



复合材料学报
Acta Materialiae Compositae Sinica
ISSN 1000-3851, CN 11-1801/TB

《复合材料学报》网络首发论文

题目: 导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展
作者: 高晓东, 杨卫民, 程礼盛, 丁玉梅, 谭晶
DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.004
收稿日期: 2020-06-28
网络首发日期: 2020-08-26
引用格式: 高晓东, 杨卫民, 程礼盛, 丁玉梅, 谭晶. 导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展. 复合材料学报. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.004>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展

高晓东¹, 杨卫民¹, 程礼盛¹, 丁玉梅¹, 谭晶^{*1}

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 玻璃纤维增强聚合物基复合材料因其成本低、力学性能好等优点有着广泛的应用, 而导电玻璃纤维增强复合材料将进一步拓展玻纤复合材料的应用领域, 也是其未来发展的重要方向。本文综述了国内外导电玻璃纤维的种类、构建结构以及特征性能等, 同时介绍了不同导电玻纤对玻纤功能复合材料的性能影响; 最后, 结合目前导电玻璃纤维及其复合材料的应用与限制, 阐述了聚合物基导电玻璃纤维功能复合材料的发展趋势。

关键词: 玻璃纤维; 功能复合材料; 聚合物基体; 导电性能; 电磁屏蔽

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Recent Research Progressing Conductive Glass Fiber and Polymer-based Functional Composites

GAO Xiaodong¹, YANG Weimin¹, CHENG Lisheng¹, DING Yumei¹, TAN Jing^{*1}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.)

Abstract: Glass fiber reinforced composites are widely used due to their low cost and good mechanical properties. Conductive glassfiber reinforced composites will further expand the application field of them, and be important direction of future development. This paper reviews the types, structures and properties of conductive glass fibers at home and abroad, and analyzes the effects of different conductive glass fibers on the properties of functional glass fiber composites. Finally, the development trend of polymer-based conductive glass fiber functional composites is discussed based on the current applications and limitations of conductive glass fiber and its composites.

Keywords: Glassfiber; Functional composites; Polymer matrix; Electrical conductivity; Electromagnetic shielding

收稿日期: 2020-06-28; 录用日期: 2020-08-13; 网络首发时间: 2020-08-26 09:42:48

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20200825.1841.008.html>

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (XK1802-3)

通信作者: 谭晶, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物基复合材料加工原理及方法

E-mail: tanj@mail.buct.edu.cn

引用格式: 高晓东, 杨卫民, 程礼盛, 等. 导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2020.

GAO X D, YANG W M, CHENGL S, et al. Recent Research Progress in Conductive Glass Fiber and Polymer-based Functional Composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020.

随着现代科学技术的发展,纤维增强材料的应用范围不断扩大,纤维的性能要求也越来越高。目前,纤维主要分为两大类:有机纤维和无机纤维。有机纤维主要包括芳纶纤维、PBO 纤维、超高分子量聚乙烯纤维等;无机纤维主要有碳纤维、陶瓷纤维、玄武岩纤维及玻璃纤维等。其中,玻璃纤维具有不燃性、耐高温、耐腐蚀、化学稳定性好、成本低等优势,在航空航天、汽车工业、电器行业等领域有着重要应用^[1]。

关于玻璃纤维的研究目前主要还集中在力学性能的增强方面^[2-7],但随着能源电子、空间技术等尖端科学领域的快速发展,材料的电磁性能愈发重要^[8-10]。然而电磁屏蔽、静电防护等电磁性能是玻璃纤维材料所不具备的^[11],成为了限制玻璃纤维发展的“卡脖子”技术。因此,实现玻璃纤维的导电性能是其面向高端应用的重要途径,也是必经之路。

目前,导电玻璃纤维的实现主要采用金属镀层的方法,即在玻璃纤维的表面镀上一层金属实现玻纤的导电特性。近年来,碳纳米材料的研究相当活跃,在航空航天、纳米传感器、半导体芯片等领域应用前景巨大,二十一世纪被也称为“超碳时代”。纳米碳材料具有优异的导电性能,将纳米碳材料与玻璃纤维有机结合,制备碳纳米涂层玻璃纤维,也将赋予玻璃纤维导电性能。同时,利用导电玻璃纤维制备复合材料也将突破传统玻璃纤维复合材料的性能限制,可具备力学性能、电热性能、电磁屏蔽等综合功能特性,为功能化复合材料的制备拓展了道路。

1 金属镀层导电玻璃纤维及功能复合材料

玻璃纤维金属镀层主要包括 Ni, Cu, Ag 等金属以及一些合金。玻璃纤维表面常用的金属镀膜方法有化学镀、真空溅射、电镀、化学气相沉积法(CVD)、高温分解热喷涂法等。其中,化学镀因镀层较为均匀、基体适应范围广、设备简单等优点,在金属镀层领域应用的最为广泛。其基本原理为:依据氧化还原反应,利用还原剂将镀液中金属离子还原成金属,沉积在基体材料表面而形成镀层。

