

聚偏氟乙烯基电磁屏蔽材料的研究进展

谭妍妍¹, 尚晓煜¹, 孙俊卓¹, 邵会菊², 秦舒浩^{1,2}, 张道海^{1*}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014)

摘要: 雷达吸波材料 (RAM)、军事装备隐身性能以及电子信息技术(IT) 的快速发展, 造成了特定类型的电子环境污染, 亟需研发高性能的电磁屏蔽材料。其中, 聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有良好介电性、热电性、压电性、相容性和界面黏附性的高分子材料, 这些优异的性能使 PVDF 在电磁屏蔽研究领域中广泛研究。因此, 本文综述了泡孔架构、共连续结构和层状结构等不同架构设计的 PVDF 基复合材料的电磁屏蔽性能, 得出新型复合材料、碳系导电粒子等填料在 PVDF 基电磁屏蔽材料中的最新研究成果, 此外, 架构设计也能有效克服低导电高分子复合材料(CPCs)的过渗阈值高的问题, 使电磁屏蔽复合材料满足更多场合的应用需求, 其未来发展方向尤为广泛。

关键字: 聚偏氟乙烯; 架构设计; 电磁屏蔽; 过渗阈值

随着科技的发展, 电子设备和通信技术已应用于社会的各个领域, 大多数电子和通信设备使用的是电磁波谱(GHz 频率)的微波区域, 在造福人类的同时, 人类的健康也时刻承受被辐射的危害^[1]。电磁辐射污染已成为仅次于空气、水和噪声污染的重要环境污染物, 成为第 4 大公害^[2], 因此研发高性能的电磁屏蔽材料显得尤为重要^[3]。传统电磁屏蔽材料以较重的金属为基础, 聚合物表面金属化电磁屏蔽材料也曾因其复杂程序和抗腐蚀性能低而限制了广泛发展^[4]。目前, 研究发现电磁屏蔽材料不断朝着“薄、轻、宽、强”以及耐腐蚀的方向发展^[5]。

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种具有重复单元(CH₂-CF₂)的热塑性半结晶聚合物, 具有理想的微波吸收性能、界面相容性以及良好的介电性和生物相容性, 使得 PVDF 纳米复合材料在电磁屏蔽领域的作用成为关注热点^[6]。Zha 等^[7]利用多壁碳纳米管(MWCNT)易于通过熔融混合法制备 PVDF/乙烯- α -辛烯嵌段共聚物(OBC)/MWCNT 纳米复合材料, 通过简单高效、可扩展的界面策略将 MWCNT 分散在 PVDF 和 OBC 相的界面上, 实现界面上电荷载流子的积累和强烈的界面极化效应。低频下该纳米复合材料在 X 波段范围内显示出约 34 dB 的高电磁干扰屏蔽效能(EMI SE)。

文章综述了对 PVDF 基聚合物纳米复合材料进行泡孔结构、共连续结构、多层结构以及隔离网络等特殊的微观结构设计, 以及金属、聚合物基以及碳系等导电填料的选择, 并在此基础上对 PVDF 基电磁屏蔽复合材料进行高效导电网络的构筑, 得到的双逾渗网络结构, 不仅使材料的导电率有所提升, 还可增加电磁波在复合材料相界面的多次反射、散射及吸收, 从而提高电磁屏蔽效能^[8]。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0282

收稿日期: 2022-03-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52163001); 贵州民族大学科研平台资助项目(GZMUGCZX[2021]01); 贵州省省级科技计划(黔科合平台人才-CXTD[2021]005, 黔科合平台人才-GCC[2022]010-1, 黔科合基础[2020]1Y211); 贵州省省级科技计划(黔科合成果(2019)4022号); 贵阳市专家工作站(ZJGZZ2021-07); 贵阳市白云区科技计划(白科合同[2020]28号)

通讯联系人: 张道海, 主要从事高性能复合材料设计开发及应用研究, E-mail: zhangdaohai6235@163.com

1 电磁屏蔽材料的屏蔽机理

电磁屏蔽，即利用屏蔽体的反射、衰减等使得电磁辐射场源所产生的电磁能流不进入被屏蔽区域。屏蔽电磁波其中一种做法是利用屏蔽体对干扰源进行隔断或者包围，从而降低干扰源对周边环境高敏感度设备和人员的辐射侵害，另一种做法是对要保护的设备进行屏蔽体隔断或者包围，以避免外部电磁干扰源对其造成损害^[9]。

