

# 填充复合型聚合物基电磁屏蔽材料研究进展

王在铎<sup>1</sup> 马晶晶<sup>2</sup> 王方颀<sup>2</sup> 赵一搏<sup>2</sup> 赵建设<sup>2</sup>

(1 海装驻北京地区第一军事代表室,北京 100076)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 综述了近年来填充复合型聚合物基电磁屏蔽材料的国内外最新研究进展,按照填料结构形态(纳微粒子颗粒型填料、高长径比结构填料、片层结构填料、三维网状框架结构填料),对相关复合材料电磁屏蔽性能数据进行统计和对比。围绕构筑高效导电网络的目标,从导电填料选择与处理、基体结构设计与制备方法等角度对聚合物基电磁屏蔽材料进行详细分析与总结,阐明了聚合物基电磁屏蔽材料研究现状及关键问题,阐述了聚合物基电磁屏蔽材料的研究方向和未来发展趋势。

**关键词** 复合型聚合物,导电网络结构,屏蔽效能,介电损耗,吸收机制

中图分类号:TQ328

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.05.001

## Research Progress of Filled Compound Polymer-based Electromagnetic Interference Shielding Materials

WANG Zaiduo<sup>1</sup> MA Jingjing<sup>2</sup> WANG Fangjie<sup>2</sup> ZHAO Yibo<sup>2</sup> ZHAO Jianshe<sup>2</sup>

(1 First Military Representative Office in Beijing Area for Naval Equipment Department, Beijing 100076)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** This review summarizes the recent reports on filled compound polymer-based electromagnetic shielding (EMI) materials. According to the fillers morphology (nanoparticle fillers, fillers with high aspect ratio structure, fillers with sheet structure, fillers with 3D network framework structure), the electromagnetic shielding performance data of related composites is compared and counted. Moreover, the fillers selection and treatment and the matrix structure design and preparation method are summarized and analyzed in detail based on the goal of building efficient conductive network. The key problems and research status are proposed, and the future development direction of filled compound polymer-based EMI materials is presented.

**Key words** Compound polymer, Conductive network, Shielding effectiveness, Dielectric loss, Absorption mechanism

### 0 引言

近年来,随着电子器件如互联网、通信设备、个人数码产品等的广泛应用,电磁辐射成为一个严重的问题,它不仅危害人体健康,甚至威胁着国家信息安全,因此新型电磁屏蔽材料的研究引起了大量研究者的关注。当前,使用环境的苛刻变化对电磁屏蔽材料提出了更高的要求,既要满足低反射、高吸收、宽频带的优异屏蔽性能需求,还要具有轻量化、结构功能一体化的特点。聚合物基电磁屏蔽材料<sup>[1-3]</sup>成为一个新的研究热点,它克服了传统金属屏蔽材料易腐蚀、密度大、难加工等问题,更加符合未来电磁屏蔽材料轻量化的要求。目前聚合物基电磁

屏蔽材料主要是通过导电或导磁填料与聚合物基体在特定工艺下复合制得,其中通过向聚合物基体中引入导电填料制备的填充复合型电磁屏蔽材料<sup>[4-6]</sup>,是目前聚合物基电磁屏蔽材料的重点发展方向。

引入导电填料到聚合物基体中,导电填料在基体中构建三维导电网络,当电磁波到达聚合物基体表面时,由于空气阻抗与基体表面阻抗大小相似,只有少量电磁波发生反射,大部分电磁波进入基体内部,由于体系内部导电网络的存在,能形成涡流效应,电磁波被消耗;同时,由于导电填料与聚合物基体构成了很多界面,电磁波能在这些界面处发生多重反射而被吸收,从而实现电磁屏蔽的效果。提高

收稿日期:2022-08-19

第一作者简介:王在铎,1967年出生,高级工程师,主要从事舰船用功能材料应用论证工作。E-mail:879689965@qq.com

通信作者:马晶晶,1988年出生,高级工程师,主要从事功能高分子材料研制工作。E-mail:majingjingbh@126.com

材料的电导率和介电常数以及降低介电损耗能够增强对电磁波的反射、吸收性能。因此,如何在聚合物基体内构建均匀分布的三维导电网络,同时降低复合材料的渗透阈值,获得较高的电导率和优异的介电性能,是制备理想电磁屏蔽材料的关键。

导电填料种类繁多,其自身的结构与性能及含量将直接影响基体内导电网络的构建,从而影响复合材料电磁屏蔽性能。根据导电填料结构形态,可将其分为纳微粒子颗粒型填料、高长径比结构填料、片层结构的填料、三维网状框架结构的填料。此外,调控聚合物基体结构,可在一定程度上改善其电磁屏蔽性能,对于导电填料在基体内构建导电网络也具有重要意义。本文综述近年来国内外填充复合型聚合物基电磁屏蔽材料的最新研究进展,主要按照填料结构形态对相关复合材料电磁屏蔽性能数据进行统计与对比。围绕构筑高效导电网络的目标,从导电填料选择与处理、基体结构与制备方法等角度进行详细分析与总结,阐述聚合物基电磁屏蔽材料研究存在的问题及未来发展趋势。

