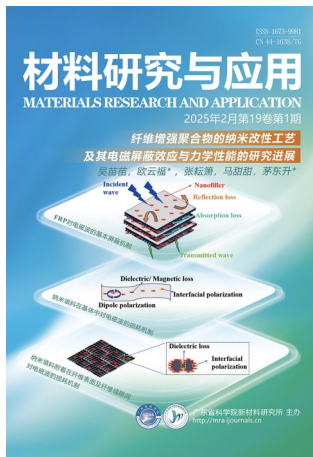




# 纤维增强聚合物的纳米改性工艺及其电磁屏蔽效应与力学性能的研究进展

吴苗苗<sup>1,2</sup>, 欧云福<sup>1\*</sup>, 张耘箫<sup>1,3</sup>, 马甜甜<sup>1,3</sup>, 茅东升<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049; 3. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049)



**摘要:** 随着无线连接和电子设备的迅速发展,电磁波污染日益成为公众关注的焦点之一。因此,对电磁干扰屏蔽材料的需求急剧增加,这种需求涵盖了从日常通信设备(如天线和基站)到军事领域(如雷达系统和电子战设备)的各个方面。为减少电磁辐射对周围环境和人体的影响,以及防止敌方的电磁侦测和干扰,开发具备优异力学性能和电磁屏蔽性能的材料显得尤为重要和迫切。纤维增强聚合物电磁屏蔽复合材料不仅具有高效的电磁屏蔽能力,还展现出优异的力学性能,能够满足恶劣环境下的应用需求。然而,目前的研究大多集中在非连续纤维增强聚合物基复合材料方面。为了开发出力学性能优异的连续增强结构材料,对电磁屏蔽材料的纳米改性工艺进行了总结,旨在提升连续纤维增强聚合物的电磁屏蔽性能。纳米改性工艺主要包括喷涂法、插层法、原位生长法和基体改性法。其中,喷涂法和插层法,以操作简单而得到广泛应用;原位生长法虽步骤较为复杂,却能在纤维表面及纤维间隙中填充纳米功能材料;而基体改性法是应用最为广泛的技术,可使纳米功能材料与纤维增强聚合物(FRP)更深入结合。对纤维增强聚合物复合材料进行纳米改性时,采用多元纳米填料的复合相较于单一填料,能显著平衡并提升复合材料的电磁屏蔽及力学性能。因此,对于纳米改性工艺的优化,未来趋向于纳米功能填料的改性及多元填料的复合,通过插层法将现有已成熟的纳米功能薄层与FRP复合,加大并完善对较厚连续纤维增强聚合物复合材料在电磁屏蔽领域的研究,以获得结构功能一体化复合材料。(专精特新·电磁波吸收与屏蔽用新型材料的研究进展专辑十二之一)

**关键词:** 电磁屏蔽;纤维增强聚合物;纳米改性;基体改性法;原位生长法;喷涂法;插层法;力学性能  
**中图分类号:** TB33      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-9981(2025)01-0001-14

**引文格式:** 吴苗苗,欧云福,张耘箫,等. 纤维增强聚合物的纳米改性工艺及其电磁屏蔽效应与力学性能的研究进展[J]. 材料研究与应用,2025,19(1):1-14.

WU Miaomiao, OU Yunfu, ZHANG Yunxiao, et al. Research Progress on Nano Modification Process of Fiber-Reinforced Polymers in Electromagnetic Shielding Effect and Mechanical Properties[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(1): 1-14.

## 0 引言

电磁屏蔽材料是通过吸收或反射衰减电磁波的一类材料。目前,像通信、遥感、导弹制导等领域均有电磁屏蔽材料的身影,其已广泛应用于民用及军事领域中。其中,在雷达吸波材料领域,美国处于国际领先地位,其次是德国、英国、法国和日本等军事

大国<sup>[1]</sup>。中国自20世纪50年代开始进行电磁屏蔽的理论研究和工程应用,但研究基础相对薄弱,与国外仍存在一定差距。而在当前国际局势中,伴随信息化的迅速发展,军事体系对抗效能大幅度提升的同时,武器装备电磁安全风险也进一步加剧。在未来,随着外界电磁威胁技术手段的增强,国家的战略

收稿日期:2024-10-10

作者简介:吴苗苗,博士研究生,研究方向为多功能纳米改性纤维复合材料的制备与应用。

E-mail:wumm1634@163.com。

通信作者:欧云福,博士,助理研究员,研究方向为复合材料增强与增韧。E-mail:ouyunfu@nimte.ac.cn。

茅东升,博士,研究员,研究方向为纳米增强复合材料。E-mail:maodongsheng@nimte.ac.cn。

制衡武器(核武器及导弹)、敌我态势感知系统(雷达)、重要信息网络(C4系统)和基础保障设施(供电网)等都将面临更严重的电磁安全问题<sup>[2]</sup>,因此迫切需求性能优异的电磁屏蔽材料。

随着当今社会科技化的快速发展,电子设备也逐渐从军工领域普及到人们的日常生活中来。图1为不同频段电磁波在实际场景中的应用。随着电子产品不断更新迭代,其功率也在迅速提高,从而造成电磁辐射的大幅度增加,在环境中产生各种电磁波。值得注意的是,过量的电磁辐射将会带来电磁污染,是比化学因子污染更普遍、危害更大的一种物理因

子污染<sup>[3]</sup>。电磁干扰(Electromagnetic interference, EMI)现象会对精密元器件和高性能电子设备的正常运行产生严重影响,甚至损坏电子设备<sup>[4]</sup>。同时,EMI还会对易燃易爆物品的使用产生负面影响,威胁导弹制导系统的正常运行,甚至对人体神经系统造成一定程度的伤害而危及人体健康。为了控制电磁辐射污染,有效的方式就是使用具有电磁屏蔽性能的材料对电磁波进行吸收或屏蔽。因此,在各类电磁辐射交织的环境中,在提醒人们有意识地防范电磁污染带来的危害的同时,开发具有优异电磁屏蔽性能的材料也受到了社会各界的广泛重视。

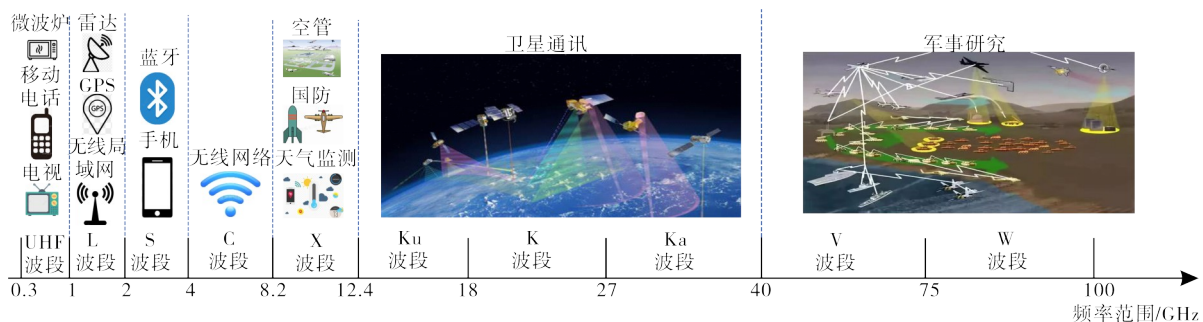


图1 不同频段电磁波的应用

Figure 1 Application of electromagnetic waves in different frequency bands

金属及其合金具有高导电性、高强度、弹性、脆性和韧性,是合适的电磁干扰屏蔽材料,然而其存在密度大、柔韧性低、制作成本高等缺点,无法满足电子设备轻量化和高度集成化的发展需求。近年来,纤维增强聚合物(FRP)复合材料具有重量轻、加工灵活及易于设计的织物分层结构,在取代金属、薄膜和泡沫等屏蔽材料以保护人类和敏感电子设备避免电磁辐射和外部打击方面,具有极大的优势<sup>[5]</sup>。FRP是由作为基体的耐腐蚀和易加工成型的热固/热塑性树脂与作为增强相的纤维结合制成的一类复合工程材料,其兼具树脂和纤维的优点<sup>[6]</sup>。其中,纤维对树脂基体的增强作用可以很好地保证材料的力学性能,而基体通常由环氧树脂、聚酯、酚醛或乙烯基酯等树脂组成,既是负载传递介质也是复合材料在恶劣环境条件下的保护屏障<sup>[7-13]</sup>。碳纤维(CF)以优异的力学性能和固有的导电性,常作为增强织物用于设计高效的电磁屏蔽FRP<sup>[14]</sup>,并且CF增强的树脂基复合材料具有高的比模量、高的比强度及可设计性强、疲劳性能好、耐腐蚀、可整体成型等优点<sup>[15]</sup>。为实现复合材料在较宽频率范围内具有好的电磁屏蔽作用,电磁屏蔽材料应是高电导率及高磁导率材料的组合<sup>[16]</sup>。然而,除CF外,绝大多数纤维具有极高的绝缘性,难以直接用作电磁屏蔽,因此改善纤维表面的导电性势在必行。利用纳米功能材