谢昆诺夫(Schelkunoff)电磁屏蔽理论^[10]认为，电磁波传播到屏蔽材料表面时，通常有 3 种不同机理进行衰减：(1) 未被反射而进入屏蔽体的吸收损耗；(2) 在入射表面的反射损耗；(3) 在屏蔽体内部的多重反射损耗。

对于均匀体系的电磁屏蔽材料，通常采用 Schelkunoff 公式

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

式中： SE_R 为反射损耗效率； SE_A 为吸收损耗效率； SE_M 为多次反射损耗效率； SE_T 是总电磁干扰屏蔽效能(EMI SE)。通常采用 EMI SE 作为衡量材料对电磁波屏蔽能力的定量指标^[11]。

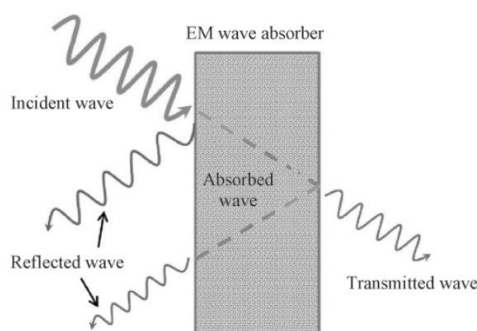


Fig. 1 Schematic diagram of electromagnetic shielding mechanism^[13]

2 PVDF 基电磁干扰屏蔽复合材料的结构设计

根据 Schelkunoff 的电磁波界面传导理论，材料的电磁屏蔽能力主要归因于电磁反射和电磁吸收。构建完美的导电网络结构，可以使材料具有优良的导电性和滞回损耗，并能有效地吸收多界面反射。对于多重反射机制的影响，笔者无法具体计算，但是通过结构设计可根据不同的屏蔽要求调整屏蔽中的衰减机制，能显著提高电磁屏蔽效能，从而提高电磁屏蔽材料的可控性和设计空间。目前，聚合物电磁屏蔽材料的结构设计主要包括泡孔结构、共连续结构、层状结构和隔离结构设计^[12]。

2.1 泡孔结构

1982 年，Suh 教授等首先提出微孔发泡技术并定义微孔的泡孔尺寸和密度范围在 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间和 $10^9\sim 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 。由于在材料内部形成的微孔尺寸小于聚合物内部缺陷的尺寸，微孔填充在缺陷的位置，能阻止缺陷的进一步发展，提高材料的韧性，所以，微孔发泡材料具有更优异的冲击性能和疲劳寿命^[13]。泡孔结构不仅有效降低导电聚合物的密度，而且电磁波在泡孔壁上发生多重反射损耗，泡孔中气体的存在提高复合材料表面的阻抗匹配性、增加对电磁波的吸收损耗，有效提高电磁屏蔽效率^[14]。

对于高纳米填料含量的聚合物基复合材料，超临界流体发泡技术制备的复合材料泡沫存在发泡倍率低及泡孔均匀度差等缺点，需采用特殊的泡孔制备技术来制备高倍率或泡孔均匀度高的聚合物复合材料泡沫。其中，超临界 CO_2 优异的溶解性能常被用作解决这些难题。Zhao 等^[15]通过超临界

