

碳系填料填充聚合物基电磁屏蔽材料研究进展

邱穆楠,段 磊,温变英*

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:电子电器设备的大量应用,使得电磁环境越来越复杂,对电磁屏蔽材料的需求也不断增长。与传统的金属填料相比,碳系填料具有品种多、质量轻、电导率高、来源广、耐腐蚀等独特优势,在聚合物基电磁屏蔽领域有着广阔的应用前景。本文主要介绍了炭黑、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维等碳系填料的结构与性能特点,并从填料形状,表面处理,复合技术等角度综述了近年来碳系填料填充改性制备聚合物基电磁屏蔽材料方面的研究进展。

关键词:碳系填料; 聚合物; 电磁屏蔽; 复合材料

引言

随着科学技术的进步和电子产品的不断发展,现代社会的人们已经生活在一个电磁环境中。电磁波对人体的中枢神经系统、心血管系统都会造成不同程度的损害^[1],电磁污染也已成为人们热切关注的话题。而因电磁干扰(Electromagnetic interference, EMI)导致电子设备不能正常工作,由此引发的经济损失难以计数,因此,电磁屏蔽材料的开发在现代社会中显得尤为重要。

电磁屏蔽材料可分为涂覆型、结构型和填充型等。填充型屏蔽材料是指由高分子基体、填料和其它添加剂组成的复合材料,按照添加剂的不同,可分为金属系屏蔽材料和碳系屏蔽材料^[2]。碳系填料主要包括石墨、碳纳米管、碳纤维、炭黑等。这些填料质量轻,导电性较好,对聚合物基体有一定的补强作用,在制备电磁屏蔽材料方面具有潜在的应用前景。众所周知,在材料内部形成导电网络是复合材料具备电磁屏蔽功能的前提,导电填料的添加量是形成导电网络的主要因素,而填料的形状,表面处理以及填料和聚合物基体的复合方法等对材料最终的性能也要重要影响。本文主要从上述几个方面介绍碳系填料填充聚合物基电磁屏蔽材料的研究发展。

1 填料形状对复合材料性能的影响

1.1 球状填料:炭黑

炭黑(Carbon Black,简称 CB)是一种无定形碳,是烃类物质在特定的工艺条件下经气相不完全燃烧或热解而成的黑色粉末状产物。其主要成分为碳元素,含有少量的氧、氢和硫等。炭黑原生粒子聚集体的粒径介于 $10\sim 500\mu\text{m}$ 之间,不溶于水、酸和碱,附着力强,普通导电炭黑的电阻率在 $1.2\sim 1.8\Omega\cdot\text{m}$ 之间,常用来加入到聚合物中改善其导电性能。随着炭黑含量的增多,复合材料的导电性能增强,对高频段电磁波的反射作用增大,使总的屏蔽效能增强。

炭黑的结构性以炭黑粒子间聚成链状或葡萄状的程度来表示。炭黑的结构性越高,形成链状结构的炭黑聚集体数目越多,越易形成空间导电网络;炭黑的粒径越小,则比表面积越大,单位质量的炭黑粒子

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.11.003

收稿:2014-11-08;修回:2015-04-29;

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21274007),北京市教委科技创新平台项目(PXM2012-014213-000025);

作者简介:邱穆楠(1995—),女,在读硕士,主要从事聚合物基电磁屏蔽材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: wenbianying@tsinghua.org.cn.

数目就越多,越易形成导电网络。炭黑在生产过程中表面容易产生极性基团,这些极性基团对电子转移有阻碍作用。因此,作为导电填料使用的炭黑具有结构性高、比表面积大、表面活性基团少等特点。Al-Saleh 等^[2]在 PP/PS 复合材料的研究中向共混物中加入 10%(vol)的炭黑,当 PP 与 PS 的含量比大于 10:90 时,复合材料(厚度为 2mm)的电磁屏蔽效能达到 15dB 以上,可作为电脑的防辐射材料。Rahaman 等^[4]在实验中使用了导电炭黑(Conductex,简称 C)和 Printex XE2 型炭黑(PCB,简称 P)两种型号的炭黑,向乙烯-醋酸乙烯共聚物/丁腈橡胶(EVA/NBR)复合体系分别加入 60phrC 型和 P 型炭黑,结果发现,加入 P 型的电磁屏蔽效能为 55dB~62dB,加入 C 型的电磁屏蔽效能为 14dB~15dB。这是因为与 C 型炭黑相比,P 型炭黑的结构性更高,更易在低含量状态下形成导电网络。

