http://pmse.scu.edu.cn

功能填料表面修饰对聚合物基复合材料电磁屏蔽性能影响研究进展

王庆宇，温变英
（北京工商大学 化学与材料工程学院，北京 100048）

摘要：对于自身不具备电磁屏蔽性能的聚合物材料而言，加入功能填料是赋予其屏蔽性能的主要方法。然而，简单的填充并不能达到上述目的，填料表面的功能化修饰对聚合物基复合材料电磁屏蔽性能具有重要影响。文中总结了填料表面功能化修饰的主要方法，包括化学镀、表面炭化、包覆聚合物、表面接枝和表面生长金属有机骨架（MOF）等，讨论了各种表面修饰对聚合物基复合材料性能产生的改性效果及最终对电磁屏蔽效能的影响，并对相关研究的未来发展提出了建议。

关键词：功能填料；表面修饰；聚合物基复合材料；电磁屏蔽
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0151-08

随着信息技术的急速发展，电磁干扰和电磁污染问题越来越受到关注，因此研发电磁屏蔽材料十分必要，其中聚合物基电磁屏蔽复合材料因屏蔽效能可调、质轻、易加工、成本低等优点而成为研究热点。大多数聚合物自身不具备导电性，通过添加功能填料赋予聚合物以导电性或/和导磁性是电磁屏蔽材料领域常用的技术方法，常用的功能填料包括碳系填料、金属填料、无机非金属填料等。但由于填料团聚以及填料与基体界面相容性差等问题，所制备复合材料的综合性能往往不尽人意。通过对填料进行合理的表面处理，不仅能改善填料与聚合物之间的界面相互作用，增强界面黏结，还可通过表面功能化修饰赋予填料新的性能以提升聚合物基复合材料的电磁屏蔽效能（Shielding efficiency, *SE*），进而获得性能更优异的复合材料。本文对近年来文献报道的一些填料表面修饰方法及产生的效果进行了归纳和分析。

1 填料表面修饰的主要方法

填料的表面修饰方法包括化学方法和物理方法，因具体操作手段而呈现出不同的类型。

1.1 化学镀

化学镀是指将填料置于含有某种金属离子的溶液中，然后通过向体系内加入还原剂，使金属离子在填料表面均匀沉积形成镀层，从而使填料获得导电或导磁性或进一步提高其导电性的方法。为了获得高负载率和提高镀层的牢固性，在进行化学镀工艺前，一般都需对填料表面进行粗化、敏化或活化处理。

1.1.1 镀银：金属银的电导率很高，镀银是赋予复合材料优异导电性能的主要手段，常以硝酸银溶液为银离子来源。Zhou等[1]将氨水和甲醛加入到分散有羰基铁颗粒（CIP）的硝酸银溶液中，进行还原反应使CIP表面附着一层银颗粒，银镀层优秀的介电性能和导电性共同贡献了优异的电磁屏蔽性

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0001
基金项目：北京市自然科学基金暨北京市教委科技计划重点项目（KZ202110011018）
通讯联系人：温变英，主要从事功能复合材料、聚合物基绿色复合材料研究，E-mail：wenbianying@tsinghua.org.cn

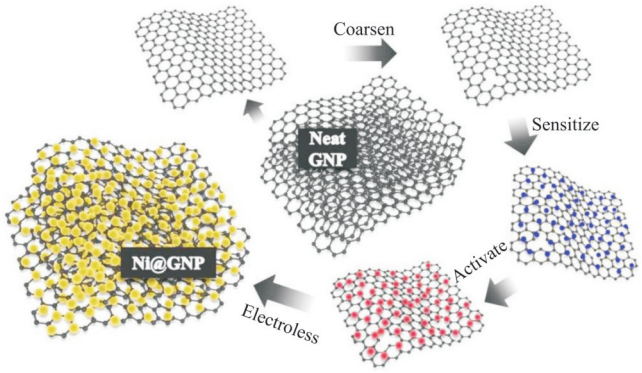


Fig. 1 Schematic for the synthesis of Ni@GNP functional particles[6]

能。Chen等[2]对锶铁氧体@纳米石墨复合粒子进行镀银得到了多界面的银@锶铁氧体@纳米石墨功能复合粒子。样品厚度2 mm时，其最大反射损耗（Return loss, *RL*）在10.9 GHz达到−29 dB。

