

表面改性离子交换化学镀制备表面覆镍聚酰亚胺纤维

董南希^{1, 2}, 田国峰^{1, 2}, 齐胜利^{*1, 2}, 武德珍^{1, 2}

(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 常州先进材料研究院, 常州 213164)

摘要: 以高强度的聚酰亚胺(PI)纤维为基纤, 采用表面改性离子交换和化学镀相结合的方法, 成功制备了高强度、高导电性和热稳定性好的聚酰亚胺-Ni(PI-Ni)复合导电纤维, 采用 SEM 观察纤维的微观形貌, 通过 XRD 和 EDS 表征了镀层组成及相态结构, 测试了纤维的力学性能、导电性、界面黏结性能及热性能。结果表明, PI-Ni 纤维表面平整光滑, 完整致密, 镀层为非晶态 Ni-P 合金。PI-Ni 束丝拉伸强度约为 1.2 GPa, 电阻率为 $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 5% 热失重温度为 611℃, 耐热性能优异, 是一种高性能的有机导电纤维。

关键词: 聚酰亚胺; 纤维; Ni; 表面改性; 化学镀

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)11-3154-08

Fabrication of surface-nickeled polyimide fiber via surface-modification ion-exchange and electroless plating technique

DONG Nanxi^{1, 2}, TIAN Guofeng^{1, 2}, QI Shengli^{*1, 2}, WU Dezhen^{1, 2}

1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: Surface-nickeled polyimide (PI-Ni) fibers with high tensile strength, high conductivity and high-temperature stability were successfully prepared by using high-strength PI fiber as the matrix via a surface-modification ion-exchange and electroless nickel plating method. The prepared PI-Ni fibers were characterized by SEM, XRD, EDS, mechanical test, electrical conductivity measurement, adhesion test and TGA, respectively. The results indicate that the coated metal layer on the PI-Ni fibers is amorphous Ni-P alloy, which has smooth, defect-free and compact surface morphologies. The PI-Ni fiber is prepared with the tensile strength up to 1.2 GPa, surface resistivity of $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, and 5%-weight-loss temperature of 611℃, which is a high-performance organic conductive fiber.

Keywords: polyimide; fiber; Ni; surface-modification; electroless plating

聚酰亚胺(PI)是一类分子链中含有酰亚胺环结构的高性能聚合物材料, 综合性能极其优异, 具有轻质高强度、耐高低温性能、耐化学腐蚀和特有的耐辐照性能。从上世纪 60 年代问世以来, 被广泛运用于电子电器、微电子、民用航空、原子能等较为关键领域^[1]。高性能 PI 纤维是近年来刚刚实现规模化制备的新型高性能有机纤维品种, 它继承了

PI 基体的全部优点, 同时还拥有仅次于碳纤维的高强度及高模量。目前, 北京化工大学与江苏先诺新材料科技有限公司合作开发的 PI 纤维的强度和模量已分别达到 4.0 GPa 和 160 GPa, 并在民用航空、原子能工业和先进复合材料方面获得广泛应用^[2]。

随着工业技术发展对材料的要求不断提高, 纯

收稿日期: 2017-12-18; 录用日期: 2018-01-29; 网络出版时间: 2018-03-12 10:22

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180310.003>

基金项目: 国家重点基础研究发展 973 计划(2014CB643604); 江苏省杰出青年基金(BK20140006)

通讯作者: 齐胜利, 博士, 教授, 研究方向为聚酰亚胺金属化 E-mail: qisl@mail.buct.edu.cn

引用格式: 董南希, 田国峰, 齐胜利, 等. 表面改性离子交换化学镀制备表面覆镍聚酰亚胺纤维[J]. 复合材料学报, 2018, 35(11): 3154-3161.

DONG Nanxi, TIAN Guofeng, QI Shengli, et al. Fabrication of surface-nickeled polyimide fiber via surface-modification ion-exchange and electroless plating technique[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11): 3154-3161 (in Chinese).

粹的 PI 材料往往无法满足人们对材料精细化、功能化的要求。对 PI 进行金属化可同时结合 PI 基体的优异性能和金属的光电磁等功能性, 因而成为广泛关注的研究方向。常用的金属化方法包括外部沉降法^[3-4]、超临界流体法、原位一步自金属化法^[5-7]、表面改性离子交换法^[8-11]、直接离子交换法^[12-16]等。通过引入不同的金属或金属氧化物成分, 使材料能同时具有 PI 的优异性能以及掺杂金属所具有的电学性能、光学性能、催化性能、磁性等, 从而可大大拓宽 PI 材料的应用范围^[15, 17-20]。

金属与有机纤维复合制备的有机导电纤维除具有导电、防静电、反射和吸收电磁波、传感等多种功能外, 还具有轻质高强、柔软可编织等特点, 可广泛应用于电子工业的防静电纺织品、电导传感器, 医疗行业的电热绷带、电磁屏蔽织物, 航空产业中的电磁屏蔽材料、隐身材料等^[20-26]。