CO₂ 法制备了 PVDF/氧化石墨烯(GO)复合微发泡材料, 石墨烯纳米片 的质量分数为 10%时, 复合微发泡材料孔隙率达 48.7%, 获得了 27 dB 的屏蔽效能。此外, 还以此方法成功制备轻质 PVDF/Fe₃O₄/CNTs 三元纳米复合发泡材料, 在 Fe₃O₄ 质量分数为 5%、CNTs 质量分数为 8%时, 所得的微孔发泡复合材料的密度为 0.438 g/cm³、电导率为 1.33×10⁻³ S/cm、特定电磁屏蔽效能值为 38.8 dB/(g/cm³)。Zhang 等^[16]通过优化前处理和 CO₂ 物理发泡工艺, 成功开发出致密致密、微孔形貌均匀的 PVDF/镍链复合泡沫材料。导磁性 PVDF/10% 镍链泡沫在 X 波段具有高于 26.8 dB 的 EMI SE。为了在 PVDF 基电磁屏蔽材料更易产生泡孔, 化学发泡剂不失为优异的选择, 化学发泡剂不仅自身分解气体产生泡孔, 还可通过溶解混合物中多余物质, 产生孔洞, 形成泡沫结构。Eswaraiah 等^[17]通过溶液混合及化学发泡(热压中, 发泡剂(2,2'-偶氮二异丁腈, AIBN)分解生成 N₂, 产生泡孔结构)的方法制备了聚偏氟乙烯/石墨烯(PVDF/GE)复合泡沫, 含 5%GNP 的 PVDF/GE 复合材料在 X 频段的电磁屏蔽效能约 20 dB。Zhang 等^[18]通过溶液铸造和压缩成型制备了柔性 PVDF/CNTs/Ni@CNTs 复合泡沫薄膜, 其中, Ni@CNTs 的制备过程中添加 85%水合肼溶液(N₂H₄·H₂O)做发泡剂, 在反应釜中反应。PVDF/CNTs/Ni@CNTs 复合泡沫薄膜总制备流程如图 2 所示, 在 Ni 链质量分数为 10%时获得了 26.8 dB 的电磁屏蔽效能, 泡沫密度为 1 g/cm³。独特的微孔结构和凝聚的导磁性镍链网络通过促进多次反射、介电损耗、极化损耗和磁损耗, 赋予复合泡沫在 X 波段以吸收为主的屏蔽特性。这种轻质复合泡沫塑料的制备为高性能 EMI 屏蔽材料进一步应用于建筑、航空航天和电子领域提供了可能^[19]。

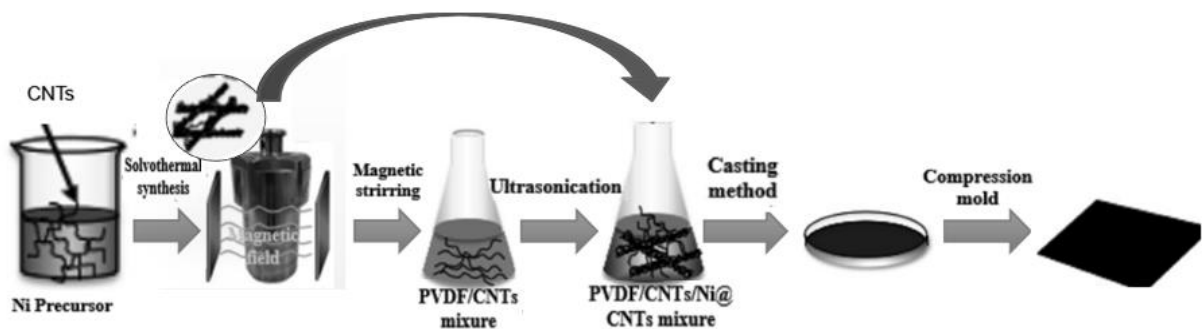


Fig. 2 Schematic diagram of flexible PVDF/CNTs/Ni@CNTs composite prepared by solution casting and compression molding^[22]

2.2 共连续结构

共连续结构多应用于不相容的聚合物共混体系, 通过改变聚合物配比、制备方法及改性填料基团等, 使得导电电磁填料选择分布于某一相中形成共连续形貌^[20]。共连续结构的形成和填料的选择分布可构建双逾渗网络结构, 促进材料导电性能的提升, 经过选择性分布导致不同相间导电性能存在差异, 增加了电磁波在相界面的多次反射、散射及吸收, 提高材料电磁屏蔽效能^[21]。

随着电子器件的迅速发展和广泛应用, 具有双连续结构的双渗流复合材料由于其填料含量低, 被认为是电磁干扰屏蔽领域最有前景的材料之一。当然, 也存在构建双渗流结构的同时, 难以提高复合体系的导电性。为了解决难题, 通过组合复合液滴^[22]与共连续共混形态制备, 在三元共混体系中熔体混合实现了三连续结构的分层结构, 制备高性能聚偏氟乙烯基电磁屏蔽复合材料。Dou 等^[23]在含 MWCNTs 的不混溶三元共混体系中实现超低渗阈值和优异的电磁屏蔽效果。通过热力学和