1.1 镀铜导电玻璃纤维及功能复合材料

目前,对于玻璃纤维表面镀铜的研究已取得了一定的进展。西北核技术研究所张海涛等^[12]利

用化学镀铜的方法制备了导电玻璃纤维,玻璃纤维经过除油、敏化、活化,再放入化学镀铜液中施镀;同时,利用正交实验优化了玻璃纤维化学镀铜的工艺条件,对导电玻璃纤维的电阻率、镀层成分等进行了分析,经过优化后的化学镀铜玻璃纤维电阻率可达 $3.38 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$,可用作制备电磁屏蔽材料,但镀铜层的抗氧化性较差。中北大学 Xu 等^[13]将玻璃纤维蚀刻、敏化和活化,使用 EDTA-2Na 络合剂和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原剂采用化学镀层的方法制备了镀铜玻璃纤维,如图 1。玻璃纤维表面铜镀层较为完美,其最小电阻率为 $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$,该方法的优势在于制备简单、成本低、产量大。

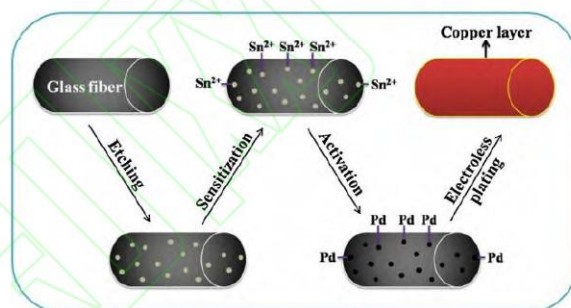


图 1 玻璃纤维化学镀铜原理图^[13]

Fig. 1 Schematic illustration for the electroless plating of copper on glass fibers ^[13]

深圳大学左建东等^[14,15]采用化学镀的方法制备了镀铜导电玻璃纤维。通过对玻璃纤维预处理工艺和化学镀液配方的优化,镀铜玻璃纤维电阻率可达 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时,利用手工铺塑方法,制备了环氧树脂基镀铜玻璃纤维复合材料(MGFRP),如图 2。MGFRP 具有良好的分散性和界面粘结性,并具有压阻特性。与碳纤维增强塑料(CFPR)的压阻特性相比,MGFRP 对断裂有更好的压阻敏感性。

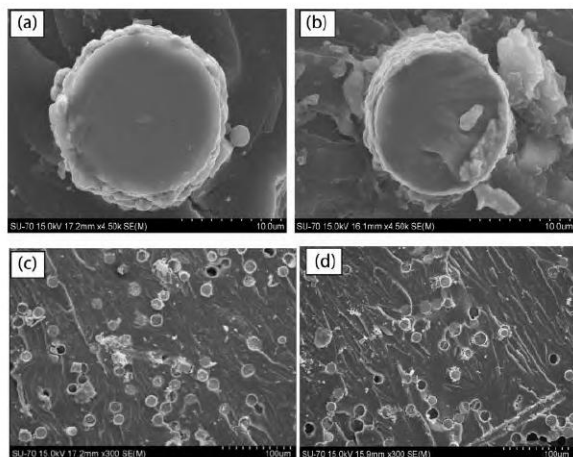


图2 镀铜玻璃纤维复合材料 SEM 照片 (a, b: 镀铜玻璃纤维断面; c, d: 复合材料断面) [14]

Fig. 2 SEM pictures on the fracture surface of MGFRP (a, b, fracture surface of copper coated glass fibers; c, d, fracture surface of MGFRP) [14]

镀层玻璃纤维可极大的提高玻璃纤维的导电性, 相比其他镀层金属来说, 成本也较低。但铜镀层在玻纤表面存在不同程度的微小孔洞, 会直接影响镀层的致密程度以及导电性能。同时, 铜镀层的抗氧化性能较差, 也会影响镀铜导电玻璃纤维的长期使用。

1.2 镀镍导电玻璃纤维及功能复合材料

镀镍导电玻璃纤维也主要采用化学镀的方法。哈尔滨理工大学李丽波等[16]将玻璃纤维除油、粗化、活化, 再经过化学镀镍(Ni)制备了导电玻璃纤维。玻璃纤维镀镍表面均匀、平整、无针孔、有金属光泽, 具有较好的导电性和耐腐蚀性能。中北大学段宏基等[17]以氯化镍为原料采用化学镀方法制备了玻纤表面镍镀层, 随后采用热压成型与聚丙烯(PP)复合制备了具有导电性能的功能复合材料。其中, 镍涂层玻璃纤维的电导率为 6.2×10^3 S/m, 复合材料的电导率为 8.7 S/m。同时, 其进一步研究了镀镍玻璃纤维复合材料的电磁屏蔽特性, 制备了聚丙烯/三元乙丙橡胶/镀镍玻璃纤维(PP/EPDM/NCGF)柔性屏蔽复合材料[18]。仅添加 1 vol%Ni(16.36 vol% NC GF), 复合材料的电磁干扰屏蔽效能可为 22.2 dB。

中北大学 Xu 等[19]利用化学镀制备了导电率为 8.1×10^3 S/m 的镀镍玻璃纤维(NCGF), 再通过磁辅助压缩成型方法制备各向异性导电聚丙烯/镍涂层玻璃纤维复合材料, 如图 3。合成的 PP/NC GF 复合材料在电磁干扰屏蔽性能上表现出明显的各向异性, 平行于磁场方向的电导率

