

综述·专论

# 电磁屏蔽橡胶复合材料的研究进展

瞿金磊<sup>1</sup>, 郭新<sup>1</sup>, 刘彦麟<sup>1</sup>, 吕同策<sup>2</sup>, 孙立水<sup>1</sup>, 樊文礼<sup>1</sup>, 刘莉<sup>1\*</sup>

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042; 2. 山东莱阳市昌誉密封产品有限公司, 山东 烟台 265200)

**摘要:**介绍电磁屏蔽橡胶复合材料及其所用胶种(天然橡胶、丁苯橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶和硅橡胶等)及电磁屏蔽填料[导电填料(金属和镀金属填料、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯等)和吸波填料(铁氧体和羰基铁粉等)]的研究状况,并概述新型立体导电骨架结构电磁屏蔽复合材料的特征,指出电磁屏蔽橡胶复合材料的导电和吸波机理、结构以及橡胶与填料之间的界面作用等是今后的研究重点。

**关键词:**电磁屏蔽;橡胶复合材料;天然橡胶;合成橡胶;导电填料;吸波填料;立体导电骨架结构

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>1/<sup>+</sup>3

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2021)08-0626-07

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2021.08.0626



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

随着科学技术的进步和信息技术的发展,人们越来越关注电子设备工作时所引发的电磁污染。不仅在军事和科学研究等领域,在日常生活中也越来越需要对无处不在的电磁波进行有效控制,以避免其对人体造成伤害,同时一些精密的电子设备会受到外界电磁干扰,影响其正常工作<sup>[1]</sup>。因此,找到合适的电磁屏蔽材料尤为重要。

金属是用于电磁屏蔽的传统材料,其主要存在形式包括金属板和金属织物等,优点是防护效果好、制造工艺成熟,但也存在一些明显的劣势,如密度大、特种金属价格高、接缝处密封性差、易腐蚀等。以橡胶为代表的聚合物基电磁屏蔽材料与金属材料相比,可以克服金属材料的大部分缺点<sup>[2]</sup>,是具有前途的电磁屏蔽材料,也是当今研究的热点材料之一。

## 1 应用于电磁屏蔽材料的橡胶种类

常见的电磁屏蔽橡胶材料以复合型为主,即通过不同的加工方式使功能性电磁屏蔽填料与橡胶混合,形成均匀或非均匀的两相或多相结构,其中电磁屏蔽填料起电磁屏蔽作用,橡胶对材料的整体性能有着重要影响,决定材料的力学性能和耐候性能等。

橡胶根据来源可以分为天然橡胶(NR)和合成橡胶,是应用领域广泛的聚合物材料,由于其独特的高弹性和柔顺性等,橡胶基电磁屏蔽材料具有较大优势。

### 1.1 NR

NR是三叶橡胶树胶乳经过加工制成的产品,其主要成分是顺-1,4-聚异戊二烯。同时,NR还包括主要成分为反-1,4-聚异戊二烯的杜仲橡

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51972185)

**作者简介:**瞿金磊(1996—),男,山东潍坊人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料工程化与高性能化研究。

\*通信联系人(qdliuli@163.com)

**引用本文:**瞿金磊,郭新,刘彦麟,等.电磁屏蔽橡胶复合材料的研究进展[J].橡胶工业,2021,68(8):626-632.

**Citation:** QU Jinlei, GUO Xin, LIU Yanlin, et al. Research progress of electromagnetic shielding rubber composites[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(8): 626-632.

胶和古塔波胶。NR具有优异的综合性能,在低温和拉伸状态下能结晶,具有自补强性和良好的力学性能,是制备电磁屏蔽橡胶复合材料的常用胶种。

Y. ZHAN等<sup>[3]</sup>通过二氧化碳(CO<sub>2</sub>)超临界发泡的方式制得具有闭孔立体隔离结构的碳纳米管(CNTs)/NR复合泡沫材料。当CNTs的质量分数为0.064时,厚度为1.3 mm的复合泡沫材料对X波段(8~12 GHz)的电磁屏蔽效能(SE)可达到33.74 dB。

