaynaklı olmayan faz ayrımı (NIPS) stratejisi ile kolay bir çözelti karıştırma yoluyla farklı uzunluktaki (10–20 μ m ve 200 μ m) farklı uzunluklara sahip CNT'lerin TPU nanokompozitlerin EMI kalkanı, elektrik ve termal iletkenlik performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. CNT'lerin dahil edilmesi ile TPU matrisi içinde kompozitlerin içindeki elektron veya yük aktarılabilirliğini daha fazla artıran, mekanik özelliklerde, EMI korumasında ve elektriksel özelliklerde iyileşme sağlayan benzersiz birbirine bağlı iletken ağların oluşturulmuştur. Ağırlıkça %10 CNT (200 μ m) içeren kompozit 42.5 dB'lik dikkate değer bir EMI kalkanlama verimliliği ve 1.9×10^{-3} S/cm'lik elektrik iletkenliği gösterirken ağırlıkça %10, 10–20 μ m boyutunda CNT içeren TPU kompozitler ise 17.5 dB kalkanlama verimliliği (SE) elde edilmiştir. Sobha ve ark.[47] yerinde polimerizasyon yöntemi ile anilin ile fonksiyonelleştirilmiş ağırlıkça farklı oranlarda (% 0.25-8) MWCNT/TPU kompozitlerde %8 MWCNT ağırlık konsantrasyonu için 19.65 dB değerine ulaştığını rapor etmişlerdir. Aynı kompozitlere PANI iletken polimer ilavesi ile çok bileşenli PANI/FMWCNT/TPU kompozitlerinde ise %8 MWCNT ağırlık konsantrasyonu için EMI kalkanlama değeri yaklaşık 31 dB değerine ulaşmıştır. PANI ilavesi aynı zamanda düşük perkolasyon (ağırlıkça %0.58) eşiği ile yüksek iletkenlik eldesi sağlamıştır.

Çok katmanlı, ayrıştırılmış (segrege) ve köpük (3D) yapılar gibi elektromanyetik koruyucu malzemelerin tasarımı da EMI koruma performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Araştırmacılar [48-50] dolgu maddesi dağılımını makul bir şekilde düzenlemek, dolgu maddeleri arasındaki etkili iletken yolu sağlanmak ve dolgu oranını ayarlayabilmek için polimer kompozitlerin tasarımında, ayrık (segrege) yapı, gözenekli yapı ve katmanlı (sandviç)



yapı gibi farklı yapısal tasarım stratejilerine odaklanmıştır. Dolgu maddelerinin serbestçe üst üste gelmesi ile iletken ağın oluşumu gerçekleşir. Bu sebeple yalıtkan malzemenin iletken hale dönüşmesi için yüksek dolgu içeriğine sahip olması gerekmektedir. Ancak bu da homojen malzemelerin perkolasyon değerinin yüksek olmasına neden olur. Ayrık (segrege) yapılar polimer kompozitlerde perkolasyon değerinin azaltılmasına yardımcı olur [51, 52]. İletken dolgu maddeleri ile kaplanan polimer partiküller ayrık bir yapı oluşturmak için bir araya getirilir. Bu yapılarda, iletken dolgu maddeleri difüzyonunu geciktirerek matris arayüzleri arasında seçimli olarak dağıtılabilir. Böylelikle iletken ağın oluşumunun verimi daha fazla artırılabilir [53, 54].