1.1.2 镀铜：铜的电导率虽不及银，但原料价格低，且铜镀层致密，是填料表面金属化常用的元素之一，其中五水合硫酸铜是常用的铜离子来源。Zhao等[3]先在碳纤维（CF）表面原位聚合聚吡咯，再选用五水合硫酸铜进行化学镀，最终获得CF@PPy@Cu导电复合材料。Kumar等[4]也使用五水合硫酸铜，以水合肼为还原剂成功地在Pd-MWCNT上生成铜颗粒，并可以通过调整铜颗粒的负载量来调整*SE*的大小。

1.1.3 镀磁性金属：虽然镀银和镀铜能提升复合材料的导电能力，能够在电导损耗、介电损耗方面有所贡献，但单一种类的损耗机制不足以大幅提升材料的*SE*。在填料表面施镀磁性金属，不仅可以如施镀其他金属一样提升其导电性，而且还能够赋予复合材料的磁性，从而产生磁损耗，丰富电磁波的能量损耗形式[5]。例如，Wang等[6]采用Fig. 1所示的技术路线，在石墨烯纳米片（GNP）的表面化学镀镍，所得Ni@GNP核壳复合材料，在样品厚度为0.3 mm时表现出57.1 dB的高*SE*。Wu等[7]将多孔硅酸钙（PCS）置于六水合硫酸镍溶液中进行镀镍，得到花椰菜状Ni@PCS核壳复合材料；该材料在X波段仅以0.9 mm的厚度便实现了58.1 dB的电磁屏蔽效果。Luan等[8]以六水合氯化镍和四水合氯化亚铁为金属离子源，对CF进行化学镀，得到表面含Ni-Fe合金的均匀镀层，并制备了CF/Ni-Fe/CNT/硅树脂复合材料，该材料在0~4800 MHz的低频范围内表现出60.2~85.5 dB的高*SE*值。

化学镀的优点是不需要电源、离子利用率高，镀层均匀、且孔隙率低，但离子沉积速度慢、对能源的消耗和废液污染环境问题是仍有待改进的方面。目前，在表面进行镀银、铜、钴、镍等化学镀技术已日渐成熟。

1.2 表面炭化

在填料表面包覆一层致密的石墨层，可以提高复合材料的导电能力，从而有效提升材料的电磁屏蔽能力。该方法以在非金属填料表面进行修饰最为常见。

1.2.1 化学气相沉积：化学气相沉积（CVD）是一种利用气态物质在气固界面进行化学反应而生成固体沉积层的技术。Zhang等[9]以乙炔为碳源，在FeSiAl合金上进行CVD镀碳；研究表明，300 ℃生成的碳包覆片状FeSiAl复合材料具有良好的吸波性能，并且碳涂层还提高了材料的抗腐蚀性能。Kou等[10]将RGO/c-Fe_2O_3粉末在乙炔气氛中分别在400~600 ℃加热，观察发现，3种样品均成功地被炭层所覆盖，且反应温度越高，碳颗粒沉积速度越快，沉积碳的颗粒也越大，甚至生长为纳米纤维。

CVD技术不仅可以提升材料的电导率、延长材料寿命，还能对全新材料和结构的合成路线有所启示，有十分广阔的发展前景。

1.2.2 包覆聚合物后煅烧炭化：作为碳水化合物，聚合物具有充足的碳源。在填料表面先包覆一层聚合物，再通过高温煅烧，使聚合物热解以得到均匀的表面炭化层是有效的填料功能化修饰方法。高晓东[11]将低密度线型聚乙烯（LLDPE）与玻璃纤维（GF）一起加热，使PE高温热解后产生的碳原子均匀沉积

在玻璃纤维表面并生长为石墨烯层。将这种表面炭化的GF作为填料填入到PP基体中后发现,复合材料的电导率、热导率和电磁屏蔽性能均得到提升。Oh等[12]预先在CF上生长氧化锌纳米管,随后在其表面包覆聚多巴胺,并于600 ℃煅烧,成功地在CF上构建了碳纳米线阵列。Ma等[13]在H-Fe_3O_4@SiO_2表面包覆酚醛树脂并在不同温度下炭化,最终得到H-Fe_3O_4@SiO_2@C微球。研究发现,当炭化温度低于650 ℃时,所制备复合材料具有优异的电磁波衰减能力。

