



碳/聚合物基电磁屏蔽复合材料研究进展

芦浩浩, 董余兵

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 目前, 便携式电子设备的发展对轻质高吸收型电磁屏蔽材料的需求日益增长, 碳/聚合物基复合材料因其轻质、耐腐蚀和对微波高吸收低反射等特性而备受关注。从电磁干扰 (Electromagnetic interference, EMI) 屏蔽技术、碳材料种类与特性以及多功能应用等角度综述了碳/聚合物基电磁屏蔽复合材料最新研究进展。分析发现通过多元屏蔽填料复合和多尺度结构设计策略制备的碳/聚合物基电磁屏蔽复合材料具有成本较低、综合性能好和覆盖频段宽等特性和优势。并对碳/聚合物基电磁屏蔽复合材料的发展进行了展望, 期望为高性能电磁屏蔽材料的研究提供参考。

关键词: 碳材料; 聚合物; 复合材料; 电磁屏蔽; 填充; 研究进展

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 05-0587-08

Research progress of carbon/polymer-based electromagnetic shielding composites

LU Haohao, DONG Yubing

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: At present, the development of portable electronic devices has an increasing demand for electromagnetic shielding materials with light weight and high absorption characteristics. Carbon/polymer-based composites have attracted much attention due to their light weight, corrosion resistance, high microwave absorption and low reflectivity. In this article, the latest research progresses of carbon/polymer-based electromagnetic shielding composites are summarized from the perspectives of electromagnetic interference (EMI) shielding technology, types and characteristics of carbon materials, and multifunctional applications. It can be found that the carbon/polymer-based composites prepared by hybridizing multiple EMI shielding fillers and designing multi-scale structures have the advantages of low cost, superior comprehensive performance and broad EMI shielding band. Herein, the development of carbon/polymer-based electromagnetic shielding composites is prospected, in the hope of providing references for researching high-performance EMI shielding materials.

Key words: carbon materials; polymer; composite materials; electromagnetic shielding; filling; research progress

0 引言

电磁辐射 (Electromagnetic radiation, EMR) 是电子设备大量使用所产生的副产物, 它不仅干扰

电器的正常运行, 还可能对人体健康产生不良影响^[1]。因此, 需采取适当的措施“切断”辐射耦合途径。目前最有效的“切断”措施是使用电磁屏蔽材料, 将电磁辐射的强度削减到一定的安全范围内^[2]。

收稿日期: 2020-03-20 网络出版日期: 2020-06-03

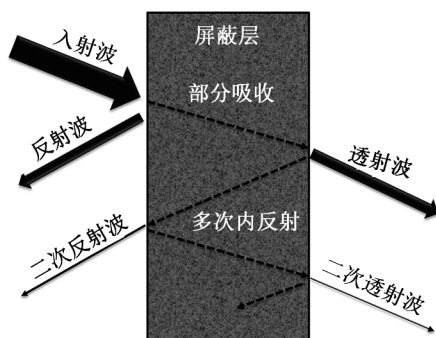
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51703204, 51473147)

作者简介: 芦浩浩 (1993-), 男, 河南平顶山人, 硕士研究生, 主要从事电磁屏蔽复合材料方面的研究。

通信作者: 董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

近年来,由于聚合物材料具备质轻、价廉、易加工及耐腐蚀等优点,大量的研究集中在开发高性能聚合物基电磁屏蔽材料上^[3-4]。然而,传统聚合物固有的电绝缘性,对电磁波难以产生削弱作用,因此需要引入导电填料来解决这一问题,进而在限制表面电磁波反射率的同时,通过电阻损耗以及界面极化等效应对电磁波产生以吸收为主导的屏蔽效果。

当前主要有碳材料和金属材料可作为导电填料使用。在聚合物基体中添加金属材料虽然能够显著提高复合材料的导电性和电磁屏蔽性能,但由于金属材料的密度大,填充聚合物的同时也会大幅度增加复合材料的密度,且过多的添加会造成加工困难^[5]。近年来,各类便携式电子电器设备的发展,需要电磁屏蔽材料能够具有轻质、高屏蔽性和多功能等特点^[3,6-8]。在这方面,由于碳材料具备密度小、耐腐蚀和易加工等优点^[8],碳/聚合物基复合材料迅速成为了军民两用领域应用最为广泛、研究最多的一类电磁屏蔽材料。碳材料主要包括炭黑(Carbon black, CB)、碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)、碳纤维(Carbon fibers, CFs)、石墨(Graphite)以及石墨烯(Graphene)。本文从电磁干扰屏蔽技术、碳材料种类与特性以及多功能应用等角度对碳/聚合物基电磁屏蔽复合材料的研究进展及发展方向进行了综述。