(1.46 S/m)比垂直方向的电导率(8.06×10^{-2} S/m)高出 18 倍, 电磁干扰屏蔽效果相差 8 dB(平行方向为 15 dB, 垂直方向为 23 dB)。

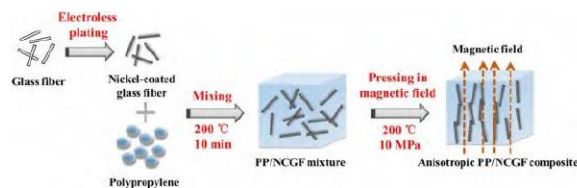


图3 聚乙烯/镀镍玻纤功能复合材料的制备原理图[19]

Fig. 3 Schematic illustration of the preparation of PP/NC GF composites [19]

中北大学 Yang 等[20]采用熔融共混法制备了一种以镍包覆玻璃纤维(NCGFs)和二氧化钛(TiO_2)填充的聚丙烯(PP)为基体的高效电磁屏蔽复合材料, 如图 4。玻璃纤维表面的导电镍层在玻璃纤维和 PP 之间的界面分布而形成了一个高效的导电网络, 复合材料的导电性能以及电磁屏蔽性能随镍含量的增加而增强, 当 Ni 含量为 1.12 vol% 时, 复合材料的电导率为 790 S/m; 同时, 1.12 vol% Ni 和 0.8 vol% TiO_2 的复合材料能获得 44.5 dB 的优异屏蔽效果。

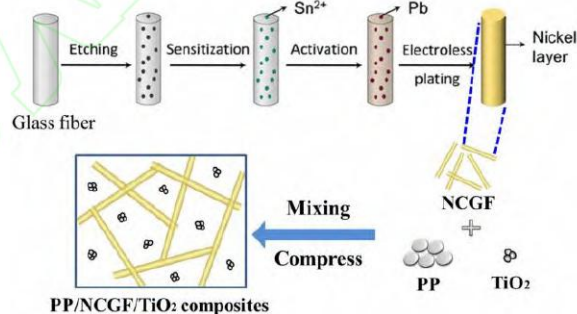


图4 PP/NC GF/ TiO_2 复合材料的制备原理图[20]

Fig. 4 Schematic for the fabrication of PP/NC GF/ TiO_2 composite [20]

镀镍玻璃纤维的耐腐蚀性、抗氧化性较好, 增强复合材料的导电性以及电磁屏蔽性能也较为稳定。因此, 以 Ni 元素为主合金镀层在玻璃纤维中也应用较多, 但镀镍的导电性能相比其他金属而言稍差, 价格成本也比铜高。

1.3 镀银导电玻璃纤维及功能复合材料

镀银玻璃纤维作为功能复合材料的填料也具有广泛的应用前景。中南大学曹鼎等[21]以葡萄糖、甲醛和酒石酸钾钠为还原剂, 通过超声处理-化学镀法制备镀银玻璃纤维, 如图 5。其中, 采用葡萄糖做还原剂制备的镀银玻璃纤维电阻率为 $1.2297 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 以该纤维制备的导电胶, 添加量(质量分数)为 70%时导电胶电阻率最低可达到

$2.6237 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。南京理工大学司倩倩等^[22]以硝酸银为活化剂、葡萄糖为还原剂制备了镀银玻纤,同时对工艺进行了优化,所得镀银玻璃纤维的电阻率最小为 $3.42 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。东华大学李金龙等^[23]运用硅烷偶联剂 KH580 对玻璃纤维表面进行改性,采用化学镀制得镀银玻璃纤维导电材料,当化学镀温度为 50°C 、化学镀时间为 70min 时,电导率为 $9.26 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。

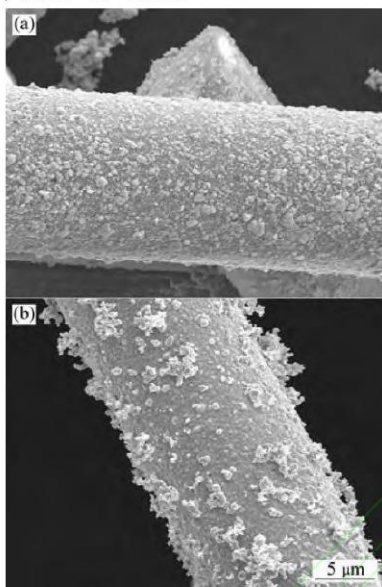


图5 镀银玻璃纤维的 SEM 形貌^[21]

Fig.5 SEM images of silver-coated glass fiber with different treatment^[21]

广东工业大学李祝等^[24]同样使用硅烷偶联剂 KH550 进行改性,然后用葡萄糖-银氨溶液实施化学镀银,同时将该镀银玻璃纤维作为导电填料添加到环氧树脂中,当镀银玻璃纤维和环氧树脂比例为 2.2:1.0 时,复合材料体积电阻率最低,为 $0.033 \Omega \cdot \text{cm}$,导电效果最好。

镀银玻璃纤维的抗氧化性、耐蚀性、热稳定性较好,同时,镀银相比铜、镍等金属具有更高的导电性。但镀银玻璃纤维的镀层表面粗糙,会造成电阻率较大,这是制约其应用的重要因素。另外,镀银的成本高于铜和镍。