炭黑不仅可以填充塑料,也可以作为电磁屏蔽橡胶的填充材料,同时对橡胶基体还能起到补强作用。冯猛等^[5]使用双辊开炼机混炼制样,对比了炭黑对丁苯橡胶和丁腈橡胶的电磁屏蔽效果,结果表明,在树脂用量为 100phr 下,两种复合材料均在炭黑 20phr 左右产生逾渗。在频率 1.8GHz 下,当炭黑填充 20phr 时,丁苯导电橡胶的电磁屏蔽性能为 22.3dB,丁腈导电橡胶电磁屏蔽效能为 26.6dB,说明基体极性对复合材料的电磁屏蔽效能有影响,这可能是炭黑与基体的界面作用不同所致。

此外,炭黑在共混体系中可能会选择性分布使有效浓度提高从而降低整体的渗流阈值。文献^[6]报道了炭黑在丁苯橡胶/天然橡胶共混体系中,在丁苯橡胶相中产生偏聚分布,使其渗流阈值低于在单一丁苯橡胶中的情况。

1.2 纤维状填料:碳纳米管、碳纤维

碳纳米管(CNTs)和碳纤维(CF)同属于一维碳纤维材料。碳纳米管主要是由六边形的碳原子构成的数层甚至数十层的无缝隙的、中空结构的同轴圆管,如图 1 所示。从结构上来讲,碳纳米管可看作由石墨片层卷曲而成,石墨的导电性良好,同时碳纳米管也因其特有的结构具有独特的电学性能,常温下其电阻率在约为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。碳纳米管具有非常高的长径比,渗流阈值较低。

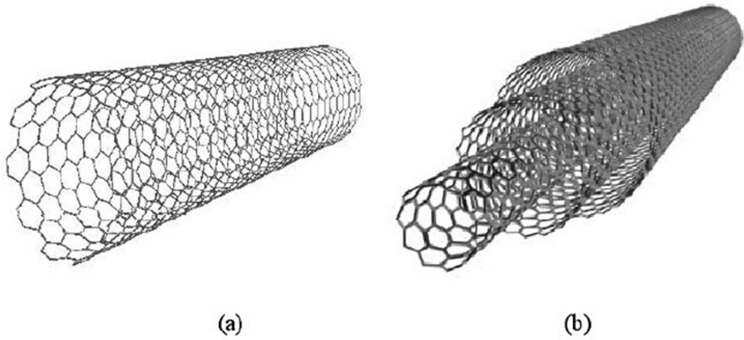


图 1 碳纳米管结构示意图^[7]

Figure 1 The Structural representation of carbon nanotubes^[7]

碳纤维通常由聚丙烯腈纤维或者沥青石墨化处理后制得,碳纳米纤维是指具有纳米尺度的碳纤维,其直径一般在 10~50nm 之间,长度分布在 0.5~100μm,与碳纳米管相比,碳纳米纤维的直径较大,二者均为优异的复合型电磁屏蔽材料用填料。

Nam 等^[8]研究了试样厚度对环氧树脂/碳纳米管复合材料电学性能的影响。在实验中先将 MWNTs、环氧树脂、固化剂、催化剂和溶剂按比例放进高速搅拌机中混合,再使用三辊压延机进行混炼,随后将材料压成厚度分别为 0.1mm、0.2mm、0.4mm 的片材进行测试。实验结果表明,材料的电磁屏蔽效能随厚度的增加而上升。这是因为随着厚度的增加,电磁波在材料内部产生的多重损耗增多,导致电磁屏蔽效能增大。

碳纳米纤维微观结构与碳纳米管相似,其性能也与碳纳米管相似。文献^[9]报道了在聚芳砜/碳纳米纤维复合材料中,添加 3%(wt)的碳纳米纤维即可使复合材料(厚度为 1mm)在 8GHz~12GHz 频段内的