(a) 电磁干扰屏蔽机制

1 电磁屏蔽机制

电磁屏蔽机理如图1(a)所示,当电磁波进入电磁屏蔽材料表面时,其固有阻抗与电磁波传播介质的阻抗不匹配,部分电磁波会在表面反射,而未被反射的电磁波进入材料内部传播,由吸收和多重内部反射机制致使其逐步衰减,最后会有少量电磁波从屏蔽材料的另一面透射出去。反射波和透射波的强度由介质和材料的阻抗决定^[9]。电磁屏蔽效能(Electromagnetic interference shielding effectiveness, EMI SE)是反射损耗(SE_R)、吸收损耗(SE_A)及多次反射损耗(SE_M)之和:

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

其中: SE_T 为总的电磁屏蔽效能,表示材料屏蔽电磁波的能力,当 $SE_A \geq 10$ dB时, SE_M 可以忽略不计。EMI SE可以通过以下方程用四个S参数(S_{11} 、 S_{12} 、 S_{21} 和 S_{22} ,由矢量网络分析仪测得)来计算^[9]:

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (2)$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (3)$$

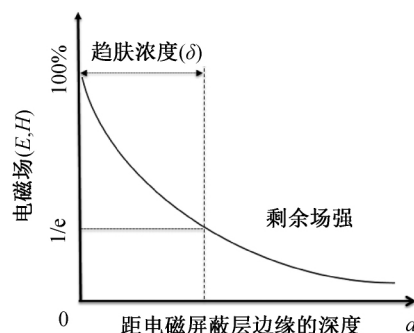
$$A = 1 - R - T \quad (4)$$

$$SE_R = 10 \log(1/(1-R)) \quad (5)$$

$$SE_A = 10 \log((1-R)/T) \quad (6)$$

$$SE_T = SE_R + SE_A \quad (7)$$

式中: A 、 R 、 T 分别表示吸收率、反射率和透射率。



(b) 电磁屏蔽材料的趋肤深度

图1 电磁干扰屏蔽机制和电磁干扰屏蔽材料的趋肤深度示意图^[1,9]

此外,当电磁波在材料内部传播时,随着深度的增加其强度呈指数级下降,强度下降到入射值的 $1/e$ ($1/e \approx 0.37$)时的距离称为趋肤深度 δ (如图1(b)所示), δ 可以用式(8)来计算^[10]:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \sigma}} \quad (8)$$

其中: f 为频率, μ 及 σ 分别为屏蔽材料的磁导率和电导率。由于 δ 会随着 f 的增加而减小,因此,屏蔽材料对高频电磁波更容易造成衰减。

2 碳/聚合物基 EMI 屏蔽复合材料

目前,纯碳材料由于其机械柔性的限制,难以单独作为电磁屏蔽材料使用,将碳材料作为导电填料引入到聚合物基体中,是制备轻质及高吸收低反射型电磁屏蔽复合材料最为适合的方式。然而,导电聚合物复合材料(Conductive polymer composites, CPCs)的电磁屏蔽效果与 σ 有关。当导电填料的填充量达到某个临界值(V_c ,逾渗阈值)时,CPCs的 σ

会产生多个数量级的突变,此时导电填料能够在基体中形成有效的导电网络;若继续添加填料,CPCs的 σ 则增加缓慢,且过多添加会影响到材料的力学性能^[9]。因此要使碳/聚合物基复合材料具有良好的屏蔽效果和力学性能,必须采用合适工艺使聚合物复合适量的碳材料。根据填料的类别,碳/聚合物基复合材料可分为炭黑填充型、碳纳米管填充型、石墨填充型、石墨烯填充型、碳纤维填充型和填料复配型。

2.1 炭黑填充型

CB是由许多烃类物质(固、液、气状态下)经不完全燃烧或裂解生成的一种工业原料,具有同心石墨层状结构,碳元素含量高达90%以上^[11-12]。普通CB的电阻率在 $1.2 \sim 1.8 \Omega \cdot \text{m}$,价格较为低廉,常用来改善聚合物力学性能、导电和耐老化等性能^[13]。然而,CB作为导电填料的逾渗阈值较高,高含量的CB使加工难度加大且容易损坏材料的力学性能。

橡胶和橡胶基混合物是制备CB填充型EMI屏蔽材料的常用基质,常用的制备方法是熔融共混法。Mohanraj等^[14]以丁苯橡胶为基体,CB为填料,制备了柔性导电CB/丁苯橡胶复合材料,研究结果显示需要添加高含量的CB(60.00 wt%, 8~12 GHz, 厚度 $t=6.50 \text{ mm}$)或较大的厚度(20.00 wt%, 8~12 GHz, $t=70.00 \text{ mm}$)才能达到20 dB以上的屏蔽效果。CB/三元乙丙橡胶复合材料在硫化后的SE值相对较高,但所需CB填充量达到35.00 wt%才能具有20 dB的屏蔽效果(8~12 GHz, 厚度 $t=5.50 \text{ mm}$)^[15]。戚敏等^[16]采用机械共混法及热压法制备了导电CB/杜仲橡胶复合材料,研究结果表明当CB添加量为20 wt%时,复合材料在30~1500 MHz低频段范围内最高屏蔽效能达到33 dB,满足一般工业及商业用电子设备的应用要求。