1.4 其他金属镀层导电玻璃纤维及功能复合材料

西南科技大学雷刚等^[25]采用化学镀工艺制备了 Ni-P 合金镀层玻璃纤维,涂层与玻璃纤维之间有良好的结合力,电导率为 $1.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。西北工业大学李鹏等^[26]在玻璃纤维表面沉积 Ni-Cu-P 合金,镀层表面连续光滑,导电玻璃纤维的电阻率为 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。吴道伟等^[27]在玻璃纤维表面镀覆了一层均匀、致密的 Ni-Fe-Pr-P 合

金层,电阻率最低可降至 $2.05 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。同时,西北工业大学黄英团队也进行了 Ni-Co-Fe-La-P 镀层^[28]、Ni-Fe-W-P 合金镀层^[29]等的研究,取得了一定的研究成果。成都理工大学刘扬等^[30]采用 Ni-Cu-La-B 玻璃纤维、片状镍粉与丙烯酸树脂制备了一种电磁波屏蔽复合涂料,当该复合涂料膜的厚度为 $300 \mu\text{m}$ 时,添加 6wt% 的镀 Ni-Cu-La-B 玻璃纤维后电阻率为 $0.68 \Omega \cdot \text{cm}$,屏蔽效能可为 47.78~64.28 dB。

英国 Hussain^[31]分别制备了 $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ 镀层玻璃纤维以及 TiB_2 镀层玻璃纤维,并分析了纳米导电涂层玻璃芯组成粒子的介电性能、涂层的覆盖质量、涂层厚度对纤维介电性能有重要影响。韩国岭南大学 Lee 等^[32]则采用连续化玻璃纤维化学镀层方法制备了 FeCoNi 镀层玻璃纤维,如图 6。制备的镀层玻璃纤维复合材料的电磁屏蔽效能约为 37 dB。西安工程大学杨晓娟等^[33]分析了不同玻璃纤维化学镀的性质以及影响化学镀的因素,表明金属化学镀层表面的起泡、起皮、化学稳定性等缺陷仍待解决。

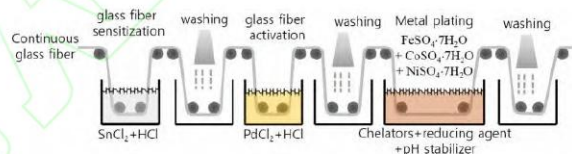


图6 纤维催化化学镀和金属沉积的连续过程^[32]

Fig. 6 A schematic of continuous process of fiber catalysis and metal deposition by electroless plating^[32]

2 碳材料涂层导电玻璃纤维及功能复合材料

目前,先进碳材料的研究与利用已成为衡量国防建设、科学技术发展的重要标志。纳米碳材料具有优异的导电性能,主要可分为石墨烯、碳纳米管、富勒烯、氧化石墨烯等。

2.1 石墨烯涂层导电玻璃纤维及功能复合材料

近年来,碳材料涂层玻璃纤维的研究日益增多。中国科学技术大学 Fang 等^[34]利用溶胶凝胶法和浸渍涂层技术制备导电性石墨烯涂层玻璃纤维,如图 7。本方法首先将氧化石墨烯(GO)部分还原为石墨烯水溶胶,然后用还原氧化石墨烯(rGO)对玻璃纤维进行浸涂。经过反复溶胶-凝胶和浸渍-涂层处理后,玻璃纤维完全被还原氧化石墨烯涂层覆盖,纤维的电导率为 24.9 S/cm 。奥克

兰大学 Mohan 等^[35]采用不同的浸渍涂层工艺制备了石墨烯涂层及氧化石墨烯涂层玻璃纤维, 玻璃纤维纱(含环氧树脂粘合剂和 rGO/GNP)的电导率为 0.1 S/cm。西班牙胡安卡洛斯国王大学的 Moriche 等^[36]利用石墨烯微片制备导电玻璃纤维, 其采用的也是浸涂的方法, 最终纤维的电导率为 10^{-2} S/cm, 主要应用于制作应变传感器。



图 7 石墨烯涂覆 GF 溶胶-凝胶法和浸渍-涂覆法的制备原理图^[34]

Fig. 7 Preparation schematic of graphene-coated GFs through sol-gel and dip-coating technique^[34]

东华大学刘国强等^[37,38]用牛血清白蛋白 (BSA) 改性玻璃纤维, 利用静电吸附的原理, 将氧化石墨烯包覆到 BSA 改性的玻璃纤维表面, 制备氧化石墨烯包覆玻璃纤维复合材料, 如图 8; 然后采用氢碘酸还原氧化石墨烯, 得到石墨烯包覆的玻璃纤维导电材料, 电导率达到 4.5 S/m。

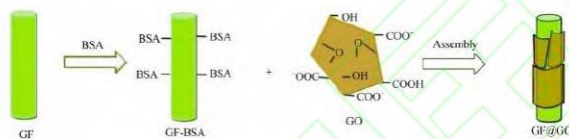


图 8 氧化石墨烯包覆玻璃纤维制备过程示意图^[37]
Fig. 8 Schematic diagram of preparation process of the glass fibers coated by graphene oxide^[37]