动力学条件的调整，聚偏氟乙烯/聚苯烯/高密度聚乙烯(PVDF/PS/HDPE)三元共混体系在熔体混合后形成了三连续结构和 MWCNTs 在界面 PS 相中的选择性分布。该复合材料的超渗阈值可达 0.022% (体积分数)，导电率为 9×10^{-2} S/m，且仅在 1.6% MWCNTs 的负载下就表现出了 31 dB 的优异屏蔽效果^[24]。Wang 等^[25]在聚苯乙烯 (PS) /PVDF/MXene 共连续复合体系中构建了一种层状双渗流结构。在厚度为 1.35 mm 且 MXene 质量分数为 12% 时，共连续复合体系的导电率为 1.18 S/m、EMI 为 55 dB。这项工作为开发具有新型双渗流结构、低填充物含量和优异电磁干扰屏蔽性能的电磁干扰材料提供了深刻的指导。此外，亦可通过依附于支撑材料来构建共连续结构，Fan 等^[26]以 PVDF 为胶黏剂，将石墨烯(GE)纳米片粘接在非织造布上，如 Fig.3 所示。采用循环 GE 分散浸渍-干燥工艺制备了具有不断增加 GE 吸附量的非织造复合材料，形成了更加导电的网络。通过超声振动分析和形貌观察证实了 PVDF 在 GE 纳米片与非织造布骨架之间的结合作用。在 1~18 GHz 的宽入射频率下的屏蔽效果评估结果表明，整体电磁干扰屏蔽效果超过 20 dB，主要以吸收损耗机制为主。综上，虽然通过构筑共连续结构的同时提高了电磁屏蔽性能，但是并未从根本上解决复合材料电导率低的问题，这将为未来电磁屏蔽材料从提高共连续结构的电导率方面打下基础。

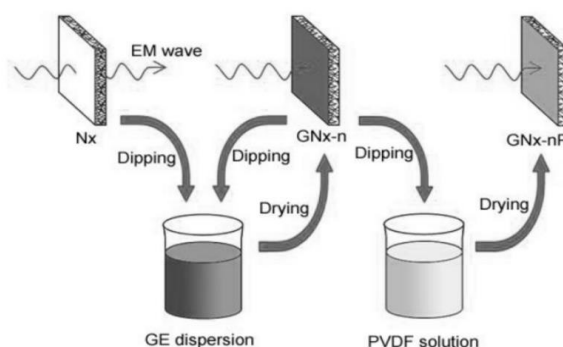


Fig. 3 Schematic diagram of PVDF composite material impregnation drying process^[26]

2.3 层状结构

多层结构的设计目的主要是为了使复合材料在保持高电磁屏蔽效能的情况下，尽量减少表面反射损耗，降低二次电磁波污染以及避免信息泄露。同时，多层界面的内部多重反射损耗可以进一步提高复合材料的电磁屏蔽性能，这种结构应用于军事装备中可以提高装备的隐身性能，但多层结构的构建和高的电磁屏蔽效能存在难以实现的缺陷。

为了解决难题，研究探索得到电磁屏蔽织物因其柔软性、透气性、易加工而成为一种简单易得的层状电磁屏蔽材料^[27]。Fan 等^[28]采用石墨烯(GE)纳米片与聚偏氟乙烯(PVDF)胶黏剂的混合涂层方法，制备基于非织造布的类型织物电磁屏蔽复合材料，涂覆 25 g/L GE 后，复合 SE 达到 31.2 dB、透射电磁波的电场/磁场强度降低了约 97%。此外，通过多种制备方式复合亦可解决多层结构的难以实现的难题。Yang 等^[29]通过静电纺丝、真空辅助过滤和热压缩技术制备的由聚偏氟乙烯(PVDF)层和导电填料层(银纳米线(AgNW)和 MXene)组成的焦耳发热夹层结构的电磁干扰屏蔽膜，其中，独立的 AgNW 导电层使多层膜具有优异的导电性和电磁干扰屏蔽性能(如 Fig. 4)。MXene 纳米片包裹在 AgNW 骨架中，有效地提高了 PVDF-AgNW/MXene 薄膜的导电性和力学稳定性。当 AgNW 质量分数仅为 1.28% 时，X 波段的电磁干扰 SE 达到了令人满意的 45.9 dB。