2.2 碳纳米管填充型

CNTs是由日本的饭岛澄男博士在1991年首先发现的,它具有新型的碳结构^[17]。其中,单壁碳纳米管(SWCNTs)可以看作是一张由原子般厚度的碳薄片无缝卷成的空心圆柱体。而多壁碳纳米管(MWCNTs)是由多层的同轴圆管构成,类似于石墨中的基面分离,层间隔在 $0.34 \sim 0.39 \text{ nm}$ 之间,直径为 $2 \sim 100 \text{ nm}$ 不等,长度可达几十微米^[18]。CNTs因其独特的中空结构以及优良的导电导热性能,引起了研究人员的广泛关注。

Lecocq等^[19]采用熔融共混法及热压法制备了

CNTs/聚丙烯复合材料,当CNTs含量为10.00 vol%时,其屏蔽效能最高达到90 dB(8.2~18.0 GHz, 厚度 $t=1.00 \text{ mm}$)。Singh等^[20]将MWCNTs的丙酮分散液加入到稀释过的环氧树脂(EP)中进行液相混合,抽滤得到MWCNTs/EP预浸料,然后将其预浸料热压成膜。测试结果显示,MWCNTs含量为20.40 wt%的薄膜在X波段(8.2~12.4 GHz, 厚度 $t=1.75 \text{ mm}$)的电磁屏蔽效能最高可达60 dB,高屏蔽性能的主要原因是复合材料具有900 S/m的高导电性。

然而,如何在保持良好导电性能的条件下,降低材料的逾渗值,降低材料成本,获得综合性能优良的EMI屏蔽材料成为目前的研究热点。Jia等^[21]研究表明,设计具有隔离结构的导电聚合物复合材料是降低逾渗阈值的有效方法。Feng等^[22]采用球磨法在热塑性聚氨酯(TPU)颗粒表面选择性地分布了CNTs,之后采用微波热处理工艺使CNTs嵌入TPU颗粒表面进而制备出具有隔离结构的CNTs/TPU复合材料。结果表明,CNTs/TPU复合材料(CNTs含量为5.00 wt%)具有良好的导电性及电磁屏蔽性能,分别为17.90 S/m和35 dB(8.2~12.4 GHz, 厚度 $t=2.00 \text{ mm}$),同时也证明该工艺相较于热压法制备出的CNTs/TPU复合材料具有更优异的力学性能。Li等^[23]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)/固化剂/棉纤维(CTF)混合物与MWCNTs/二氯甲烷溶液在超声辅助下混合,然后通过溶液浇铸法在80℃条件下脱气制备出具有隔离结构的CTF/MWCNTs/PDMS复合材料。结果显示,添加15.00 vol%的CTF后,含有2.00 vol% MWCNTs的CTF/MWCNTs/PDMS复合材料电导率从0.09 S/m提高到了15.90 S/m,而且具有3.00 vol% MWCNTs含量的CTF/MWCNTs/PDMS复合材料的EMI SE可达到41 dB(8.2~12.4 GHz, 厚度 $t=1.20 \text{ mm}$),满足一般商用EMI屏蔽的要求,这种良好的屏蔽性能归因于CTF的体积占位效应使MWCNTs形成了致密的三维导电网络,以及多个界面的阻抗失配导致电磁波经历多次反射。以上研究表明CNTs在电磁屏蔽领域已展现出巨大的应用前景,但遗憾的是,其工业化高质量生产工艺尚未完全成熟,限制了CNTs的市场化应用。

2.3 石墨填充型

石墨具有典型的层状结构,相邻石墨烯片层间距为 0.335 nm ,由 π 键和范德华力作用在一起,其

内部的分层结构使石墨展现出一种三维形态^[24]。通过插层法使石墨发生膨胀可以制备出大径厚比(100~500 甚至更高^[25])且低导电逾渗阈值的纳米石墨微片,将纳米石墨微片引入到聚合物基体内可以很容易地形成三维导电网络。