本文以高性能 PI 纤维作为基纤, 采用表面改性离子交换技术和化学镀相结合的方法, 制备出了轻质、高强度、高导电性、界面性能出色和耐磨性能优异的 PI-Ni 复合导电纤维, 并对其微观结构和性能进行了表征。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚酰亚胺(PI)纤维, 直径为 15 μm, 纤度为 1 150 dtex, 束丝强度为 2.0 GPa, 模量为 85 GPa, 断裂伸长率为 3.07%, 由北京化工大学提供; 丙酮, 分析纯, 北京化工厂; KOH, 分析纯, 北京化工厂; PdCl₂, 分析纯, 国药集团化学有限公司; HCl, 质量分数为 36wt%~38wt%, 北京化工厂; 化学镀 Ni 溶液配方: NiSO₄·6H₂O 25 g/L、NaH₂PO₂ 30 g/L、HAc 15 g/L、NaAc 20 g/L、硫脲微量, 用质量分数为 25wt% 的氨水调节 pH 值为 4.5~5.5; 去离子水, 实验室自制。

1.2 PI-Ni 复合导电纤维的制备

将 PI 纤维经丙酮除油处理后放入 4 mol/L KOH 溶液进行表面刻蚀改性, 刻蚀时间为 5~10 min, 再用 5wt% 稀 HCl 酸化处理 30 min, 得到表面改性的 PI 纤维。随后将完成表面改性的纤维放入 0.2 g/L PdCl₂ 溶液中进行离子交换 10~20 min 并用去离子水洗净, 将完成离子交换反应的纤维放入 0.1 mol/L 二甲氨基甲硼烷(DMAB)溶液中进行化学还原 20 min, 得到表面覆载金属 Pd 的

PI 纤维, 最后对覆载金属 Pd 的纤维在 85℃ 的超声环境下化学镀, 制得 PI-Ni 复合导电纤维。

1.3 表征方法

采用日本 JEOL 的 JSM-7800F 型电子显微镜对纤维的表面微观形貌进行观察, 并用其附带的 EDS 组件表征镀层中元素含量。采用日本 Rigaku 公司的 D/Max2500VB2+/PC 型 XRD 对纤维表面的镀层进行晶型及晶粒尺寸的表征。采用德国 NETZSCH 公司的 TG209C 型 TGA 表征复合纤维的耐热性能。采用 Instron 33444 型纤维力学试验机, 按照 GB/T 19975—2005^[27] 高强度纤长丝拉伸性能试验方法对纤维的束丝力学性能进行测量。采用 Agilent 34401A 型数字万用表表征导电性。通过耐磨性实验表征 PI-Ni 复合纤维表面镀层的黏结性。试验装置图如图 1 所示。操作如下: 将复合纤维以与水平线呈 30° 角的方式固定于水平距离为 16 cm 的铁架台上, 套上金属环, 在竖直方向悬挂一个质量为 100 g 的砝码, 金属环在电动机沿纤维方向的牵引下做周期为 10 s 的往复运动。

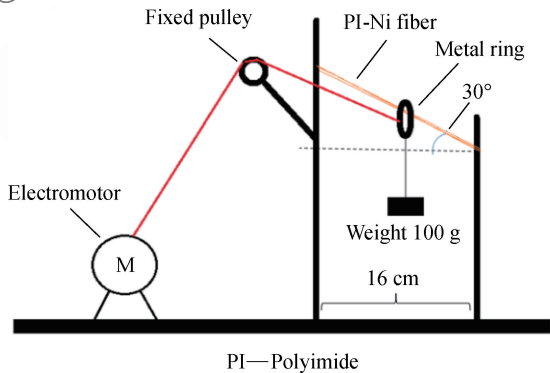


图 1 磨损实验装置简图

Fig. 1 Diagram of experimental device for abrasion test

2 结果与讨论

2.1 PI-Ni 纤维表面形貌

图 2 为 PI-Ni 复合导电纤维的宏观数码照片。可以看到, PI 纤维在完成化学镀之后表面呈现出典型金属 Ni 的灰白色, 具有良好的金属光泽。

图 3(a)和图 3(b)分别为 PI 原纤维和 PI 原纤维经表面碱液处理后的 SEM 图像。可以看到, PI 纤维具有很完好的表面形貌。在原纤表面和经表面改性处理后的纤维表面有少许较浅沟槽和褶皱的存在, 图 3(a)中原纤表面的小沟槽是在纺丝过程中形成的。经过表面除油及刻蚀改性后, 原纤表面的细

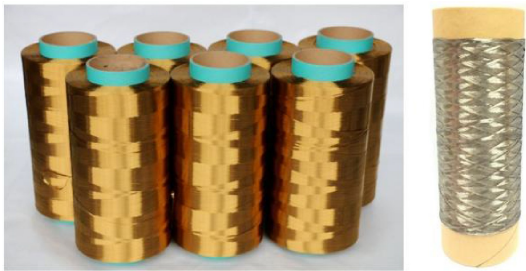


图 2 聚酰亚胺(PI)纤维和 PI-Ni 复合纤维的数码照片
Fig. 2 Digital photos of pristine polyimide(PI) fiber and PI-Ni fiber