Wang ve ark.[48] aynı dolgu içeriğine sahip homojen yapısal TPU/MWCNT kompozit köpüklerden daha yüksek EMI koruma performansı elde etmek için dolgu maddesinin seçici dağılımı ile birlikte her katmanın TPU matriste bulunan yumuşak alan sert alan bileşen oranını ayarlayarak çok katmanlı gradyan yapısına sahip EMI koruyucu TPU/MWCNTs kompozit köpükler tasarlamışlardır. Bu çalışma hem segrege hem de 3-boyutlu polimer kompozitlerin EMI özelliklerinin araştırılmasına iyi bir örnektir. Çok katmanlı gradyan yapısına sahip TPU/MWCNTs kompozitlerinin ortalama EMI SE'si, homojen kompozitlere kıyasla %20 artarak 45.5 dB'ye kadar çıkmıştır ve köpük işleminden sonra gradyan yapıya sahip köpüklerin ortalama EMI SE'si homojen köpüklerinkinden daha yüksek bir değer olan maksimum ortalama EMI SE 35.4 dB olarak bulunmuştur.

Polimer 3-boyutlu termoplastik köpüklerin üretiminde genellikle yığın köpükleme (batch foaming), köpük ekstrüzyon, köpük enjeksiyon kalıplama ve süperkritik karbondioksit (ScCO₂) teknikleri gibi bazı farklı gözenek oluşturma teknikleri ile uygulanan hücre yapısının, EMI kalkanlamayı iyileştirme yollarından biri olduğu düşünülmektedir [55-57]. Gözenekli polimer kompozitler düşük yoğunluk ve yüksek EMI absorpsiyon özelliklerine sahiptirler [58, 59]. Polimer kompozitlerin mikrohüresel yapısı nedeni ile EM dalgaların çoklu yansımaları ve saçılımı artabilir. Bu da EM dalgaların olduğundan daha fazla yayılmasına neden olur [60]. Bu sebeple gözenekli polimer kompozitlerin içyapısı ile EMI özellikleri arasındaki ilişki, yüksek verimli EMI kalkanlama malzemelerin üretimi için önemlidir. Araştırmacılar, farklı dolgu içeriğine sahip köpüklerin, köpüklenme derecesi arttıkça EMI SE ve elektrik iletkenliğinin farklı sonuçlar gösterdiğini bulmuşlardır [61]. Köpüklü kompozitler için, gözenekli yapının porozite, gözenek çapı, kalınlık ve gözenek dağılımı başlıca parametreleri arasında yer alır [61].

CNT, karbon fiber ve karbon siyahı gibi diğer karbon türevi dolgu malzemeleri ile karşılaştırıldığında olağanüstü özelliklere sahip çok yönlü bir 2D karbon nanomalzemesi olan grafen, TPU bazlı polimer çok yüzeyli kompozitlerin etkili bir dolgu bileşeni olarak çok sayıda çalışmada kullanılmıştır [62-65]. Fu ve ark. [66] yapmış olduğu çalışmada, 3-boyutlu gözenekli yapıya sahip TPU/grafen nanotabakalar melamin köpük kompozitleri, 45.2 S/m'lik yüksek bir elektrik iletkenliği ve X-bandında 35,6 dB'lik etkili EMI SE sergilemektedir. Jiang ve ark. [65] 3-boyutlu ağa sahip TPU/grafen aerjel kompozitleri öncelikle vakum emprenye yoluyla şablon kullanarak elde ettikten sonra kritik karbondioksit kullanarak hüresel yapıda elde etmişlerdir. TPU/grafen aerjel kompozit köpüklerde birbirine bağlı grafen ağları kompozitlerin elektriksel iletkenliğini ağırlıkça %2 grafen aerjel içeriğinde 50 S/m'ye ve EMI kalkanlama değeri 34,3 dB değerine ulaşmasını sağlamıştır. Bansala ve ark. [67] solvent döküm yöntemi kullanarak kimyasal indirgenme ve termal indirgenme ile hazırlanmış iki farklı grafen ilaveli TPU kompozitleri hazırlamışlardır. Termal indirgenmiş grafen (TRG) bazlı TPU nanokompozitlerin ağırlıkça %10 grafen yüklemesi kompozitlerin elektrik iletkenliğini önemli ölçüde artırmış ve sonuç olarak 12-18 GHz frekans aralığında ağırlıkça %10 grafen yüklemesiyle 29.8 dB EMI SE elde etmişlerdir. TRG katkılı TPU nanokompozitlerin kimyasal indirgenmiş grafen (CRG) katkılı nanokompozitlerden daha iyi EMI SE gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Etkili bir EMI koruyucu malzeme TPU/TRG ve TPU/CRG nanokompozitleri için sırasıyla ağırlıkça %10 ve %20 grafen ilavesi ile elde edilmiştir. CRG katkılı kompozitlerde EMI performansının düşmesinin nedeni homojen olmayan dağılım ve TPU nanokompozitlerinde daha yüksek yüklemelerde CRG tabakalarının yeniden istiflenmesinden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