Al-Ghamdi 等^[26]制备了片状石墨纳米薄片(FGN)/EP 复合材料,当 FGN 填充量为 40.00 wt% 时,复合材料的 EMI SE 在 35~55 dB 范围内(1.0~18.0 GHz,厚度 $t=3.00$ mm),达到一般技术上的使用指标。Tolvanen 等^[27]采用了熔融挤出共混和热压工艺制备了可生物降解的石墨/生物炭/聚乳酸(G/BC/PLA)电磁屏蔽复合材料,测试结果显示,极薄的 G/BC/PLA 薄膜(厚度 $t=0.25$ mm)在 k 波段频率范围内(18.0~26.5 GHz)达到有效屏蔽 30 dB 以上。结果表明,电磁波在填充材料上的有效散射及其在介质中传播距离的增大是影响其衰减的主要因素。何麟等^[28]将膨胀石墨(EG)均匀地分散在吡咯单体溶液中,利用原位插层聚合法制备出 EG/聚吡咯复合材料,当 EG 添加量为 5.12 wt% 时,其屏蔽效能可达 26 dB(2.0~18.0 GHz)。这种制备工艺有利于 EG 很好地分散在聚吡咯基体中。

2.4 石墨烯填充型

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子平面紧密组合而成,且具有单层二维蜂窝形晶格结构的纳米材料,其厚度为 0.335 nm^[29]。石墨烯不仅具备优异的导电性能(常温下电导率约为 10^6 S/m),而且比表面积大、导热性好、弹性模量和强度高^[7,13]。制备石墨烯的方法包括机械剥离法、超声剥离法、微波剥离法、电弧法、氧化还原法、化学气相沉积法、有机合成法和焦耳热闪蒸法等^[30-32]。Brodie 等^[33]报道了用硝酸和氯酸钾处理石墨制备氧化石墨烯的方法。后来,Staudenmaier 等^[34]和 Schniepp 等^[35]报道了一种使用硫酸和硝酸作为溶剂的改进方法。而目前最常用的方法是由 Hummer 等^[36]报道(又称 Hummers 法),这种方法使用硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾(氧化剂)、30% 的双氧水等试剂来制备氧化石墨烯。

现如今,石墨烯薄膜、石墨烯气凝胶或泡沫材料、石墨烯涂层和石墨烯/聚合物复合材料等因其低密度、优异的柔韧性和优异的屏蔽吸收特性,成为了电磁屏蔽领域的研究热点。Liang 等^[37]制备了还原氧化石墨烯(rGO)/EP 复合材料,采用石墨烯表面功能化(PFG)的策略使复合材料能够具有极低的逾渗阈值(0.52 vol%),这是因为石墨烯片表面官能团可与聚合物之间发生相互作用,有助于它们在聚合物基体

内分散。结果表明,rGO 负载量为 15.00 wt% 时,材料具有 21 dB(8.2~12.4 GHz)的屏蔽效能。

Yan 等^[38]利用高压固相压缩成型技术制备了具有隔离结构的还原氧化石墨烯/聚苯乙烯(s-rGO/PS)复合材料,由于 rGO 选择性地定位在 PS 边界上形成了致密的三维导电网络,因此仅用 3.47 vol% 的 rGO 负载量就可获得 45 dB(8.2~12.4 GHz,厚度 $t=2.50$ mm)的屏蔽效果。Jiang 等^[39]采用溶液浸渍法制备了 rGO 包覆的 TPU 粒子,将其压制成具有隔离结构的 rGO/TPU 复合膜,然后利用超临界 CO_2 发泡制备出 rGO/TPU 泡沫材料。结果显示,仅用 3.17 vol% 的 rGO,即可达到 22 dB 的屏蔽效果(8.2~12.4 GHz,厚度 $t=1.80$ mm)。构建隔离结构和多孔结构增强了材料对 EMI 屏蔽的吸收效率,证明这是一种有效制造轻质柔性 EMI 屏蔽复合材料的方法。Song 等^[40]通过湿铸法制备了多层石墨烯/乙烯-醋酸乙烯酯(G-E)复合材料,结果显示最佳屏蔽效能可达 27 dB(8.2~12.4 GHz,厚度 $t=0.35$ mm)。Liang 等^[41]将高度规整的石墨烯膜(RGFs)定向排列构筑在 EP 基体中,制备出电磁屏蔽效能高达 82 dB(8.2~12.4 GHz,厚度 $t=2.50$ mm)的 RGFs/EP 复合材料。该复合材料中 RGFs 作为电子高速传输的通道,避免了与 EP 基体间过多的界面连接,显著提高了 RGFs/EP 复合材料的导电性能和电磁屏蔽效率。虽然石墨烯在电磁防护领域已展现出巨大的应用前景,但目前为止还没有适合其大规模、高质量和低成本生产的工业技术,因此限制了石墨烯的市场化应用。