使用包覆聚合物后再煅烧获得炭层的方法简便易行,填料表面的石墨化炭层分布均匀,对电磁波的损耗有显著效果,但这一过程需消耗大量能量。

1.3　在填料表面包覆聚合物

原位聚合生成聚合物壳层,是为了发挥聚合物自身的性质来直接或间接地提升*SE*。这种方法是将填料分散至含有单体的溶液中,再加入引发剂使其发生聚合反应,最终在填料表面形成聚合物包覆层。

1.3.1　*包覆导电聚合物*:在填料表面包覆聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(PTh)等结构型导电性高分子,不仅可降低填料与基体间的界面能,而且能发挥导电高分子自身的电导优势,对电磁屏蔽材料性能的提升有益。

Jelmy等[14]向苯胺的盐酸溶液中加入多壁碳纳米管(MWCNT),之后加入掺杂剂进行聚合,最终得到MWCNT/PANI核壳结构复合材料,将其填充到环氧树脂中后,发现PANI层不仅增强了复合材料的电导率和反射损耗,而且还对填料在基体中的分散有所改善。Gabal等[15]向锰锌铁氧体(MZF)的盐酸分散液中加入吡咯,反应得到PPy@MZF复合材料,聚吡咯完全包覆改善了MZF表面的电学性能。Li等[16]将空心玻璃微球@镍锌铁氧体置于含有氧化剂的噻吩单体溶液中进行聚合反应,最终在镍锌铁氧体表面成功包覆了聚噻吩。

1.3.2　*包覆聚多巴胺*:多巴胺在潮湿有氧的碱性环境下会发生自聚合反应生成聚多巴胺(PDA)。PDA结构中的酚羟基和氨基基团还可以发生二次反应,利用这一特点可用来制备多功能复合材料。Wei等[17]将石墨烯纳米片(GNS)加入盐酸多巴胺溶液中,得到PDA@GNS复合材料。此外,还有研究者在薄膜上进行PDA自聚反应,以改善其亲水性等性能[18]。

PDA表面的官能团对金属离子有吸附效果,配合PDA自身的弱还原性先生成少量金属粒子并成为催化活性中心,随后加入强还原剂后可继续促进金属离子还原并形成金属壳层。王洁冰[19]将铜粒子浸入弱碱性多巴胺溶液中,在其表面先形成PDA功能层,再使用硝酸银引入银离子得到Cu@PDA@Ag复合材料。

在填料表面原位包覆聚合物不需进行热加工,可避免热降解的发生,同时不会破坏填料的性质。

1.4　表面生长MOF

金属有机骨架(MOF)是通过化学配位合成的一类晶体聚合物,综合了高孔隙率、高比表面积等特点。利用原位合成法可以在填料表面生长MOF,最终通过高温使MOF分解生成多孔碳和金属及金属氧化物颗粒,获得衰减电磁波的能力。MOF形成的多孔拓扑结构和多种金属的损耗机制相结合,呈现出很好的电磁屏蔽/吸波效果。

Jin等[20]将制得的g-C_3N_4分散在三水合硝酸铜溶液中,加入2-甲基咪唑,得到ZIF-67/C_3N_4,随后在900 ℃热解,得到CN/CoC复合材料。其中,厚度2.6 mm的CN/CoC-500样品,在12.22 GHz时的最佳*RL*为−37.21 dB,有效吸收带宽范围为10.25~16.7 GHz。Liu等[21]向含有PVP的氮化硼纳米管(BNNT)分散液中加入2-甲基咪唑和硝酸钴溶液进行原位合成反应,得到了珠串状的ZIF-67@BNNT前驱体,将其在700~900 ℃煅烧得到Co/C@BNNT(如Fig. 2所示),并以30%的质量分数填充入石蜡制备成复合材料。结果表明,珠串状结构的Co/C@BNNT很好地解决了填料的团聚问题,2.42 mm厚度的Co/C@BNNT-800/石蜡样品实现了-71.7 dB的最小*RL*,且有效带宽达到3.29 GHz。

表面生长MOF形成的有机无机杂化多孔材料,有效增强多重反射损耗及磁损耗,但是,高温炭化热解过程需消耗能量,且由于制备过程复杂、成本高等因素,使其目前仍处于实验室研究阶段[22]。