戚敏等<sup>[4]</sup>研究了杜仲橡胶与导电炭黑的导电性能和电磁屏蔽性能,发现添加20份导电炭黑时厚度为3 mm的导电炭黑/杜仲橡胶复合材料对30 MHz~1.5 GHz波段的SE最高可达33.20 dB。

## 1.2 合成橡胶

通过不同单体和聚合方式,可以合成多种橡胶。合成橡胶的分子结构和聚合方式对其性能有重要影响。每种合成橡胶都有独特性能,可以根据其特点制备不同性质的电磁屏蔽橡胶复合材料。其中,丁苯橡胶(SBR)是用量最大的合成橡胶,其抗湿滑性能和耐磨性能优良;顺丁橡胶(BR)的弹性、耐低温性能和耐屈挠性能好;三元乙丙橡胶(EPDM)的耐候性能优异;丁基橡胶(IIR)的气密性能、阻尼性能和生物相容性佳。

Y. LI等<sup>[5]</sup>通过喷雾干燥法将石墨烯均匀分散到SBR基体中形成导电纳米复合材料,当石墨烯体积分数为0.15时,厚度为3 mm的复合材料对X波段的SE可达到45 dB。

J. ABRAHAM等<sup>[6]</sup>将SBR与经过离子液体改性的非共价官能化的多壁碳纳米管(MWCNTs)通过机械共混制得复合材料,厚度为5 mm的复合材料对18 GHz的SE为35.06 dB。

N. JOSEPH等<sup>[7]</sup>通过溶液共混工艺制备了单壁碳纳米管(SWCNTs)/IIR导电复合材料,对于X和Ku波段(12.4~18 GHz)、厚度为1 mm的复合材料SE为9~13 dB。

S. W. LU等<sup>[8]</sup>研究石墨烯纳米片/EPDM复合

材料性能,发现屈挠5 000次和腐蚀(在质量分数为0.05的氯化钠中)一周后,复合材料仍具有优异的柔韧性和稳定性,并且其SE变化不大。当石墨烯质量分数为0.08时,厚度为0.3 mm的复合材料对X和Ku波段分别具有高达33和35 dB的SE。

杨前勇等<sup>[9-10]</sup>研究了混炼方式和导电填料用量对SWCNTs/IIR复合材料性能的影响,发现采用乙醇辅助溶液共混的方法和添加6份SWCNTs时,复合材料的导电性能最佳,并具有较高的SE。

## 2 电磁屏蔽填料

除聚苯胺、聚吡咯等本征型导电高分子外,其余高分子聚合物均不导电,需要通过添加导电填料使其成为导电聚合物复合材料,从而具有电磁屏蔽功能。此外,随着电子设备精密度的提高,对其内部电磁环境的要求越来越高,这就要求电磁屏蔽材料向高吸收、低反射的方向发展<sup>[11]</sup>。因此对于新型电磁屏蔽橡胶复合材料而言,还需要通过添加吸波填料来提高其吸波性能。

### 2.1 导电填料

用于电磁屏蔽橡胶复合材料的导电填料主要包括金属填料、镀金属填料和碳系填料。其中碳系填料的应用最为广泛,包括导电炭黑、碳纤维、CNTs以及石墨烯等<sup>[12-13]</sup>,同时碳系填料也是一种电阻型吸波填料,具有较大的介电损耗因子,能够使电磁能转换为热能而消耗。

#### 2.1.1 金属和镀金属填料

常用的金属和镀金属填料有银粉、银纳米线(AgNW)、铜纳米线、镀银玻璃微珠、镀镍石墨等,可以为电磁屏蔽橡胶复合材料提供良好的导电性能和电磁屏蔽性能。Z. ZENG等<sup>[14]</sup>研究了AgNW和水性聚氨酯(WPU)的合成,制得AgNW/WPU复合泡沫材料。当AgNW质量分数为0.286时,厚度为2.3 mm的复合泡沫材料对X波段的SE可达64 dB。