2.5 碳纤维填充型

工业生产的连续碳纤维(CCFs)是将有机物材料作为前驱体,经过原丝制备、预氧化和高温碳化等工艺处理后,制得的碳含量在 90% 以上且具备高强度特性的一维碳材料,直径大约为 5~10 μm ^[42-43]。当前,可产业化生产的 CCFs 有聚丙烯腈基 CF、粘胶基 CF 和沥青基 CF,其中聚丙烯腈基 CF 综合性能最好,占世界 CCFs 产量的 90%^[44]。除此之外,纳米碳纤维(CNFs)也已经取得了商业化生产,其直径一般在 50~200 nm,长度为 50~100 μm ,主要是通过碳氢化合物气相生长技术制备而成,也称气相生长碳纤维(VGCFs)^[45]。CFs 材料具有密度小、抗蠕变、耐高温、耐腐蚀、高强高模、导电导热性好及膨胀系数小等众多优良特性^[46-47],因此 CFs 即可以作为高性能复合材料的增强材料,又可以作为导电、导热、电磁屏蔽等功能材料广泛应用于航空航天、工

业、医疗和生活日用等领域。

Luo 等^[48]使用 CCFs 作为 EP 基体的导电填料,在 0.3 MHz~1.5 GHz 的低频段范围内获得了高达 124 dB 的屏蔽效能。其优异的电磁屏蔽效果主要是由于 CCFs 高密度的导电网络明显提高了复合材料对电磁干扰波的反射作用。除了连续碳纤维,短切碳纤维(SCFs,由连续碳纤维短切而成)也受到该领域学者的广泛关注。Hu 等^[49]制备了具有不同取向层角的碳纤维毡-玻璃纤维毡/环氧树脂(CFF-GFF/EP)复合材料,层角在接近 0°时的 CFF-GFF/EP 复合材料在 X 波段获得较高的 EMI SE (76 dB, 厚度 $t=4.00$ mm),当层角为 1.52°~88.15°时,EMI SE 从 76 dB 降至 4 dB。Liang 等^[50]以聚丙烯腈基 M40 J-SCFs 为原料,以羟乙基纤维素为胶黏剂,采用湿铺法制备了碳纤维毡,面密度为 42.5 g/m² 时 EMI SE 可达 67~71 dB (8.2~12.4 GHz, 厚度 $t=0.42$ mm)。这种高的屏蔽性能来源于大量的 SCFs 无规接触为电子在复合材料间提供了更多的传导通道。除此之外,碳纤维毡内部巨大的内表面积和多孔结构有利于增加极化损耗,使其对电磁波具有更好的吸收作用。Kumar 等^[51]采用离心混合法及模压成型工艺制备了具有高导电性的聚苯胺-十二烷基苯磺酸-气相生长碳纤维/二乙烯基苯复合材料,研究结果表明含有 5 wt% VGCFs 的复合材料在 X 波段的 EMI SE 约为 51 dB (厚度 $t=2.00$ mm),这是由于碳纳米纤维在基体中的具有良好分散性以及高导电性。上述研究表明碳纤维/聚合物复合材料可用于工业、商业及军工等领域作为电磁辐射有效和轻量级的电磁屏蔽材料。

2.6 填料复配型

为了进一步改善复合材料的屏蔽效率,多种屏蔽填料的复合掺杂是碳/聚合物基 EMI 屏蔽复合材料的发展趋势。如不同结构的碳材料复合、碳材料和磁性材料的掺杂或者碳材料与金属材料的复配,有效地拓展了碳材料在聚合物基 EMI 屏蔽复合材料方面的应用发展空间。

Mei 等^[52]将由碳纤维和聚丙烯/聚乙烯芯/皮双组分纤维(ESFs)组成的柔性无纺布(称为 CEF-NF)引入到石墨烯(GE)/聚偏二氟乙烯(PVDF)中,通过溶液浇铸热压法制备 CEF-NF/GE/PVDF 膜。结果表明,当 GE 含量为 40.00 wt% 时,CEF-NF/GE/PVDF 薄膜的电导率可达 3130 S/m,其 EMI SE 高达 48 dB (30.0 MHz~1.5 GHz, 厚度 $t=0.19$ mm)。Wu 等^[53]将经 rGO 包覆的 CFs 材料

(GCFs)和 Fe₃O₄ 改性过的 rGO 材料(MG)填充进 EP 基体中,制备出具有高微波吸收效率的 GCF/MG/EP 复合材料。结果表明,MG 的添加量为 9 wt% 时,与 0.50 wt% 的 GCFs 之间形成良好的协同效果。在 8.2~26.5 GHz 的频率范围内,GCF/MG/EP 的 EMI SE 最高可达 51 dB (厚度 $t=7.00$ mm),具有优异的宽频屏蔽特性。Jia 等^[54]将银纳米线(AgNWs)和聚氨酯涂覆在碳纤维织物上,制备的复合材料在厚度仅为 0.36 mm 时,其电导率高达 15390 S/m,在 X 波段的 EMI SE 为 106 dB,即使经受了强烈的物理和化学破坏,PU-AgNWs/CFF 仍具有优异的 EMI 屏蔽耐久性。其中,PU-AgNWs/CFF 的低趋肤深度是其产生超高电磁屏蔽效能和高吸收效率的主要原因。金属包碳设计策略同样可以改善材料的屏蔽效率。Yang 等^[55]采用化学镀的方法制备出镀镍碳纤维(NCCFs),将 NCCFs、固化剂和发泡剂通过超声搅拌直接分散在 EP 基体中,热压制备出 NCCFs/EP 泡沫复合材料。结果表明,含 5.03 vol% NCCFs 的复合泡沫具有 33 dB (8.2~12.4 GHz, 厚度 $t=2.00$ mm)的电磁屏蔽效果。