## 1 纳微粒子颗粒填充型电磁屏蔽材料

### 1.1 炭黑

炭黑具有质量轻、不易团聚、价格便宜等特点,可应用在电磁屏蔽领域。炭黑的微观形貌、尺寸、分散形态均会影响基体电导率和电磁屏蔽性能。研究表明具有一定粗糙度的炭黑更能赋予聚合物导电性<sup>[7]</sup>,然而,炭黑作为填料使用存在添加量大、分散困难的问题,因此开发粒径分布宽度、比表面积大的新型炭黑以及对炭黑进行表面改性是炭黑在电磁屏蔽领域的研究重点。具有不规则长链的高结构炭黑(HS-CB)易在基体中形成导电网络,自身的电导率达 $10^2$  S/cm。Al-SALEH等<sup>[8]</sup>利用高结构炭黑与聚丙烯复合,当高结构炭黑含量在10%(v)、厚度2.8 mm,复合材料在X频段屏蔽性能为42~44 dB。

### 1.2 金属颗粒

用于电磁屏蔽填料的金属颗粒有银、镍、铜等,其中银的导电性最好,应用最多。与炭黑类似,金属颗粒作为填料使用仍然存在添加量大、分散困难的问题,因此,目前研究的焦点主要是有两个方面:一是与其他导电介质掺杂,提高体系导电介质封装密度<sup>[9]</sup>;二是沉积在基体表面形成导电层<sup>[10]</sup>。PANIGRAHI等<sup>[11]</sup>通过乳液聚合法制备银颗粒混杂聚苯胺复合材料,将银纳米颗粒引入到聚苯胺体系中,可以填补聚苯胺之间的空隙,提高导电网络堆积密度,改善电磁屏蔽效能。JOSEPH等<sup>[12]</sup>在PVDF/钛酸钡体系引入银纳米颗粒,填补聚合物基体中钛酸钡填充物之间的空隙,提高体系电导率,改善电磁屏蔽性能。相比之下,镍价格适中,镍粒子具有高的电导率( $1.3 \times 10^5$  S/cm)和高的磁导率(100 H/m),

以及优良的抗氧化和抗腐蚀性能,也是一种良好的电磁屏蔽填料<sup>[13]</sup>。但由于金属颗粒材料的密度大,填充聚合物的同时会大幅度增加产品密度,不符合轻量化设计要求,同时过多地添加会造成加工困难,限制其作为导电填料的广泛应用。

## 2 高长径比结构填料填充型电磁屏蔽材料

相比于纳、微颗粒型填料,高长径比结构的填料极易在聚合物基体中互相搭接形成三维网络,相同

表1 高长径比结构填料填充复合型聚合物基电磁屏蔽材料的屏蔽性能比较

Tab. 1 Comparison of corresponding shielding performance of various polymer materials with different high aspect ratios fillers

材料	填料含量/(%) <sup>(w)</sup>	测试频率/GHz	屏蔽效能/dB	比屏蔽效能/ $\text{dB} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$
l-MWCNT/环氧树脂 <sup>[13]</sup>	0.5	12~18	16	13.3
MWCNT/PMMA-PS <sup>[14]</sup>	1	8~18	24	-
PMMA-CNT/PMMA <sup>[15]</sup>	7.3	110	29	-
MWCNT/PVDF-ABS <sup>[16]</sup>	1	18	16	-
MWCNT/PC-ABS <sup>[17]</sup>	3	18	23	-
MWCNT/PC <sup>[18]</sup>	2	8.2~12.4	23.1	-
MWCNT/PCL <sup>[19]</sup>	1.8	8.2~12.4	23.8	-
MWCNT/PMMA泡沫 <sup>[20]</sup>	2	15~20	20	-
MWCNT/PCL气凝胶 <sup>[21]</sup>	2	8~12	60~80	193~258
MWCNT/纤维素气凝胶 <sup>[22]</sup>	0.45 <sup>1)</sup>	8.2~12.4	18.7~22.5	219
MWCNT-g-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PC <sup>[23]</sup>	3	18	28	-
MWCNT-g-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PC-ABN <sup>[23]</sup>	3	18	32.5	-
MWCNT-g-BaTiO <sub>3</sub> /PVDF-ABS <sup>[16]</sup>	1	18	23	-
CNT/PPCP <sup>[24]</sup>	4.6 <sup>1)</sup>	12~18	47	51
SWCNT/丁基橡胶 <sup>[25]</sup>	8 <sup>2)</sup>	8~18	9~13	-
CNF/PI <sup>[26]</sup>	5	8~12	12.6	-
CNF-CNT/PP <sup>[27]</sup>	30/1	0.060~1.5	16	-
Ni-CNF/硅橡胶 <sup>[28]</sup>	80 <sup>2)</sup>	0.03~1.2	80	-
碳纤维/PP泡沫 <sup>[29]</sup>	10	8~12	25	34
SSF/PP泡沫 <sup>[30]</sup>	1.1 <sup>1)</sup>	8~12	48	75
CuNWs/PS <sup>[31]</sup>	1.3 <sup>1)</sup>	8~12	20	-
银纳米线/PI泡沫 <sup>[32]</sup>	0.022 <sup>1)</sup>	0.03~1.5	18	957