Polimer kompozitlerin çok katmanlı/sandviç yapıları ile iletken dolgu maddelerinin dağılımını kontrol



edebilir. Bu yapılarıdaki arayüzler, çoklu yansımaya neden olan polarizasyon kaybı ve absorpsiyon kaybına olanak tanıyan çoklu arayüzlere ve ayrıca EM dalgaları için iletken yol oluşturmaya yardımcı olurlar [68, 69]. Böylelikle düşük perkolasyonda bile olsa yığın yapıdaki polimer kompozitlere göre yüksek EMI kalkanlama performansına sahip olabilirler. Song ve ark. [70] yüzey katmanlarında seçici olarak dağıtılan iletken dolgu maddesi olarak nanotüp (MWCNT) ara katmanda ise kritik karbondioksit yöntemi ile hazırlanan TPU köpük içeren sandviç TPU/MWCNT kompozitlerin EMI koruma performansını çalışmışlardır. Elektromanyetik ekranlama performansının, numune kalınlığı düzenlemesi veya yüzey katmanlarındaki dolgu içeriği ile ayarlanabilir olduğunu göstermişlerdir. MWCNT içeriği ağırlıkça %5 olduğunda, TPU kompozitlerde maksimum SE ve absorpsiyon değerleri sırasıyla 53.3 dB ve 0.66'ya ulaşmıştır. Tablo 1'de ayırık, 3-boyutlu ve yığın yapıda TPU esaslı farklı karbon dolgu malzemeleri içeren polimer kompozitlerin EMI SE değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 1. Ayırılmış ve yığın yapıda TPU esaslı farklı karbon dolgu malzemeleri içeren polimer kompozitlerin dolgu miktarları, dağılımı, polimerin kalınlık değerleri ve EMI verimliliklerinin karşılaştırılması

Malzeme	Yapısal form	Dolgu İçeriği (ağ.%)	EMI SE (dB)	Kalınlık (mm)	Frekans (GHz)	Ref.
TPU/CNT	Yığın yapı	10	42.5	1.2	2-18	71
TPU /MWCNT	Yığın yapı	22	20	0.1	8-12	72
TPU/CNT	Ayrılmış Yapı	7	41.2	2.0	8.2-12.4	54
TPU/CNT	Rastgele Dağılım	20	17	2.0	8.2-12.4	73
TPU/CNT	Ayrılmış Yapı	10	41.6	2.5	8.2-12.4	74
TPU/TRGO**	Yığın yapı	5 (hac.)	15	1	8.2-12.4	64
TPU/GA*	Köpük	2	34.3	-	8.2-12.4	65