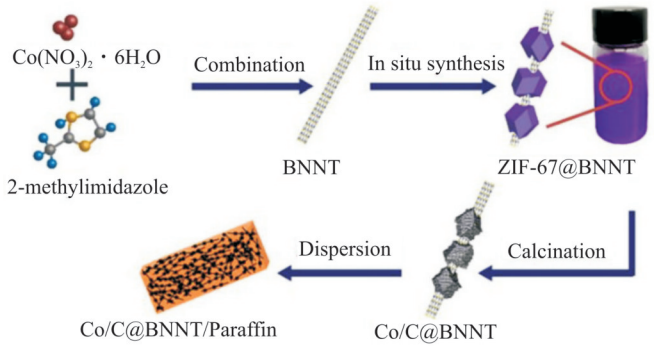


Fig. 2 Schematic illustration of preparing of Co/C@BNNT nanocomposites[21]

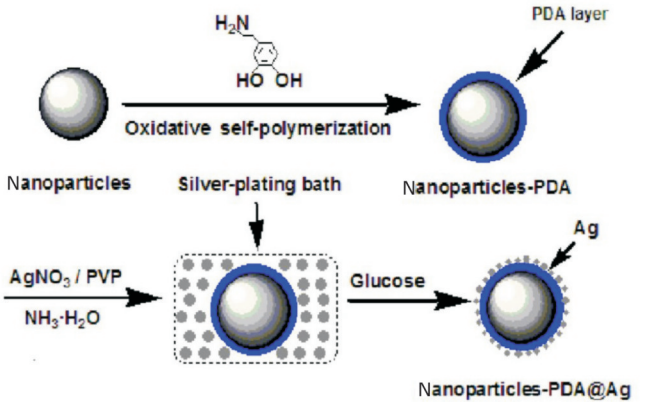


Fig. 3 Schematic illustration of preparation of α-Fe_2O_3/PDA@Ag nanoparticles[25]

1.5 表面接枝

表面接枝是指液相单体在固态填料表面进行的非均相接技反应。在填料表面接枝功能性单体或引入活性基团，可以增强界面黏结，提升聚合物基电磁屏蔽材料的综合性能。

吴同华[23]将叠氮化聚芳醚酮和MWCNT加热反应得到聚芳醚酮接枝碳纳米管，再填充入聚醚醚酮得到复合材料。填料体积分数仅为7.66%的复合材料(厚度2 mm)在8.2~40 GHz范围内*SE*可维持在43.3~53.6 dB，同时电导率达到1.123 S/cm。Lee等[24]分别对MXene和氧化石墨烯（GO）进行羧基和氨基化改性，并通过缩合反应杂化得到MXene-*g*-GO，进一步与聚酰胺6（PA6）混合得到复合材料。填充10%接枝纳米粒子的复合材料表现出11.0 dB（15 GHz）的*SE*值，较PA6/mMXene提高了3~4倍。

表面接枝的改性方法仅改变了填料表面的化学性质，却未改变其本质性质，为填料的多功能化提供了更多的可能性。

2 填料表面修饰产生的效果

以上描述的修饰方法中，多为通过在填料表面包覆或接枝化学组成不同的覆盖层，从而获得核壳结构材料。壳层的引入不仅能够赋予复合材料所期望的功能，而且多层复合材料的界面处还会产生界面极化，使材料对电磁波的介电损耗增加从而提升*SE*。下面从几个方面阐述其效果。

2.1 提升电导率

在填料表面包覆金属、导电聚合物、炭层和生长MOF等修饰方法均可以提升复合材料导电性，增强材料对电磁波的电导损耗和介电损耗能力。

施镀金属可以提升填料的电导率。李倩[25]在α-Fe_2O_3表面自聚生成PDA后再化学镀银，如Fig.3所示，得到α-Fe_2O_3@PDA@Ag复合粒子，其电导率高达2.50×10^4 S/cm，饱和磁化强度达到32.6 emu/g。Li等[26]在PS微球上化学镀银，随后加

入MWCNT得到Ag@PS/MWCNT复合材料。在电磁场作用下,微球表面的银粒子产生偶极极化以及核壳结合处的界面极化,增强了电磁波的能量衰减,从而提升了材料的电磁屏蔽能力。

表面炭化可以提升复合材料的电导率。Huang等[27]将SiC@C颗粒分散到PDMS中得到复合材料,含有质量分数10% SiC@C的PDMS复合材料(厚度0.6 mm)在0.5~3.0 THz范围内显示出优异的屏蔽和吸收性能,最大*SE*和*RL*平均分别达到44.5 dB和19.0 dB。