济南大学陆豪^[39]采用改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯分散液, 再用还原剂对玻璃纤维表面的氧化石墨烯进行还原, 得到石墨烯包覆玻璃纤维。同时制备了石墨烯包覆玻璃纤维树脂复合材料, 屏蔽效能能达到 20.4 dB。中国科学技术大学方明赫^[40]采用石墨烯的溶胶-凝胶自组装技术与浸渍提拉工艺, 在玻璃纤维表面制备出连续的石墨烯导电涂层, 纤维得导电性得到较大提升, 体积电导率可达到 24.9 S/cm。

石墨烯本身具有极高的电导率, 制备石墨烯涂层玻璃纤维时, 如何保证石墨烯片的相互连接是提高纤维导电性的关键; 另外, 石墨烯涂层的形态也将影响导电性, 如涂层的致密程度、石墨烯褶皱以及缺陷等。采用石墨烯涂层玻纤制备导电复合材料时, 由于石墨烯涂层与玻纤没有键合

的作用, 如何防止石墨烯涂层的脱落也是未来研究的重点。同时, 目前高质量的石墨烯成本很高, 限制了玻纤涂层的大规模应用。

2.2 碳纳米管涂层导电玻璃纤维及功能复合材料

在玻璃纤维表面构筑 CNTs 主要有以下三种方法: 静电复合法、化学气相沉积、电泳沉积法^[41]。华东理工大学 Jin 等^[42]利用电化学吸附法将多壁碳纳米管吸附在玻璃纤维表面, 制备了具有高导电性的复合增强材料, 复合材料的电导率可达 10^{-5} S/cm。He 等^[43]采用化学气相沉积(CVD)方法在玻璃纤维上原位接枝均匀排列的碳纳米管 (CNT) 壳层, 通过控制 CVD 条件, 可以调节碳纳米管壳层厚度和重量分数, 如图 9。同时, 制备的树脂基复合材料内电导率可达 100 S/m。

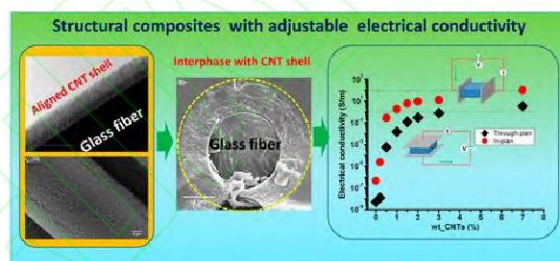


图 9 电导率可调的碳纳米管玻璃纤维结构复合材料^[43]
Fig. 9 Structural composites with adjustable electrical conductivity^[43]

韩国先进科学技术研究院 Park 等^[44]采用化学沉积方法 (CVD) 在玻璃纤维的表面生长出多壁碳纳米管实现纤维的导电性, 并以此制备环氧树脂复合材料用于防屏蔽作用。德国德累斯顿莱布尼茨聚合物研究所 Lazaros 等^[45]利用浸涂的方法, 如图 10, 通过化学接枝多壁碳纳米管到玻璃纤维表面, 对多壁碳纳米管和玻纤进行了修饰, 形成了酰胺化学键, 碳纳米管在玻纤表面的覆盖率更高, 电导率可达 20 S/m。

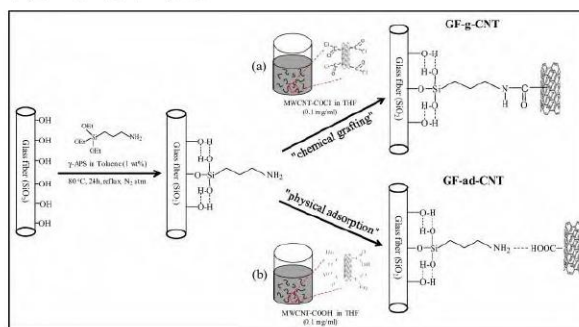


图 10 电导率可调的碳纳米管玻璃纤维结构复合材料^[45]
Fig. 10 Structural composites with adjustable electrical conductivity^[45]

华东理工大学苏丹华^[46]利用正负电荷之间

的静电吸引作用,在玻璃纤维表面构筑了多壁碳纳米管得到复合增强结构(GF-MWCNTs),并进一步将其与高分子聚合物混合制备复合材料。GF-MWCNTs 增强的复合材料体积电阻率相比于纯 GF 增强的复合材料低了 4 个数量级,达到了 $4.9 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

因为碳纳米管为一维材料,很难制备连续、致密、沿纤维轴向方向的碳纳米管涂层,这也直接影响了碳纳米管涂层玻纤的导电性能,因此,碳纳米管涂层玻璃纤维的涂层会制备的很厚,从而保证纤维的导电性能。另外,碳纳米管制备效率低、制备成本高,这也限制了碳纳米管涂层玻璃纤维的应用。

2.3 其他碳涂层导电玻璃纤维及功能复合材料

西班牙阿利坎特大学 Alcaniz 等^[47]利用沥青采用 CVD 方法制备了一种具有电磁屏蔽性能的导电碳纳米涂层玻璃纤维,导电率范围 $1 \sim 4 \text{ S/cm}$,可作为聚合物基体上的填充物制备防屏蔽功能复合材料。