*GA: grafen aerojel **TRGO: termal indirgenmiş grafen

6. Sonuçlar

Karbon fiber, karbon nanotüp (CNT), grafen gibi karbon türevi çeşitli iletken dolgu maddeleri içeren iletken polimer kompozitler (CPC'ler) tasarımda esneklik, düşük maliyet, ayarlanabilir iletkenlik ve korozyon direnci gibi muazzam avantajları nedeniyle metal esaslı koruyucu malzemelerin yerine kullanılacak umut verici alternatif EMI koruyucu malzemeler olduğu görülmektedir. Kompozit malzemenin elektriksel iletkenliği, manyetik geçirgenliği, malzemenin kalınlığı, dolgu malzemelerinin en-boy oranı, matris içinde dağılımı, miktarı, üretim yöntemleri ve zayıf arayüz adezyonu termoplastik poliüretan kompozitlerde EMI SE performansını etkileyen en önemli parametrelerdir. Mevcut CPC'lerin ekranlama performanslarının geleneksel metalik EMI kalkanlama verimliliklerine ulaşabilmesi için CPC'lerin üretiminde homojen yapılar, ayırık yapı, gözenekli yapı ve katmanlı yapı gibi farklı yapısal tasarım stratejileri geliştirilmiştir. Son zamanlardaki gelişmeler ile birlikte karbon esaslı termoplastik kompozitlerin havacılık, askeri gibi birçok sektörler için potansiyel EMI kalkanlama malzemesi olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Yazar Katkısı

Ümmühan Kaya, Orijinal taslak yazımı, Araştırma, Görselleştirme, Kavramsallaştırma, Metodoloji, Yazılım, Biçimsel analiz. **Hülya Kaftelen Odabaşı**, Araştırma, Danışmanlık, Yazım, İnceleme & Düzeltme.

Çıkar Çatışması: Herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Teşekkür ve Bilgilendirme

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Havacılık Bilim ve Teknolojileri yüksek lisans öğrencisi Ümmühan KAYA'nın yüksek lisans tezinden üretilmiştir.



Kaynakça

- [1] Viskadourakis, Z., Vasilopoulos, K., Economou, E., Soukoulis, C.M. and Kenanakis, G. 2017. Electromagnetic Shielding Effectiveness of 3D Printed Polymer Composites, *Applied Physics A*, 123, 1-7.
- [2] Geetha, S., Satheesh Kumar, K., Rao, C.R., Vijayan, M. and Trivedi D. 2009. Emi Shielding: Methods And Materials-A Review. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(4), 2073-2086.
- [3] Rea, W.J., Pan, Y., Fenyves, E.J., Sujisawa, I., Suyama, H. And Samadi, N. 1991. Electromagnetic Field Sensitivity. *Journal of Bioelectricity*, 10(1-2), 241-256.
- [4] Kılıç B. 2010. Elektromanyetik Test Altyapıları Ve Montaj Yöntemleri, *UEKAE Dergisi* 2(3), 50-59.
- [5] Wang, H., Liu, M., Li, S., Zheng, X. and Zhou, X. 2022. A Self-Healing and Flexible Ag@Carbon Fiber/Polyurethane Composite Based on Disulfide Bonds and Application in Electromagnetic Interference Shielding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 646, 128956.