表面包覆导电高分子可以提升材料的电导率。聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩具有较高的相对介电常数,作为电磁屏蔽材料时发挥的主要作用为电导型损耗。在无机磁性材料表面包覆导电聚合物,可以获得电磁参数匹配最佳的吸波材料。Habibpour等[28]在MXene表面包覆PANI后填充入基体,填充体积分数为6.9%且MXene :PANI为2 :1时复合材料电导率和*SE*达到0.195 S/cm和35 dB。Li等[29]和Iqbal[30]分别在Fe_3O_4表面包覆合PPy和在$MgFe_2O_4$表面包覆PTh同样取得了良好的效果。包覆导电聚合物使填料提升电导率的程度虽不及金属化修饰,但耐腐蚀性高,与聚合物基体相容性好等优点仍使这一改性方法有应用价值。

2.2　提升磁导率

磁性金属的加入丰富了体系对电磁波的损耗机制,构成的协同效应使*SE*得到进一步增强。Wu等[31]采用化学镀成功制备了一种具有独特蠕状结构的镀镍棒状硅酸钙复合材料(Ni@RL-CS),并与热塑性聚氨酯(TPU)混合制备了复合材料。结果表明Ni@RL-CS饱和磁化强度达到9.20 emu/g,含有体积分数20% Ni@RL-CS的TPU复合材料,在X波段的比屏蔽效能达到92.6 dB/mm。此外,在表面生长磁性金属MOF也能有效地提升材料的磁导率。Miao等[32]设计了一种固体盒状Fe/Co/C和中空笼状Fe/Mn/C复合材料,二者均表现出良好的吸波能力,其中,900 ℃时制备的实心盒状Fe/Co/C,在2.5 mm厚度下有效吸收带宽达到8.8 GHz。Chen等[33]成功制备了CoFe-MOF@$Ti_3C_2T_x$ MXene多界面复合材料,结果显示,随着热解温度的升高,CoFe合金含量的增加,饱和磁化强度从50.61 emu/g增加到153.25 emu/g,样品表现出良好的吸波性能,这是因为阻抗匹配、磁损耗和介电损耗产生了协同作用。

2.3　提升热导率

电子产品的集成化和高功率化使其在工作时产生大量的热,散热不及时会影响元件的安全性和使用寿命[34~36],兼具电磁屏蔽与散热性能的材料在数据化时代具有更大的应用空间。

在填料表面修饰金属、碳等导体物质,不仅可提高复合材料的电导率,而且能改善材料的导热性能。Noh[37]等通过硅烷偶联剂处理铁硅铝粉(JMF)、膨胀石墨(EG)和氮化硼(BN),并通过基团反应得到JMF@EG和JMF@BN样品,并以80%的含量填充改性TPU。结果显示,JMF@EG在10 GHz时表现出43 dB的优异*SE*和约3.5 W/(m·K)的热导率,而JMF@BN虽*SE*相对不高(约25 dB)却展示出6.08 W/(m·K)的最高热导率。Wen等[38]制备了羟基酚酞型聚醚酮接枝羧基碳纳米管(PEK-C-OH-*g*-MWCNT-COOH)/PEEK复合材料。复合材料表现出优异的导电性和电磁屏蔽性能,同样填充26.1%,接枝后复合材料*SE*较接枝前提升了约11.5%,同时热导率达到0.65 W/(m·K),比接枝前(0.52 W/(m·K))提升了25%。

2.4　增强界面极化损耗

由表面包覆所形成的核壳结构材料,形成了多重界面,增强了界面极化损耗。Prasad等[39]以水热法制备得到不同钴负载量的Co@MoS_2/rGO。结果表明,20%钴负载的复合粒子在X波段*SE*达到46.02 dB,这归因于多界面极化、多次反射等协同作用。Gill等[40]在石墨烯表面原位聚合PPy得到复合材料,含有0.2%石墨烯的复合材料在X波段的吸收损耗达到33 dB。复合材料中存在如Fig.4所示的PPy-PPy(横向和纵向)、PPy-石墨烯、石墨烯-石墨烯等多种界面,导致界面极化,引起多重介电弛豫,外加导电通路的形成,最终获得了优异的*SE*值。