美国托莱多大学 Jayatissa 等^[48]利用真空中热蒸发在玻璃及光学纤维表面制备的富勒烯(C-60)涂层,并研究了涂层的致密包覆程度和表面粗糙度。爱尔兰陶瓷研究中心的 Dowling 等^[49]使用 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{He}$, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{He}$ 气体混合物在 5 Torr 条件下制备了类金刚石石英纤维涂层,主要作为光纤密封涂层应用,折射率在 $1.7 \sim 2.0$ ($\lambda = 675 \text{ nm}$) 范围内。

北京化工大学杨卫民团队^[50]采用聚乙烯等固体聚合物为碳源,在玻璃材料上制备碳纳米涂层,涂层为类石墨烯结构,涂层导电率可达 10^5 S/m 。制备采用的材料无易燃易爆气体,可实现导电玻璃纤维低成本连续化绿色制备^[51],有望为导电玻纤功能复合材料开辟新的途径。

3 总结与展望

以金属镀层为基体的化学镀层是目前导电玻璃纤维制备的主要途径。然而,金属镀层有质量重、不耐蚀、抗氧化差、与玻璃纤维界面结合性较弱等先天缺陷;同时,化学镀层需对玻璃纤维基体进行粗化、活化处理,不仅工艺复杂,而且活化需要的重金属价格昂贵,同时产生的重金属离子还对环境造成污染。纳米碳材料具有优异的导电性能,也能赋予玻璃纤维导电性能,相比于

金属镀层具有质量轻、耐腐蚀、涂层更加致密、环境污染小等优势。但目前碳纳米涂层的制备成本高、效率低,难以完成低成本、高质量、连续化制备。

因此,对于导电玻璃纤维及复合材料未来发展的研究重点为:(1)采用碳材料代替金属材料,以低成本碳源制备碳涂层玻璃纤维;(2)玻璃纤维与涂层之间界面的键合作用研究,保证玻纤在使用时镀层不发生脱落;(3)长玻璃纤维连续化涂层制备技术研究,从而满足导电纤维的大批量制备应用。(4)构建导电玻璃纤维功能复合材料,研究导电玻纤与聚合物基体的界面结合性,探明导电玻纤在复合材料中分布与分散性以及复合材料导电性的影响。

导电玻璃纤维功能复合材料可实现防静电、吸波电磁屏蔽等新功能,随着不断研究进步发展,将在电子器件、家用电器、军事探测、航空航天及通讯等领域有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 马明明,张彦.玻璃纤维及其复合材料的应用进展[J].化工新型材料,2016,44(2):38-40.
- [2] MA M, ZHANG Y. Progress in the application of glass fiber and its composites material[J]. New Chemical Materials, 2016,44(2):38-40(in Chinese).
- [3] COUSINS DS, SUZUKI Y, MURRAY RE, et al. Recycling glass fiber thermoplastic composites from wind turbine blades[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,209:1252-1263.
- [4] Li H, RICHARDS C, WATSON J. High-Performance Glass Fiber Development for Composite Applications[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2014, 5(1):65-81.
- [5] RYU JB, LYU MY. A Study on the Mechanical Property and 3D Fiber Distribution in Injection Molded Glass Fiber Reinforced PA66[J]. International Polymer Processing, 2014, 29(3):389-401.
- [6] SINGH J, KUMAR M, KUMAR S, et al. Properties of Glass-Fiber Hybrid Composites: A Review[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 56(5):455-69.
- [7] PAZMINLO J, CARVELLI V, LOMOV SV.

- Formability of a non-crimp 3D orthogonal weave E-glass composite reinforcement[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 61:76-83.
- [7] CAO Y, LI J. Research on Preparation and Properties of Continuous Glass Fiber Reinforced POM Composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42:53-56.
- [8] CAO M S, SONG W L, HOU Z L, et al. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites[J]. Carbon, 2010, 48(3):788-96.
- [9] KANG Y Q, CAO M S, YUAN J, et al. Preparation and microwave absorption properties of basalt fiber/nickel core-shell heterostructures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495(1): 254-259.
- [10] 王希晰,曹茂盛.特色研究报告:低维电磁功能材料研究进展[J].表面技术,2020,49(2):18-28+40.
- WANG X X, CAO M S. Low-dimensional Electromagnetic Functional Materials[J]. Surface Technology, 2020,49(2): 18-28+40(in Chinese).
- [11]毛海亮.玻璃纤维织物及其树脂复合材料的电性能研究[D].上海:东华大学,2015.
- MAO, H L. Electrical Performance of Glass Fabric and Its Composite[D].Shanghai: Donghua University, 2015.
- [12] 张海涛,陈莉云,王亚龙,等.玻璃纤维化学镀铜工艺条件的优化研究[J].材料保护,2002, 35(10):50-52.
- ZHANG H T, CHEN L Y, WANG Y L, et al. Condition Optimizing of Electroless Copper Plating for Glass Fiber [J]. Materials Protection, 2002,35(10):50-52(in Chinese).
- [13] XU C J, LIU G L, CHEN H Y, et al. Fabrication of conductive copper-coated glass fibers through electroless plating process[J]. Journal of Materials Science, 2014, 25(6):2611-2617.
- [14] ZUO J D, CHEN S J, LUO C Y, et al. Preparation of electroless copper coated glass fiber and piezoresistive properties of copper coated glass fiber reinforced plastics[J]. Applied Surface Science, 2015, 349(15):319-326.
- [15] 左建东,罗超云,杨清曼,等.玻璃纤维化学镀铜工艺新探[J].塑料,2012,41(6):54-56.
- ZUO J D, LUO C Y, YANG Q M, et al. New Exploration of Electroless Copper Plating Technology for Glass Fibers [J]. Plastics, 2012,41(6):54-56(in Chinese).
- [16]李丽波,刘波,吴宝华.玻璃纤维表面化学镀镍的工艺研究[J].稀有金属材料与工程,2011, 40(2):360-364.
- LIL B, LIU B, Wu B H. Research on Technology of Electroless Ni Plating on Glass Fiber Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2011, 40(2):360-364(in Chinese).
- [17] 段宏基,郭超,杨雅琦,等.聚丙烯/镀镍玻璃纤维导电复合材料的制备及性能研究[C].中国化学会会议论文集,2014, 730-732.
- DUAN H J, GUO C, YANG Y Q, et al. Preparation and Characterization of Polypropylene/Nickel Coated Glass Fiber Conductive Composition[C]. Proceedings of the Meeting of the Chinese Chemical Society, 2014, 730-732(in Chinese).
- [18] DUAN H J, ZHAO M J, YANG Y Q, et al. Flexible and conductive PP/EPDM/Ni coated glass fiber composite for efficient electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Materials Science, 2018, 29(12):10329-10336.
- [19] XU Y D, YANG Y Q, YAN D X, et al. Anisotropically conductive polypropylene/nickel coated glass fiber composite via magnetic field inducement[J]. Journal of Materials Science, 2017, 28(12):9126-9131.
- [20] Duan H J, Yang J M, Yang Y Q, et al. TiO₂ hybrid polypropylene/nickel coated glass fiber conductive composites for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 28(8):1-8.
- [21] 曹鼎,李芝华.超声处理化学镀法制备镀银玻璃纤维[J].粉末冶金材料科学与工程,2009,14(6):422-426.