屏蔽效能达到 30dB。与碳纤维相比,碳纳米管增多了体系屏蔽层面的数量,多重反射损耗的效果随碳纳米管含量增加而上升,因此,向复合体系中加入相同含量的填料时,加入碳纳米管复合材料的屏蔽性能较加入碳纤维的好。程利等^[10]在碳纳米管/硅橡胶复合电磁屏蔽材料的研制中也比较了碳纤维和碳纳米管作为填料时复合材料的电磁屏蔽效果。结果表明,在 0.03MHz~1500MHz 频率区间,12%(wt)添加量的碳纳米管可使得硅橡胶复合材料的屏蔽性能达到 30dB,而碳纤维含量为 60%(wt)时复合材料的电磁屏蔽效能最高达到 23dB。Al-Saleh 等在研究 MWNTs 与气相生长碳纳米纤维(VGCNF)对材料屏蔽性能的影响的实验中^[11],采用了熔融共混法分别制备了 ABS/MWNTs 和 ABS/VGCNF 复合材料(厚度为 1.1mm)。当填料含量为 15%(wt)时,ABS/MWNTs 和 ABS/VGCNF 复合材料电磁屏蔽效能分别为 39dB 和 16dB,说明碳纳米管的屏蔽效果要远优于碳纤维。实验结果再次证明了碳纳米管的优越性。

1.3 片状填料:石墨、石墨烯

石墨是元素碳的一种同素异形体,每个碳原子周边连接另外三个碳原子,以共价键结合构成共价分子,在常温下电阻率在 $8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m} \sim 13 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ^[12] 范围内。石墨烯是由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状晶格结构纳米材料,其厚度为 0.335nm,是目前发现的最薄的二维材料。石墨烯不仅具有优异的导电性能(常温下电阻率约为 $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ^[13])、导热性好、比表面积大,弹性模量和内在强度高,可与碳纳米管相媲美,而且原料易得。随着制备工艺与可加工性得到改善,其应用范围不断扩展^[14]。图 2 为石墨和石墨烯微观结构示意图。

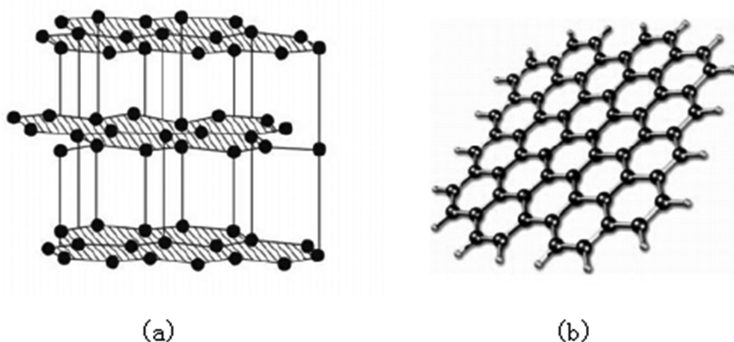


图 2 石墨和石墨烯的微观结构示意图

(a) 石墨^[15]; (b) 石墨烯^[16]

Figure 2 Schematic diagram of micro structure of (a) graphite^[15]; (b) graphene^[16]

Panwar 等^[17]研究了聚丙烯/石墨复合材料的屏蔽效能,结果表明,当石墨含量为 7.5%(vol)时,复合材料的屏蔽效能在频率 2.76GHz 下达到 44.12dB。Al-Ghamdi 等^[18]在研究环氧树脂/片状纳米石墨薄片(EP/FGN)复合材料性能中发现当片状纳米石墨薄片(FGN)含量为 40%(wt)时,复合材料(厚度为 3mm)在 1GHz~18GHz 频率段电磁屏蔽效能在 35dB~55dB 范围内,达到技术上使用指标。这说明石墨是良好的电磁屏蔽用导电填料。

石墨不仅常常用于直接填充制备材料,也经常用于电磁屏蔽涂料和屏蔽涂层织物的制备。文献^[19]报道了石墨和镍复合填充电磁屏蔽涂层织物的情况,结果显示,当石墨质量分数为 40%(wt),镍粉质量分数为 10%(wt)时屏蔽涂料导电性能最好。进一步将石墨直接涂层织物,石墨和镍混合涂层织物和石墨/镍(底层为石墨,表层为镍)复合涂层织物分别进行屏蔽效能比较,结果表明,在 30MHz~1500MHz 范围内,石墨和镍复合涂层织物的屏蔽性能为 27.5dB~23.4dB,屏蔽率可达到 95.78%~93.24%,效果优于其它两种。