基于电磁屏蔽原理，电磁屏蔽高效能的实现可由材料对电磁波的吸收来实现，而对于防止目标被识别的 RAM 在一些具有重要的战略领域已经成为必不可少的。Darwish 等^[30]制备了一种在六铁氧体(HF)磁性包裹体存在下，用剥离石墨(EG)制备 PVDF 复合样品的新型 RAM。研究表明，HF，PVDF 和 EG 的最佳质量分数可获得较高的 RAM。在制备的复合材料内部，EG 作为导电通道，增加介质和磁损耗，这两者对于捕获传入的电磁辐射和通过吸收提高总电磁屏蔽是至关重要的。在保持电磁辐射吸收的导电轨迹方面，EG 的整体屏蔽效率(性能)提高至 50 dB。以上所研究的复合材料解决了多层结构电磁屏蔽材料的构建的难题，但复合材料对电磁波高效能的屏蔽却收效甚微。

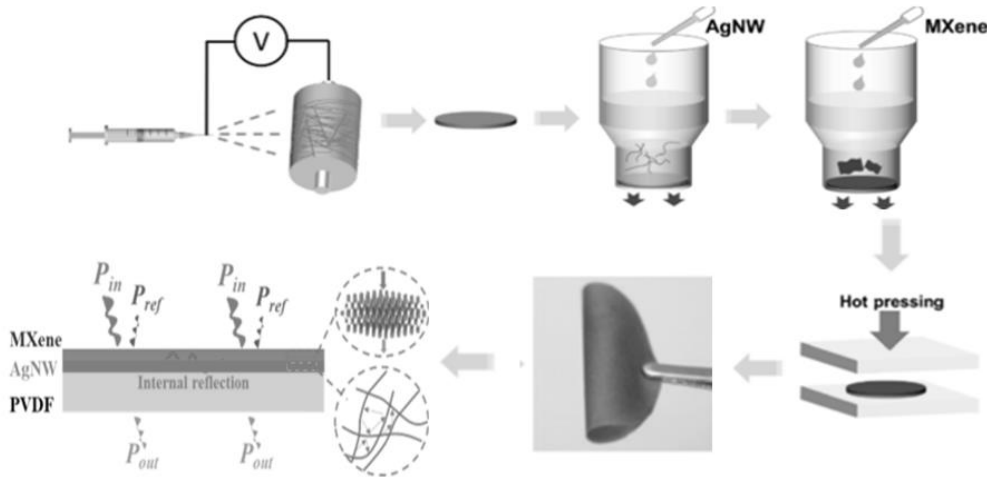


Fig. 4 Preparation of PVDF AgNW/MXene film^[44]

2.4 隔离结构

含有隔离结构的 CPCs 因其具有低填充物含量和高 EMI 性能而受到广泛关注^[31]。隔离结构是导电纳米填料集中于高分子基体粒子周围而非随机分散在聚合物基体中，使得导电粒子更容易在高分子粒子界面处紧密接触并形成导电通路，导致 CPC 的渗滤阈值下降，也就是说，在相同含量导电填料的聚合物中，构建隔离结构，CPC 的电导率要高于随机分布的导电聚合物复合材料。电导率的提高以及导电通路与聚合物基体形成阻抗不匹配界面的增加，同时增加了复合材料的多重损耗能力，可很大程度提高复合材料的电磁屏蔽性能。但隔离结构的构建存在制备方法的限制以及导电率低的缺陷。

可采用多种制备方法共用、添加导电率高的导电颗粒减少这些缺陷。Wang 等^[32]通过机械混合和热压成功制备了分离 PVDF/MWCNTs 复合材料纳米复合材料，如 Fig.5 所示，填充量为 7% (质量分数) 的 PVDF/MWCNTs 样品具有较高的电导率和 EMI 屏蔽效能 (SE)，达到 0.06 S/cm 和 30.89 dB (在 X 波段频率范围内)，远远高于许多 CNT 基复合材料的报告结果。此外该隔离材料以吸收机制占主导地位。Amit 等^[33]采用溶液浇注法制备柔性 PVDF 与 MWCNT 复合膜，通过检测复合膜的介电性能，得出在 MWCNT 中嵌入 PVDF 膜的介质介电常数增强，并且出现磁滞回线，表明可以作为柔性存储器件材料。虽然以上方案确实可以较小提高复合材料的电导率，从而提高电磁屏蔽效能，但是并不明显，后期研究可根据添加导电或磁性颗粒，协同提高复合材料的电磁屏蔽效能。