3 多功能型碳/聚合物基 EMI 屏蔽复合材料

现如今,可穿戴和便携式设备的迅速发展,对多功能材料的需求日益增长,为碳/聚合物基电磁屏蔽材料的研究与发展带来了新的机遇与挑战。人体健康监测器件、人造皮肤、机器人和变型飞机的表面涂层等在高水平拉伸时,可能存在电磁防护的需求。Huang 等^[56]将 PU 泡沫浸渍到 CNTs/二甲基甲酰胺(DMF)/N-甲基-2-吡咯烷酮的溶液中进行溶胀,取出并干燥得到 CNTs/PU 复合材料,然后通过真空辅助引入 Ecoflex 聚酯来填充泡孔,制备出 CNTs/PU/Ecoflex(CNPFE)复合材料。结果表明 CNTs 含量为 4.70 wt% 时,CNPFE 复合材料具有 36 dB 的屏蔽效果(8~12 GHz, 厚度 $t=2.90$ mm)。CNPFE 复合材料拉伸应变循环在 0%~50% 之间可产生稳定的电信号,且在 30% 的应变下其具有 20 dB 的屏蔽效果(如图 2 所示),该材料在电磁防护型应变传感器中具有巨大的应用价值。先进智能安全电子设备的发展,对智能化电磁屏蔽材料产生了需求。Yan 等^[57]将聚丙烯基板交替浸入 VGCFs/形状记忆聚氨酯(SMPU)/DMF 溶液和去离子水中(25 个循环浸渍),室温干燥后去除聚丙烯基板,最后 80 °C 热压 12 h 制得具有形状记忆和电磁屏蔽性

能的 VGCFs@SMPUF 复合材料。结果显示,通过不同的形状恢复度可实现 VGCFs@SMPUF 复合材料的屏蔽效能可调性(0~20 dB 调节, 6~16 GHz, 厚度 $t=1.21$ mm),其可调控电磁屏蔽性能测试示意图如图 3 所示。另一方面,轻质、柔性且可自修复的 EMI 屏蔽材料是电磁屏蔽行业非常需要和有价值的材料。Menon 等^[58]利用表面功能化的策略,在 MWNTs 上接枝二硫化物(MWNT- s_2),使其具备自修复特性,并与 20.00 wt% 的 PU 复合制备出具有热诱导自修复性能的超薄 MWNT- s_2 /PU 复合材料。结果表明 MWNT- s_2 /PU 复合材料在破坏前及自修复后屏蔽性能基本保持不变,仅由 45 dB 下降到了 44 dB(12~18 GHz, 厚度 $t=0.10$ mm)。

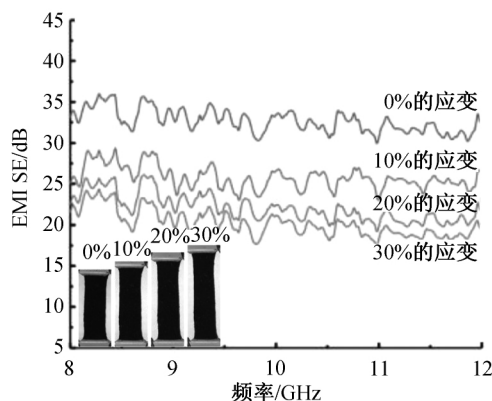


图2 CNPFE 复合材料在 0%~30% 拉伸应变下的电磁屏蔽性能^[56]

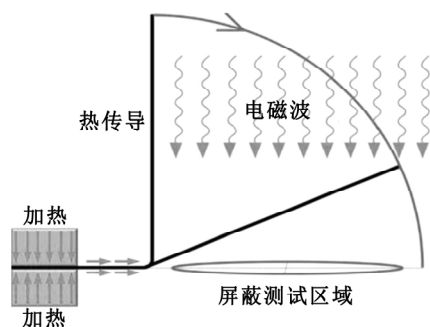


图3 可调控电磁屏蔽性能测试示意图^[57]

4 结论与展望

碳材料以其优异的导电、轻质、耐腐蚀和易加工等特性在聚合物基电磁屏蔽复合材料中表现出卓越的微波屏蔽和吸收性能,根据碳材料和聚合物的特点可以开发出适用于各种场景的电磁屏蔽产品。目前国内外研究较多的是通过多尺度结构设计和复合多元填料的策略实现高性能碳/聚合物基电磁屏蔽材料的开发与应用。值得关注的是,碳纳米管和石墨烯作为综合性能优异的新型碳材料,在电磁屏蔽