李昌林等<sup>[15]</sup>研究了多种镀金属填料(镀银玻璃微珠、镀镍玻璃微珠和银镍复合镀玻璃微珠)加

入硅橡胶后制得的复合材料性能。添加质量分数为0.65的银镍复合镀玻璃微珠时,复合材料的电磁屏蔽效果最佳,对300 MHz以上的SE最高可达到98.8 dB。

### 2.1.2 导电炭黑

导电炭黑是一种传统的导电填料,与橡胶相容性较好,能够有效提高橡胶复合材料的电导率<sup>[16-17]</sup>。戚敏等<sup>[4]</sup>研究了导电炭黑用量对杜仲橡胶复合材料导电和电磁屏蔽性能的影响,发现复合材料的电导率随着导电炭黑用量的增大而增大,这符合导电逾渗规律。

J. JEDDI等<sup>[18]</sup>利用混合导电填料石墨纳米片和炭黑与室温硫化硅橡胶制得了一种导电橡胶复合材料,炭黑用量较大的复合材料均显示出较低的渗透阈值和较高的SE。

### 2.1.3 碳纤维

碳纤维是一种常见的一维填料,具有密度低、强度高和导电性良好等特点,在导电聚合物复合材料中有着良好的应用。M. RAHAMAN等<sup>[19]</sup>研究了短切碳纤维填充乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)/丙烯腈-丁二烯共聚物的电磁屏蔽性能,发现复合材料的SE同时与碳纤维和EVA用量以及材料厚度成正比。碳纤维用量为30份和EVA用量为75份时,厚度为5 mm的复合材料对X波段的SE可超过60 dB。

### 2.1.4 CNTs

CNTs是由二维碳原子片层绕中心轴螺旋卷绕而成的管状结构,根据片层数量可以分为SWCNT和MWCNTs,具有密度低、耐高温、介电性能可调、稳定性好等优点。由于量子尺寸效应和特殊的电子运动形式,CNTs可表现出金属和半导体特性,是优异的导电填料<sup>[20-21]</sup>。同时,CNTs在交变电磁场的作用下可等效为偶极子而产生耗散电流,使得电磁能以热能的形式耗散<sup>[22]</sup>,达到吸波的效果。

S. H. PARK等<sup>[23]</sup>研究在聚二甲基硅氧烷(PDMS)中加入CNTs和超细二氧化硅,二氧化硅的存在可以提高混合过程中的剪切力,对于CNTs

缠绕结构的打开以及CNTs的均匀分散是有利的,同时PDMS基体中的二氧化硅颗粒可以促进CNTs隔离结构的形成,可以提高导电网络构建的效率。当CNTs的质量分数为0.06时,厚度为2 mm的复合材料对X波段的SE可达46 dB。

J. YANG等<sup>[24]</sup>通过CO<sub>2</sub>超临界发泡制备了轻质柔性甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/MWCNTs/四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)复合泡沫材料。当MWCNTs和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量分数分别为0.1和0.2时,厚度为2 mm的复合泡沫材料对X波段内的SE为27.5 dB。

H. LI等<sup>[25]</sup>通过无表面活性剂的乳液共混方式制得了具有高导电性的MWCNTs/WPU复合材料,当MWCNTs质量分数为0.106时,厚度为0.4 mm的复合材料对X波段的SE为24.7 dB。

### 2.1.5 石墨烯

石墨烯是一种由碳原子通过SP<sup>2</sup>杂化形成的单层二维碳材料,具有非凡的电子传输性能<sup>[26]</sup>,是电磁屏蔽复合材料重要的填料<sup>[27]</sup>。通过化学法制备的还原氧化石墨烯(rGO)是石墨烯的常用种类,具有制备简便和性能优良等优点,广泛应用于电磁屏蔽聚合物复合材料<sup>[28-29]</sup>。

J. ANOOJA等<sup>[30]</sup>研究了在PDMS中混入杂化的rGO和炭黑,这两种导电填料会因为反射产生协同作用,rGO/炭黑/PDMS复合材料对X和Ku波段的SE能够达到28 dB。

G. WANG等<sup>[31]</sup>通过溶液共混的方式制备了具有夹层结构的柔性石墨烯/硅橡胶复合材料,发现调节间层厚度以及表层石墨烯含量可使复合材料具有一定的频率选择性和屏蔽效率可调性。当石墨烯总质量分数为0.03时,总厚度为1.7 mm的复合材料对X波段的SE最高可达34.72 dB,比相同石墨烯含量的单层复合材料高72.39%。