注:1)为体积分数;2)为橡胶(或树脂)中添加剂含量。

添加量和添加方式,其电磁屏蔽性能更加优良。常见有碳纳米管、碳纤维、金属纳米线、金属纤维、碳或金属纳米粒子负载纤维等。表1总结了近年来高长径比结构填料型电磁屏蔽材料的屏蔽性能对比。

### 2.1 碳纳米管

碳纳米管是最细的“分子导线”,直径约5~100 nm,长径比可达1 000,其独特的管状和螺旋结构赋予其优良的导电性能和力学性能,电导率高达 $10^3\sim 10^6$  S/cm,易在聚合物基体中形成互穿网络,赋予聚合物基体良好的导电性能。但是碳纳米管之间易相互缠结、难分散,因此碳纳米管填充型聚合物电磁屏蔽材料研究的关键问题是实现碳纳米管在聚合物基体中均匀分散,使得导电填料之间互相接触构成互穿网络以最大限度形成导电通路,同时碳纳米管自身结构不会被破坏。目前,主要制备方法有溶液共混法、熔融共混法和原位聚合法。另外,后期的高温淬火处理也是必要的,这可促进基体中纳米粒子之间互相渗透,增加接触点,减少接触电阻。围绕上述研究目标,目前的研究主要集中在以下三个方面:(1)碳纳米管的选择以及表面功能化;(2)在碳纳米管表面引入其他纳微粒子;(3)聚合物基体结构设计。

一般碳纳米管长径比越大,在基体中越易互相接触形成网络,可形成有效导电通路,有利于电磁屏蔽性能的改善<sup>[13]</sup>。碳纳米管表面功能化可以促进其在聚合物基体中的分散,主要的方法有氨基化处理、羧基化处理<sup>[14]</sup>,或者根据基体聚合物选择特定的基团在其表面接枝<sup>[15]</sup>。然而,由于表面处理的填料导电性能会降低,这种方法并不具有优势。

导电填料可与其他纳米粒子复合后添加到高分子材料中,常见有在其表面涂层金属或者金属氧化物<sup>[23]</sup>,改善复合材料的电磁屏蔽性能。例如:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>接枝碳纳米管填充PC/ABN<sup>[23]</sup>,利用占位原理以及体系磁导率的提高来改善材料的屏蔽效能;钛酸钡接枝碳纳米管填充PVDF/ABS<sup>[16]</sup>,钛酸钡改善了碳纳米管在基体中的分散性,屏蔽效能提高。

通过对聚合物基体结构进行设计构筑高效的导电网络是提高电磁屏蔽的重要途径。常见方法有:(1)选择共混物基体<sup>[14,16-17]</sup>,利用碳纳米管在某一种聚合物基体中占位,在另一基体中形成互穿网络,例如多壁碳纳米管(MWCNT)填充PMMA/PS<sup>[14]</sup>、PVDF/ABS<sup>[16]</sup>、PC/ABS<sup>[17]</sup>,MAITI等<sup>[18]</sup>用溶液共混法借助PC微珠制备MWCNT/PC复合材料,PC微珠的存在促进MWCNT在连续相PC溶液中占位形成互穿网络,有效地促进了导电性能和电磁屏蔽性能的改善;(2)制备具有三维网络结构的泡沫材料<sup>[20-21]</sup>、气凝胶材料<sup>[23]</sup>,碳纳米管复制基体的三维网络结构,改善电磁屏蔽性能;(3)形成隔离结构<sup>[33-34]</sup>,即将碳纳米管等

粘附在聚合物颗粒表面,然后通过热压成型等工艺组合在一起,这有利于提高填料的利用率,促进导电通路的形成。例如,运用双螺杆循环挤出工艺<sup>[12]</sup>制备碳纳米管/PCP复合材料,由于螺杆反复旋转,碳纳米管在基体中均匀分散,促进隔离结构产生,形成三维导电网络,提高材料整体电导率,从而表现出良好的电磁屏蔽性能。