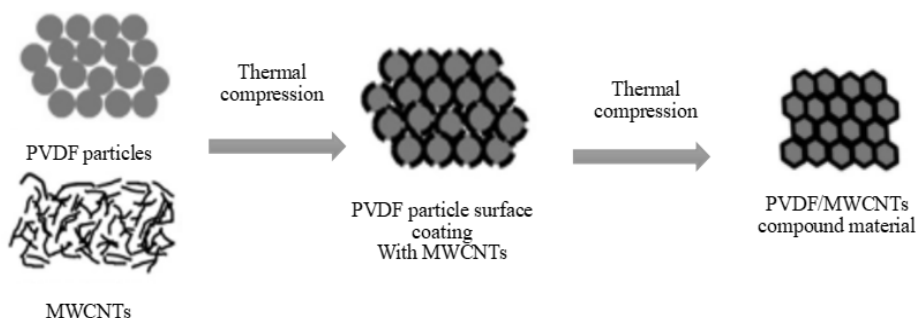


Fig.5 PVDF/MWCNTs composite nanocomposites^[50]

3 结语

伴随 5G 时代的到来, 各种以电磁波为射频信号的电子电器的快速发展, 在造福人类的同时, 还带来了不可避免的电子环境污染。研究人员不断制备以 PVDF 聚合物基电磁屏蔽功能优良的材料, 以此来屏蔽无电信号的输出和传播, 从制备简单的金属材料, 到工业化的聚合物基电磁屏蔽复合材料, 高分子材料的迅猛发展, 打开了对新型电磁屏蔽材料认识的大门。通常是在 PVDF 聚合物中添加导电粒子, 例如金属材料, Ag, Ni, Fe, Co, Au 等, 碳系材料有 C, CNTs, GE 等, 以及改性导电复合材料有 PBA-MWNTs, Ni-MWNTs, PVDF-CIP, Ni-CNTs 等。另外, 对 CPCs 进行结构设计也是提高 SE 的关键步骤, 文章通过探究加入上述导电颗粒并对其进行结构改性, 主要包括泡孔结构、共连续结构、层状结构和隔离结构设计, 通过探讨结构对复合材料电阻率、介电性能、磁导率、最小回波损耗、电场/磁场强度等的影响, 得出加入改性导电颗粒可大幅度提高 PVDF 基电磁屏蔽复合材料的 SE。加入 CPCs 并设计结构类型的电磁屏蔽材料在未来会有很大进展, 这个方式不仅解决了制备“薄、轻、宽、强”电磁屏蔽材料的需求, 还充满了学术挑战和创新性思维, 在充分利用所存材料资源的基础上发展新型电磁屏蔽复合材料, 其综合性能也将适合应用于各大领域中。

参考文献:

- [1] Choudhary H K, Kumar R, Pawar S P, et al. Enhancing absorption dominated microwave shielding in Co@C-PVDF nanocomposites through improved magnetization and graphitization of the Co@C-nanoparticles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21: 15595-15608.
- [2] 申增强, 贺建芸, 武高健, 等. 碳基纳米填料增强微孔发泡电磁屏蔽材料的研究进展 [J]. *塑料工业*, 2021, 49(4): 11-15.
Shen Z Q, He J Y, Wu G J, et al. Research progress in carbon based nano-filler reinforced microcellular foam electromagnetic shielding materials [J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49 (4): 11-15.
- [3] 郭冰之, 梁见莹. 聚偏氟乙烯基电磁屏蔽材料研究进展 [J]. *广东化工*, 2021, 48(16): 106-108.
Guo B Z, Liang J Y. Research progress of polyvinylidene fluoride electromagnetic shielding materials [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48 (16): 106-108.
- [4] 马艺涛, 谢金钊, 武高健, 等. 电磁屏蔽特种工程塑料制备及应用研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(10): 183-190.