## 2.2 吸波填料

吸波填料主要包括电阻型填料、电介质型填料和磁介质型填料。电阻型吸波填料主要通过其与电场的交互作用来吸收电磁波,常见的碳系填料均属于电阻型吸波填料<sup>[32]</sup>;电介质型吸波填料

主要是钛酸钡,具有大的介电常数以及优良的铁电性,其主要的吸波机理是以电偶极子的取向极化和界面极化来衰减电磁波<sup>[33]</sup>;磁介质型吸波填料有铁氧体、羰基铁粉和磁性合金粉,这类材料具有较大的磁损耗因子,依靠磁滞损耗、自然共振和涡流损耗等磁极化机制来衰减、吸收电磁波<sup>[34]</sup>。通常把电阻型和磁介质型吸波填料复合使用以达到最佳效果<sup>[35-38]</sup>。

J. YANG等<sup>[39]</sup>将纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 负载到MWCNTs上得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNT}$ 材料,其与MVQ进行溶液共混后通过 $\text{CO}_2$ 超临界发泡制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNT}/\text{MVQ}$ 复合泡沫材料,多孔结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNT}/\text{MVQ}$ 复合泡沫材料可以对电磁波起到吸收的作用,同时将镀银纳米粒子无纺布( $\text{Ag}@\text{NWF}$ )作为反射层与复合泡沫材料粘合,得到双层结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNT}/\text{MVQ}-\text{Ag}@\text{NWF}$ 复合材料。电磁波在入射复合材料时会经历吸收-反射-再吸收的过程,使其SE大大提高。厚度为2 mm的复合材料对X波段内的SE可以达到88.4 dB。

A. SHENG等<sup>[40]</sup>通过逐层浇铸的方法制备多层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}/\text{MWCNTs}/\text{WPU}$ 复合材料,负载有纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的rGO起到吸收电磁波的作用,该设计构建的有序电磁梯度结构有效提高了复合材料的SE。厚度为0.8 mm的复合材料对X波段的SE为35.9 dB。

### 3 立体导电骨架结构电磁屏蔽橡胶复合材料

近年来,随着对电磁屏蔽研究的深入,一种以导电骨架为主体材料的新型橡胶复合材料被广泛应用。这种方法复合材料中橡胶仅起到辅助作用,即先构建立体导电骨架结构,确保以最少的导电物质达到最完善的立体结构,然后再加入液态的橡胶固化定型,从而确保立体导电骨架结构能够完整保持,并且赋予复合材料整体的柔顺性,延长复合材料的使用寿命。

Z. CHEN等<sup>[41]</sup>报道了一种构建立体导电网络结构的方法。首先使用甲烷作为碳源,通过化学

气相沉积(CVD)法在镍泡沫上生成石墨烯,然后在其表面涂上一层薄薄的PDMS,最后用盐酸蚀刻镍泡沫骨架,获得石墨烯/PDMS泡沫复合材料。用这种方法制备的密度为 $0.06 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的轻质石墨烯/PDMS复合泡沫材料在厚度为1 mm时SE可达30 dB。

C. YU等<sup>[42]</sup>通过构建立体导电网络结构的方法获得石墨烯泡沫后,将三乙酰丙酮铁修饰的沸石咪唑盐骨架碳化,原位生成均匀分散的铁纳米粒子与碳纳米管共修饰碳基体(FCC),最终得到FCC/石墨烯泡沫/PDMS复合材料。厚度为1 mm的复合材料对X波段的SE达到48 dB。

H. FANG等<sup>[43]</sup>通过CVD法获得石墨烯泡沫后,在其表面上原位生成空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球体,制得石墨烯泡沫/空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 球体/PDMS复合材料,其中原位生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对电磁波起到一定的吸收作用,较纯石墨烯泡沫对电磁的屏蔽作用更明显,厚度为2 mm的复合材料对X波段的SE可达70.37 dB。

H. JIA等<sup>[44]</sup>以冷冻干燥法制备的3D石墨烯/MWCNTs泡沫为立体导电骨架结构,制备了柔性石墨烯/MWCNTs/PDMS复合材料,研究了导电骨架的热还原温度与复合材料SE之间的关系,发现当热还原温度为1400 °C时,厚度为2.4 mm的复合材料对X波段的SE最高可达54.43 dB。