### 2.2 金属纤维和纳米线

目前用于电磁屏蔽的金属纤维填料有:不锈钢纤维、黄铜纤维、铁纤维等。PARK等<sup>[30]</sup>将不锈钢纤维掺杂到PP中,通过注射发泡工艺制备了不锈钢纤维/PP复合泡沫,其中泡孔的引入使体系密度降低,由于不锈钢纤维长度大于泡孔直径,其主要分布在泡壁处并发生取向,体系电磁屏蔽效能提高。但金属纤维具有密度大、空气中稳定性较低、制备难度大且易折断等缺点,因此限制了其发展。碳或金属纳米粒子负载纤维尽管能够降低材料制备成本,但其导电性通常较低。相比之下,金属纳米线如铜纳米线、银纳米线、金纳米线等克服了上述碳系填料易团聚和缠结的缺点,弥补了金属纤维密度大、填充量大的不足,成为一种有发展潜力的一种电磁屏蔽填料,它们具有较高的长径比、较大的比表面积,而且其导电性能通常比一维碳系材料高几个数量级,在基体中易形成导电网络,在填充量很少的情况下,就能在聚合物基体中形成完整的导电网络。GELVES等<sup>[31]</sup>利用溶液共混和沉淀法制备了铜纳米线/PS复合材料,其中铜纳米线在基体中形成了细胞状导电网络,在1.3%(v)填充量下,屏蔽效能达到20 dB以上;北京航空航天大学詹茂盛等<sup>[32]</sup>以银纳米线为导电填料,通过液相发泡法原位制备银纳米线杂化聚酰亚胺泡沫,其中银纳米线在泡壁处互相搭接形成导电网络,促进体系电磁屏蔽性能的提高。由于该体系密度极低,试样具有很高的比电磁屏蔽性能,极有望应用于需要轻质材料的场合。

### 2.3 碳纤维

相比于碳纳米管,碳纤维的电导率略低,电导率为 $10^3$  S/cm,相同添加量和添加方式,其电磁屏蔽性能低于碳纳米管。但碳纤维(CF)可作为增强材料提高复合材料的耐热性和机械性能,而且通过包覆等方法可以使普通碳纤维的屏蔽效能得到进一步的提高,包覆层可以为聚苯胺和聚吡咯等导电聚合物,也可以为Ag/Pd、Ni等金属;用表面沉积镍的碳纤维填充硅橡胶<sup>[22]</sup>,当Ni-CNF的含量为80 phr时,体系屏蔽效能可以达到80 dB;由于碳纤维织物天然的导电网络使其在填充量较低的情况下,其复合材料就能表现出良好的屏蔽效能。另外,在基体中引入三维网络的泡沫等结构<sup>[29]</sup>,也是一种促进材料电磁屏蔽

性能的方法,碳纤维在泡孔壁分布,并依托泡沫的三维骨架形成导电三维网络。

### 3 片状结构填料填充型电磁屏蔽材料

片状结构填料具有高的比表面积,彼此之间容易相互接触,在基体中能够形成高密度导电网络。常见的片状结构填料有石墨烯、片状金属等。表2总结了片状结构填料填充型电磁屏蔽材料的性能对比。

表2 片状结构填料填充型电磁屏蔽材料屏蔽性能比较

Tab. 2 Comparison of corresponding shielding performance of various polymer materials with different sheet structures fillers

材料	填料含量/(%) <sup>(w)</sup>	测试频率/GHz	屏蔽效能/dB	比屏蔽效能/ $\text{dB}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$
功能化石墨烯片/PU泡沫 <sup>[35]</sup>	0.35	8~12	-	9.8
AEMA-GN/WPU <sup>[36]</sup>	5 <sup>1)</sup>	8~12	38	-
r-GO/环氧树脂 <sup>[37]</sup>	2	1~5	38	35.3
石墨烯/PEI泡沫 <sup>[38]</sup>	10	8~12	13	44
r-GO/PI泡沫 <sup>[39]</sup>	16	8~12	17~21	75
RG0/PEI <sup>[40]</sup>	0.66 <sup>1)</sup>	2~8	6.37	-
GN/PEDOT:POSS <sup>[41]</sup>	2	8.2~12.4	70	67.3
Ag-GO/PANI <sup>[42]</sup>	5	1.5	29.33	-
Graphene@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PEI泡沫 <sup>[43]</sup>	10	8~12	17	42
Graphene-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PS <sup>[44]</sup>	2.24 <sup>1)</sup>	8~12	30	-
Graphene-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVC <sup>[45]</sup>	5~5	8~12	13	-
银片/PVA <sup>[46]</sup>	10	1~12	52~45	-

注:1)为体积分数。

#### 3.1 石墨烯

石墨烯是由碳原子组成的六角形平面薄膜,电导率高达 $10^6\text{ S/cm}$ ,能在基体中形成连通网络,而且其层状结构能有效地增加电磁波吸收损耗,因此,石墨烯比碳纳米管更有可能成为一种新型有效的电磁屏蔽填料。但石墨烯在基体中添加量大[ $10\%(w)$ 、 $16\%(w)$ 等]、易团聚,且实际中很难制得单层碳原子厚度的高纯石墨烯片层材料,因此石墨烯聚合物基电磁屏蔽材料研究重点仍然是使石墨烯在聚合物基体中最大限度形成导电网络。促进石墨烯在基体中分散的首要方法是对石墨烯进行功能化处理,如表面氨基化<sup>[35]</sup>、引入共价键<sup>[36]</sup>等。将表面引入共价键的石墨烯填充到水性聚氨酯体系中,石墨烯表面共价键促进了纳米粒子在基体中的分散,提高了两者之间的界面粘接性能,避免了石墨烯在基体中的团聚,当石墨烯含量为 $5\%(w)$ 时,体系屏蔽效能达到 $38\text{ dB}$ <sup>[36]</sup>。控制石墨烯片层<sup>[37]</sup>在聚合物基体中的取