由于石墨烯的电阻率更低,而且密度也更小,这使其在制备电磁屏蔽材料方面比石墨具有更大的优势,甚至在低石墨烯含量的情况下也表现出高电磁屏蔽效能。Bellis 等^[20]研究了不同碳填料填充聚合物

的电磁屏蔽性能,测试了在 8.2GHz~18GHz 频段内材料的电磁屏蔽效能。结果表明,与碳纳米管相比,石墨烯填充聚合物复合材料更易加工,且在整个频段变化内填充石墨烯材料电磁屏蔽效能比填充碳纳米管的材料要高。Chen 制备了聚二甲基硅氧烷(PDMS)/石墨烯泡沫复合材料(厚度 1mm)^[21],结果显示,在 30MHz~1.5GHz 频率段,仅添加 0.7%(wt)的石墨烯就可以使材料的电磁屏蔽效能达到 30dB,且电磁屏蔽效能随填料的增加而不断增大。这一方面是由于石墨烯自身结构和电导率高的优势,另一方面泡沫的存在提高了石墨烯在聚合物中的有效浓度,使其在泡空壁中更易形成连续的三维网状结构,从而提供了快速的电子传递通道。

对复合材料来讲,填料与基体之间的结合力会对复合材料的性能造成影响。Zhang^[22]研究了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/石墨烯复合体系的性能,发现石墨烯含量为 4.23%(vol)时,在 8.8GHz~12GHz 的频率范围内,PMMA/石墨烯复合体系的电磁屏蔽效能达到 30dB,而在环氧树脂/石墨烯复合体系中,当石墨烯用量达到 8.8%(vol)时环氧树脂/石墨烯复合材料的屏蔽效能达到 20dB^[23],其原因是石墨烯与 PMMA 之间产生极性作用,在 PMMA 中更易形成导电网络。

2 表面处理对复合材料性能的影响

2.1 表面镀层

碳系填料大多属于半导体,对碳系填料表面进行金属或其它导电材料镀层,可明显提高碳系填料的导电性能,以获得良好的屏蔽效果。

碳纳米管导电性好,但其比表面积大,在聚合物基体中易发生团聚。在碳纳米管表面使用电导率更高的材料进行镀层后不仅可以进一步提高其导电性,而且可改善其与基体的结合力。Yun 等^[24]采用氧离子等离子处理多壁碳纳米管后,使用原位聚合法合成了表面镀有聚吡咯(PPy)的 MWNTs。结果显示,随着等离子处理时间的增加,复合材料电磁屏蔽效能增加。这是因为等离子处理时间的延长增加了 MWNTs 表面的活性,使 PPy 能够更好地包覆在 MWNTs 表面,增大了碳纳米管与基体间的结合力,促进了碳纳米管在基体中分散,加上聚吡咯本身具有良好的导电性,从而提高了复合材料的屏蔽性能。

对碳纤维而言,近些年来表面镀层处理的研究主要在金属镀层方面。通过金属镀层可以大大提高碳纤维的导电性。化学镀镍对碳纤维较为常用^[25,26],镀镍碳纤维的阻值远远低于碳纤维原丝^[26],从而大幅度提高复合材料的电磁屏蔽性能。Lozano 等^[27]用脉冲激光沉淀的方法将碳化钛(TiC)包覆到碳纤维上,将其加入热致性液晶制得复合材料,结果表明,涂覆 TiC 的碳纤维复合材料比未涂覆的屏蔽效能高出 20dB。