- [6] Kumar, K. S., Rengaraj, R., Venkatakrishnan, G. R. and Chandramohan, A. 2021, Polymeric materials for electromagnetic shielding-A review. *Materials Today: Proceedings*, 47, 4925-4928.
- [7] Bhattacharjee, Y., Biswas, S. and Bose, S. 2020, Thermoplastic Polymer Composites For EMI Shielding Applications. *Processing, Properties and Current Trends*, 73-99.
- [8] Gogoi, J.P. and Borah, M. 2016, Biopolymer Composites For Electromagnetic Interference Shielding. *Biopolymer Composites In Electronics*, 255-275.
- [9] Chung, D.D. 2001, Electromagnetic interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials. *Carbon*, 39(2), 279-285.
- [10] Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R.K., Tan, W.K., Kar, K.K. and Matsuda, A. 2021, Recent Progress on Carbon-Based Composite Materials for Microwave Electromagnetic Interference Shielding. *Carbon*, 177, 304-331.
- [11] Singh, A.K., Shishkin, A., Koppel, T. and Gupta, N. A. 2018, Review of Porous Lightweight Composite Materials For Electromagnetic Interference Shielding. *Composites Part B*, 149, 188-197.
- [12] Wildgoose, G.G., Banks, C.E. and Compton, R.G. 2006, Metal Nanoparticles and Related Materials Supported on Carbon Nanotubes: Methods and Applications, *Small*, 2(2) 182-193.
- [13] Lee, S. H., Kang, D., and Oh, I. K. 2017, Multilayered graphene-carbon nanotube-iron oxide three-dimensional heterostructure for flexible electromagnetic interference shielding film. *Carbon*, 111, 248-257.
- [14] Saini, P. and Aror, M. 2012, Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes. *New Polymers for Special Applications*, 3, 73-112.
- [15] Celozzi, S., Araneo, R., Burghignoli, P. and Lovat, G., *Electromagnetic shielding: theory and applications*. 2023, John Wiley & Sons.
- [16] Chung D.D., 2000, Materials for Electromagnetic Interference Shielding. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9(3), 350-354.
- [17] Abbasi, H., Antunes, M. and Velasco, J. I. 2019, Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding. *Progress in Materials Science*, 103, 319-373.
- [18] Sezer Hicyilmaz, A. and Celik Bedeloglu, A. 2022, Electromagnetic interference shielding thermoplastic composites reinforced with carbon based hybrid materials: a review. *Composite Interfaces*, 29(13), 1413-1470.
- [19] Wu, J., Chung, D. 2002, Increasing The Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Fiber Polymer-Matrix Composite by Using Activated Carbon Fibers. *Carbon*, 40(3), 445-447.