向,也是提高电磁屏蔽性能的有效方法,研究发现当石墨烯片层含量超过愈渗阈值后,会在聚合物基体中有序排列,形成高度取向,根据麦克斯韦极化原理,体系富含电荷,介电损耗显著增大,导致屏蔽效能增加。聚合物基体结构构建依然是石墨烯基电磁屏蔽材料研究的重点,常见的方法有构建泡沫、气凝胶、封闭结构等。ZHAI等<sup>[38-39]</sup>通过非溶剂诱导相分离法制备了一系列氧化石墨烯杂化聚酰亚胺泡沫,石墨烯分布在泡沫泡壁,复制了泡沫的三维网络结构,形成导电通路,同时由于电磁波在泡孔内壁发生多重反射,石墨烯与聚酰亚胺基体之间界面发生极化,提高了复合材料介电损耗,从而增强了电磁屏蔽效能。HSIAO等<sup>[47]</sup>将静电纺丝得到的水性聚氨酯无纺布膜浸泡在表面羟基化的石墨烯溶液中,石墨烯沉积在纤维表面,纤维之间互相搭接形成互穿网络,表面的石墨烯复制了纤维的三维导电网络。另外,可以通过在石墨烯表面包覆或引入其他粒子如Ag、Ni、金属氧化物等改善基体电磁屏蔽性能。将表面沉积Ag的石墨烯填充到聚苯胺基体中,片状石墨烯在基体中形成了网络,片层中分布的银颗粒促进了体系导电性的提高<sup>[42]</sup>;在石墨烯表面引入磁性能纳米粒子修饰如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[43-45]</sup>,提高体系磁导率,当石墨烯含量为 $2.24\%(v)$ 时,体系屏蔽效能就超过 $30\text{ dB}$ 。

#### 3.2 片状银粉

二维片状银粉厚度薄(一般在 $10\sim 100\text{ nm}$ )、比表面积大,相互之间易接触形成导电通路,在聚合物基体中电子跃迁需要克服的势垒低,通过通道效应和隧道效应形成的电流大,体系导电性好。片状银粉作为电磁屏蔽填料研究的重点仍然是在聚合物基体中最大限度形成导电网络。Al-GHAMD I等<sup>[46]</sup>利用银片良好的导电性能和高比表面积的优点制备了银片/PVA电磁屏蔽材料,银片分布在PVA基体骨架中形成导电通道,并且引起界面极化,有效提高了体系电磁屏蔽性能,当银片含量为 $10\%(w)$ 时,体系在 $1\sim 12\text{ GHz}$ 内屏蔽效能可达 $52\sim 45\text{ dB}$ 。研究发现银片表面引入银颗粒,经过高温处理,能够有效提高银片在聚合物基体中的网络密度,例如在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 $10\text{ min}$ 后,聚合物基体电阻率降低至 $6\times 10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ <sup>[48]</sup>。

#### 4 三维网状框架填料填充型电磁屏蔽材料

为了进一步改善聚合物基复合材料的屏蔽效率,多种填料复合掺杂或者采用特定工艺方法构建具有特定三维网状框架结构的填料是聚合物基电磁屏蔽材料的发展趋势。三维网状框架结构的填料在基体中更容易形成导电通路,常见的此类填料有两种:一是将前述填料做成具有三维网络框架的物质如气凝胶、泡沫等;二是将前述填料两种或多种复合成新的结构,例如银片混杂碳纳米管<sup>[50]</sup>、石墨烯表面

引入碳纳米管<sup>[51]</sup>、银-氧化石墨烯<sup>[52]</sup>、碳纤维-石墨烯片-碳纤维构成异质结<sup>[53]</sup>、碳纳米管-石墨烯-PANI<sup>[54]</sup>,表3总结了三维网络框架结构填料填充型电磁屏蔽材料的屏蔽性能比较。CHEN等<sup>[49]</sup>将石英布增强多壁碳纳米管用冷冻干燥法制备三维多孔气凝胶填充PDMS,当碳纳米管含量在2%(w),体系在X频段电磁屏蔽性能可达20 dB。任文才等<sup>[55]</sup>通过化学气相沉积法(CVD)制备了三维网络贯通的石墨烯泡沫,再用原位聚合法制备出石墨烯泡沫/硅橡胶复合材料,石墨烯泡沫在基体内部形成导电通路,复合材料具有优良屏蔽效能。WU等<sup>[56]</sup>则通过将银纳米线溶液、石墨烯溶液浸渍到聚氨酯泡沫中,将聚氨酯泡沫碳化,得到石墨烯-银纳米线混合泡沫,该试样具有三维网络结构,是一种优良的电磁屏蔽填料。