### 4 结语

电磁屏蔽橡胶复合材料以其优异的性质已经在很多方面得到了应用,但是依旧存在许多根本性的问题制约着电磁屏蔽橡胶复合材料的大规模商业化应用。减小复合材料中电磁屏蔽填料用量是研究者所追求的目标,因为电磁屏蔽填料用量过大会导致复合材料的整体性能严重降低,甚至不再具有橡胶的特性。此外,传统的电磁屏蔽填料尤其是吸波填料还存在作用频段窄、密度大等问题。因此,要实现电磁屏蔽复合材料的广泛应用,还需要解决如下问题。

(1) 目前对电磁屏蔽橡胶复合材料的导电和

吸波机理研究还不够透彻,制约了新研究方向的拓展。

(2)需要充分研究多组分电磁屏蔽填料之间的协同作用,努力实现更宽的屏蔽电磁波范围和更好的屏蔽效果。

(3)进一步研究电磁屏蔽填料的精细化结构,在其纳米级别结构上构建多层结构或者立体结构,最大化发挥电磁屏蔽填料的作用。

(4)由于大部分电磁屏蔽填料的尺寸非常小,在与橡胶混炼的过程中极易发生团聚,使用传统混炼工艺难以使电磁屏蔽填料良好分散,因此需要研究橡胶与电磁屏蔽填料之间的界面性质,使其能够在橡胶基体中均匀分散或者形成特定的分布形态。

(5)加快电磁屏蔽橡胶复合材料新技术和新产品从试验到生产的产业化进程,从多方面优化高端技术的工艺流程,使其能够适应市场需求。

#### 参考文献:

- [1] 刘顺华,郭辉进.电磁屏蔽与吸波材料[J].功能材料与器件学报,2002,8(3):213-217.  
LIU S H, GUO H J. Electromagnetic interference shielding and wave-absorbing materials[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2002, 8(3): 213-217.
- [2] 韩永强,秦刚,刘晓.煤矿用抗静电HUMWPE复合材料的制备与性能研究[J].塑料科技,2019,47(9):1-4.  
HAN Y Q, QIN G, LIU X. Study on preparation and properties of antistatic HUMWPE composites for coal mines[J]. Plastic Science and Technology, 2019, 47(9): 1-4.
- [3] ZHAN Y, OLIVIERO M, WANG J, et al. Enhancing the EMI shielding of natural rubber-based supercritical CO<sub>2</sub> foams by exploiting their porous morphology and CNT segregated networks[J]. Nanoscale, 2019, 11(3): 1011-1020.
- [4] 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.  
QI M, FANG Q H. Conductivity and electromagnetic shielding property of conductive carbon black/eucommia ulmoides gum composite[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(8): 890-893.
- [5] LI Y, XU F, LIN Z, et al. Electrically and thermally conductive underwater acoustically absorptive graphene/rubber nanocomposites for multifunctional applications[J]. Nanoscale, 2017, 9(38): 14476-14485.
- [6] ABRAHAM J, MOHAMMED A P, XAVIER P, et al. Investigation into dielectric behaviour and electromagnetic interference shielding effectiveness of conducting styrene butadiene rubber composites containing ionic liquid modified MWCNT[J]. Polymer, 2017(112): 102-115.
- [7] 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, 101: 139-144.
- [8] LU S W, BAI Y Y, WANG J J, et al. Flexible GnPs/EPDM with excellent thermal conductivity and electromagnetic interference shielding properties[J]. Nano, 2019, 14(6). DOI: 10.1142/S1793292019500759.
- [9] 杨前勇,樊文礼,康乐,等.单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料制备工艺的研究[J].橡胶工业,2020,67(8):615-619.  
YANG Q Y, FAN W L, KANG L, et al. Study on preparation process of SWCNT/IIR composite[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(8): 615-619.
- [10] 杨前勇,郭新,瞿金磊,等.单壁碳纳米管/丁基橡胶复合材料的性能研究[J].橡胶工业,2020,67(11):833-838.  
YANG Q Y, GUO X, QU J L, et al. Study on properties of SWCNTs/IIR composite[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(11): 833-838.
- [11] 张拴勤.吸波材料和电磁屏蔽材料的研究现状[J].安全与电磁兼容,2007(6):62-65.  
ZHANG S Q. Research development of wave-absorbing and electromagnetic interference shielding materials[J]. Safety & EMC, 2007(6): 62-65.
- [12] 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.
- [13] JOSHI A, DATAR S. Carbon nanostructure composite for electromagnetic interference shielding[J]. Pramana-Journal of Physics, 2015, 84(6): 1099-1116.
- [14] ZENG Z, CHEN M, PEI Y, et al. Ultralight and flexible polyurethane/silver nanowire nanocomposites with unidirectional pores for highly effective electromagnetic shielding[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(37): 32211-32219.
- [15] 李昌林,马瑞廷,姚俊.导电玻璃微珠填充电磁屏蔽硅橡胶的研