石墨自身密度小,热稳定性和化学稳定性能好,具有广阔的应用前景,但其具有抗磁性,在低频下的电磁屏蔽效能较低,可考虑将磁性的金属粒子与石墨相结合来调节电与磁之间的关系,以拓展其应用范围。魏来等^[28]在研究镍磷合金/膨胀石墨(Ni-P/EG)复合材料的过程中用化学镀法在膨胀石墨表面制备了致密性良好的 Ni-P 镀层,使 Ni-P/EG 复合材料在低频下的电磁屏蔽效能有所改善,在 300kHz 时电磁屏蔽效能从 42dB 提高到 45dB(厚度为 0.5mm),但在高频率下总的电磁屏蔽效能没有增加反而减小,这可能是化学镀后 Ni-P 非晶镀层包覆在膨胀石墨的表面,复合材料的电导率下降,从而降低了材料在较高频率的反射损耗。电磁屏蔽材料应该在电、磁性质之间寻求平衡,否则将造成复合材料总电磁屏蔽效能的下降。

2.2 表面改性

在复合材料制备中,对填料进行表面处理通常是为了使其与聚合物之间产生结合力,或更易分散,从而提高材料的性能。

使用偶联剂对填料进行表面处理是改善材料性能的一种简单而有效的常用手段。熊成等^[29]先使用化学镀的方法在碳纤维表面制备镀镍层,再使用硅烷偶联剂处理镀镍层表面,偶联剂处理后的镀镍碳纤

维与环氧树脂的接触角由 90° 减小到 73° , 碳纤维在环氧树脂中的浸润性得到了很好的改善, 且镀镍层表面极性基团与环氧基团的结合力增强, 使树脂/碳纤维的界面剪切强度较处理前提高了一倍。

钛酸酯偶联剂分子上亲无机基团可与炭黑表面羟基发生键合反应从而对炭黑粒子进行包覆, 改善炭黑与基体树脂间的结合状况, 提高炭黑的分散均匀性。文献^[30]报道了钛酸酯偶联剂处理炭黑对聚乙烯/炭黑(PE/CB)复合材料屏蔽效能的影响, 结果显示, 钛酸酯偶联剂相对于炭黑的含量为 2%(wt)时复合材料的体积电阻率最低且屏蔽效能最高。但随着偶联剂含量的不断增大, 其屏蔽效能降低, 这可能是由于随着偶联剂含量的增加, 在炭黑表面包覆了多层钛酸酯分子, 不利于导电网络的形成所致。段玉平等^[31]在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物/炭黑(ABS/CB)高密度复合体制备中, 加入了 15%(wt)的钛酸酯偶联剂。结果表明偶联剂的加入使得复合平板的吸波效能不同炭黑含量显示出不同的趋势, 当炭黑含量较小[5%(wt)和 10%(wt)]时, 偶联剂的加入降低了平板的吸收衰减, 当炭黑含量较大[20%(wt)和 30%(wt)]时, 偶联剂却使得吸收衰减峰值大大增加, 有效频段也随之拓宽。以上实验结果说明, 偶联剂用量需与填料的表面积相符, 过高或过低都不利于材料电磁屏蔽性能的提升。

由于小尺寸效应, 纳米粒子比其他材料更易团聚。在碳纳米管表面接枝极性基团可以促进其分散。Wu 等^[32]在实验中将马来酸和马来酸酐分别接枝到碳纳米管上, 使得碳纳米管在树脂基体中的分散性得到提高。Im 等^[33]对碳纳米管进行表面氟化改性, 在此基础上制备了多壁碳纳米管/环氧单体复合物, 测试结果显示, 经过氟化处理的碳纳米管含量为 0.1%(wt)时复合材料(厚度为 1mm)的最高电磁屏蔽效能达到 28dB。这是由于氟化作用产生的疏水性基团改善了碳纳米管在溶剂中的分散性, 加大了碳纳米管与环氧单体的结合力, 从而较好地提高了材料的屏蔽性能。