表3 三维网络框架结构填料填充型电磁屏蔽材料的屏蔽性能比较

Tab. 3 Comparison of corresponding shielding performance of various polymer materials with different 3D network frameworks of fillers

材料	填料含量/(%w)	测试频率/GHz	屏蔽效能/dB
QFC-MWCNT-碳气凝胶/PDMS <sup>[49]</sup>	2	8~12	20
Ag片-MWCNT/NBR <sup>[50]</sup>	83	1	75
CNT-GO/PS <sup>[51]</sup>	2~1.5	8~12	20.2
Ag-RGO/PS <sup>[52]</sup>	3 <sup>1)</sup>	8~12	26

注:1)为体积分数。

## 5 结语

按照填料结构形态(纳微粒子颗粒型填料、高长径比结构填料、片层结构填料、三维网状框架结构填料)对近年来填充型聚合物基电磁屏蔽复合材料进行综述并得出以下结论:(1)聚合物基电磁屏蔽材料研究的核心思想是最大限度地在基体中构筑高效三维导电网络;(2)通过导电填料选择与表面处理、聚合物基体结构设计、多种填料复合构建三维网络框架结构填料等方式,在低填充量下可实现基体高电磁屏蔽性能。聚合物基电磁屏蔽材料在实际发展中仍存在问题有待解决:(1)大多数导电填料生产成本高、工艺流程复杂,价格较贵,导致此类电磁屏蔽材料成本较高;(2)复合材料电磁屏蔽性能与力学性能无法同时兼顾,目前大多数研究处于实验室阶段,限制了电磁屏蔽材料的应用;(3)影响电磁屏蔽性能的多因素之间的关联性以及对性能响应机制尚不明确,限制了电磁屏蔽材料的进一步发展。

综合考虑填充型聚合物基电磁屏蔽复合材料的组成、结构、性能和电磁屏蔽机制方面的研究现状,针对本领域所需解决的关键问题,笔者认为此类材

料的未来发展趋势主要有:(1)开发成本低、具有更高导电性、良好力学性能与聚合物具有良好相容性且形成三维网络框架的新型导电填料,与聚合物复合以提高聚合物基电磁屏蔽材料对电磁波的吸收率、降低反射率与透射率,开发高性能低成本的新型电磁屏蔽材料;(2)采用新的制备技术和成型工艺,对聚合物基复合材料的各组分分布与微观结构进行优化,构筑高效导电网络,在提高电磁屏蔽性能的同时,改善力学等综合性能;(3)结合先进的材料表征手段,厘清影响电磁屏蔽材料屏蔽效能的多种关联因素,揭示各影响因素的内在关系,解析复杂复合材料中多因素关联的电磁屏蔽机制。

## 参考文献

- [1] KAMKAR M, GHAFFARKHAH A, HOSSEINI E, et al. Multilayer polymeric nanocomposites for electromagnetic interference shielding: fabrication, mechanisms, and prospects[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 21488-21507
- [2] SRIVASTAVA S K, MANNA K. Recent advancements in the electromagnetic interference shielding performance of nanostructured materials and their nanocomposites: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(14): 7431-7496.
- [3] LIU S, QIN S, JIANG Y, et al. Lightweight high-performance carbon-polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145(45): 106376.
- [4] ABBASI H, ANTUNES M, IGNACIO VELASCO J. Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding[J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 103: 319-373.
- [5] SEVOSTIANOV I, XIA X, WENG G J. Dual percolations of electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in progressively agglomerated CNT/polymer nanocomposites[J]. *Mathematics and Mechanics of Solids*, 2021, 26(8): 1120-1137.
- [6] LIU H, HUANG Z, CHEN T, et al. Construction of 3D MXene/silver nanowires aerogels reinforced polymer composites for extraordinary electromagnetic interference shielding and thermal conductivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131540.
- [7] 王一龙. 表面包银(中空)核壳复合粒子及其电磁屏蔽材料的研究[D]. 武汉理工大学, 2010.
- [8] WANG Y L. Study on silver-coated (hollow) core-shell composite particles and their electromagnetic shielding materials [D]. Wuhan University of Technology, 2010.
- [9] AL-SALEHI M H, SUNDARARAJ U. X-band EMI shielding mechanisms and shielding effectiveness of high structure carbon/polypropylene composites[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46: 35304.
- [10] PANIGRAHI R, SRIVASTAVA S K. Tollen's reagent assisted synthesis of hollow polyaniline microsphere/Ag nanocomposite and its applications in sugar sensing and electromagnetic shielding[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 64: 33-41.
- [10] JOSEPH N, SINGH S K, SIRUGUDU R K, et al. Effect

of silver incorporation into PVDF–barium titanate composites for EMI shielding applications[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48: 1681–1687.