料在纤维表面构建导电网络,改善复合材料的界面性质,从而赋予纤维复合材料电磁屏蔽性能。为了有效地利用填料单元的整个横截面实现屏蔽性能,填料的单元尺寸应与趋肤深度相当或小于趋肤深度<sup>[17]</sup>。目前,已有研究者探索了氧化石墨烯(GO)<sup>[18]</sup>、二维过渡金属碳氮化合物(Mxenes)<sup>[19]</sup>等二维导电纳米材料对纤维的修饰,实现了FRP柔韧性、强度和屏蔽性能的平衡。由于炭黑(CB)<sup>[20]</sup>、碳纳米管(CNT)<sup>[21]</sup>碳系纳米粒子和四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>[22]</sup>、银纳米线(AgNWs)<sup>[23]</sup>等金属纳米粒子的表面易于修饰,因此可与多种功能填料复合形成具有不同特征的电磁屏蔽功能填料,通过可扩展的、高速的和具有成本效益的制造工艺,将该类纳米功能材料有效地结合到FRP中且不影响其本征性能,是具有挑战性的。虽然不连续纤维的成本较低,并且更适合通过注射成型等低成本方法制造复合材料,但连续纤维在屏蔽和增强方面更有效,常用于多功能结构<sup>[24]</sup>。FRP复合材料在实际应用中,常以层合板的结构形式出现,力学性能呈现面内性能优良、层间性能较差的特征<sup>[25]</sup>;而纳米颗粒填充FRP复合材料,不仅具有优异的导电性能,且具有较好的刚度、强度、低密度,在众多复合材料中脱颖而出。

针对目前已报道的用于提升连续纤维增强聚合

物复合材料电磁屏蔽性能的纳米改性工艺,本文着重讨论分析了国内外较为成功的基体改性法、原位生长法、喷涂法和插层法工艺,并分析总结了4种工艺对FRP复合材料力学性能的影响。

## 1 电磁屏蔽原理及改性机理

### 1.1 电磁屏蔽原理

电磁屏蔽的原理,是通过使用导电或导磁材料将电磁辐射限制在特定频段,以减弱其对周围环境造成的伤害<sup>[26]</sup>。通常使用屏蔽效能(Shielding effectiveness, SE)来表征材料电磁屏蔽性能的强弱,其值越高表示电磁屏蔽性能越好。SE为入射辐射功率与传输功率的比值,可用下面公式(见式(1))计算。电磁波的耗散百分比随SE值每增大10 dB而会增加一个数量级。举例来说,20 dB表示有99%的电磁波能量被衰减<sup>[27]</sup>,而SE值为30和40 dB的材料则分别阻挡了99.9%和99.99%的电磁波<sup>[19,28]</sup>。式中, $E_o$ 、 $H_o$ 和 $P_o$ 分别为入射到屏蔽层上的电场强度、磁场强度和功率密度, $E_s$ 、 $H_s$ 和 $P_s$ 分别为通过屏蔽层材料传输的电场强度、磁场强度和功率密度。

$$SE = 20\lg \frac{|E_o|}{|E_s|} = 20\lg \frac{|H_o|}{|H_s|} = 10\lg \left( \frac{P_o}{P_s} \right) \quad (1)$$

对于均匀屏蔽材料,在计算其电磁屏蔽效能时,常采用基于传输线模型的S. A. Schelkunoff公式(见式(2))<sup>[29]</sup>,而当材料的 $SE_A > 15$  dB时 $SE_M$ 可以不计入(见式(3)一式(5))。式(2)一(5)中, $SE_R$ 为反射屏蔽效能、 $SE_A$ 为吸收效能、 $SE_M$ 为多重反射损耗效能, $\mu_r$ 为屏蔽材料的相对磁导率、 $\sigma_r$ 为屏蔽材料的相对电导率、 $f$ 为波频率、 $t$ 为屏蔽材料的厚度、 $\delta$ 为趋肤深度。

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (2)$$

$$SE_A = 131.43t \sqrt{f\sigma_r\mu_r} \quad (3)$$

$$SE_R = 168.2 + 10\lg \left( \frac{\sigma_r}{f\mu_r} \right) \quad (4)$$

$$SE_M = 20\lg \left( 1 - e^{-\frac{2t}{\delta}} \right) \quad (5)$$

电磁波在不同介质表面或界面上会发生多次反射,当屏蔽材料的厚度大于趋肤深度时,情况会发生变化。当屏蔽材料的厚度大于趋肤深度时, $SE_M$ 可以忽略。趋肤深度 $\delta$ 可以定义为电磁波入射场强在材料中衰减到其原始场强 $1/e$ 时的深度<sup>[30]</sup>,其计算公式如式(6)所示。式中, $\mu$ 为磁导率、 $\sigma$ 为电导率。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi\mu\sigma f}} \quad (6)$$

较高的电导率会导致趋肤效应更显著,即入射电磁波的绝大部分会在屏蔽材料表面就被反射回去,而不是穿透到材料内部<sup>[31]</sup>。依照经典的S. A. Schelkunoff电磁屏蔽理论,将屏蔽体视作传输线,电磁屏蔽材料的结构设计一般都是根据远场电磁波在介质中的传播模式来进行的<sup>[32]</sup>。图2为电磁波屏蔽机理示意图。从图2可见,当电磁波到达固体防护介质时,一般会受到表面反射损耗、吸收损耗和多次反射损耗。在屏蔽材料表面,电磁波会被反射一部分波,即产生表面反射损耗(Reflection loss, R),这是由外界阻抗和屏蔽层材料的固有阻抗不匹配所导致,主要是由导体中存在的自由电子或空穴与电磁波产生相互作用实现对电磁波能量的损耗,其与材料的电导率成正相关,而与导磁率及电磁波频率成负相关<sup>[33]</sup>。在屏蔽材料内部,未被表面反射的电磁波将入射到材料内部并被吸收,从而产生吸收损耗(Absorption loss, A),这是导体中的电偶极子或磁偶极子与电磁波产生相互作用以达到电磁波衰减的效果<sup>[34]</sup>,其与屏蔽层厚度、导电率、导磁率及电磁波频率成正相关,即屏蔽层的厚度越厚导电率和导磁率越强,整个电磁屏蔽材料对高频电磁波的吸收损耗就越强。在防护介质中,进入屏蔽材料内部没有被损耗的电磁波,会在防护介质中引起内部多次反射损耗(Multiple reflection loss, M)<sup>[35]</sup>,这是多孔结构材料可以利用介质的多次反射损失来实现对电磁波的有效吸收,而非多孔介质对电磁波的多次反射损失几乎可以忽略。

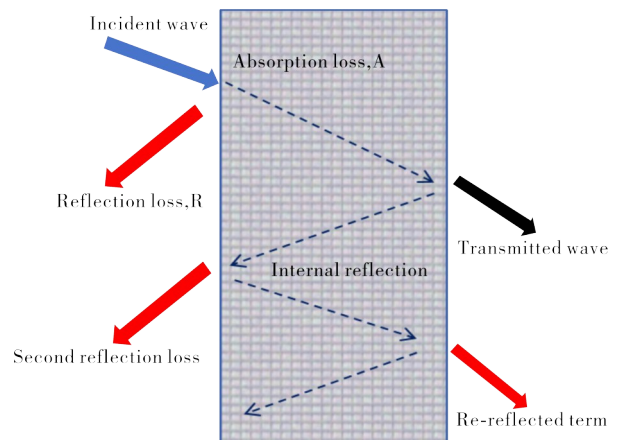


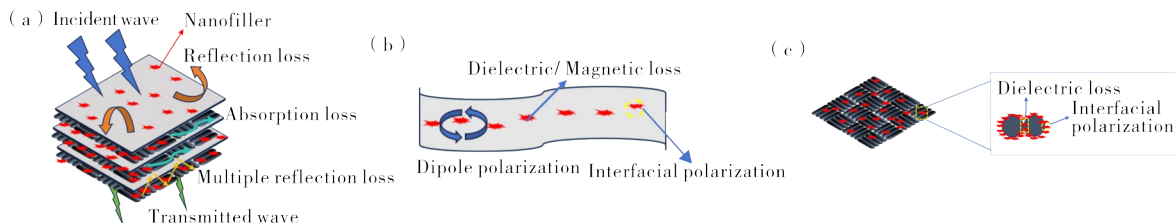
图2 电磁屏蔽机理图

Figure 2 Electromagnetic shielding mechanism

## 1.2 纳米改性电磁屏蔽机理

电磁屏蔽效能与导电率呈正相关,  $SE_T$  随导电率的变化而变化。通过向材料中添加具有导电/磁性能的填料, 使材料具备电磁屏蔽的能力。对于FRP的电磁屏蔽性能, 纳米改性方式主要体现在基体的改性和纤维表面的修饰。通过向基体中添加具有导电性或磁性良好的纳米材料, 得到聚合物纳米复合材料, 并在基体中形成导电网络及填充材料与基体间的界面极化, 从而增加了对电磁波的损耗。将导电/磁纳米材料修饰到纤维表面的方法通常有化学镀法<sup>[36]</sup>、电泳沉积法<sup>[37]</sup>、喷涂法<sup>[38-39]</sup>、原位生长法<sup>[40-43]</sup>、插层法<sup>[44-46]</sup>, 其中化学镀和电泳沉积工艺常用来在纤维表面沉积金属纳米涂层。若涂层太薄, 则涂层往往不连续, 无法达到所需的导电性; 涂层的厚度超过极限值时, 可能会导致纤维韧性下降, 使纤维在混合过程中断裂<sup>[47]</sup>。由于化学镀和电泳沉积工艺修饰的纤维面积小, 仅适用于短纤维的改性, 同时纤维修饰前的预处理操作也会导致纤维力学性能下降。因此, 对于连续纤维增强复合材料的电磁屏蔽纳米改性, 常用的工艺为基体改性法、喷涂法、原位生长法、插层法。4种纳米改性工艺对FRP复合材料的电磁屏蔽性能增强机理, 因所加入纳米功能