高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

- Ma Y T, Xie J Z, Wu G J, et al. Progress in preparation and application of electromagnetic shielding special engineering plastics [J] *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37 (10): 183-190.
- [5] 郭晗, 任芳, 任鹏刚. 疏水性银纳米线/纤维素复合纸的制备及电磁屏蔽性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(8): 81-92.
- Guo H, Ren F, Ren P G. Preparation and electromagnetic shielding properties of hydrophobic silver nanowires/cellulose composite paper [J] *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36 (8): 81-92.
- [6] Kim Y, Yang J. Enhancement of the electroactive β phase in electrospun PVDF fibers by incorporation of CaCO_3 -based Cu hybrid particles prepared using plasma-liquid electrochemical synthesis [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2021, 78: 27-33.
- [7] Zha X J, Pu J H, Ma L F, et al. A particular interfacial strategy in PVDF/OBC/MWCNT nanocomposites for high dielectric performance and electromagnetic interference shielding [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 105:118-125.
- [8] 田恐虎. 聚合物基石墨烯复合材料的制备和电磁屏蔽性能研究 [D].合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- Tian K H. Study on the preparation and electromagnetic shielding properties of polymer- matrix/graphene composites [D].Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [9] 王雪娇, 杨向璟, 温变英. 聚乙烯醇缩丁醛/镀镍石墨复合材料薄膜的电磁屏蔽性能及机理 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(5): 51-56.
- Wang X J, Yang X J, Wen B Y. Electromagnetic shielding performance and mechanism of polyvinyl butyral/nickel plated graphite composite film [J] *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35 (5): 51-56.
- [10] 张晓宁. 层状复合电磁屏蔽材料的设计与制备 [D]. 北京:北京工业大学, 2000.
- Zhang X N. Design and manufacture of laminated electromagnetic shielding composite [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2000.
- [11] 张晓阳, 杜鸿达, 陈威, 等. 石墨烯/聚甲醛复合材料的摩擦学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(12): 61-66.
- Zhang X Y, Du H D, Chen W, et al. Tribological properties of polyformaldehyde composites modified by graphene [J] *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37 (12): 61-66.
- [12] 梁琨, 李姜, 郭少云. (聚丙烯-炭黑)/聚丙烯层状复合材料的结构和电磁屏蔽性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(9): 34-37.
- Liang K, Li J, Guo S Yn. Structure and electromagnetic interference shielding properties of (polypropylene-carbon black)/polypropylene microlayered composites [J] *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30 (9): 34-37.
- [13] 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: 1296-300.
- [14] 曾水萍. 柔性 PVDF 基聚合物的电磁屏蔽与微孔发泡性能研究 [D].金华:浙江师范大学, 2020.
- Zeng S P. Study on electromagnetic interference shielding and microcellular foaming properties of flexible PVDF-based polymers [D].Jinhua: Zhejiang Normal University, 2020.
- [15] Zhao B, Zhao C, Hamidinejad M, et al. Incorporating a microcellular structure into PVDF/graphene-nanoplatelet composites to tune their electrical conductivity and electromagnetic interference shielding properties [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 10292-11300.
- [16] Zhang H, Zhang G, Gao Q, et al. Multifunctional microcellular PVDF/Ni-chains composite foams with enhanced