[11] KIM H R, KIM B S, KIM I S. Fabrication and EMI shielding effectiveness of Ag–decorated highly porous poly(vinyl alcohol)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibrous composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135: 1024–1029.

[12] GOYAL R K, SULAKHE R. Study on poly(vinylidene fluoride)/nickel composites with low percolation[J]. *Advanced Materials Letter*, 2015, 6(4): 309–317.

[13] SINGH B P, SAINI K, CHOUDHARY V, et al. Effect of length of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding and mechanical properties of their reinforced epoxy composites[J]. *Journal of Nanopart Research*, 2014(16): 2160–2171.

[14] ROHINI R, BOSE S. Electromagnetic interference shielding materials derived from gelation of multiwall carbon nanotubes in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 14(6): 11302–11310.

[15] HAYASHIDA K, MATSUOKA Y. Electromagnetic interference shielding properties of polymer-grafted carbon nanotube composites with high electrical resistance[J]. *Carbon*, 2015, 85: 363–371.

[16] KAR G P, BISWAS S, ROHIHI R, et al. Tailoring the dispersion of multiwall carbon nanotubes in co-continuous PVDF/ABS blends to design materials with enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 15(3): 7974–7985

[17] HAN I S, LEE Y K, LEE H S, et al. Effects of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) dispersion and compatibilizer on the electrical and rheological properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile–butadiene–styrene)/MWCNT composites[J]. *Journal of Materials and Science*, 2014, 49: 4522–4529.

[18] MAITI S, SUIN S, NILESH K, et al. A strategy to achieve high electromagnetic interference shielding and ultra low percolation in multiwall carbon nanotube – polycarbonate composites through selective localization of carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2014, 16(4): 7979–7990.

[19] BERA R, MA ITIS, KHATUA B B. High electromagnetic interference shielding with high electrical conductivity through selective dispersion of multiwall carbon nanotube in poly( $\epsilon$ -caprolactone)/MWCNT composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(26): 42161.

[20] THOMASSIN J M, VULUGA D, ALWXANDRE M, et al. A convenient route for the dispersion of carbon nanotubes in polymers: application to the preparation of electromagnetic interference (EMI) absorbers[J]. *Polymer*, 2012, 53: 169–174.

[21] THOMASSIN J M, PAGNOULLE C, BEDNARZ L, et al. Foams of polycaprolactone/MWNT nanocomposites for efficient EMI Reduction[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18: 792–796

[22] HUANG H D, LIU C Y, ZHOU D, et al. Cellulose composite aerogel for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 9(3): 4983–4991.

[23] PAWAR S P, MARATHE D A, PATTABHI K, et al.

Electromagnetic interference shielding through MWNT grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in PC/SAN blends[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 2(3): 656–669.

[24] VERMA P, SAINI P, MALIK R S, et al. Excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties of high loading carbon nanotubes/polymer composites designed using melt recirculation equipped twin-screw extruder[J]. *Carbon*, 2015, 89: 308–317.

[25] JOSEPH N, JANARDHANAN C, SEBASTIAN M T. Electromagnetic interference shielding properties of butyl rubber–single walled carbon nanotube composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 141: 139–144.

[26] NAYAK L, CHAKI T K, KHASTGIR D. Electrical percolation behavior and electromagnetic shielding effectiveness of polyimide nanocomposites filled with carbon Nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 131(24): 205–212.

[27] HONG M S, CHOI W K, AN K H, et al. Electromagnetic interference shielding behaviors of carbon fibers–reinforced polypropylene matrix composites: II. Effects of filler length control [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 3901–3904.

[28] WANG R, YANG H, WANG J L, et al. The electromagnetic interference shielding of silicone rubber filled with nickel coated carbon fiber[J]. *Polymer Testing*, 2014, 38: 53–56.

[29] AMELI A, JUNG P U, PARK C B. Electrical properties and electromagnetic interference shielding effectiveness of polypropylene/carbon fiber composite foams[J]. *Carbon*, 2013, 60: 379–391

[30] AMELI A, NOFAR M, WANG S, et al. Lightweight polypropylene/stainless-steel fiber composite foams with low percolation for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, 14(6): 11091–11100.

[31] GELVES G A, AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Highly electrically conductive and high performance EMI shielding nanowire/polymer nanocomposites by miscible mixing and precipitation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 829–836.

[32] MA J, ZHAN M S, WANG K. Ultra-lightweight silver nanowires hybrid polyimide composite foams for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 7(1): 563–576.

[33] WANG G L, WANG L, MARK L, et al. Ultralow-threshold and lightweight biodegradable porous PLA/MWCNT with segregated conductive networks for high performance thermal insulation and electromagnetic interference shielding applications[J]. *ACS Applied Materials & Inter-Faces*, 2018, 10(1): 1195–1203.