材料特性的不同而发生变化。图3为纳米改性FRP复合材料的电磁屏蔽增强机理示意图。从图3(a)FRP对电磁波的基本屏蔽机制可见, 纳米材料的引入, 赋予了FRP额外的屏蔽机制。从图3(b)可见, 纳米填料在电磁波作用下发生了偶极极化作用。这是由于纳米填料自身所具备的电磁特性在FRP中产生介电或介磁损耗, 从而增加了对电磁波的损耗。纳米填料在FRP中的均匀分散有助于在基体内部及纤维表面形成导电网络, 导电填料的加入使FRP具备通过涡流损耗耗散微波能量的能力, 导电填料的加入在FRP中形成了导电路径。从图3(c)可见, 纳米填料附着在纤维表面及纤维缝隙间。这促进了电子的迁移和跃迁, 产生较高的介电损耗, 从而获得了理想的EMI SE。对于FRP而言, 无论引入的纳米填料工艺如何, 均会在非均相界面处存在界面极化, 包括多种纳米填料复合时发生在填料间的界面极化、纳米填料与基体间的界面极化、纳米填料与纤维的界面极化、基体与纤维的界面极化, 且界面极化损耗是决定复合材料屏蔽性能的关键因素。因此, 如何将导电、导磁性好的纳米功能填料完美结合在复合材料中, 提升复合材料电磁屏蔽性能, 同时又不影响其力学性能, 需要对工艺作进一步探索。



(a)—FRP对电磁波的基本屏蔽机制;(b)—纳米填料在基体中对电磁波的损耗机制;(c)—纳米填料附着在纤维表面及纤维缝隙间对电磁波的损耗机制。

(a)—the fundamental shielding mechanism of electromagnetic waves by FRP;(b)—the loss mechanism of electromagnetic waves by nanofillers in the matrix;(c)—the loss mechanism of electromagnetic waves by nanofillers attached to the fiber surface and in the fiber gaps.

图3 纳米改性纤维增强聚合物复合材料电磁屏蔽机理图

Figure 3 Electromagnetic shielding mechanism diagram of nano-modified fibre-reinforced polymer composites

## 2 不同纳米改性工艺对FRP电磁屏蔽及力学性能的影响

### 2.1 基体改性法

对于连续型纤维增强聚合物的纳米改性, 基体改性工艺是应用最多, 其具有操作简便、成本低、可大规模生产的特点。该工艺通过将纳米功能颗粒分散在不同聚合物中而得到聚合物纳米复合材料, 并利用涂覆、浸渍的手法使纳米复合聚合物与纤维结

合得到预成型体, 或利用灌注的方式使其充分浸润多层纤维织物并固化成型。基体改性法的整个改性过程较其他改性工艺更为灵活, 主要集中于纳米功能材料与基体的复合, 其中纳米功能材料的选择及其在基体中的质量分数和分散均匀程度, 对整个FRP的电磁屏蔽性能起到关键作用。表1为基体改性法对FRP的电磁屏蔽性能及力学性能产生的增强效果。

表1 基体改性法对FRP电磁屏蔽性能及力学性能的影响

复合材料	纳米材料 (质量/体积分数)	测试频率/ GHz	电磁屏蔽效 能变化 <sup>①</sup> /dB	力学性能变化 <sup>②</sup>	参考 文献
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CF/EP	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10wt%, 50 nm)	0.7—6	47.03	抗冲击强度为 1.4 kJ·m <sup>-2</sup> (+250%)	[48]
Fe/CF/EP	Fe(4wt%, 50 nm)	8.2—12.4	43—53	—	[49]
COOH-MWNT/CF/EP	COOH-MWNT(1wt%)	12—18	50(+125%)	层间剪切强度为 19.7 MPa(+100%)	[50]
BPEI-MWNT/CF/EP	BPEI-MWNT(1wt%)	12—18	60(+200%)	层间剪切强度为 14 MPa(+40%)	[50]
CNT/CF/EP	CNT(1.5wt%)	8.5	27(+68.75%)	—	[51]
CNT/CNF/CF/EP	CNT(1.5wt%)+ CNF(1.5wt%)	8.5	25(+56.25%)	—	[51]
CNT/GNP/CF/EP	CNT(1.5wt%)+ GNP(1.5wt%)	8.5	29(+81.25%)	—	[51]
CNT/Graphene/CF/EP	CNT(1.5wt%)+ Graphene(1.5wt%)	8.5	35(+118.75%)	—	[51]
CNT/GF/EP	CNT(3wt%)	8	6(+500%)	—	[51]
a-CNT/CF/GP	a-CNT(1.1wt%)	8.2—12.4	50.5(+4.9%)	—	[52]
SiO <sub>2</sub> @CNT/CF/GP	SiO <sub>2</sub> @CNT(1.1wt%)	8.2—12.4	62.8(+30.5%)	弯曲强度为 71.21 MPa(+20.1%)、 弯曲模量为 8.55 GPa(+43.5%)	[52]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO/CF/EP	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO	8.2—12.4	46.33(+8.42 dB)	层间剪切强度为 70.92 MPa(+56%)	[53]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGO/PANI@CF/EP	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGO(0.5wt%)	8.2—12.4	67.2(+22%)	—	[54]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C/CF/EP	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C(3wt%)	26.5—40	47.4(+71%)	弯曲强度为 685.69 MPa(+16.3%)、 弯曲模量为 33.54 GPa(+9.5%)	[55]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CF/EP	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (3.6vol%)	26.5—40	39.8(+44%)	—	[55]
GC/CF/EP	GC(4.2vol%)	26.5—40	34.2(+24%)	—	[55]

注:①电磁屏蔽效能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加的数值。

②力学性能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加的数值。

对于金属系纳米材料的选择, Jalali等<sup>[49]</sup>首先探究了粒径均为25 nm的Fe、Ni、Co、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>不同纳米粒子分散在环氧树脂中的电磁屏蔽性能,表明Fe纳米颗粒复合环氧纳米材料具有高吸收低反射的性能。随后,将粒径大小为50 nm、质量分数为4%的Fe分散在树脂中与一层CF网络复合,该复合材料的电磁屏蔽效能(EMI SE)增强效果在0—15 dB,这主要是额外Fe纳米颗粒的引入增加了复合材料对电磁波的吸收,减少了反射作用。除了金属系纳米材料,碳基材料因具有良好的介电损耗、重量轻等特点<sup>[56]</sup>,也常被用于增强复合材料的电磁屏蔽性

能。Jang等<sup>[51]</sup>将几种常见的碳系纳米材料以不同质量比通过三辊分散在环氧树脂中,并将其涂覆在每层织物表面,探究了不同碳系纳米粒子(CNMs)及其协同在玻璃纤维增强聚合物(GFRP)、碳纤维增强聚合物(CFRP)中对EMI SE的增强效果,制备工艺如图4所示。结果表明:在GFRP基复合材料中加入CNMs,EMI SE只提高了1—4 dB,且最大增强效果在8.5 GHz处,但仍小于6 dB;而在CFRP中,CNMs的加入使EMI SE提高了15—20 dB,其中CNT-石墨烯协同的提升效果最优。对于CFRP,当CNT质量分数为1.5%时EMI SE在8.5 GHz处

达 27 dB, 而当 CNT 增加到 3% 时 EMI SE 在 8.5 GHz 处仅增加到 28 dB, 即随着 CNT 质量分数的增加, CFRP 的 EMI SE 也呈增大趋势, 但增强幅度逐渐减小。如图 5 所示, 相同的现象在其他纳米功能

颗粒的应用中也有体现<sup>[48,51,54]</sup>, 主要是高含量的纳米功能粒子在树脂中得不到充分分散, 出现团聚现象, 无法构建良好的导电网络, 电磁屏蔽性能提升缓慢。