- 究[J]. 沈阳理工大学学报, 2017, 36(2): 68-73, 92.
- LI C L, MA R T, YAO J. Study on electromagnetic shielding silicone rubber filled with conductive glass microsphere[J]. Transactions of Shenyang Ligong University, 2017, 36(2): 68-73, 92.
- [16] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness of PP/PS polymer blends containing high structure carbon black[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(7): 621-630.
- [17] MONDAL S, GANGULY S, RAHAMAN M, et al. A strategy to achieve enhanced electromagnetic interference shielding at low concentration with a new generation of conductive carbon black in a chlorinated polyethylene elastomeric matrix[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(35): 24591-24599.
- [18] JEDDI J, KATBAB A A, MEHRANVARI M. Investigation of microstructure, electrical behavior, and EMI shielding effectiveness of silicone rubber/carbon black/nanographite hybrid composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(10): 4056-4066.
- [19] RAHAMAN M, CHAKI T K, KHASTGIR D. High-performance EMI shielding materials based on short carbon fiber-filled ethylene vinyl acetate copolymer, acrylonitrile butadiene copolymer, and their blends[J]. Polymer Composites, 2011, 32(11): 1790-1805.
- [20] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites[J]. Carbon, 2009, 47(7): 1738-1746.
- [21] LI N, HUANG Y, DU F, et al. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites[J]. Nano Lett, 2006, 6(6): 1141-1145.
- [22] PAULSON S, HELSER A, NARDELLI M B, et al. Tunable resistance of a carbon nanotube-graphite interface[J]. Science, 2000, 290(5497): 1742-1744.
- [23] PARK S H, HA J H. Improved electromagnetic interference shielding properties through the use of segregate carbon nanotube networks[J]. Materials, 2019, 12(9). DOI: 10.3390/ma12091395.
- [24] YANG J, LIAO X, LI J, et al. Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption[J]. Composites Science and Technology, 2019, 181. DOI: 10.1016/j.compscitech. 2019. 05. 027.
- [25] LI H, YUAN D, LI P, et al. High conductive and mechanical robust carbon nanotubes/waterborne polyurethane composite films for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 121: 411-417.
- [26] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100): 282-286.
- [27] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Ultrathin graphene: Electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(26): 6589-6599.
- [28] WEN B, CAO M S, LU M M, et al. Reduced graphene oxides: Light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. Advanced Materials, 2014, 26(21): 3484-3489.
- [29] 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.
- [30] ANOOJA J, DIJITH K, SURENDRAN K, et al. A simple strategy for flexible electromagnetic interference shielding: hybrid rGO@CB-reinforced polydimethylsiloxane[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 807. DOI: 10.1016/j.jallcom. 2019. 151678.
- [31] WANG G, LIAO X, YANG J, et al. Frequency-selective and tunable electromagnetic shielding effectiveness via the sandwich structure of silicone rubber/graphene composite[J]. Composites Science and Technology, 2019, 184. DOI: 10.1016/j.compscitech. 2019. 107847.
- [32] 刘渊, 王炜, 涂群章, 等. 碳基磁性复合吸波剂的研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(12): 147-152.
- LIU Y, WANG W, TU Q Z, et al. Recent research progress in magnetic composite microwave absorbent based on carbon[J]. Journal of Ordnance Equipment Engineering, 2018, 39(12): 147-152.
- [33] 景红霞, 李巧玲, 叶云, 等. 羰基铁/钛酸钡复合材料的制备及吸波性能[J]. 材料工程, 2015, 43(7): 38-42.
- JING H X, LI Q L, YE Y, et al. Preparation and microwave absorbing properties of Fe(CO)<sub>5</sub>/BaTiO<sub>3</sub> composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(7): 38-42.
- [34] 邹华, 赵素合, 田明, 等. 功能硅橡胶在电磁屏蔽领域的应用现状及进展[J]. 特种橡胶制品, 2008, 29(5): 49-53.
- ZOU H, ZHAO S H, TIAN M, et al. Present status and progress in application of functional silicone rubber to electromagnetic shielding field[J]. Special Purpose Rubber Products, 2008, 29(5): 49-53.