[34] FENG D, WANG Q Q, XU D W, et al. Microwave assisted sinter molding of polyetherimide/carbon nanotubes composites with segregated structure for high-performance EMI shielding applications[J]. *Composites Science and Tech-nology*, 2019, 182: 7.

[35] BERNALA M M, GALLEGOA M M, MOLENBERGB I, et al. Influence of carbon nanoparticles on the polymerization and

- EMI shielding properties of PU nanocomposite foams [J]. *RSC Advances*, 2014, 16(4): 1–4.
- [36] HSIAO S T, MA C C M, TIEN H W, et al. Effect of covalent modification of graphene nanosheets on the electrical property and electromagnetic interference shielding performance of a water-borne polyurethane composite[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2817–2826.
- [37] YOUSEFI N, SUN X, LIN X, et al. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Materials*. 2014, 31(26): 5480–5487.
- [38] LI Y, PEI X, SHEN B, et al. Polyimide/graphene composite foam sheets with ultrahigh thermostability for electromagnetic interference shielding[J]. *RSC Advances*, 2015, 31(5): 24342–24351.
- [39] LING J Q, ZHAI W T, FENG W, et al. Facile preparation of light weight microcellular polyetherimide/graphene composite foams for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013(5): 2677–268.
- [40] KIM S, OH J S, KIM M G, et al. Electromagnetic interference (EMI) transparent shielding of reduced graphene oxide (RGO) interleaved structure fabricated by electrophoretic deposition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 17647–17653.
- [41] AGNIHOTRI N, CHAKRABARTI K, DE A. Highly efficient electromagnetic interference shielding using graphite nanoplatelet/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) -poly (styrenesulfonate) composites with enhanced thermal conductivity [J]. *RSC Advances*, 2015, 54(5): 43765–43771.
- [42] CHEN Y, LI Y, YIP M, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline composites filled with graphene decorated with metallic nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 80: 80–86.
- [43] SHEN B, ZHAI W, TAO M, et al. Lightweight, multifunctional polyetherimide/graphene @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite foams for shielding of electromagnetic pollution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013(5): 11383–11387
- [44] CHEN Y, WANG Y, ZHANG H, et al. Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *Carbon*, 2015, 82: 67–76.
- [45] YAO K, GONG J, TIAN N, et al. Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2015, 40(5): 31910–31919.
- [46] AL-GHAMDI A A, AL-HARTOMY O A, EL-TANTAWY F, et al. Novel polyvinyl alcohol/silver hybrid nanocomposites for high performance electromagnetic wave shielding effectiveness[J]. *Microsyst Technololy*, 2015, 21: 859–868.
- [47] HSIAO S, MA C M, LIAO W, et al. Lightweight and flexible reduced graphene oxide/water-borne polyurethane composites with high electrical conductivity and excellent electromagnetic interference shielding performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(13): 10667–10678.
- [48] ZHANG R, LIN W, MOON K, et al. Fast preparation of printable highly conductive polymer nanocomposites by thermal decomposition of silver carboxylate and sintering of silver nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(9): 2637–2645.
- [49] CHEN M, ZHANG L, DUAN S, et al. Highly conductive and flexible polymer composites with improved mechanical and electromagnetic interference shielding performances[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3796–3803.
- [50] KWON S, MA R, KIM U, et al. Flexible electromagnetic interference shields made of silver flakes, carbon nanotubes and nitrile butadiene rubber[J]. *Carbon*, 2014, 68: 118–124.
- [51] MAITI S, SHRIVASTAVA N K, SUIN S, et al. Polystyrene/MWCNT/graphite nanoplate nanocomposites: efficient electromagnetic interference shielding material through graphite nanoplate – MWCNT – graphie nanoplate networking [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 11(5): 4712–4724.
- [52] LONG T, HU L, DAI H X, et al. Facile synthesis of Ag-reduced graphene oxide hybrids and their application in electromagnetic interference shielding [J]. *Applied Physics A*, 2014, 116: 25–32.
- [53] SONG W L, WANG J, FAN L Z, et al. Interfacial engineering of carbon nanofiber – graphene – carbon nanofiber heterojunctions in flexible lightweight electromagnetic shielding networks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 13(6): 10516–10523.
- [54] GUPTA T K, SINGH B P, MATHUR R B, et al. Multi-walled carbon nanotube–graphene–polyaniline multiphase nanocomposite with superior electromagnetic shielding effectiveness[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 842–851.
- [55] CHEN Z, REN W, GAO L, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected grapheme networks grown by chemical vapour deposition[J]. *Nature Materials*, 2011(10): 424–428.
- [56] WU C, FANG L, HUANG X, et al. Three-dimensional highly conductive graphene–silver nanowire hybrid Foams for flexible and stretchable conductors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 23(6): 21026–21034.