3 复合方法对复合材料性能的影响

复合材料的制备有多种方法, 包括熔融复合、溶液复合、原位聚合、静电纺丝等, 不同的复合方法导致填料在基体内部的分布各异, 因而对复合屏蔽效能也会产生不同的影响。

熔融共混分散性好, 生产效率高, 操作简便, 是复合材料制备中最常见的复合方法。罗成等^[34]制备聚碳酸酯/多壁碳纳米管(PC/MWNTs)复合材料, 实验结果表明 MWNTs 在聚碳酸酯基体之间起到了明显的桥连作用, 使得材料整体的性能发生了变化。体系中 MWNTs 含量达到 9%(wt)时, 复合材料(厚度为 3mm)的屏蔽值达到 20dB~30dB。混合时间, 混合速度及温度是影响复合材料的性能的重要因素。Al-Saleh 等^[35,36]在高密度聚乙烯/气相生长碳纳米纤维(HDPE/VGCNF)复合材料的研究中发现, 材料的导电性能和电磁屏蔽效能均随着复合时间的增加而降低。这可能是由于碳纳米纤维的断裂及其在复合材料中分散性过好, 以至于未形成导电网络。若在保持其他条件不变时提高复合温度, 则 VGCNF 的长径比被较好的保持而分散性下降, 导致屏蔽效能下降。

与熔融复合相比, 溶液复合温度要求较低, 但在其生产过程中会涉及到溶剂的毒性以及残余等问题。孙晓刚等^[37]在研究硅橡胶/碳纳米管复合材料(厚度为 4mm)电磁屏蔽性能的过程中, 使用溶液复合的方法将微波处理后的碳纳米管与硅橡胶复合, 结果表明碳纳米管在硅橡胶中分散较好, 当碳纳米管的含量增加到 12%(wt)时, 屏蔽效能有较大的提高, 电磁屏蔽效能提高到 30dB~42dB。

除了传统的复合方法外, 研究人员也在不断创造和改进制备方法。何和智等^[38]在制备剑麻/石墨/聚氯乙烯(PVC)复合材料中, 使用经自制蒸汽爆破机爆破得到石墨改性剑麻(GMSF)在高速混合机中与树脂混合, 再将复合物开炼并在平板硫化仪上热压成型制得样品。结果表明, 当石墨含量为 10%(wt)时即达到逾渗值, 与 Luo 等^[39]的研究相比, 复合材料的逾渗阈值得以降低, 说明石墨改性剑麻(GMSF)与 PVC 基体的结合较好。该复合材料具有较好的屏蔽性能, GMSF 含量为 28%(wt)时复合材料(厚度为 3mm)的屏蔽效能最高可达 28dB。

原位聚合法是一种近年来发展起来制备复合材料的新技术, 其基本原理是首先使纳米尺度的无机粉

体在单体中均匀分散,然后用类似于本体聚合的方法使单体在粉体周围进行聚合反应,从而得到纳米复合材料的方法。通过原位聚合法制备电磁屏蔽复合材料污染小,并且简化了制备工艺。李中原等^[40]使用湿法原位聚合制备聚酰胺 6/碳纳米管(PA6/CNTs)复合材料,研究表明,随着 CNTs 含量的增加,体系的体积电阻率和表面电阻率都呈下降趋势,当 CNTs 含量为 2%(wt)时,体积电阻率和表面电阻率分别下降了 2~3 个数量级。Liang 等^[41]使用原位聚合法合成了环氧树脂/石墨烯复合材料,当石墨烯含量为 15%(wt)时在 8.2GHz~12.4GHz 频段内屏蔽效能值达到最高 21dB,达到商业使用水平,证明石墨烯可以用来制造轻量化的电磁屏蔽材料。

静电纺丝法也被用来制备电磁屏蔽材料。聚合物溶液浓度、电场强度等对静电纺丝制备纳米纤维的性能有重要影响,操作过程中需要精密控制。Im 等^[42]将炭黑进行氟化改性后,采用静电纺丝技术制备聚丙烯腈基 CF,向其中加入改性后的炭黑,最高可将复合材料的屏蔽提高到 50dB。

不同的复合方法导致填料在基体中的分布状况各异,必然会影响复合材料的电学性能。喻琴等^[43]利用共挤出设备,制备了导电层(石墨填充聚丙烯 PP/Gr)和绝缘层(聚丙烯 PP)叠合的层状复合物及 PP/Gr 普通共混物(1.75mm 厚),比较了层状材料与普通共混材料在结构形态、电学性能、力学性能和电磁屏蔽性能方面的差异。研究发现,普通共混物在低频区(500MHz~2GHz)和中间频段区(2GHz~18GHz)内的最大电磁屏蔽效能都为 34dB,而层状材料在上述频率区间的屏蔽效果分别达到 49dB 和 56dB。层状材料电磁屏蔽效能的提高可能是由于在层状复合物当中石墨的相对浓度高,粒子间距较小,电导率更高。