- CAO D, LI Z H. Preparation of silver-coated glass fiber by electroless plating with ultrasonic treatment [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(6):422-42(in Chinese).
- [22] 司倩倩,陈厚和,张么玄,等.玻璃纤维化学镀银工艺的优化[J].电镀与涂饰,2012,31(12):25-27.
- SI Q Q, CHEN H H, ZHANG M X, et al. Optimization of electroless silver plating on glass fiber[J]. Electroplating & Finishing, 2012,31(12):25-27(in Chinese).
- [23] 李金龙,陈健,汪庆卫,等.化学镀银工艺对玻璃纤维性能影响研究[J].化工新型材料,2017,45(3):193-195.
- LI J L, CHEN J, WANG Q W, et al. Influence of electroless plating process on the property of glass fiber[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(3):193-195(in Chinese).
- [24] 李祝,李红,张志伟.镀银玻璃纤维的制备及其在环氧树脂中的应用[J].电镀与涂饰,2016,35(15):788-792.
- LI Z, LI H, ZHANG Z W. Preparation of silver-coated glass fiber and its application in epoxy resin[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(15):788-792(in Chinese).
- [25] 雷刚,杨文彬,魏明,等.玻璃纤维表面化学镀Ni-P合金涂层的研究[J].功能材料,2008, 39(7):1128-1130.
- LEI G, YANG W B, WEI M, et al. Study on electroless Ni-P plating of glass fiber[J]. Journal of Functional Materials,2008, 39(7):1128-1130 (in Chinese).
- [26] 李鹏,黄英,熊佳,等.玻璃纤维化学镀Ni-Cu-P合金的研究[J].材料科学与工艺,2006, 14(6):630-632+636.
- LI P, HUANG Y, XIONG J, et al. Study of electroless Ni-Cu-P alloy plating on the glass fiber[J]. Materials Science and Technology, 2006, 14(6):630-632+636(in Chinese).
- [27] 吴道伟,黄英,苏武,等.玻璃纤维化学镀Ni-Fe-Pr-P合金及性能研究[J].航空材料学报,2010, 30(2):64-67.
- WU D W, HUANG Y, SU W, et al. Study on Properties of Ni-Fe-Pr-P Alloy Fabricated by Electroless Method on Surface of Glass Fiber[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010,30(2):64-67(in Chinese).
- [28] 秦秀兰,黄英,杜朝锋,等.玻璃纤维化学镀Ni-Co-Fe-La-P合金工艺的研究[J].稀有金属,2007, 31(5):631-636.
- QIN X L, HUANG Y, DU C F, et al. Process Study on Electroless Plating of Ni-Co-Fe-La-P Alloy on Surface of Glass Fiber[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31(5):631-636 (in Chinese).
- [29] 黄英,赵利,时刻,等.玻璃纤维化学镀Ni-Fe-W-P合金的研究[J].稀有金属材料与工程,2006, 35(11):1725-1729.
- HUANG Y, ZHAO L, SHI K, et al. The Study of Electroless Ni-Fe-W-P Alloy Plating on Surface of Glass Fiber[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(11):1725-1729(in Chinese).
- [30] 刘扬,管登高,胡德豪,等.镀Ni-Cu-La-B玻璃纤维对电磁屏蔽复合涂料性能的影响[J].安全与电磁兼容,2019, (1):23-25+56.
- LIU Y, GUAN D G, HU D H, et al. Influence of Ni-Cu-La-B-coated Glass Fiber on the Properties of Electromagnetic Shielding Composite[J]. Safety & EMC, 2019, (1):23-25+56(in Chinese).
- [31] Hussain S, Dielectric relaxation of glass particles with conductive nano-coatings[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42 (6).
- [32] LEE J, JUNG B M, LEE S B, et al. FeCoNi coated glass fibers in composite sheets for electromagnetic absorption and shielding behaviors[J]. Applied Surface Science, 2017, 415(1):99-103.
- [33] 杨晓娟,王绍斌.玻璃纤维化学镀的进展[J].纺织科技进展,2008, (4):7-8+14.
- YANG X J, WANG S B. Development of electroless Ni-P plating on glass fibers[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2008, (4):7-8+14 (in Chinese).
- [34] FANG M H, XIONG X H, HAO Y B, et al. Preparation of highly conductive graphene-coated glass fibers by sol-gel and dip-coating method[J]. Journal of Materials Science & Technology. 2019, 35(9):1989-1995.