界面极化在电磁屏蔽复合材料中是较为普遍的现象,其对电磁波能量的损耗却不容忽视,多层复合材料面对电磁波时的界面极化损耗贡献尤为显著。

2.5 改善界面相容性与填料分散性

界面黏结对复合材料力学性能的提升具有决定性作用。表面包覆PDA和接枝改性虽然不能直接提升材料的*SE*，但其对界面相容性的改善，促进了填料的分散，增强了界面黏结，提高了材料的综合性能。

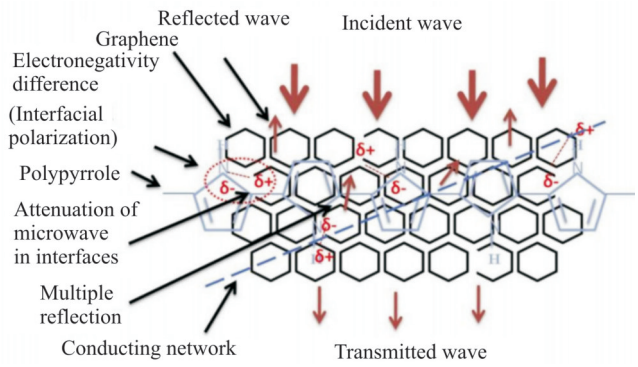


Fig. 4 Schematic representation of the microwave shielding mechanism of PPy@graphene nanocomposite[40]

Zhu等[41]在表面镀镍CF的表面包覆PDA后填充到EP中，与CF/EP和CF@Ni/EP复合材料相比，同等填料含量下的CF@Ni@PDA/EP的*SE*比CF/EP高出53.5%，且层间剪切强度较CF@Ni/EP提高了145.8%。这是因为PDA通过形成共价键的方式增强了纤维与基体之间的界面相互作用。

3 结语与展望

综上所述，填料表面修饰是提升材料性能，拓展其应用领域的有效途径，对高性能功能复合材料的发展有着十分重要的影响。近年来，针对用于制备电磁屏蔽材料的填料表面修饰技术获得了长足进步。其中，表面化学施镀金属的方法简单高效，但镀液废液有一定的污染性，需要再处理；表面包覆炭层、表面原位聚合导电聚合物能提升复合材料电导率，但制备周期较长；表面生长MOF因其多孔且能增强电/磁导率的特性在电磁波屏蔽领域拥有广阔的前景，但制备过程复杂、条件苛刻。可见，这些方法各有优缺点，且多数还处于实验室研究阶段，仍需不断的技术改进和进行产业化转换。

因此，对此类功能填料表面修饰技术未来的发展，建议：1）制备方法应向更加绿色节能的方向努力，尽量减少化学镀液及溶剂等对环境的危害以及高温炭化过程中的能量消耗；2）填料颗粒尺寸和表面形貌的控制应向细微化方向发展，以适应不同基体和材料、不同性能要求的需要；3）核壳结构粒子不仅综合了组分各自的性能优势，而且形成新的界面，对界面作用机制的研究有待深入；4）有些填料表面修饰方法仍处在实验室研究阶段，应推进规模化制备的进程，以满足相关产业的需求。

参考文献：

[1] Zhou Y Y, Ren Z W, Yang C Q, *et al*. Enhanced electromagnetic interference shielding and antioxidation properties of silver/carbonyl iron particles by electroless plating[J]. Materials Research Express, 2019, 6: 1165g3.

[2] Chen X L, Wang X W, Li L D, *et al*. Preparation and excellent microwave absorption properties of silver/strontium ferrite/graphite nanosheet composites via sol–gel method[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27: 10045-10051.

[3] Zhao H, Hou L, Lu Y X. Electromagnetic shielding effectiveness and serviceability of the multilayer structured cuprammonium fabric/polypyrrole/copper (CF/PPy/Cu) composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 297: 170-179.

[4] Kumar A, Singh A P, Kumari S, *et al*. EM shielding effectiveness of Pd- CNT- Cu nanocomposite buckypaper[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3: 13986-13993.

[5] 姜超, 华楚侨, 温变英. MOFs基核壳结构电磁波吸收材料研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(16): 203-212.
Jiang C, Hua C Q, Wen B Y. Overview of electromagnetic wave absorbing materials with core-shell structure based on MOFs[J]. Materials Reports, 2022, 36(16): 203-212.

[6] Wang X J, Wen B Y, Yang X J. Construction of core- shell structural nickel@graphite nanoplate functional particles with high electromagnetic shielding effectiveness[J]. Composites Part B, 2019, 173: 106904-106904.