- [20] Jagatheesan, K., Ramasamy, A., Das, A. and Basu, A. 2012, Electromagnetic shielding behaviour of conductive filler composites and conductive fabrics–A review. *Indian Journal of Fibre & Textile Research (IJFTR)*, 39(3), 329-342.
- [21] Munalli, D., Dimitrakis, G., Chronopoulos, D., Greedy, S. and Long, A. 2019, Electromagnetic shielding effectiveness of carbon fibre reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 173, 106906.
- [22] Jin, F.L., Lee, S.Y. and Park, S.J. 2013, Polymer Matrices For Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites, *Carbon Letters*, 14 (2), 76–88.
- [23] Zhao, Y.H., Zhang, Y.F., Bai S.L. and Yuan X.W. 2016, Carbon Fibre/Graphene Foam/Polymer Composites With Enhanced Mechanical And Thermal Properties, *Compos Part B*, 94, 102–8.
- [24] Zhang, L., Bi. S., Liu, M. 2018, Lightweight Electromagnetic Interference Shielding Materials and Their Mechanisms. *Electromagnetic Materials and Devices: Intechopen*, 10, 1–20.
- [25] Wanasinghe, D., Aslani F., Ma, G. and Habibi, D. 2020, Review of Polymer Composites with Diverse Nanofillers for Electromagnetic Interference Shielding. *Nanomaterials*, 10(3), 541.
- [26] Wang, Z., Sun, K., Jiang, Q., Yin, K., Xie, L., Cao, S. and Fan, R. 2020, Weakly negative permittivity with frequency-independent behavior in flexible thermoplastic polyurethanes/multi-walled carbon nanotubes metacomposites, *Materials Today Communications*, 24, 101230.
- [27] Maruthi, N., Faisal, M. and Raghavendra N. 2021, Conducting Polymer Based Composites as Efficient EMI shielding Materials: A Comprehensive Review and Future Prospects. *Synthetic Metals* 272, 116664.
- [28] Khatoun, H. and Ahmad, S. 2017, A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 1-22.
- [29] Joshi A, Datar S. 2015, Carbon Nanostructure Composite for Electromagnetic Interference Shielding. *Pramana*, 84(6), 1099–116.
- [30] Yamauchi, Y., Doi, N., Kondo, S. I., Sasai, Y., and Kuzuya, M. 2020, Characterization of a novel polymeric prodrug of an antibacterial agent synthesized by mechanochemical solid-state polymerization. *Drug Development Research*, 81(7), 867-874.
- [31] Song, C., Meng, X., Chen, H., Liu, Z., Zhan, Q., Sun, Y. and Dai, Y. 2021, Flexible, graphene-based films with three-dimensional conductive network via simple drop-casting toward electromagnetic interference shielding. *Composites Communications*, 24, 100632.
- [32] Weir, C. L. 1975, *Introduction to injection molding*. Society of Plastics Engineers.
- [33] Hsu, S. H., Chou, C. W. and Tseng, S. M. 2004, Enhanced thermal and mechanical properties in polyurethane/Au nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(12), 1096-1101.
- [34] Yao, Y., Jin, S., Zou, H., Li, L., Ma, X., Lv, G. and Shu, Q. 2021, Polymer-based lightweight materials for electromagnetic interference shielding: A review. *Journal of Materials Science*, 56(11), 6549-6580.
- [35] Lu, X., Hasegawa, G., Kanamori, K. and Nakanishi, K. 2020, Hierarchically Porous Monoliths Prepared Via Sol–Gel Process Accompanied by Spinodal Decomposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95, 530–550.
- [36] Lee, B.S, Chun, B.C, Chung, Y.C, Sul, K. I. and Cho J.W. 2001, Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules* 34(18), 6431-6437.
- [37] Yang, X.F, Li, J, Croll, S.G., Tallman, D.E. and Bierwagen G.P. 2003, Degradation of Low Gloss Polyurethane Aircraft Coating Under UV and Prohesion Alternating Exposures. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 51-58.
- [38] Kaşgöz, A. 2017, Elektromanyetik Dalga Kalkanlama Özelliğine Sahip Polimer Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Yapı-Performans İlişkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Turkey.