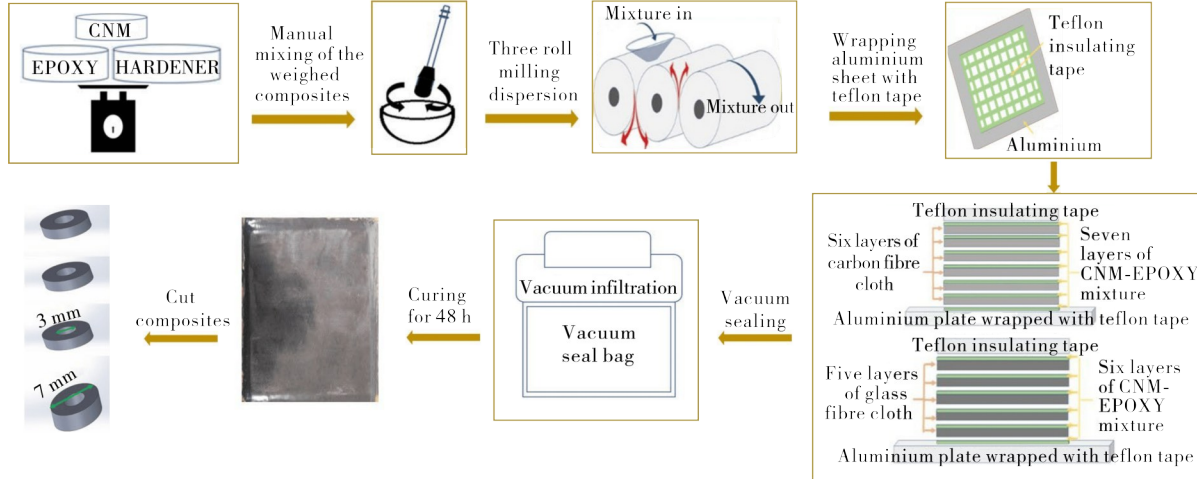
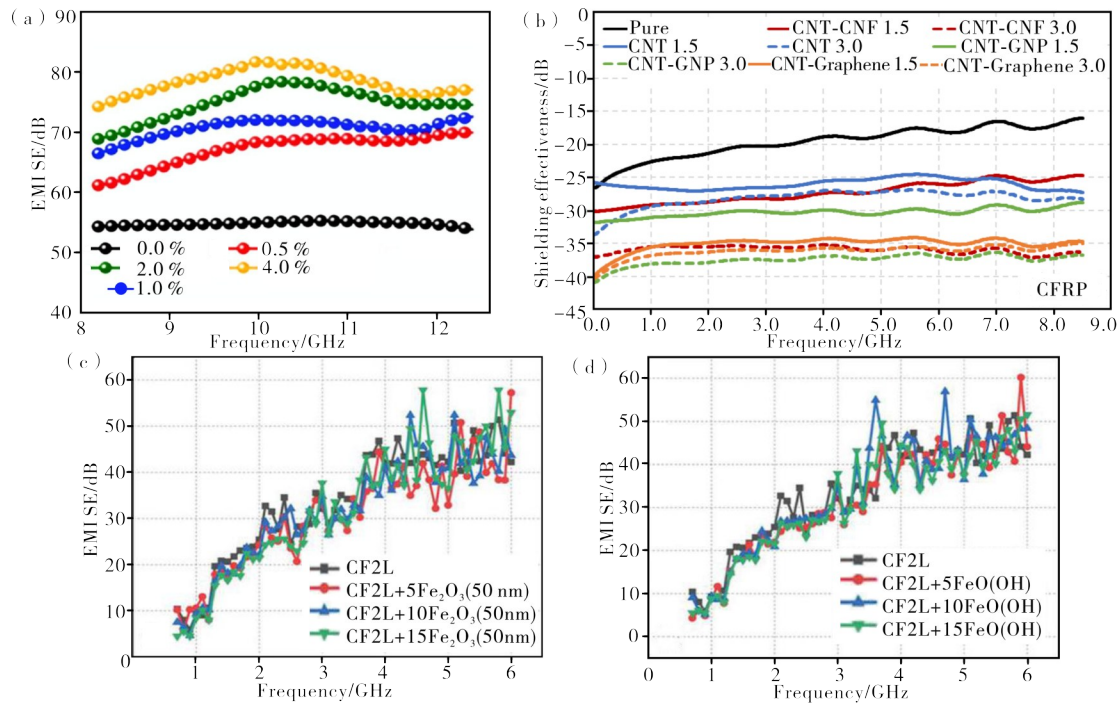


图 4 碳纳米材料复合 CFRP 或 GFRP 的示意图<sup>[51]</sup>

Figure 4 The schematic diagram of CNM-incorporated CFRP or GFRP



(a)— $\text{Fe}_3\text{O}_4$  包覆 rGO<sup>[54]</sup>; (b)—CNT<sup>[51]</sup>; (c)— $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[48]</sup>; (d)—FeO(OH)<sup>[48]</sup>。

图 5 不同纳米颗粒含量的 CFRP 的 EMI SE 随频率的变化规律<sup>[48,51,54]</sup>

Figure 5 EMI SE of CFRP with different nanoparticle content varies with frequency

单一金属系及碳系纳米材料的改性策略存在损耗机理单一、分散不均匀等缺点。余涛厚<sup>[55]</sup>在研究中发现,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的引入虽然增强了 CFRP 的电磁屏蔽性能, 但导致 CFRP 的弯曲强度、弯曲模量均有所降低, 这是由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 EP 的不相容性, 且具有强磁性的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒间相互吸引易团聚而导致分散性差。进一步对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行包覆碳处理, 得到

$\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ , 发现引入 CFRP 后在提升电磁屏蔽性能的同时也使其弯曲强度、弯曲模量得到增强, 且电磁屏蔽性能提升效果优于单一  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。相同的原理同样也适用于其他基体种类, 除了常用的树脂基 FRP 外, 地质聚合物 (GP) 也曾被用作纤维增强基体, GP 是以烧粘土、工业废渣为主要原料, 经适当的工艺处理, 通过化学反应得到的一类新型无机聚合物<sup>[57]</sup>。

钱怡帆<sup>[52]</sup>通过将酸化处理的CNT(a-CNT)、SiO<sub>2</sub>包覆酸化处理的CNT(SiO<sub>2</sub>@CNT)(体积分数均为1%)分散于GP中,CFRGP电磁屏蔽性能得到提高,同时CFRGP/a-CNT及CFRGP/SiO<sub>2</sub>@CNT的弯曲强度分别达到66.76和71.21 MPa,比CFRGP分别提高了12.6%、20.1%。GP作为多孔材料,这是由于CNT自身尺寸较小,在GP材料固化中起到填充的作用,可以显著提高复合材料的弯曲强度和弯曲模量。

对于基体改性法增强FRP的电磁屏蔽性能,力学性能与电磁屏蔽性能的优化效果往往相互制约。当添加少量纳米颗粒时,可以改善复合材料的界面结合,使应力在纳米颗粒之间和纳米颗粒与基体之间有效地传递,起到分散和传递应力的作用,从而构建稳定的界面加强结构,增强抵抗发生力学形变的能力,使FRP整体的力学性能可以得到相应程度的

提升。但同时,少量纳米颗粒难以在复合材料中构建完整的导电网络,使得该条件下电磁屏蔽性能提升微弱。反之亦然,添加过量纳米功能材料虽会使复合材料电磁屏蔽性能提升效果显著,但纳米颗粒间容易相互吸引而形成大量团聚体,复合材料内部将出现较多应力集中点,从而导致复合材料受外界压力时更容易被破坏,使复合材料力学性能下降,限制了FRP在实际中的应用。

2.2 原位生长法

原位生长法是一种通过化学反应直接将改性成分生长在纤维表面,以在其表面形成特定功能层的方法。通过原位生长法能够在纤维表面制备高质量、均匀、致密、厚度可控的导电或导磁的功能层,以提高纤维的电磁屏蔽性能。表2为原位生长法对连续纤维增强聚合物电磁屏蔽性能及力学性能产生的增强效果。

表2 原位生长法对FRP电磁屏蔽性能及力学性能的影响

Table 2 Influences of in-situ growth method on electromagnetic shielding properties and mechanical properties of FRP

复合材料	纳米材料	测试频率/GHz	电磁屏蔽效能变化 <sup>①</sup> /dB	力学性能变化 <sup>②</sup>	参考文献
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /CF/PEEK	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.2—12.4	32.96(+54.67%)	层间剪切强度85.38 MPa(+47.51%)、 拉伸强度633.72 MPa(+21.09%)	[42]
MWCNT/CF/EP	3% MWCNT	8.2—12.4	51.1(+73.8%)	弯曲强度560 MPa(+87%)、 层间剪切强度50 MPa(+117%)	[40]
MWCNT/GF/EP	MWCNT	0.0017—0.0028	0.8(+300%)	—	[43]
MWCNT/GF/EP	MWCNT	0.0053—0.0071	1(+233%)	—	[43]
MWCNT/CF/EP	MWCNT	12.4—18.0	27(+28%)	弯曲强度119 MPa(+37%)、 弯曲模量15.7 GPa(+153%)	[41]