[7] Wu X M, Wen B Y. A cauliflower-shaped nickel@porous calcium silicate core- shell composite: preparation and enhanced electromagnetic shielding performance[J]. Composites Science and Technology, 2020, 199: 108343.

[8] Luan W Y, Wang Q, Sun Q, *et al*. Preparation of CF/Ni-Fe/CNT/silicone layered rubber for aircraft sealing and electromagnetic interference shielding applications[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 34: 91-102.

[9] Zhang X Z, Guo Y, Ali R, *et al.* Bifunctional carbon-encapsulated FeSiAl hybrid flakes for enhanced microwave absorption properties and analysis of corrosion resistance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154079-154079.

[10] Kou X, Zhao Y, Xu L J, *et al*. Controlled fabrication of core–

shell γ-Fe_2O_3@C – reduced graphene oxide composites with tunable interfacial structure for highly efficient microwave absorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 615: 685-696.

[11] 高晓东. 聚合物热解碳纳米涂层无机增强体及其功能复合材料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
Gao X D. Nanocarbon coated inorganic reinforcers prepared by pyrolysis of polymer and their applications in functional composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.

[12] Oh Y, Lee J U, Lee W. Preparation of nitrogen-doped carbon nanowire arrays by carbonization of mussel-inspired polydopamine[J]. Composites Research, 2016, 29: 132-137.

[13] Ma W J, He P, Wang T Y, *et al*. Microwave absorption of carbonization temperature-dependent uniform yolk-shell H-Fe_3O_4@C microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420, Part 1: 129875.

[14] Jelmy E J, Lakshmanan M, Kothurkar N K. Microwave absorbing behavior of glass fiber reinforced MWCNT-PANi/epoxy composite laminates[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26, Part 1: 36-43.

[15] Gabal M A, Al-Harthy E A, Al Angari Y M, *et al*. Synthesis, structural, magnetic and high-frequency electrical properties of $Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$/polypyrrole core – shell composite using waste batteries[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022, 32: 1975-1987.

[16] Li L D, Chen X L, Qi S H. Preparation and microwave absorbing property of Ni – Zn ferrite-coated hollow glass microspheres with polythiophene[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, 417: 349-354.

[17] Wei L F, Ma J Z, Zhang W B, *et al*. pH triggered hydrogen bonding for preparing mechanically strong, electromagnetic interference shielding and thermally conductive waterborne polymer/graphene@polydopamine composites[J]. Carbon, 2021, 181: 212-224.

[18] 陈铭忆, 张扬, 温变英. 聚多巴胺对聚丙烯薄膜表面的亲水性修饰研究[J]. 高分子学报, 2013(10): 1319-1324.
Chen M Y, Zhang Y, Wen B Y. Hydrophilic modification on surface of polypropylene films with polydopamine[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(10): 1319-1324.

[19] 王洁冰. 核壳结构铜银双金属复合纳米粒子的新型制备方法的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2014.
Wang J B. Preparation of Cu-Ag bimetallic nanoparticles by dopamine oxide polymerization and metallization chemical reduction[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.

[20] Jin H H, Wang J, Yang S, *et al*. ZIF-67-derived micron-sized cobalt-doped porous carbon-based microwave absorbers with g-C_3N_4 as template[J]. Ceramics International, 2021, 47: 11506-11513.

[21] Liu L, Wen B Y. A bead-string Co/C@BNNT nanocomposites: preparation and tunable electromagnetic wave absorption performance[J]. CrystEngComm, 2023, 25: 1657-1668.

[22] Cheng Y D, Ying Y P, Japip S, *et al*. Advanced porous materials in mixed matrix membranes[J]. Advanced Materials, 2018, 30: e1802401.

[23] 吴同华. 多壁碳纳米管/高性能聚合物复合电磁屏蔽材料的制备与性能研究[D]. 长春:吉林大学, 2022.
Wu T H. Preparation and properties of multi-wall carbon nanotubes/high-performance polymer composite electromagnetic shielding materials[D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[24] Lee D E, Lee G H, Son N R, *et al*. Polyamide 6/MXene-grafted graphene oxide hybrid nanocomposites[J]. Iranian Polymer Journal, 2023, 32: 377-388.

[25] 李倩. 磁性纳米粒子的多巴胺仿生修饰及金属化的研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
Li Q. Surface modification and metallization of magnetic nanoparticals by dopamine oxide polymerization and electroless plating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.