小黏附物及表面不平整消失,如图 3(b)所示。表面碱液刻蚀作用使 PI 发生表面水解开环反应,形成聚酰亚胺酸,从而在纤维表面产生羧基活性基团,同时使表面粗糙度有所增加,有利于此后的离子交换及化学镀过程。图 3(c)和图 3(d)为 PI 纤维经表面改性离子交换和化学镀 5 min 和 10 min 后制得的 PI-Ni 纤维的表面 SEM 图像。可以看出,纤维化学镀时间虽然有所不同,但是表面形貌基本相似。图 4 为 PI-Ni 纤维的断面形貌。由图 4(a)可以看到,在化学镀后纤维表面平整光滑。图 4(b)和图 4(c)为高倍数视野下镀层的断面图像,可以看到镀层连续无缺陷,完整且致密,没有任何气孔。施镀时间为 5 min 时,表面 Ni 层的厚度为 1~1.2 μm ; 10 min 时,表面 Ni 层厚度约为 2~2.5 μm 左右。表面镀层的厚度随化学镀的时间延长而增加。

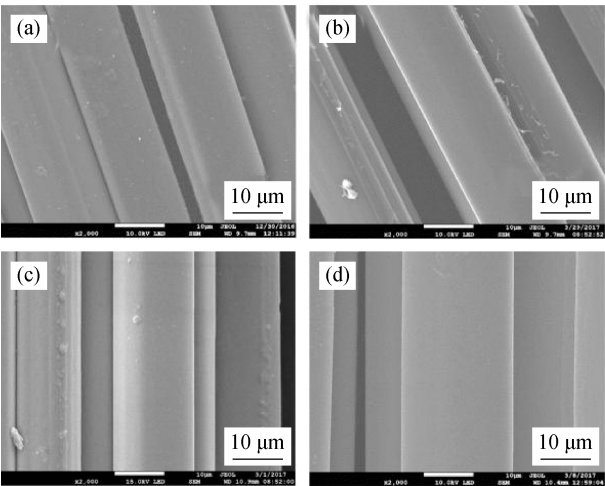


图 3 PI 原纤(a)、经表面碱液改性后的 PI 纤维(b)、经表面改性离子交换和化学镀 Ni 5 min(c)和 10 min(d)所制得的 PI-Ni 纤维的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of intact PI fiber(a), PI fiber after alkaline etching(b), PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and electroless Ni plating for 5 min(c) and 10 min(d)

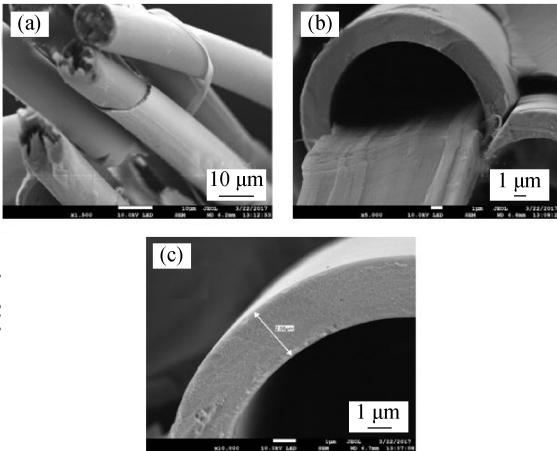


图 4 经表面改性离子交换和化学镀 Ni 10 min 的 PI-Ni 纤维的 SEM 图像
Fig. 4 Cross-sectional SEM images of PI-Ni fiber prepared after surface modification ion-exchange and electroless Ni plating for 10 min

2.2 PI-Ni 纤维表面镀层状态及成分

图 5 为不同化学镀时间所制得的 PI-Ni 纤维的 XRD 图谱。可以看到,在 $2\theta=45^\circ$ 左右出现了一个很宽的衍射峰,经与标准 Ni 图谱(PDF # 87-0712)比对分析可判定为 Ni 的(111)晶面衍射,但此峰明显宽化,表明 PI 纤维表面的金属 Ni 层不具备很好的结晶结构,为非晶态。图 6 为 PI-Ni 复合纤维的 EDS 分析。可知,表面 Ni 层含有大量的 P 元素,其与 Ni 的原子分数比约为 7:1,表明表面金属镀层为非晶态 Ni-P 合金。

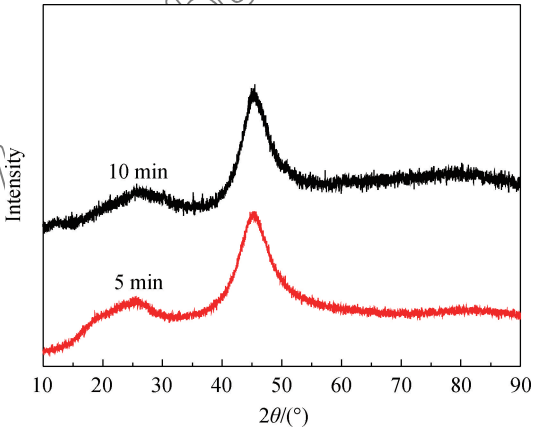


图 5 经表面改性离子交换和化学镀 5 min 和 10 min 后 PI-Ni 纤维的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and surface electroless Ni plating for 5 min and 10 min