- [35] PHAN C H, MARIATTI M, KOH Y H. Electromagnetic interference shielding performance of epoxy composites filled with multiwalled carbon nanotubes/manganese zinc ferrite hybrid fillers[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 401: 472–478.
- [36] CAO M S, YANG J, SONG W L, et al. Ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube vs polyaniline/ferroferric oxide/multiwalled carbon nanotube multiheterostructures for highly effective microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(12): 6949–6956.
- [37] WANG Y, WANG W, QI Q B, et al. Layer-by-layer assembly of PDMS-coated nickel ferrite/multiwalled carbon nanotubes/cotton fabrics for robust and durable electromagnetic interference shielding[J]. *Cellulose*, 2020, 27(5): 2829–2845.
- [38] ZHU L, ZENG X, CHEN M, et al. Controllable permittivity in 3D Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNTs network for remarkable microwave absorption performances[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(43): 26801–26808.
- [39] YANG J, LIAO X, WANG G, et al. Fabrication of lightweight and flexible silicon rubber foams with ultra-efficient electromagnetic interference shielding and adjustable low reflectivity[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 147–157.
- [40] SHENG A, REN W, YANG Y, et al. Multilayer WPU conductive composites with controllable electro-magnetic gradient for absorption-dominated electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105692.
- [41] CHEN Z, XU C, MA C, et al. Lightweight and flexible graphene foam composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced materials*, 2013, 25(9): 1296–1300.
- [42] YU C, ZHU S, XING C, et al. Fe nanoparticles and CNTs co-decorated porous carbon/graphene foam composite for excellent electromagnetic interference shielding performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153108.
- [43] FANG H, GUO H, HU Y, et al. In-situ grown hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> onto graphene foam nanocomposites with high EMI shielding effectiveness and thermal conductivity[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 188. DOI: 10.1016/j.compscitech.2019.107975.
- [44] JIA H, KONG Q Q, LIU Z, et al. 3D graphene/carbon nanotubes/polydimethylsiloxane composites as high-performance electromagnetic shielding material in X-band[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105712.

收稿日期:2021-02-17

## Research Progress of Electromagnetic Shielding Rubber Composites

QU Jinlei<sup>1</sup>, GUO Xin<sup>1</sup>, LIU Yanlin<sup>1</sup>, LYU Tongce<sup>2</sup>, SUN Lishui<sup>1</sup>, FAN Wenli<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Laiyang Changyu Sealing Products Co., Ltd, Yantai 265200, China)

**Abstract:** The research status of electromagnetic shielding rubber composites and their rubber types (natural rubber, styrene butadiene rubber, ethylene-propylene-diene rubber, butyl rubber and silicone rubber, etc.) and electromagnetic shielding fillers [conductive fillers (metallic and metal-plated fillers, conductive carbon black, carbon fibers, carbon nanotubes, graphene, etc.) and absorbing fillers (ferrite and carbonyl iron powder, etc.)] were introduced. The new electromagnetic shielding composites with three-dimensional conductive framework structure were summarized. It was pointed out that the conductive and absorbing mechanism, structure and interface interaction between the rubber and filler of the electromagnetic shielding composites were the focus of future research.

**Key words:** electromagnetic shielding; rubber composites; natural rubber; synthetic rubber; conductive filler; absorbing filler; three-dimensional conductive framework structure