注:①电磁屏蔽效能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

②力学性能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

对于连续纤维增强聚合物,化学气相沉积是经常使用的一种原位生长方法,能够在纤维表面生长CNT等纳米粒子,以增加FRP的导电率。化学气相沉积,是可裂解的碳源(甲烷、乙烯、乙炔、苯、一氧化碳等)被转至沉积区域,与预处理在纤维上的纳米催化粒子反应,原位生长CNT。图6为化学气相沉积反应装置示意图<sup>[58]</sup>。Singh等<sup>[40]</sup>对甲苯等碳氢化合物进行热分解,在铁催化剂存在下将二茂铁等有机金属分解而得到CNT,并沉积在CF表面。在8.2—12.4 GHz频率范围内,CFRP的EMI SE随沉积MWCNT厚度的增加而增加,最高达51.1 dB,较标样提升73.8%。该方法实现了CNT在纤维表面的直接定向生长,且金属催化剂赋予了CNT额外的磁性,利于复合材料整体对电磁波的损耗。除化学气相沉积外,乔琨等<sup>[42]</sup>通过水热法在CF表面原位生长合成ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,图7为ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米球/CF网

络的制备示意图。利用ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>独特的石榴状纳米球形态,增强了复合材料ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米球/CFRP的电磁干扰响应。当Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O浓度为0.125%时,ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒改性CFRP的EMI SE达到最大为32.96 dB,较标样提升54.67%。

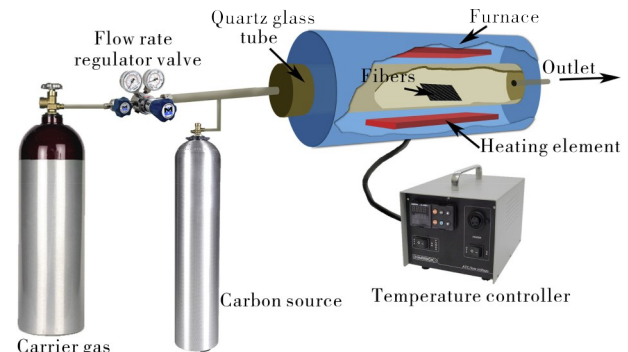
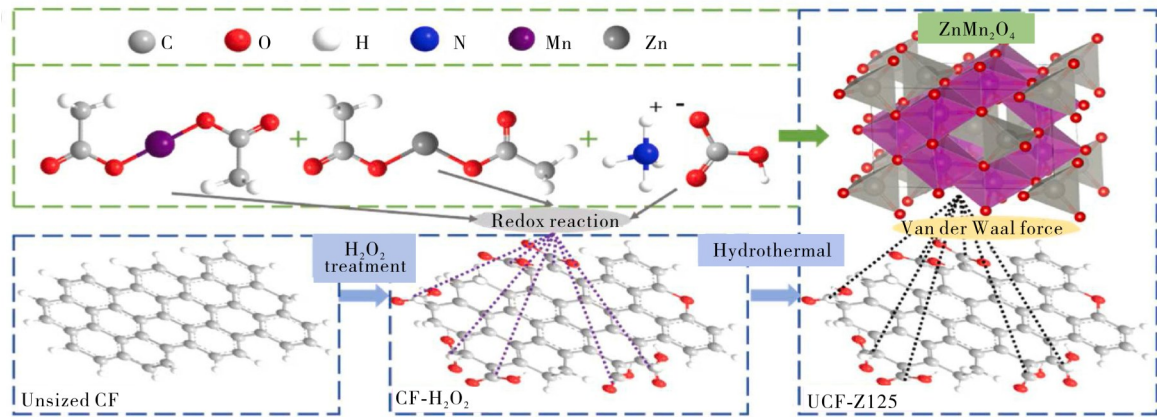


图6 化学气相沉积反应装置<sup>[58]</sup>

Figure 6 Chemical vapor deposition reaction device

图7 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米球/CF网络的制备示意图<sup>[42]</sup>Figure 7 Preparation diagram of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres /CF network

原位生长法虽能实现纳米功能材料在纤维表面的均匀覆盖,但纤维受到前期活化处理、金属催化剂刻蚀、高温环境等因素影响,会导致自身强度显著下降。Boroujeni<sup>[43]</sup>等在GF表面进行原位生长MWCNT前,利用高真空溅射系统在GF表面先后溅射了75 nm厚的SiO<sub>2</sub>和4 nm厚的Ni层,以减轻后续高温处理对GF的破坏程度。结果表明,原位生长法处理后的GFRP极限拉伸强度和破坏应力均出现了减弱的现象。这主要因为GF表面溅射的保护层非常薄,将GF暴露于高温条件下,其结构仍会遭到破坏。同时,由于生长的CNT长且致密,反而阻碍了聚合物对纤维表面的充分浸润,削弱了纤维与基体间的界面结合。但是,因GFRP本身的绝缘性,最终原位生长法改性GFRP的电磁屏蔽改善效果较弱,EMI SE仅增加了0.8—1 dB。

### 2.3 喷涂法

对于连续纤维增强聚合物,喷涂法主要利用高

压喷枪<sup>[38]</sup>、电喷雾<sup>[39]</sup>等装置将纳米功能材料施加至纤维表面,再通过热处理工艺使溶剂快速挥发,最终得到纳米材料/纤维多尺度增强体,表3为喷涂法对连续纤维增强聚合物电磁屏蔽性能及力学性能产生的增强效果。Yan等<sup>[38]</sup>将GNP、CNT分散在丙酮中,通过喷枪系统喷涂于CF预成型表面(见图8)。结果发现,混合CNT/GNP涂层的CFRP表面电阻率接近商业铜网,热导率从200 Wm<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>增加到1500 Wm<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。喷涂混合CNT/GNP纳米碳材料具有优异的导电和导热性能,使得其有望成为金属网格的替代品,用于复合结构的电磁屏蔽应用。段宁民<sup>[39]</sup>采用电喷涂,首先在CFs表面喷涂GO,然后在CFs另一表面喷涂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(见图9),结果发现CFRP的EMI SE随喷涂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>质量分数的增加而增强,这是因为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的存在增加了CFRP复合材料的磁损耗,从而耗散了更多的电磁波。

表3 喷涂法对FRP电磁屏蔽性能及力学性能的影响

Table 3 Influence of spraying method on electromagnetic shielding properties and mechanical properties of FRP

复合材料	纳米材料	测试频率/ GHz	电磁屏蔽效能 变化 <sup>①</sup> /dB	力学性能变化 <sup>②</sup>	参考 文献
MWCNT/CF/EP	0.5 g·m <sup>-2</sup> MWCNT	8.2—12.4	51.8(+9.5%)	—	[59]
MWCNT/CF/EP	1 g·m <sup>-2</sup> MWCNT	8.2—12.4	54.1(+6.8%)	层间剪切强度增加6%	[59]
GO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CF/EP	1% GO, 8% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.2—12.4	32.9(+61%)	—	[39]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @AF/CNT@UF/CF/EP	3% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 3% CNT	8.2—12.4	78.6(+11.5%)	抗冲击强度 15.7 J(+7.5%)、 弯曲强度 141.2 MPa(+30.5%)、 拉伸强度 283.1 MPa(+22.5%)	[60]

注:①电磁屏蔽效能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

②力学性能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

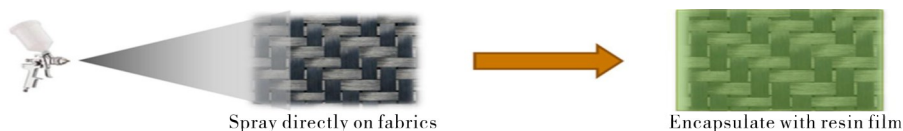
图8 CFs表面喷涂纳米碳涂层<sup>[38]</sup>

Figure 8 CFs surface sprayed with nanocarbon coating



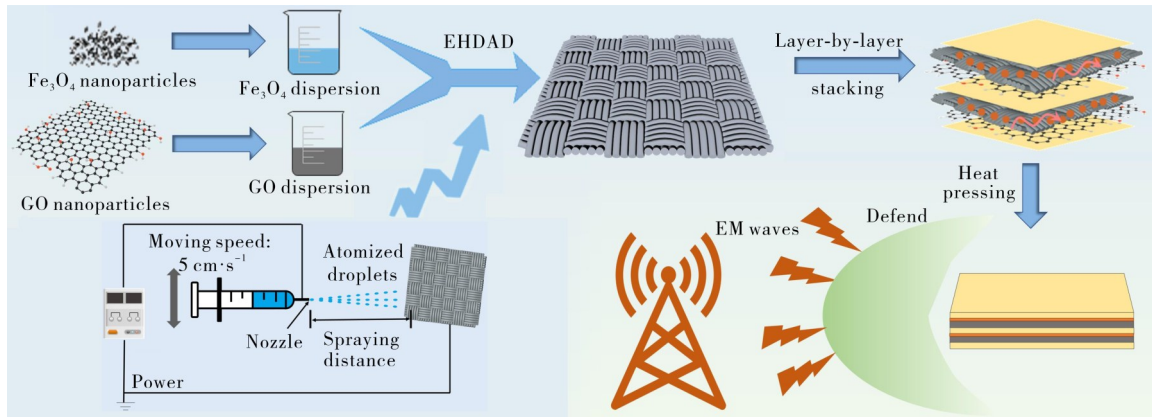


图9 CFs表面电喷涂GO和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的CFRP制备示意图<sup>[39]</sup>

Figure 9 Schematic diagram of CFRP preparation by electro-spraying GO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> onto CFs surface.