- electromagnetic interference shielding and superior thermal insulation performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122304-122320.
- [17] Eswaraish V, Sankaranarayanan V, Ramaprabhu S. Functionalized graphene–PVDF foam composites for EMI shielding [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296: 894-898.
- [18] Zeng S P, Li X P, Li M J, et al. Flexible PVDF/CNTs/Ni@CNTs composite films possessing excellent electromagnetic interference shielding and mechanical properties under heat treatment [J]. *Carbon*, 2019, 155: 34-43.
- [19] Deng S, Zhu Y L, Qi X D, et al. Preparation of polyvinylidene fluoride/expanded graphite composites with enhanced thermal conductivity via ball milling treatment [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 1-7.
- [20] 朱红, 吕亚栋, 黄亚江, 等. SiO₂ 纳米粒子填充 PS/PMMA 共连续共混物的应力松弛行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(10): 47-50.
- Zhu H, Lü Y D, Huang Y J, et al. Influence of SiO₂ nanoparticles on the shear stress relaxation behavior of co-continuous PS/PMMA blends [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28 (10): 47-50.
- [22] Dong W, He L, Chen C, et al. Preparation and electromagnetic shielding performances of graphene/TPU–PVDF nanocomposites by high-energy ball milling [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33: 1817-1829.
- [23] Dou R, Shao Y, Li S, et al. Structuring tri-continuous structure multiphase composites with ultralow conductive percolation threshold and excellent electromagnetic shielding effectiveness using simple melt mixing [J]. *Polymer*, 2016, 83: 34-39.
- [24] Dou R, Shao Y, Li S L, et al. Structuring tri-continuous structure multiphase composites with ultralow conductive percolation threshold and excellent electromagnetic shielding effectiveness using simple melt mixing [J]. *Polymer*, 2016, 83: 34-39.
- [25] Wang J, Yang K, Wang H, et al. A new strategy for high-performance electromagnetic interference shielding by designing a layered double-percolated structure in PS/PVDF/MXene composites [J]. *European Polymer Journal*, 151: 110450-110463.
- [26] Fan Z, Liu R, Cheng X. Nonwoven composite endowed with electromagnetic shielding performance by graphene nanosheets adherence [J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2021, 113: 1411-1417.
- [27] Tugirumubano A, Vijay S J, Go S H, et al. Investigation of mechanical and electromagnetic interference shielding properties of nickel-CFRP textile composites [J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2018, 27: 2255-2262.
- [28] Fan Z W, Liu R T, Cheng X J. Preparation and characterization of electromagnetic shielding composites based on graphene-nanosheets-loaded nonwoven fabric [J]. *Coatings*, 2021, 11: 424-435.
- [29] Yang S, Yan D X, Li Y, et al. Flexible Poly (vinylidene fluoride)-MXene/silver nanowire electromagnetic shielding films with Joule heating performance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60: 9824-9832.
- [30] Darwish M A, Morchenko A T, Abosheisha H F, et al. Impact of the exfoliated graphite on magnetic and microwave properties of the hexaferrite-based composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 878: 160397-160407.
- [31] 张露露. PVDF 基导热导电复合材料的制备与性能研究 [D]. 合肥: 安徽大学, 2018.
- Zhang L L. Preparation and properties of PVDF-based thermal and electrical conductive composites [D]. Hefei: Anhui University, 2018.

- [32] Wang H, Zheng K, Zhang X, et al. Segregated poly(vinylidene fluoride)/MWCNTs composites for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2016, 90: 606-613.
- [33] Das A K, Raul C K, Karmakar R, et al. Study of enhanced dielectric permittivity of functionalize multiwall carbon nanotube-based polyvinylidene fluoride free-standing film for flexible storage device [J]. *Physics Letters A*, 2021, 407: 127455-127464.

Progress of Polyvinylidene Fluoride Electromagnetic Shielding Materials

Yanyan Tan¹, Xiaoyu Shang¹, Junzhuo Sun¹, Huiju Shao², Shuhao Qin^{1,2}, Daohai Zhang^{1*}

(1.College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025,China; 2. National Engineering Research Center of Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014,China)

ABSTRACT: The rapid development of radar absorbing materials (RAM), stealth performance of military equipment, and electronic information technology (IT) has caused specific types of electronic environmental pollution, and it is urgent to develop high-performance electromagnetic shielding materials. Among them, polyvinylidene fluoride (PVDF) has advantages of good dielectric properties, pyroelectric properties, piezoelectric properties, compatibility and interfacial adhesion. These excellent properties make PVDF popular in the field of electromagnetic shielding research. Therefore, in this paper, the electromagnetic shielding properties of PVDF-based composites designed with different architectures such as cell structure, co-continuous structure and layered structure were reviewed, and the performance of new composite materials, carbon-based conductive particles and other fillers in PVDF-based electromagnetic shielding materials were obtained. The latest research results, in addition, the architecture design can also effectively overcome the problem of high over-permeation threshold of low-conductive polymer composites (CPCs), so that electromagnetic shielding composites can meet the application needs of more occasions, and its future development direction is particularly extensive.

Keywords: polyvinylidene fluoride; architecture design; electromagnetic shielding; over-permeation threshold