2.3 PI-Ni 纤维的电性能

图 7 为经不同化学镀 Ni 时间得到的 PI-Ni 纤维

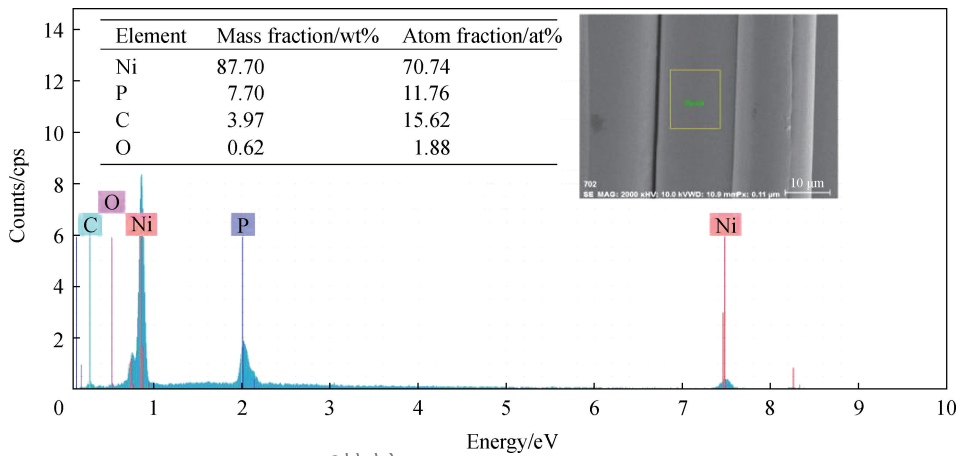


图 6 经表面改性离子交换和化学镀 Ni 5 min 后所制得 PI-Ni 纤维的表面 EDS 图谱

Fig. 6 EDS spectra of PI-Ni fiber prepared after surface-modification ion-exchange and surface electroless Ni plating for 5 min

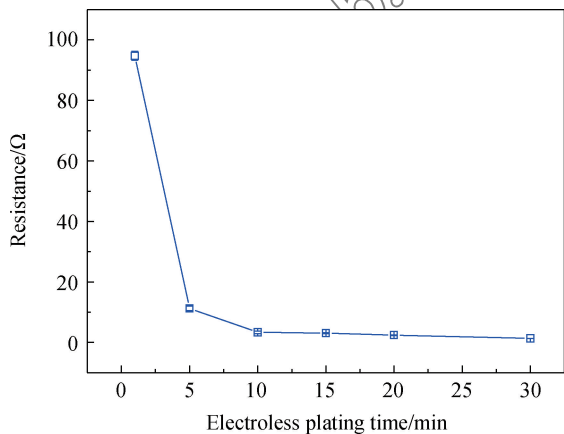


图 7 PI-Ni 复合纤维的 10 cm 定长电阻随化学镀时间变化

Fig. 7 Electrical resistance as a function of the electroless plating time for the PI-Ni fiber at a constant length of 10 cm

的电阻变化趋势。可以看到,在前 10 min,PI-Ni 复合纤维的电阻随化学镀时间的延长而快速下降。其 10 cm 定长电阻从化学镀 1 min 时的 95 Ω,迅速下降到 5 min 时的 11 Ω,到 10 min 时达到了 3.3 Ω。这对应着镀层从开始形成到逐步完善的过程。化学镀 10 min 时镀层已基本完善,延长时间,PI-Ni 纤维电阻基本不变。说明 10 min 后的化学镀主要只是增加镀层的厚度,故其导电性将不再会有明显变化^[28]。根据镀 Ni 纤维的结构,按导电管的模型来计算其电阻率。计算结果表明,所制得的 PI-Ni 表面电阻率为 $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。虽然高于纯 Ni 的电阻率,但低于其他文献中的报道值^[29-30]。可以看到,通过该方法所制备的 PI-Ni 纤维具有良好的导电性。

2.4 PI-Ni 纤维的热稳定性能

图 8 为 PI 原纤维和 PI-Ni 复合纤维在空气中

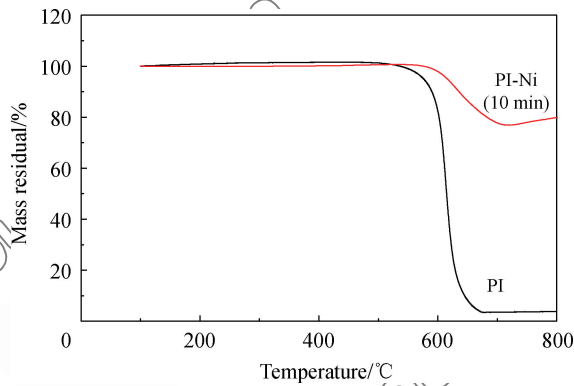


图 8 PI 原纤维和 PI-Ni 复合纤维在空气条件下以 10℃/min 测得的热失重曲线

Fig. 8 TGA curves of intact PI fiber and PI-Ni fiber prepared by surface-modification ion-exchange and surface Ni plating for 10 min in air atmosphere at heating rate of 10℃/min