- [39] Mikinka, E. and Siwak, M. 2021, Recent Advances in Electromagnetic Interference Shielding Properties of Carbon-Fibre-Reinforced Polymer Composites-A Topical Review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(20), 24585-24643.
- [40] Li, L., Chung, D. 1994, Electrical and Mechanical Properties of Electrically Conductive Polyethersulfone Composites. *Composites*, 25(3), 215-24.
- [41] Chen, X., Gu, Y., Liang, J., Bai, M., Wang, S and Li, M. and Zhang, Z. 2020, Enhanced Microwave Shielding Effectiveness and Suppressed Reflection of Chopped Carbon Fiber Felt by Electrostatic Flocking of Carbon Fiber. *Composites Part A*, 139, 106099.
- [42] Duan, N., Shi, Z., Wang, J., Wang, G. and Zhang, X. 2020, Strong and flexible carbon fiber fabric reinforced thermoplastic polyurethane composites for high-performance EMI shielding applications, *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(6), 1900829.
- [43] Yi, D., Jeong, G., Park, S. D., Yoo, M. J., and Yang, H. Surface-modified carbon fiber for enhanced electromagnetic interference shielding performance in thermoplastic polyurethane composites, *Functional Composites and Structures*, 2022, 4(4), 045008.
- [44] Hou, C., Li, T., Zhao, T., Zhang, W. and Cheng, Y. 2012, Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Carbon Nanotubes Doped Rare Metal/Pure Carbon Nanotubes Double-Layer Polymer Composites, *Materials and Design*, 33, 413-418.
- [45] Mo, Z., Yang, R., Lu, D., Yang, L., Hu, Q., Li, H., Zhu, H., Tang Z. and Gui X. 2019, Lightweight, Three-Dimensional Carbon Nanotube@TiO₂ Sponge with Enhanced Microwave Absorption Performance, *Carbon*, 144, 433-439.
- [46] Shin, B., Mondal, S., Lee, M., Kim, S., Huh, Y. I., and Nah, C. 2021, Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management, *Chemical Engineering Journal*, 418, 129282.
- [47] Sobha, A. P., Sreekala, P. S., and Narayanankutty, S. K., 2017, Electrical, thermal, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of PANI/FMWCNT/TPU composites. *Progress in Organic Coatings*, 113, 168-174.
- [48] Wang, X., Zou, F., Zhao, Y., Li, G., and Liao, X., 2024, Electromagnetic interference shielding composites and the foams with gradient structure obtained by selective distribution of MWCNTs into hard domains of thermoplastic polyurethane. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 176, 107861.
- [49] Song, P., Liao, X., Zou, F., Wang, X., Liu, F., Liu, S. and Li, G., 2022, Frequency-adjustable electromagnetic interference shielding performance of sandwich-structured conductive polymer composites by selective foaming and tunable filler dispersion, *Composites Communications*, 34, 101264.
- [50] Fu, B., Ren, P., Guo, Z., Du, Y., Jin, Y., Sun, Z. and Ren, F., 2021, Construction of three-dimensional interconnected graphene nanosheet network in thermoplastic polyurethane with highly efficient electromagnetic interference shielding. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108813.
- [51] Dai, K., Zhao, S.G., Zhai, W., Zheng, G.Q., Liu, C.T., Chen, J. and Shen C., 2013, Tuning of Liquid Sensing Performance of Conductive Carbon Black (CB)/Polypropylene (PP) Composite Utilizing A Segregated Structure, *Composites Part A*, 55, 11-18.
- [52] Cui C.H., Yan D.X., Pang H., Jia L.C., Bao Y., Jiang X. and Li Z.M., 2016, Towards Efficient Electromagnetic Interference Shielding Performance for Polyethylene Composites by Structuring Segregated Carbon Black/Graphite Networks, *Chinese Journal of Polymer Science*, 34(12), 1490-1499.
- [53] Ren, F., Li, Z., Xu, L., Sun, Z., Ren, P., Yan, D. and Li Z., 2018, Large-Scale Preparation of Segregated PLA/Carbon Nanotube Composite with High Efficient Electromagnetic Interference Shielding and Favourable Mechanical Properties, *Composites Part B*, 155, 405-413.