喷涂改性法因工艺简单、具有通用性和可扩展性,在大规模制备应用方面具有较大潜力。但是,由于喷涂多为面外操作,导致纳米材料难进入纤维内部空间,且高含量纳米功能材料易在纤维外表面层团聚、结核、结块。Shen等<sup>[59]</sup>探究了在CF表面喷涂沉积不同质量密度的CNT对CFRP电磁屏蔽性能及层间抗剪强度的影响,结果表明:在纤维层间表面喷涂2.5 g·m<sup>-2</sup>的CNT时,复合材料的EMI SE增加了约20%;当CNT在预浸料间的载荷低于3.0 g·m<sup>-2</sup>时,CFRP的抗剪强度得到增强;当CNT负载量大于3.0 g·m<sup>-2</sup>时,CNT/CFRP复合材料的层间抗剪强度低于未添加CNT的复合材料。这是因为高负载导致CNT在基体中团聚,在低剪切载荷下CNT间即产生滑移,引发纳米级裂纹,降低了碳纳米管渗透聚合物基体的整体裂纹韧性。

与基体改性法类似,喷涂法改性FRP,一方面能够增强复合材料的电磁屏蔽性能,另一方面也会因纳米功能材料在复合材料中的负载量受限,使电

磁屏蔽和力学性能的增强效果限于某一阈值。在实际应用中,为使FRP电磁屏蔽性能得到提高,同时不减弱其力学性能,保持复合材料结构的完整性,建议纳米功能材料的载荷不应超过其对应阈值。

#### 2.4 插层法

许多研究人员已经注意到,分散的纳米填料的优良特性并不能有效地转化到复合材料中<sup>[61-62]</sup>。这是由于低含量纳米功能材料分散在FRP复合材料中无法形成均匀的导电网络,导致电磁干扰屏蔽效能较低。然而,填料含量高于特定的重量阈值时,会因为分散性差或填料团聚而影响复合材料的力学性能<sup>[48,54-55,59,63-64]</sup>,甚至电磁屏蔽性能<sup>[42]</sup>。因此,需要一种替代方法,使纳米功能材料能够很容易地集成到复合结构中以实现多性能改善。通过将纳米功能材料组装成宏观上的薄层,并将其插层于FRP中,有望实现高含量纳米功能材料与FRP的复合。表4为插层法对连续纤维增强聚合物电磁屏蔽性能及力学性能产生的增强效果。

表4 插层法对FRP电磁屏蔽性能及力学性能的影响

Table 4 Influences of intercalation method on electromagnetic shielding and mechanical properties of FRP

复合材料	纳米材料	测试频率/ GHz	电磁屏蔽效能 变化 <sup>①</sup> /dB	力学性能变化 <sup>②</sup>	参考文献
MWCNT/CF/EP	3% MWCNT	3—18	45—50	弯曲强度 1902 MPa(+2.7%)、 层间剪切强度 98.8 MPa(+17%)、 拉伸强度 2453 MPa(+1.4%)	[46]
GNP/GF/EP	1层 120 μm厚 GNP	8.2—12.4	20	层间平均牵引力 29.6 N(-305%)	[45]
MWCNT/GF/EP	4层矩形条 MWCNT 纸	10	7.94 (+106%)	层间剪切强度 56.54 MPa(+7.8%)	[44]
MWCNT/GF/EP	4层锯齿形条 MWCNT 纸	10	6.38 (+66%)	层间剪切强度 63.27 MPa(+21%)	[44]
MWCNT/GF/EP	4层矩形条 MWCNT 纸 + 1层 MWCNT 纸	10	10.59 (+175%)	层间剪切强度 46.83 MPa(-1.1%)	[44]
MWCNT/GF/EP	4层锯齿形条 MWCNT 纸 + 1层 MWCNT 纸	10	7.53 (+96%)	层间剪切强度 64.64 MPa(+23%)	[44]

注:①电磁屏蔽效能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

②力学性能变化中括号数值,表示加入纳米材料的FRP较未加入纳米材料的FRP性能所提升的百分数或增加数值。

Din等<sup>[45]</sup>在4层GF中间插入不同厚度的GNP薄层(见图10),以对原本不具备电磁屏蔽能力的GFRP进行改性,改性后的GFRP屏蔽效能达到60 dB。但是,在研究GFRP的分层行为时发现,插层50  $\mu\text{m}$ 厚GNP薄层的GFRP层间平均牵引力为34 N,较GFRP下降252%,随着插层GNP薄层厚度的增加,GFRP的层间平均牵引力下降程度逐渐增大。这是由于所使用的GNP薄层孔隙率较小,树脂未能注入到薄层内,使层间的键合力很弱。在吴龙强等<sup>[65]</sup>通过向CFRP中插层高度取向的CNT纤维纱,实现了复合材料I型和II型层间断裂韧性提高,层间牵引力分别提升37.4%和41.8%。Fu<sup>[66]</sup>等先利用丙酮稀释的环氧树脂溶液对CNT薄层进行预渗处理,探究不同厚度的CNT薄层对CFRP的I型层间断裂韧性的影响。研究表明,在CNT薄层厚

度为5—15  $\mu\text{m}$ 范围内,CFRP的I型增韧效果随着插层厚度的增加而逐渐降低,但均高于基线值。Weng等<sup>[67]</sup>利用静电纺丝的方式,将CNT与聚醚酰亚胺混杂得到纳米纤维膜,并将其插于CFRP中,当碳纳米管含量(质量分数)达0.7%时,复合材料的I型层间韧性值及抗弯强度分别提高了86.2%和14.3%。通过插层高孔隙率的功能薄层或对功能薄层进行适当的预处理的方法,可显著提升FRP的力学性能。除了直接在复合材料中插入集成的纳米功能材料薄层外,对于插层纳米复合树脂薄膜也有所研究。Zhao等<sup>[46]</sup>将MWCNT与树脂复合固化得到树脂膜,并将其插层于CF两侧,通过加热加压使树脂膜与CF充分结合(见图11),当MWCNT质量分数为3%时,CFRP的EMI SE得到提升,同时其各项力学性能均有小幅度增强。

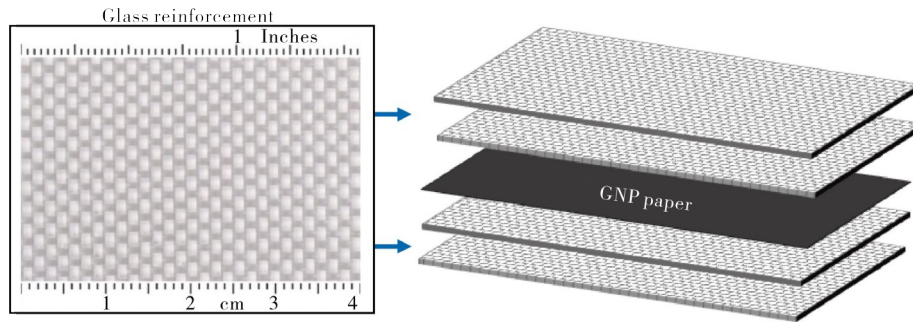


图10 GNP插层GFRP<sup>[45]</sup>

Figure 10 GNP intercalation GFRP

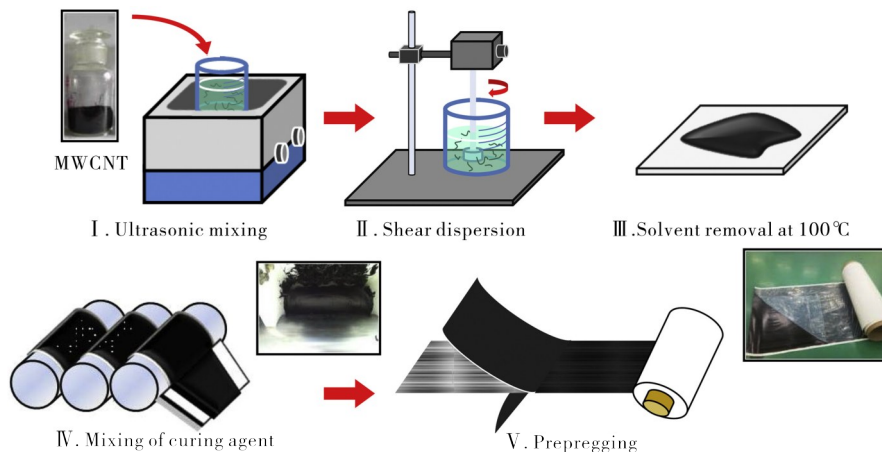


图11 MWCNT-CFRP的制备工艺<sup>[46]</sup>

Figure 11 Preparation process of MWCNT-CFRP

插层法相较基体改性法、喷涂法和原位生长法,其实现了高含量纳米填料与FRP的复合,使复合材料电磁屏蔽性能得到显著提升,无需对纤维进行预处理操作,保持了纤维在复合材料中的原有韧性。然而,该法制备的复合材料层间结合力受插层材料的影响较大,为保持复合材料的优良力学性能,要求所用插层纳米材料与树脂的浸润性良好,从而得到结构功能一体化的复合材料。目前,现有许多工作