的 TGA 曲线。可以看到,PI 原纤在空气中的 5% 热失重温度为 576℃,而 PI-Ni 纤维的 5% 热失重温度为 611℃,较原纤上升了 35℃。这可能是由于镀层的紧密包裹保护了 PI 基体纤维,使基体纤维的热分解进程得到一定程度的延缓,从而提高了 PI-Ni 复合纤维的耐热性能。另外,可以看到,PI-Ni 复合纤维加热到 700℃ 以后,残留量又有所增加,TGA 曲线缓慢上升,分析认为,这可能是由于镀层中的 Ni 与空气中的 O₂ 反应氧化生成 NiO 所致。TGA 数据表明,PI-Ni 复合纤维具有优异的高温热分解稳定性,可在高温条件下使用。

图 9 为 PI-Ni 纤维在 200℃/2 h、250℃/2 h、和 300℃/2 h 处理后的 XRD 图谱。可知,在 200℃ 处理 2 h 后,纤维的 XRD 图谱没有任何明显变化,表明纤维在 200℃ 以下保持了很好的稳定性。但当

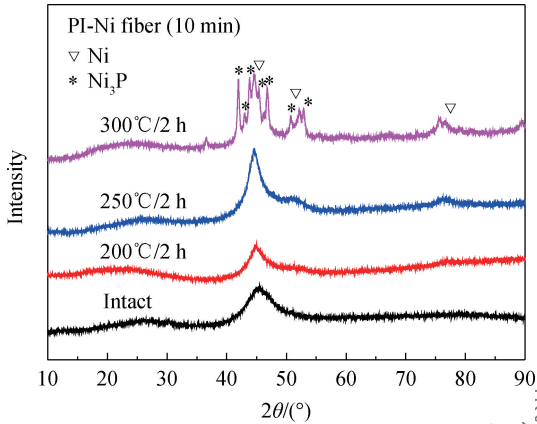


图9 PI-Ni 复合纤维在 200℃、250℃ 和 300℃ 热处理 2 h 后的 XRD 图谱
Fig.9 XRD patterns for the PI-Ni fiber heated at 200℃, 250℃ and 300℃ for 2 h

PI-Ni 纤维加热到 250℃/2 h 后，XRD 图谱在 $2\theta=51.8^\circ$ 和 76.4° 出现两个新的衍射峰，强度较弱但很明显。当继续热处理到 300℃/2 h 后，XRD 图谱显示 $2\theta=45^\circ$ 的宽峰分裂成一系列的小峰，同时 51.8° 和 76.4° 的衍射峰变得更加尖锐。经过与 Ni(PDF # 87-0712) 和 Ni_3P (PDF # 74-1384) 标准谱图的对比和相关文献^[31-32] 的报道可得， $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 、 76.4° 分别对应于 Ni 的 (111)、(200)、(220) 晶面衍射峰，主峰附近的分裂小峰 $2\theta=36.4^\circ$ 、 41.8° 、 42.8° 、 43.6° 、 45.3° 、 46.6° 、 50.6° 、 52.8° 分别对应于 Ni_3P 相的 (301)、(321)、(330)、(112)、(420)、(141)、(222)、(312) 晶面衍射峰，表明 PI-Ni 复合纤维的镀层在高温下发生了由非晶态向晶态的转变，最终变成了 Ni_3P 和 Ni 共存相态。

2.5 PI-Ni 纤维的力学性能

表 1 为 PI 原纤维、表面碱液改性后的 PI 纤维、PI-Ni 纤维及经 200℃/2 h 处理后的 PI-Ni 纤维的力学性能数据。束丝力学性能测试结果表明，表面改性后的 PI 纤维强度有所降低，从原纤维的 1.9 GPa 降低到了改性后的约 1.6 GPa，这主要是由于碱液的水解作用在一定程度上破坏了 PI 纤维表层的完整结构所致。可知，经表面改性离子交换

和化学镀 Ni 后制得的 PI-Ni 纤维的强度约为 1.2 GPa，较原纤维的强度有较大程度下降，但依然维持在很高的水平，是一种高强度的有机导电纤维。PI-Ni 纤维的断裂伸长率也有所下降，约为 1.8%，这是由于 Ni 镀层的紧密包覆使纤维的韧性有所下降，也从侧面说明镀层与基体纤维之间的黏接性好。