[26] Li Y R, Zheng W, Zhang A B, *et al.* The effect of activation pretreatment on the morphology of ag microsphere and the microwave absorption performances of Ag@MWCNTs hybrids [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870:159368.

[27] Huang F R, Fan S T, Tian Y Q, *et al*. Thermally stable carbon-coated SiC/polydimethylsiloxane nanocomposites for EMI shielding in the terahertz range[J]. Materials Research Bulletin, 2022, 153: 111900.

[28] Habibpour S, Zarshenas K, Zhang M W, *et al*. Greatly enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness and mechanical properties of polyaniline-grafted $Ti_3C_2T_x$ MXene-PVDF composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 21521-21534.

[29] Li J H, Ji H M, Xu Y F, *et al.* Three-dimensional graphene supported Fe_3O_4 coated by polypyrrole toward enhanced stability and microwave absorbing properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9: 762-772.

[30] Iqbal S, Shah J, Kotnala R K, *et al.* Highly efficient low cost EMI shielding by barium ferrite encapsulated polythiophene nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 487-496.

[31] Wu X M, Wen B Y. Vermicular Ni@RL-CS: preparation, characterization and its applications in electromagnetic shielding [J]. Ceramics International, 2021, 47: 28698-28713.

[32] Miao P, Chen J X, Tang Y S, *et al.* Highly efficient and broad electromagnetic wave absorbers tuned via topology-controllable metal-organic frameworks[J]. Science China Materials, 2020, 63: 2050-2061.

[33] Chen F, Zhang S S, Ma B B, *et al*. Bimetallic CoFe-MOF@$Ti_3C_2T_x$ MXene derived composites for broadband microwave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431, Part 1:134007.

[34] 王世民, 温变英. 模压氮化硼/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的导热机制与散热效果[J]. 复合材料学报, 2023,40(1): 160-170.
Wang S M, Wen B Y. Thermal conduction mechanism and heat dissipation effect of compression molded boron nitride/polyethylene terephthalate composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 160-170.

[35] 温变英, 崔云超. 聚合物本征导热研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 175-182.
Wen B Y, Cui Y C. Progress on research of improving the intrinsic thermal conductivity of polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 175-182.

[36] 林夏泽, 温变英. 界面效应对功能复合材料热传导行为的影响[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1498-1510.
Lin X Z, Wen B Y. Influence of interfacial effect on heat conduction behavior of functional composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1498-1510.

[37] Noh S, Hong J, Choi S Y, *et al*. Binary hybrid filler composite formulations of surface modified Fe- Si- Al alloys for multifunctional EMI shielding and thermal conduction[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 284:126024.

[38] Wen F Y, Li S, Chen R, *et al.* Improved thermal and electromagnetic shielding of PEEK Composites by hydroxylating PEK-C grafted MWCNTs[J]. Polymers, 2022, 14: 1328.

[39] Prasad J, Singh K A, Tomar M, *et al.* High-efficiency microwave absorption and electromagnetic interference shielding of cobalt-doped MoS_2 nanosheet anchored on the surface reduced graphene oxide nanosheet[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 19895-19909.

[40] Gill N, Gupta V, Tomar M, *et al.* Improved electromagnetic shielding behaviour of graphene encapsulated polypyrrole-graphene nanocomposite in X-band[J]. Composites Science and Technology, 2020, 192: 108113.

[41] Zhu S, Shi R J, Qu M C, *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.

Recent Process on Effect of Surface Modification of Functional Fillers on the Electromagnetic Interference Shielding Property of Polymer-Based Composites

Qingyu Wang, Bianying Wen

(*College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*)

ABSTRACT: For polymer materials which don't have the property of electromagnetic interference shielding, filing functional filler is the main technique to endow them with shield electromagnetic interference property. However, simply filling cannot achieve the above purposes, and the surface modification of functional filler plays an important role in electromagnetic interference shielding property for polymer-based composites. In this paper, the main surface modification methods of functional fillers, including electroless plating, surface carbonization, polymer coating, surface grafting and surface growth MOFs, etc., were summarized and the influence of various surface treatments on the electromagnetic interference shielding properties for polymer-based composites were discussed. Finally, some suggestions for the future research and development of related researches were also put forward.

Keywords: functional filler; surface modification; polymer-based composites; electromagnetic interference shielding