集中于电磁屏蔽功能薄膜的制备,Byeongjin<sup>[68]</sup>等通过集成磁性复合材料层、导电图案网格和双壁碳纳米管薄膜,获得了具有超低的反射和多个毫米波频段的优越屏蔽能力的屏蔽膜。通过插层法将已成熟的纳米功能薄膜材料与FRP进行复合,为实现性能与结构的统一优化,还需对功能薄膜与基体及纤维间的界面结合进行工艺的探索。

### 3 结语

为探索纳米材料对FRP电磁屏蔽性能的影响,本文综述了连续纤维增强聚合物的4种纳米改性工艺(插层法、基体改性法、喷涂法和原位生长法),论述了每个工艺的流程、原理及其对纤维增强聚合物电磁屏蔽性能的改性机制及复合材料的力学性能、改性效果和机理进行了梳理分析。其中,基体改性法和喷涂法操作简单且应用最多,适于规模化生产高性能电磁屏蔽FRP,但二者均受到纳米功能填料负载量阈值的限制,通过对纳米功能材料进行适当的改性可以提高其负载阈值。插层法作为另外一种工艺简便的改性方法,虽能显著提高复合材料的电磁屏蔽性能,但为维持其良好力学性能,要求纳米材料功能层与树脂浸润良好。原位生长法虽能控制纳米材料在纤维中的负载厚度及均匀性,但工艺流程繁琐,且前期对纤维的预处理会破坏纤维的强度而使复合材料整体力学性能减弱,难以应用在实际场景中。因此,探究多元的纳米材料复合工艺,提高纳米材料在复合材料中的负载阈值,以进一步提升基体改性法、喷涂法对FRP在电磁屏蔽性能方面的改性效果。插层法建议选用多孔、树脂浸润性良好的纳米材料薄层用于改性优化,并探索成熟纳米功能薄层与FRP的界面结合处理工艺。对于原位生长法,需探究更加温和的预处理方式,以有效降低对纤维自身性能的伤害,是亟待解决的问题。

在纤维增强的电磁屏蔽复合材料中,CF、GF常被用于增强基体,相同纳米材料引入FRP中,CFRP的电磁屏蔽性能提升效果优于GFRP。对于FRP在电磁屏蔽领域的应用,未来趋向于将CFRP与电磁屏蔽性能优异、力学性能良好的纳米功能材料进行多元复合,制备结构功能一体化的复合材料。而GFRP因GF的透波性更倾向于在吸波领域应用。

目前,对于连续纤维增强聚合物在电磁屏蔽领域中的研究较少,且现有的研究对象仅限于较薄层压板,不同的研究人员在EMI SE结果的呈现、屏蔽机理的解释和其他特性方面,提供的细节和水平存在显著的不一致,未来在连续纤维增强的电磁屏蔽材料结构领域需要尝试较厚层压板的制备,在保持优异电磁屏蔽性能,同时探究其力学性能的优化工艺。

### 参考文献:

[1] 岳生金,蒲浩,颜春. 树脂基导电纳米复合材料电磁屏蔽性能的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2024, 54(1): 23-28.

- [2] 沈冬远,武丹丹,马谢. 当前电磁安全面临的形势及发展建议[J]. 信息安全与通信保密, 2020(2): 115-121.
- [3] 杨新兴,李世莲,尉鹏. 环境中的电磁波污染及其危害[J]. 前沿科学, 2014, 8(1): 13-26.
- [4] 刘学斌,林志强,万艳. 低反射MXene基电磁屏蔽材料的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(3): 412-426.
- [5] WANG J, MA X, ZHOU J, et al. Bioinspired, high-strength, and flexible MXene/aramid fiber for electromagnetic interference shielding papers with joule heating performance [J]. ACS Nano, 2022, 16(4): 6700-6711.
- [6] 马彦涛,孙秦宇,张翔. 纤维增强树脂基复合材料的纤维回收方法研究进展[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(4): 560-573.
- [7] DAS N C, KHASTGIR D, CHAKI T K, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(10): 1069-1081.
- [8] TZENG S S, CHANG F Y. EMI shielding effectiveness of metal-coated carbon fiber-reinforced ABS composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302(2): 258-267.
- [9] WU J, CHUNG D D L. Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer-matrix composite by using activated carbon fibers [1][J]. Carbon, 2002, 40(3): 445-447.
- [10] CHENG L, ZHANG T, GUO M, et al. Electromagnetic shielding effectiveness and mathematical model of stainless steel composite fabric [J]. Journal of the Textile Institute, 2015, 106(6): 577-586.
- [11] ALTIN KARATA M, GOKKAYA H. A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials [J]. Defence Technology, 2018, 14(4): 318-326.
- [12] BHARDWAJ P, GRACE A N. Antistatic and microwave shielding performance of polythiophene-graphene grafted 3-dimensional carbon fibre composite [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 106: 107871.
- [13] YeSMIN N, CHALIVENDRA V. Electromagnetic shielding effectiveness of glass fiber/epoxy laminated composites with multi-scale reinforcements[J]. Journal of Composites Science, 2021, 5(8): 204.
- [14] WANG Y Y, ZHANG F, LI N, et al. Carbon-based aerogels and foams for electromagnetic interference shielding: A review[J]. Carbon, 2023, 205: 10-26.

- [15] 刘练,郭玉洁,刘斌. 聚合物基复合材料分层损伤缺陷的研究现状及展望[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 265-276.
- [16] 杜磊,张海燕,黄耀林. 碳纳米管复合电磁屏蔽涂料的研究[J]. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 414-417.
- [17] CHUNG D D L. Materials for electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2000, 9(3): 350-354.
- [18] 许传民. 氧化石墨烯增强碳纤维织物的力学性能及电磁屏蔽性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [19] ZHU L, MO R, YIN C G, et al. Synergistically constructed electromagnetic network of magnetic particle-decorated carbon nanotubes and MXene for efficient electromagnetic shielding [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(50): 56120-56131.
- [20] ABBASI H, ANTUNES M, VELASCO J I. Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 103: 319-373.
- [21] ZHAN Y, CHENG Y, YAN N, et al. Lightweight and self-healing carbon nanotube/acrylic copolymer foams: Toward the simultaneous enhancement of electromagnetic interference shielding and thermal insulation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129339.
- [22] 杨力妮,鲁媛媛,青艳. 导电聚合物与 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合吸波织物的研究进展[J]. 合成纤维, 2023, 52(4): 41-45.
- [23] LIU L, CHEN S, XU A, et al. Manufacturing high sensitive strain sensor of polyurethane nanofiber mat/AgNWs by simple dip-dry method [J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(2): 359-365.
- [24] 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.
- [25] 孔振兴,李桂英,危青. 有机蒙脱石对DAP基单向玻璃纤维层合板力学性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2013, 7(3): 156-161.
- [26] 秦诗.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MWCNTs/PEEK电磁屏蔽材料的制备及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [27] 钱伟. 石墨烯组装膜的电磁屏蔽效能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
- [28] WANG H, LI S, LIU M, et al. Review on shielding mechanism and structural design of electromagnetic interference shielding composites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(6): 2100032.
- [29] 张继君. 化学镀Ni-Cu-P对Fe基非晶合金电磁屏蔽性的影响研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [30] 张小博,白大为,方慧. 单层金属网对低频探地雷达波屏蔽效能研究[J]. 中国西部科技, 2015, 14(10): 37-43.
- [31] 王焯. 多种填料粒子协同增强导电聚合物复合材料电磁屏蔽效能[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [32] 张春艳,任烜,常英杰. 多层纤维增强环氧树脂复合材料结构设计与电磁屏蔽效能预测模型[J]. 塑料科技, 2023, 51(1): 7-13.
- [33] 刘莉滋. 合金化对Mg-Zn-Zr镁合金电磁屏蔽性能和力学性能的影响[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.
- [34] 陈灵奇. 连续纤维增韧SiC基复合材料力学及电磁屏蔽性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016.
- [35] 李翔. 基于MXene的纸基电磁屏蔽材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2022.
- [36] ZHU S, SHI R, QU M, et al. Simultaneously improved mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber fabrics/epoxy composites via interface engineering [J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 207: 108696.
- [37] MISHRA S, KATTI P, KUMAR S, et al. Macroporous epoxy-carbon fiber structures with a sacrificial 3D printed polymeric mesh suppresses electromagnetic radiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 384-394.
- [38] LI Y, ZHANG H, LIU Y, et al. Synergistic effects of spray-coated hybrid carbon nanoparticles for enhanced electrical and thermal surface conductivity of CFRP laminates [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 105: 9-18.
- [39] DUAN N, SHI Z, WANG J, et al. Multilayer-structured carbon fiber fabric/graphene oxide/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /epoxy composite for highly efficient mechanical and electromagnetic interference shielding [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 156038.
- [40] SINGH B P, CHOUDHARY V, SAINI P, et al. Designing of epoxy composites reinforced with carbon nanotubes grown carbon fiber fabric for improved electromagnetic interference shielding [J]. *AIP Advances*, 2012, 2(2): 22151-22151-6.
- [41] SINGH B P, BHARADWAJ P, CHOUDHARY V, et al. Enhanced microwave shielding and mechanical properties of multiwall carbon nanotubes anchored carbon fiber felt reinforced epoxy multiscale composites [J]. *Applied Nanoscience*, 2014, 4(4): 421-428.
- [42] ZHOU J, ZHU B, ZHAO W, et al. Pomegranate-like  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  nanospheres/carbon fiber network for interface enhancement structure-function PEEK composites with good electromagnetic interference shielding and thermal conductivity [J]. *Composites Communications*, 2024, 50: 102015.