可以看到，200℃ 下热处理 2 h 的 PI-Ni 复合纤维的性能有一定下降，强度和伸长率分别在 1.0 GPa 和 1.4% 左右，依然可满足大多数领域对高性能有机导电纤维的要求。但实验观察发现，PI-Ni 纤维在加热到 250℃ 以上后，开始变脆，力学性能严重下降，以至失去使用价值；加热至 300℃ 后该现象更为严重。图 9 的 XRD 图谱也表明，自 250℃ 开始，PI-Ni 纤维开始发生晶型转变。表 1 力学性能数据和图 9 的 XRD 结果表明，PI-Ni 复合导电纤维虽然具有高达 611℃ 的 5% 热失重温度，但是其实际使用温度范围在 200℃ 以下。

2.6 PI-Ni 纤维的界面性能

图 10 为 PI-Ni 复合纤维在不同的磨损时间下的 SEM 图像。可以看到，PI-Ni 复合纤维表面在磨损实验后发生了破损，但总体的破损程度并不是太明显，说明表面金属层与基体之间具有较好的黏附性能。在 SEM 视野下能看到，磨损时间越长的样品，破损程度越大。

图 11 为 PI-Ni 复合纤维在不同磨损时间下的电阻变化。可以看到，PI-Ni 复合纤维的电阻值随磨损时间的增加而增大。在前 20 min 内电阻变化不大，其 10 cm 定长电阻值从 3.3 Ω 变为 3.85 Ω，表明表面金属层在摩擦条件下具有很好的界面黏结性能。在 20 min 到 60 min 的磨损测试时间内，PI-Ni 复合纤维的电阻变化明显，到达 60 min 时，其 10 cm 定长电阻值从 3.85 Ω 增加到了 6.8 Ω。电阻的上升主要是由于镀层在磨损测试过程中破损所致。之后，继续延长磨损时间至 120 min，电阻值仅有微弱增加，至 7.0 Ω。虽然，SEM 显示在磨损测试的过程中，PI-Ni 复合纤维的表面呈现出一定

表 1 PI 和 PI-Ni 纤维在不同处理条件后的力学性能

Table 1 Mechanical properties of PI fiber and PI-Ni fiber prepared under different conditions

Sample	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%
Pristine PI fiber	1.92±0.04	84.5±1.90	2.80±0.08
Surface-modified PI fiber	1.59±0.13	83.3±1.98	2.44±0.19
PI-Ni fiber	1.18±0.10	86.7±1.69	1.76±0.12
PI-Ni fiber at 200℃ for 2 h	1.04±0.08	81.4±3.68	1.42±0.12

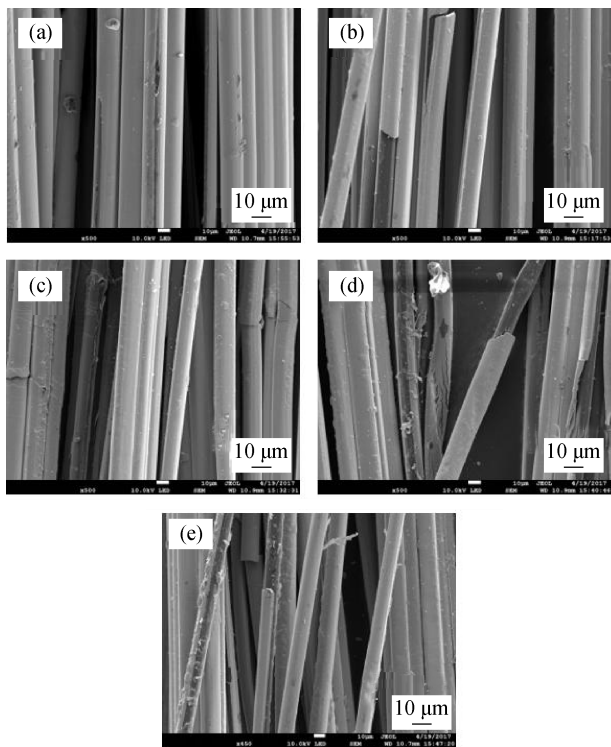


图 10 不同磨损时间处理后的 PI-Ni 复合纤维 SEM 图像
Fig. 10 SEM images of PI-Ni fiber at different abrasion test time
(a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 120 min

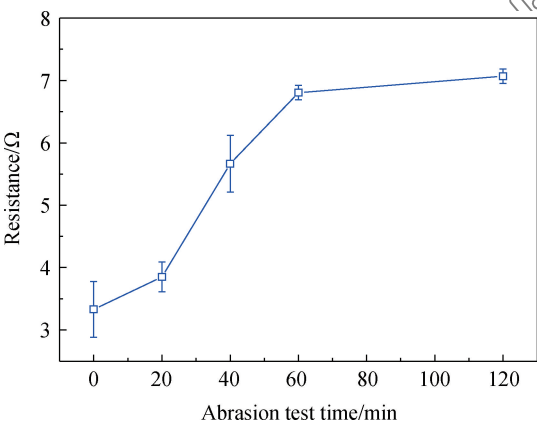


图 11 经表面改性离子交换和化学镀 10 min 后的 PI-Ni 复合纤维的 10 cm 定长电阻随磨损时间的变化
Fig. 11 Electrical resistance variation as a function of abrasion test time for PI-Ni fiber prepared after electroless plating for 10 min at a constant length of 10 cm