可见,不同的复合方法各有利弊,在实际的实验过程中,应根据原料的性能以及产品的需求选择合适的复合方法。

4 结语

综上所述,与传统电磁屏蔽填料相比,碳系填料具有密度小、强度高、耐高温、电学性能好等特点,在电磁屏蔽领域具有应用优势,但其也存在频段较窄,屏蔽性能低、密度轻、在聚合物基体中易团聚等缺点。表面处理、复合方法等对材料的最终性能也有重要影响,特别是近年来开发的某些新型纳米碳材料的作用机理还有待探索,因此大力开展这方面的研究非常必要。

为了有效地发挥碳系材料作为电磁屏蔽填料的优点,拓展碳系填料的发展空间,以下几点可能仍是今后几年发展的重点:(1)开发石墨烯等纳米炭材料的规模化制备工艺,降低能本,使其能够实现大规模工业化应用;(2)开发碳系填料的表面处理技术以促进其在聚合物中良好分散;(3)发展多种填料复配掺杂使用,如碳系填料与金属填料的配合使用或金属包覆碳材料作为电磁屏蔽填料,或者不同结构的碳材料复配使用,以降低填充量、进一步提高导电能力;(4)开发新的复合技术,结合材料设计,充分发挥碳系填料的优点,制备高性能电磁屏蔽复合材料。

参考文献:

- [1] 邓勤. 价值工程, 2010; 241~242.
- [2] 徐勤涛, 孙建生, 侯俊峰, 杨丰帆, 赵秀芬, 刘景, 于万增. 工程塑料应用, 2010, 38(9): 82~85.
- [3] Al-Saleh M H, Sundararaj U. Macromol Mater Eng, 2008, 293(9): 621~630.
- [4] Rahaman M, Chaki T K, Khastgir D. J Mater Sci, 2011, 46(11): 3989~3999.
- [5] 冯猛, 曾敏, 王新林. 安全与电磁兼容, 2011, 06: 65~66.
- [6] 冯猛, 曾敏, 张敬霖, 张羊换, 王新林. 安全与电磁兼容, 2010, 03: 39~42.
- [7] 臧婉辰. 碳纳米管/聚酰亚胺复合薄膜的制备与研究. 吉林大学硕士学位论文, 2012.
- [8] Nam I W, Lee H K, Jang J H. Composites Part A, 2011, 42(9): 1110~1118.
- [9] Nayak L, Khastgir D, Chaki T K. J Mater Sci, 2013, 48(4): 1492~1502.
- [10] 程利. 碳纳米管/硅橡胶复合电磁屏蔽材料的研制. 南昌大学硕士学位论文, 2011.