- [54] Wang, T., Yu, W.C., Sun, W.J., Jia, L.C., Gao, J.F., Tang, J.H., Su, H.J., Yan, D.X. and Li, Z.M. 2020, Healable Polyurethane/Carbon Nanotube Composite with Segregated Structure for Efficient Electromagnetic Interference Shielding, *Composites Science and Technology*, 200, 108446.
- [55] Ge, C., Wang, G., Li, X., Chai, J., Li, B., Wan, G., Zhao, G. and Wang G. 2020, Large Cyclic Deformability of Microcellular TPU/MWCNT Composite Film with Conductive Stability, and Electromagnetic Interference Shielding and Self-Sleaning Performance. *Composites Science and Technology*, 197, 108247.
- [56] Zeng, Z.H., Jin, H., Chen, M.J., Li, W.W., Zhou, L.C., and Zhang Z. 2016, Lightweight and Anisotropic Porous MWCNT/WPU Composites for Ultrahigh Performance Electromagnetic interference Shielding. *Advanced Functional Materials*, 26, 303-310.
- [57] Zhang, K., Wang, H., Liu, T., Wang, Z., Wang, L., Fan, P., Chen, F., Zhong, M., Wu, B., Liu, S. and Yang J. 2024, EMI Performance Within the Conductive Composites Foams Engineered with Bimodal and Uniform Cell Structures, *The Journal of Supercritical Fluids*, 204, 106093.
- [58] Wang, M., Tang, X., Cai, J., Wu, H., Shen, J. and Guo S, 2021, Construction, Mechanism and Prospective of Conductive Polymer Composites with Multiple Interfaces for Electromagnetic Interference Shielding: A Review. *Carbon*, 177, 377–402.
- [59] Ganguly, S., Bhawal, P., Ravindren R. and Das, N.C. 2018, Polymer Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(11), 7641–7669.
- [60] Zhao, B., Wang, R., Li, Y., Ren, Y., Li, X., Guo, X., Zhang, R. and Park, C.B. 2020, Dependence of Electromagnetic Interference Shielding Ability of Conductive Polymer Composite Foams with Hydrophobic Properties on Cellular Structure. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(22), 7401-7410.
- [61] Fan X., Zhang, G.C., Li, J.T., Shang, Z.Y., Zhang, H.M., Gao, Q., Qin, J. and Shi, X. 2019, Study on Foamability and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Supercritical CO₂ Foaming Epoxy/Rubber/MWCNTs Composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 121, 64-73.
- [62] Kuang, T., Chang, L., Chen, F., Sheng, Y., Fu, D. and Peng X. 2016, Facile Preparation of Lightweight High-Strength Biodegradable Polymer/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite Foams for Electromagnetic Interference Shielding. *Carbon*, 105, 305-313.
- [63] Compton, O. C., Jain, B., Dikin, D. A., Abouimrane, A., Amine, K. and Nguyen, S. T. 2011, Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios. *ACS nano*, 5(6), 4380-4391.
- [64] Esfahani, A. N., Katbab, A., Taeb, A., Simon, L. and Pope, M. A. 2017, Correlation between mechanical dissipation and improved X-band electromagnetic shielding capabilities of amine functionalized graphene/thermoplastic polyurethane composites. *European Polymer Journal*, 95, 520-538.
- [65] Jiang, Q., Liao, X., Yang, J., Wang, G., Chen, J., Tian, C., and Li, G. 2020, A two-step process for the preparation of thermoplastic polyurethane/graphene aerogel composite foams with multi-stage networks for electromagnetic shielding. *Composites Communications*, 21,100416.
- [66] Fu, B., Ren, P., Guo, Z., Du, Y., Jin, Y., Sun, Z. and Ren, F. 2021, Construction of three-dimensional interconnected graphene nanosheet network in thermoplastic polyurethane with highly efficient electromagnetic interference shielding. *Composites Part B: Engineering*, 215, 108813.
- [67] Bansala, T., Joshi, M., and Mukhopadhyay, S. 2019, Electromagnetic interference shielding behavior of chemically and thermally reduced graphene based multifunctional polyurethane nanocomposites: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (25), 47666.
- [68] Wang, Y.N., Cheng, X.D., Song, W.L., Ma, C.J., Bian, X.M. and Chen M.J. 2018, Hydrosensitive Sandwich Structures for Self-Tunable Smart Electromagnetic Shielding. *Chemical Engineering Journal*, 344, 342-352.
- [69] He L, Shi Y.D, Wang Q.W, Chen D.Y, Shen J.B, Guo S.Y. 2020, Strategy for Constructing Electromagnetic Interference Shielding and Flame Retarding Synergistic Network In Poly (Butylene Succinate) and Thermoplastic Polyurethane Multilayered Composites. *Composites Science and Technology*, 199: 108324.



- [70] Song, P., Liao, X., Zou, F., Wang, X., Liu, F., Liu, S., and Li, G. 2022, Frequency-adjustable electromagnetic interference shielding performance of sandwich-structured conductive polymer composites by selective foaming and tunable filler dispersion. *Composites Communications*, 34, 101264.
- [71] Shin, B., Mondal, S., Lee, M., Kim, S., Huh, Y. I., and Nah, C. 2021, Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129282.
- [72] Hoang, A.S. 2011, Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotube Filled Polyurethane Composite Films. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2(2), 025007.
- [73] Liu, Z.F, Bai, G., Huang, Y., Ma Y.F., Du, F., Li, F., Guo, T. and Chen Y. 2007, Reflection and Absorption Contributions to The Electromagnetic Interference Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube/Polyurethane Composites. *Carbon*, 45, 821-827.
- [74] Gupta, T.K., Singh, B.P., Teotia, S., Katyal, V., Dhakate, S.R. and Mathur, R.B. 2013, Designing of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Polyurethane Composites as Electromagnetic Interference Shielding Materials. *Journal of Polymer Research*, 20, 1-7.