程度的破损,且随着时间的延长,镀层有一定程度的脱落,电阻也不断上升。但 PI-Ni 复合纤维的总体表面形貌在磨损前后的破损程度较小,电阻值的变化并不是太大,特别是在前 20 min 的磨损时间内电阻仅有小幅度上升,表明 PI-Ni 复合导电纤维的表面金属层和基体纤维之间良好的界面性能,复合纤维耐磨性能优良。

3 结 论

- (1) 采用表面改性离子交换技术和化学镀相结合的方法成功制得了表面镀 Ni 的聚酰亚胺(PI-Ni)纤维。
- (2) PI-Ni 复合纤维的强度约为 1.2 GPa,断裂伸长率约 1.8%,表面电阻率达到 $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的水平,具有良好的界面黏结性能和耐磨性,是一种新型的高性能有机导电纤维。
- (3) XRD 测试表明,PI-Ni 复合纤维表面的金属镀层为非晶态的 Ni-P 合金,Ni-P 的原子比约为 7:1。PI-Ni 复合纤维具有优异的高温热分解稳定性,其在空气中的 5% 热失重温度达到 611℃,较 PI 原纤维约上升了 35℃。
- (4) PI-Ni 纤维的表面金属镀层会在 250℃ 以上开始发生晶型转变,变成了 Ni_3P 和 Ni 共存相态。同时 PI-Ni 复合纤维变脆,失去力学性能。在不超过 200℃ 的温度范围内,所制得的 PI-Ni 纤维具有很好的结构和力学稳定性,可满足大多数领域对高性能有机导电纤维的要求。

参考文献:

[1] 齐胜利,吴战鹏,武德珍,等. 具有高表面反射性和导电性的聚酰亚胺-银复合薄膜的制备[J]. 高分子通报, 2013, 36(4): 133-45.
QI S L, WU Z P, WU D Z, et al. Fabrication of surface-silvered polyimide films with high reflectivity and conductivity [J]. Polymer Bulletin, 2013, 36(4): 133-145 (in Chinese).

[2] 张梦颖,牛鸿庆,韩恩林,等. 高强高模聚酰亚胺纤维及其应用研究[J]. 绝缘材料, 2016, 49(8): 12-16.
ZHANG M Y, NIU H Q, HAN E L, et al. Research and application of polyimide fibers with high strength and high modulus[J]. Insulating Materials, 2016, 49(8): 12-16 (in Chinese).

[3] CHANG Z J. “Firecracker-shaped” ZnO/polyimide hybrid nanofibers via electrospinning and hydrothermal process[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2011, 47(15): 4427-4429.

[4] CHANG Z J, ZENG J. Immobilization seeding layers using precursor for fabricating core-shell polyimide/Cu-BTC hierarchical nanofibers with high gas separation and adsorption of methylene blue from aqueous solution[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 217(8): 1007-1013.

[5] 齐胜利,吴战鹏,罗芸,等. 原位一步法制备 PMDA/ODA 基 PI/Ag 复合薄膜[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 222-