- [43] BOROUJENI A Y, TEHRANI M, MANTEGHI M, et al. Electromagnetic shielding effectiveness of a hybrid carbon nanotube/glass fiber reinforced polymer composite [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the ASME*, 2016, 138(4): 41001.
- [44] ROJAS J A, RIBEIRO B, REZENDE M C. Influence of serrated edge and rectangular strips of MWCNT buckypaper on the electromagnetic properties of glass fiber/epoxy resin composites [J]. *Carbon*, 2020, 160: 317-327.
- [45] UD DIN I, NARESH K, UMER R, et al. Processing and out-of-plane properties of composites with embedded graphene paper for EMI shielding applications [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 134: 105901.
- [46] ZHAO Z J, ZHANG B Y, DU Y, et al. MWCNT modified structure-conductive composite and its electromagnetic shielding behavior [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 130: 21-27.
- [47] LU G, LI X, JIANG H. Electrical and shielding properties of ABS resin filled with nickel-coated carbon fibers [J]. *Composites Science and Technology*, 1996, 56(2): 193-200.
- [48] EKEN T Y, KAYKILARLI C, KUCUKELYAS B, et al. Electromagnetic shielding effectiveness and impact test performance of carbon fiber reinforced polymer composites with hematite and goethite [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2024, 309(2): 2300271.
- [49] JALALI M, DAUTERSTEDT S, MICHAUD A, et al. Electromagnetic shielding of polymer-matrix composites with metallic nanoparticles [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(6): 1420-1426.
- [50] ROHINI R, VERMA K, BOSE S. Interfacial architecture constructed using functionalized MWNT resulting in enhanced EMI shielding in epoxy/carbon fiber composites [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(4): 3974-3982.
- [51] JANG D, KIM B J, NAM I W. A Comprehensive study on EMI shielding performance of carbon nanomaterials-embedded CFRP or GFRP composites [J]. *Polymers*, 2022, 14(23): 5224.
- [52] 钱怡帆. 纤维增强地聚合物复合材料电磁屏蔽与热学性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- [53] QIU B, ZHANG X, XIA S, et al. Magnetic graphene oxide/carbon fiber composites with improved interfacial properties and electromagnetic interference shielding performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 155: 106811.
- [54] KONG W W, SHI J F, ZOU K K, et al. Synergistically optimizing interlaminar and electromagnetic interference shielding behavior of carbon fiber composite based on interfacial reinforcement [J]. *Carbon*, 2022, 200: 448-455.
- [55] 余涛厚. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C的制备及其对碳纤维复合材料电磁屏蔽性能的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.
- [56] 邓云飞, 张海燕, 韩聪爱. 三维蜂窝状碳包纳米铁颗粒复合材料的制备及吸波性能的研究 [J]. *材料研究与应用*, 2020(3): 171-178.
- [57] 张芸齐, 刘丹萍, 雷羨盈. 低收缩地质聚合物混凝土的配制及在海堤工程中的应用研究 [J]. *材料研究与应用*, 2022(2): 214-221.
- [58] ZAKARIA M R, MD AKIL H, ABDUL KUDUS M H, et al. Hybrid carbon fiber-carbon nanotubes reinforced polymer composites: A review [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176: 107313.
- [59] GONG S, ZHU Z H, ARJMAND M, et al. Effect of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding of carbon fiber reinforced polymer composites [J]. *Polymer Composites*, 2018, 39: E655-E663.
- [60] 常英杰. 低反射纤维增强电磁屏蔽复合材料设计及导热功能化研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
- [61] WU H, DRZAL L T. Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties [J]. *Carbon*, 2012, 50(3): 1135-1145.
- [62] SHEN B, ZHAI W, ZHENG W. Ultrathin flexible graphene film: An excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(28): 4542-4548.
- [63] KUNRATH K, KERCHE E F, REZENDE M C, et al. Mechanical, electrical, and electromagnetic properties of hybrid graphene/glass fiber/epoxy composite [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2019, 27(5): 262-267.
- [64] JANG D, CHOI B H, YOON H N, et al. Improved electromagnetic wave shielding capability of carbonyl iron powder-embedded lightweight CFRP composites [J]. *Composite Structures*, 2022, 286: 115326.
- [65] 吴龙强, 欧云福, 茅东升. 取向碳纳米管纤维纱插层碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能及增韧机制 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(10): 5611-5620.
- [66] FU A, OU Y, WU L, et al. Free-standing CNT film for interlaminar toughening: Insight into infiltration and thickness effects [J]. *Polymers*, 2023, 15(17): 3579.
- [67] WENG Y, LIU K, OU Y, et al. Towards developing advanced CFRP with simultaneously enhanced fracture toughness and in-plane properties via interleaving CNT/PEI hybrid veils [J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(13): 12338-12348.
- [68] PARK B, HWANG S, LEE H, et al. Absorption-dominant electromagnetic interference (EMI) shielding

across multiple mmwave bands using conductive  
patterned magnetic composite and double-walled

carbon nanotube film [J]. *Advanced Functional  
Materials*, 2024 :2470236-2470236.

## Research Progress on Nano Modification Process of Fiber-Reinforced Polymers in Electromagnetic Shielding Effect and Mechanical Properties

WU Miaomiao<sup>1,2</sup>, OU Yunfu<sup>1\*</sup>, ZHANG Yunxiao<sup>1,3</sup>, MA Tiantian<sup>1,3</sup>, MAO Dongsheng<sup>1\*</sup>

(1. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;  
2. School of Materials Science and Photovoltaic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing  
100049, China; 3. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** With the rapid development of wireless connectivity and electronic devices, electromagnetic wave pollution has increasingly become one of the focuses of public attention. Therefore, the demand for electromagnetic interference shielding materials has soared. This demand spans various aspects, from daily communication devices (such as antennas and base stations) to military fields (such as radar systems and electronic warfare equipment), aiming to reduce the impact of electromagnetic radiation on the surrounding environment and human health, as well as to prevent electromagnetic detection and interference from the enemy. Hence, the development of materials with excellent mechanical properties and electromagnetic shielding capabilities is particularly important and urgent. Fiber-reinforced polymer electromagnetic shielding composites not only exhibit efficient electromagnetic shielding capabilities but also demonstrate outstanding mechanical properties, meeting the application requirements in harsh environments. However, most current research focuses on discontinuous fiber-reinforced polymer-based composites, while relatively speaking, continuous reinforcement structural materials with superior mechanical properties have received less attention due to the imperfect and small-scale electromagnetic shielding modification process. This article reviews four main nano-modification processes aimed at enhancing the electromagnetic shielding performance of continuous fiber-reinforced polymers. Among them, spraying and intercalation methods are widely used due to their simple operation; while in-situ growth method, although having more complex steps, can fill nano-functional materials on the fiber surface and in the fiber gaps; matrix modification method is the most widely used technology, achieving a deeper integration of nano-functional materials with fiber-reinforced polymers. When nano-modifying fiber-reinforced polymer composites, using a composite of multiple nano-fillers can significantly balance and enhance the electromagnetic shielding and mechanical properties of the composites compared to a single filler. Therefore, for the optimization of nano-modification processes, the future trend is towards the modification of nano-functional fillers and the composite of multiple fillers, by intercalating existing mature nano-functional thin layers with FRP composites, enhancing and improving research on thicker continuous fiber-reinforced polymer composites in the field of electromagnetic shielding, to obtain structural and functional integrated composites.

**Keywords:** electromagnetic shielding; fiber-reinforced polymers; nano-modification; matrix modification method; in-situ growth; spraying; interleaving; mechanical properties

(学术编辑:罗永皓)