领域具有广阔的应用前景,需早日突破其工业化、高质量和低成本生产的技术难题,使得碳纳米管和石墨烯实现广泛应用。另一方面,为适应日益复杂的电磁环境需要,开发成本较低、综合性能好、覆盖频段宽且具有多功能性的电磁屏蔽材料将会是未来重要的研究方向。相信随着研究人员的不断努力和科研水平的不断提高,未来高性能碳/聚合物基电磁屏蔽材料的开发必将取得更大的突破。

参考文献:

- [1] Ganguly S, Bhawal P, Ravindren R, et al. Polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding: A review[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(11): 7641-7669.
- [2] 刘顺华, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 49-66.
- [3] Sankaran S, Deshmukh K, Ahamed M B, et al. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 114: 49-71.
- [4] Kumar P, Narayan Maiti U, Sikdar A, et al. Recent advances in polymer and polymer composites for electromagnetic interference shielding: Review and future prospects[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(4): 687-738.
- [5] Thomassin J M, Jerome C, Pardoën T, et al. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013, 74(7): 211-232.
- [6] 李超群, 郝万军, 廖双泉. 轻质复合型电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 13-16.
- [7] 王婵媛, 王希晰, 曹茂盛. 轻质石墨烯基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(10): 109-118.
- [8] Gupta S, Tai N-H. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band[J]. Carbon, 2019, 152: 159-187.
- [9] Jiang D W, Murugadoss V, Wang Y, et al. Electromagnetic interference shielding polymers and nanocomposites: A review[J]. Polymer Reviews, 2019, 59(2): 280-337.
- [10] Singh A K, Shishkin A, Koppel T, et al. A review of porous lightweight composite materials for electromagnetic interference shielding [J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 149: 188-197.
- [11] 朱永康. 炭黑的应用研究进展[J]. 橡塑技术与装备,

- 2009, 35(4): 24-30.
- [12] 李文晓, 王永华, 高明亮, 等. 炭黑氧化改性研究进展[J]. 染料与染色, 2017, 54(4): 13-17.
- [13] 邱穆楠, 段磊, 温变英. 碳系填料填充聚合物基电磁屏蔽材料研究进展[J]. 高分子通报, 2015(11): 20-27.
- [14] Mohanraj G T, Chaki T K, Chakraborty A, et al. AC impedance analysis and EMI shielding effectiveness of conductive SBR composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2006, 46(10): 1342-1349.
- [15] Ghosh P, Chakrabarti A. Conducting carbon black filled EPDM vulcanizates: Assessment of dependence of physical and mechanical properties and conducting character on variation of filler loading[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(5): 1043-1054.
- [16] 戚敏, 方庆红. 导电炭黑/杜仲橡胶复合材料导电性能和电磁屏蔽性能的研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 890-893.
- [17] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [18] Kausar A, Ahmad S, Salman S M. Effectiveness of polystyrene/carbon nanotube composite in electromagnetic interference shielding materials: A review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 56(10): 1027-1042.
- [19] Lecocq H, Garois N, Lhost O, et al. Polypropylene/carbon nanotubes composite materials with enhanced electromagnetic interference shielding performance: Properties and modeling[J]. Composites Part B-engineering, 2020, 189: 107866.
- [20] Singh B P, Prasanta, Choudhary V, et al. Enhanced microwave shielding and mechanical properties of high loading MWCNT-epoxy composites[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(4): 1554.
- [21] Jia L C, Li Y K, Yan D X. Flexible and efficient electromagnetic interference shielding materials from ground tire rubber[J]. Carbon, 2017, 121: 267-273.
- [22] Feng D, Xu D W, Wang Q Q, et al. Highly stretchable electromagnetic interference (EMI) shielding segregated polyurethane/carbon nanotubes composites fabricated by microwave selective sintering[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(26): 7938-7946.
- [23] Li J, Tan Y J, Chen Y F, et al. Constructing multiple interfaces in polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites by the incorporation of cotton fibers for high-performance electromagnetic interference shielding and mechanical enhancement[J]. Applied Surface Science, 2019, 466: 657-665.
- [24] 应宗荣, 刘海生, 陈仁康, 等. 聚合物/石墨导电纳米复合材料制备方法进展[J]. 中国塑料, 2008, 22(11): 9-14.
- [25] 应宗荣, 刘海生, 陈仁康, 等. 聚合物/石墨纳米复合材料及其电学特性研究进展[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 81-85.
- [26] Al-Ghamdi A, Al-Hartomy O A, Al-Solamy F, et al. Electromagnetic wave shielding and microwave absorbing properties of hybrid epoxy resin/foiled graphite nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3): 2227-2234.
- [27] Tolvanen J, Hannu J, Hietala M, et al. Biodegradable multiphase poly (lactic acid)/biochar/graphite composites for electromagnetic interference shielding[J]. Composites Science and Technology, 2019, 181: 107704.
- [28] 何麟, 李侃社, 梁云铮, 等. 聚吡咯/膨胀石墨复合材料的电磁屏蔽性能研究[J]. 化工管理, 2020(8): 25-27.
- [29] 孙庆玲. 石墨烯纳米复合材料制备方法的研究进展[J]. 环境与发展, 2018, 30(2): 94.
- [30] Wang C, Murugadoss V, Kong J, et al. Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding[J]. Carbon, 2018, 140: 696-733.
- [31] Li Y, Feng Z Y, Huang L J, et al. Additive manufacturing high performance graphene-based composites: A review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124: 105483.
- [32] Luong D X, Bets K V, Algozeeb W A, et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis[J]. Nature, 2020, 577: 647-651.
- [33] Brodie Xiii B C. On the atomic weight of graphite[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, 149: 249-259.
- [34] Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure[J]. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1898, 31(2): 1481-1487.
- [35] Schniepp H C, Li J, Mcallister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [36] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [37] Liang J J, Wang Y, Huang Y, et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2009, 47(3): 922-925.
- [38] Yan D X, Pang H, Li B, et al. Structured reduced