- 231.
- QI S L, WU Z P, LUO Y, et al. Fabrication of silvered polymeric composite films via in-situ single-stage techniques in a PMDA/ODA derived polyimide matrix[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2005, 18(2): 222-231 (in Chinese).
- [6] QI S L, WANG W C, WU D Z, et al. Preparation of reflective and electrically conductive surface-silvered polyimide films from silver I: Complex and PMDA/ODA via an in situ single-stage technique[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(9): 2023-2030.
- [7] ZHAN J Y, WU Z P, QI S L, et al. Fabrication of surface silvered polyimide/iron oxide composite films with both superparamagnetism and electrical conductivity[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(6): 1960-1965.
- [8] MU S X, WU D Z, QI S L, et al. Preparation of polyimide/zinc oxide nanocomposite films via an ion-exchange technique and their photoluminescence properties[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 2011(4): 38.
- [9] 于倩倩, 齐胜利, 武德珍, 等. 表面改性及原位还原法制备聚酰亚胺/镍纳米复合薄膜[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(7): 152-154.
- YU Q Q, QI S L, WU D Z, et al. Fabrication of surface nickelized polyimide composite films by surface modification and in situ reduction method[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(7): 152-154 (in Chinese).
- [10] MU S X, WU Z P, QI S L, et al. Preparation of electrically conductive polyimide/silver composite fibers via in-situ surface treatment[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(15): 1668-1671.
- [11] CUI G H, QI S L, WANG X D, et al. Interfacial growth of controllable morphology of silver patterns on plastic substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(40): 12349-12356.
- [12] QI S L, WU D Z, BAI Z W, et al. Direct ion exchange self-metallization: A novel and efficient route for the preparation of double-surface-silvered polyimide films[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(5): 372-376.
- [13] QI S, WU Z P, WU D Z, et al. Controlled formation of optically reflective and electrically conductive silvered surfaces on polyimide film via a direct ion-exchange self-metallization technique using silver ammonia complex cation as the precursor[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(18): 5575-5584.
- [14] CUI G H, WU D Z, QI S L, et al. Preparation SnO₂ nanolayer on flexible polyimide substrates via direct ion-exchange and in situ oxidation process[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(3): 789-794.
- [15] HAN E L, WANG Y, CHEN X, et al. Consecutive large-scale fabrication of surface-silvered polyimide fibers via an integrated direct ion-exchange self-metallization strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(10): 4293-4301.
- [16] QI S L, SHEN X Y, LIN Z W, et al. Synthesis of silver nanocubes with controlled size using water-soluble poly(amic acid) salt as the intermediate via a novel ion-exchange self-assembly technique[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24): 12132-12135.
- [17] CUI G H, LIU W, YUAN L X, et al. Transition of polyimide/ α -Fe₂O₃ to polyimide/Fe₃O₄ nanocomposite films by adjusting thermal treatment surroundings of ion-doped substrates[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(34): 14390-14396.
- [18] WENG L, WANG T, JU P H, et al. Preparation and properties of polyimide/silver foams using a direct ion exchange method[J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 24(2): 403-409.
- [19] LUO C, WANG X X, WANG J Q, et al. One-pot preparation of polyimide/Fe₃O₄ magnetic nanofibers with solvent resistant properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 133: 97-103.
- [20] PANG H W, BAI R C, SHAO Q S, et al. A novel Ag catalyzation process using swelling impregnation method for electroless Ni deposition on Kevlar® fiber[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 280-287.
- [21] HOU X, CHEN H Y, XU C J, et al. Conductive nickel/carbon fiber composites prepared via an electroless plating route[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2016, 27(6): 5686-5690.
- [22] ZHOU R H, CHEN H Y, XU C J, et al. Facile synthesis of electromagnetic Ni @ glass fiber composites via electroless deposition method[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2015, 26(6): 3530-3537.
- [23] 刘荣清, 张易, 徐佐良. 导电纤维的性能、纺纱和产品开发[J]. *上海纺织科技*, 2009, 37(6): 20-21.
- LIU R Q, ZHANG Y, XU Z L. Properties, its spinning and product development of conductive fiber[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2009, 37(6): 20-21 (in Chinese).
- [24] 孙敏, 张颖, 周美娟, 等. 压电复合材料表面化学镀镍工艺及镀层性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 67-72.
- SUN M, ZHANG Y, ZHOU M J, et al. Process and properties of electroless nickel plating on the surface of piezoelectric composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30

- (1): 67-72 (in Chinese).
- [25] 熊成,付春娟,刘建华,等. 偶联剂处理镀镍碳纤维/环氧树脂界面特性[J]. 复合材料学报, 2013, 30(3): 39-44.
- XIONG C, FU C J, LIU J H, et al. Effect of coupling treatment on the interface characteristic of nickel plating carbon fiber/resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(3): 39-44 (in Chinese).
- [26] 闫丽丽,乔妙杰,雷忆三,等. 化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 44-49.
- YAN L L, QIAO M J, LEI Y S, et al. EMI shielding effectiveness of electroless nickel-plated carbon fibers/epoxy resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 44-49 (in Chinese).
- [27] 中国标准化管理委员会. 高强度纤维长丝拉伸性能试验方法: GB/T 19975—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of tensile properties for high tenacity filament yarn. GB/T 19975—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2006 (in Chinese).
- [28] 宋秉政,赵亚萍,蔡再生. 联氨-氨配合体系化学镀纯镍工艺[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 48-51.
- SONG B Z, ZHAO Y P, CAI Z S. Study on the process hydrazine reduction of electroless pure nickel plating[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 48-51(in Chinese).
- [29] 李龙,胡雪玉. 芳纶表面化学镀镍与纤维性能[J]. 化工新型材料, 2015(6): 89-90+113.
- LI L, HU X Y. Electroless nickel plating of aramid and the fiber property[J]. New Chemical Materials, 2015(6): 89-90+113 (in Chinese).
- [30] 白苗,孙勇,段永华,等. 芳纶纤维表面化学镀 Ni/Sn 研究[J]. 功能材料, 2014, 45(4): 4134-4138.
- BAI M, SUN Y, DUAN Y H, et al. Study of electroless Ni/Sn plating on Kevlar fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(4): 4134-4138 (in Chinese).
- [31] 王明清. 热处理对化学镀镍基合金镀层性能的影响研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(10): 29-33.
- WANG M Q. Research progress on the influence of heat treatment on the properties of electroless nickel based alloy coating[J]. Plating and Finishing, 2016, 38(10): 29-33 (in Chinese).
- [32] 王朝卫,郑秋麟,黎轶凡. 热处理对化学镀镍磷层的影响[C]//探索创新交流(第7集). 第七届中国航空学会青年科技论坛. 中山: 2016: 232-238.
- WANG C W, ZHENG Q L, LI Y F. Influence of heat-treatment to electroless Ni-P plating[C]//The Seventh China Aviation Society Youth Science and Technology Forum. Zhongshan: 2016: 232-238 (in Chinese).