- [35] MOHAN V B, JAYARAMAN K, BHATTACHARYYA D. Fabrication of highly conductive graphene particle-coated fiber yarns using polymeric binders through efficient coating techniques[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2018, 37(8):3438-47.
- [36] MORICHE R, JIMENEZ S A, SANCHRZ M, et al. Graphene nanoplatelets coated glass fibre fabrics as strain sensors[J]. *Composites Science & Technology*, 2017, 146(7):59-64.
- [37] 刘国强, 石福志, 李耀刚, 等. 石墨烯包覆玻璃纤维复合材料的制备及其电学性能研究[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(7):763-768.
- LIU G Q, SHI F Z, LI Y G, et al. Preparation and Electrical Properties of Graphene Coated Glass Fiber Composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, 30(7):763-768(in Chinese).
- [38] 刘国强. 导电玻璃纤维的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- LIU G Q. The Preparation and Electrical Properties of Conductive Glass Fiber[D]. Shanghai: Donghua University, 2015(in Chinese).
- [39] 陆豪. 石墨烯包覆玻璃纤维复合材料的制备[D]. 济南: 济南大学, 2017.
- LU H. Preparation of Graphene Oxide Coated Glass Fiber Reinforced Composites[D]. Jinan: University of Jinan, 2017(in Chinese).
- [40] 方明赫. 石墨烯导电复合结构的制备及性能调控[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- FANG M H. Preparation and Property Regulation of Graphene Conductive Composite Structure[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019(in Chinese).
- [41] 郭宏伟, 莫祖学, 沈一丁, 等. 玻璃纤维表面纳米改性的研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(6):569-577.
- GUO H W, MO Z X, SHEN Y D, et al. The Research Progress on the Treatment of Glass Fiber Surface by Nanomaterial[J]. *Journal of Ceramics*, 2015, 36(6):569-577(in Chinese).
- [42] JIN J, ZHANG L, CHEN W, et al. Synthesis of glass fiber-multiwall carbon nanotube hybrid structures for high-performance conductive composites[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(8):1313-1320.
- [43] HE D L, FAN B H, ZHAO H, et al. Design of Electrically Conductive Structural Composites by Modulating Aligned CVD-Grown Carbon Nanotube Length on Glass Fibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):2948-2958.
- [44] PARK K, LEE S, KIM C, HAN J. Application of MWNT-added glass fabric/epoxy composites to electromagnetic wave shielding enclosures[J]. *Composite Structures*, 2007, 81(3):401-6.
- [45] LAZAROS T, MARTIN K, FRANK S, et al. The interphase microstructure and electrical properties of glass fibers covalently and non-covalently bonded with multiwall carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2014, 73(7):310-324.
- [46] 苏丹华. 静电吸附玻璃纤维/碳纳米管复合增强体改性聚合物复合材料[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- SU D H. Electrostatic assembled Glass Fiber/Multiwall Carbon Nanotubes Hybrids Reinforced Polymer Composites[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012(in Chinese).
- [47] ALCANIZ M J, LOZANO C D, HAHN K, et al. Characterisation of conductive CVD carbon-glass fibres[J]. *Carbon*, 2004, 42 (11): 2349-2351.
- [48] JAYATISSA A H, DUTTA A K. C60 thin films for optical fiber coating applications[C]. *SPIE, Nanosensing: Materials and Devices*, 2004, 5593.
- [49] DOWLING D P, DONNELLY K, O'BRIEN T P, et al. Application of diamond-like carbon films as hermetic coatings on optical fibres[J]. *Diamond & Related Materials*, 1996, 5(3-5):492-495.
- [50] GAO, X D, WANG, Y J, ZHANG, Z H, et al. Conductive nano-carbon coating on silica by pyrolysis of polyethylene[J]. *Materials Letters*, 2019, 255: 126567.
- [51] 杨卫民, 高晓东, 张政和, 等. 一种导电碳纳米涂层玻璃纤维制备方法及其装置[P]. 中国专利, CN110526591A, 2019-12-03.
- YANG W M, GAO X D, ZHANG Z H, et al. The

invention relates to a method and a device for preparing conductive carbon nanometer coated glass fiber[P]. Chinese patent, CN110526591A, 2019-12-03(in Chinese).