- graphene oxide/polymer composites for ultra-efficient electromagnetic interference shielding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 559-566.
- [39] Jiang Q Y, Liao X, Li J S, et al. Flexible thermoplastic polyurethane/reduced graphene oxide composite foams for electromagnetic interference shielding with high absorption characteristic [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 123: 310-319.
- [40] Song W L, Cao M S, Lu M M, et al. Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2014, 66: 67-76.
- [41] Liang C B, Song P, Qiu H, et al. Superior electromagnetic interference shielding performances of epoxy composites by introducing highly aligned reduced graphene oxide films[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 124: 105512.
- [42] 陈春芳, 曹建湘. 日本碳纤维工业新进展[J]. *材料导报*, 1994(3): 55-57.
- [43] Forintos N, Czigany T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers-A short review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 331-343.
- [44] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维的新进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2001(5): 12-16.
- [45] 赵立, 吴强, 韩若冰, 等. 纳米碳纤维及其应用的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(21): 54-60.
- [46] 马刚峰, 李峰, 徐泽夕, 等. 聚丙烯腈基碳纤维研究进展[J]. *现代纺织技术*, 2011, 19(3): 58-60.
- [47] Zhao Q, Zhang K, Zhu S, et al. Review on the electrical resistance/conductivity of carbon fiber reinforced polymer [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(11): 2390.
- [48] Luo X C, Chung D. Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 1999, 30(3): 227-231.
- [49] Hu T, Wang J, Wang J L. Electromagnetic shielding properties of carbon fiber felt-glass fiber felt based multilayer composites with different layer angle [J]. *Materials Letters*, 2015, 153: 20-23.
- [50] Liang J Y, Gu Y Z, Bai M, et al. Electromagnetic shielding property of carbon fiber felt made of different types of short-chopped carbon fibers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 289-298.
- [51] Kumar V, Muflikhun M A, Yokozeki T. Improved environmental stability, electrical and EMI shielding properties of vapor-grown carbon fiber-filled polyaniline-based nanocomposite[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(5): 956-963.
- [52] Mei X K, Lu L S, Xie Y X, et al. An ultra-thin carbon-fabric/graphene/poly(vinylidene fluoride) film for enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(28): 13587-13599.
- [53] Wu J M, Ye Z M, Ge H Y, et al. Modified carbon fiber/magnetic graphene/epoxy composites with synergistic effect for electromagnetic interference shielding over broad frequency band [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 506: 217-226.
- [54] Jia L C, Xu L, Ren F, et al. Stretchable and durable conductive fabric for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding [J]. *Carbon*, 2019, 144: 101-108.
- [55] Yang J M, Yang Y Q, Duan H J, et al. Light-weight epoxy/nickel coated carbon fibers conductive foams for electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 28(8): 5925-5930.
- [56] Huang K, Chen M M, He G, et al. Stretchable microwave absorbing and electromagnetic interference shielding foam with hierarchical buckling induced by solvent swelling[J]. *Carbon*, 2020, 157: 466-477.
- [57] Yan Y J, Xia H, Qiu Y P, et al. Fabrication of gradient vapor grown carbon fiber based polyurethane foam for shape memory driven microwave shielding[J]. *Rsc Advances*, 2019, 9(17): 9401-9409.
- [58] Menon A V, Madras G, Bose S. Light weight, ultrathin, and " thermally-clickable" self-healing MWNT patch as electromagnetic interference suppressor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 72-82.

(责任编辑:唐志荣)