- [11] Al-Saleh M H, Sundararaj U. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2012, 50(19): 1356~1362.
- [12] 汤景明. 工业加热, 2001, 1: 59~60.
- [13] 徐铁君. 石墨烯的低温等离子体制备及掺杂研究. 苏州大学博士学位论文, 2013.
- [14] 黄伟九, 赵远, 王选伦. 功能材料, 2012, 24(43): 3484~3488.
- [15] 孙小生. 石墨/树脂导热复合材料的制备与性能研究. 湖南大学硕士学位论文, 2012.
- [16] Yarris L. Falling into the gap. Berkeley Lab researches take a critical first, step toward grapheme transistors. Science@ Berkeley Lab, 2007, November 30. <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/sabl/2007/Nov/gap.html>.
- [17] Panwar V, Park J O, Park S H, Kumar S, Mehra R M. J Appl Polym Sci, 2010, 115(3): 1306~1314.
- [18] Al-Ghamdi A A, Al-Hartimy AA, Al-Solamy F, Al-Ghamdi A A, El-Tantawy F. J Appl Polym Sci, 2013, 127(3): 2227~2234.
- [19] 陈颖高绪珊, 童俨. 轻纺工业与技术, 2012, 41(5): 16~18.
- [20] De Bellis G, Tamburrano A, Dinescu A, Santarelli M L, Sarto M S. Carbon, 2011, 49(13): 4291~4300.
- [21] Chen Z P, Xu C, Ma C P, Ren W C, Chen H M. Adv Mater, 2013, 25(9): 1296~1300.
- [22] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, Jiang Z G, Yu Z Z. Carbon, 2012, 50(14): 5117~5125.
- [23] Liang J J, Wang Y, Huang Y, Ma Y F, Liu Z F, Cai J M, Zhang C D, Gao H J, Chen Y S. Carbon, 2009, 47(3): 922~925.
- [24] Yun J, Im J S, Kim H I. J Appl Polym Sci, 2012, 126(S2): E39~E47.
- [25] 孔祥依. 短碳纤维表面镀镍及复合材料屏蔽性能研究. 太原科技大学硕士学位论文, 2011.
- [26] 闫丽丽, 乔妙杰, 雷忆三, 王富强, 王东红, 陈佳. 复合材料学报, 2013, 2: 008.
- [27] Lozano K, Espinoza L, Hernandez K, Adhikari A R, Radhakrishnan G, Adams P Me. J Appl Phys, 2009, 105(10): 103~111.
- [28] 魏来, 黄玉安, 张积桥, 张世远, 唐涛, 徐铮, 沈俭一, 黄润生. 磁性材料及器件, 2011, 42(2): 32~35.
- [29] 熊成, 付春娟, 刘建华, 于美, 李松梅. 复合材料学报, 2013, 30(3): 39~44.
- [30] 何和智, 杨彪, 刘羽彤, 方望来. 塑料, 2010, 03(39): 43~47.
- [31] 段玉平, 刘顺华, 胡雅琴, 温斌, 王桂芹. 功能材料, 2006, 01(37): 36~39.
- [32] Wu H L, Wang C H, Ma C C M, Chiu Y C, Chiang M T, Chiang C L. Compo Sci Technol, 2007, 67(9): 1854~1860.
- [33] Im J S, Park I J, Kim T, Lee Y S. J Fluorine Chem, 2009, 130(12): 1111~1116.
- [34] 罗成, 徐军, 郭宝华. 塑料, 2010, 39(6): 37~40.
- [35] Al-Saleh M H, Sundararaj U. Polymer, 2010, 51(12): 2740~2747.
- [36] Al-Saleh M H, Sundararaj U. Polym Adv Technol, 2011, 22(2): 246~253.
- [37] 孙晓刚, 程利, 高明, 吴毅强, 杜国平. 材料导报: 研究篇, 2010, 24(12): 29~31.
- [38] 何和智, 何熹, 周卉青, 姚衍东, 胡腾等. 塑料工业, 2013, 41(1): 72~75.
- [39] Luo X, Chung D D L. Carbon, 1996, 34(10): 1293~1303.
- [40] 李中原, 孙红玲, 刘文涛, 何素芹, 朱诚身. 中国塑料, 2011, 25(9): 29~33.
- [41] Liang J J, Wang Y, Huang Y, Ma Y F, Liu Z F, Cai J M, Zhang C D, Gao H J, Chen Y S. Carbon, 2009, 47(3): 922~925.
- [42] Im J S, Kim J G, Lee Y S. Carbon, 2009, 47(11): 2640~2647.
- [43] 喻琴, 万芬, 高万里, 李姜, 郭少云. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8): 30~33.

Research Progress on Carbon-Based Conductive Fillers Modified Polymeric Electromagnetic Shielding Materials

QIU Mu-nan, DUAN Lei, WEN Bian-ying*

(College of Materials Science and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: With the pervasive application of electrical and electronic equipment, the electromagnetic environment around us has become more and more complex, and the demand of electromagnetic shielding materials increases rapidly. Compared with the traditional metal fillers, carbon-based conductive filler has its own unique advantages, such as wide range of sources, light weight and corrosion resistance; so it has a wide application prospect in the field of polymeric electromagnetic shielding materials. In this paper, the structure, property and characteristics of carbon black, graphite, graphene, carbon nanotubes and carbon fibers are introduced. The research progress on carbon-based conductive fillers modified polymeric electromagnetic shielding materials in recent years are summarized from the aspects of filler shape, surface treatment method and the mixed method.

Key words: Carbon-based filler; Polymer; Electromagnetic shielding; Composites