

超高分子量聚乙烯纤维表面改性的研究进展

尚 晴^{1,2}, 赵 晗², 赵 宁², 赵义平^{1*}, 尹晓品³, 丁彩玲³, 徐 坚^{2,3*}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387;

2. 中国科学院化学研究所 高分子化学与物理实验室, 北京 100190;

3. 山东如意科技集团有限公司, 济宁 272073)

摘要:超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维具有诸多优异性能,因此被广泛应用于纤维增强复合材料(FRP)。但是由于 UHMWPE 纤维表面光滑且无极性基团,与树脂基体粘接性差,可通过纤维表面改性有效提高 FRP 的界面强度,进而提升材料性能。本文总结了近几年基于化学处理、等离子体处理、电晕放电和辐射引发表面接枝等方法对 UHMWPE 纤维表面改性的研究进展,并对改性方法的发展进行了展望。

关键词:纤维增强复合材料; 超高分子量聚乙烯; 树脂基体; 复合界面粘附理论; 界面强度

引言

纤维增强复合材料(FRP)具有比强度高、比模量大、材料性能具有可设计性、抗腐蚀性和耐久性能好等特点。这些特点使得 FRP 能满足现代化工业设计中材料轻质高强以及在恶劣条件下使用的需求,因此被越来越广泛地应用于各种民用建筑、桥梁、公路、海洋、水工结构以及地下结构等领域^[1,2]。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维兼具轻质、高强、高模、抗冲击、耐磨损、耐腐蚀、耐辐射等优点,在 FRP 领域具有广阔的应用前景^[3~5]。但 UHMWPE 纤维存在表面化学惰性大、与树脂粘接性差、不耐高温易蠕变等缺点^[6~8]。如何有效提高 UHMWPE 纤维与基体之间的粘接强度是本领域研究的重要课题,对纤维表面进行改性是最直接有效的方法,受到研究者的关注。本文总结了近年来 UHMWPE 纤维表面改性的研究进展,并对其发展进行了展望。

1 复合材料界面层的重要性

UHMWPE 纤维增强复合材料是利用纤维高强高模的性质,使得复合后材料强度大幅增强。复合材料之所以能够表现出比单组分优异的性能,是因为形成了能够有效传递载荷的界面层^[9,10]。界面层的性质对复合材料的整体性能有显著影响,因此关于界面层的表征以及界面粘附机理的研究对复合材料制备和性能提升有重要指导作用^[11~16]。

复合材料界面粘附行为与界面相互作用的形成有关,它不仅依赖于纤维和基体处的原子排列、分子构象以及化学组成,还依赖于纤维表面形貌以及内部组分的扩散能力,因此不同复合材料界面层粘附行为均有其特殊性^[17]。但其粘附机理可以归结于浸润、静电吸引、分子链缠结、组分扩散、表面间基团反应键合、反应生成新的界面复合层和表面机械啮合等^[18~23]。需要指出的是,在复合材料结构与性能的实际研究中,以上粘附机制常常需要综合考虑。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.04.003

收稿:2019-09-05;修回:2019-11-13;

基金项目:山东省重大科技创新工程项目(2018YFJH0103),泰山产业领军人才工程专项经费资助,中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDJ-SSW-SLH03);

作者简介:尚晴(1995-),女,硕士研究生,从事超高分子量聚乙烯纤维结构与性能相关研究;

* 通讯联系人,E-mail: sunny950614@163.com.

2 超高分子量聚乙烯纤维表面改性方法

UHMWPE 纤维表面光滑、非极性、无活性基团,在界面处与树脂粘接性较差,易出现纤维打滑脱落的情况,影响复合材料的性能。因此,需要对纤维表面进行改性处理,主要改性方法有化学处理^[24~30]、等离子体处理^[31~34]、电晕放电^[35]、辐射引发表面接枝^[36]等。

2.1 化学处理

化学处理法是指使用化学试剂处理纤维使其表面活化,一般可以分为三类:

第一类是通过强氧化剂处理纤维表面,如铬酸溶液、氯磺酸溶液、高锰酸钾溶液等,在强氧化剂的作用下纤维表面被氧化产生羧基、羰基、羟基等具有较高活性的含氧基团,使纤维表面更容易被树脂浸润;另外,强氧化剂还具有一定刻蚀作用,可以除去纤维表面的弱结合层,使纤维表面粗糙度增加,从而增强纤维与树脂之间的机械啮合作用,提高界面强度^[37~41]。Li 等^[42]研究了高锰酸钾对 UHMWPE 纤维的表面处理及其环氧复合材料的力学性能。经高锰酸钾处理后的纤维表面产生了含氧基团并形成裂缝(如图 1 所示),使纤维表面与水和乙二醇的接触角急剧下降。力学性能测试发现,改性纤维复合材料的拉伸强度降低,弯曲和层间剪切强度提高。产生这一现象的主要原因是纤维表面弱边界层被强氧化剂除去,内部微纤结构暴露,表面积和粗糙度均增加,从而更有利于树脂浸润和界面之间的机械啮合,使界面粘附力增强。Zec 等^[43]使用铬酸处理 UHMWPE 纤维得到氧化聚乙烯纤维,并与聚乙烯醋酸乙烯酯及其水解共聚物进行复合,得到的复合材料显示出更好的界面相互作用,并使其它填充颗粒能够更均匀地分散于基体材料中。但由于纤维表面氧化蚀刻,拉伸强度略有降低。

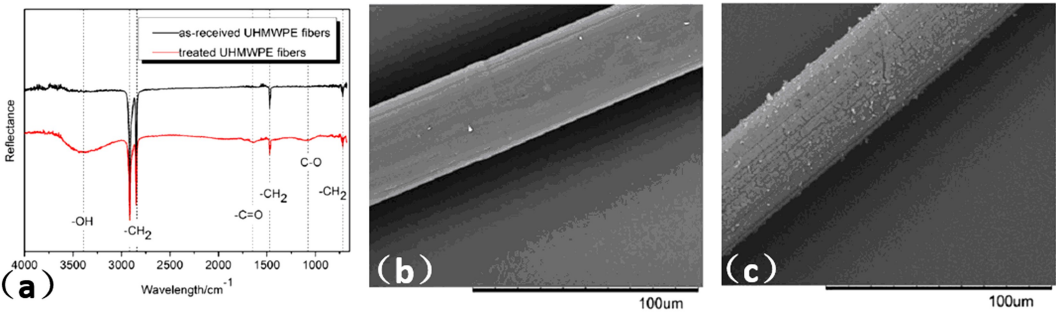


图 1 (a)UHMWPE 纤维的红外光谱图;(b)原始纤维和(c)改性处理后的纤维 SEM 图^[42]

Figure 1 (a) FTIR-ATR spectra of UHMWPE fibers; SEM of (b) as-received fiber and (c) treated fiber^[42]

强氧化剂处理能够增加纤维极性,提高界面强度,但该处理方法对纤维结晶和表面结构损伤较大,影响本体纤维的断裂强度,而且还存在强氧化剂带来的环境污染问题。

第二类是通过引发剂引发单体,接枝到纤维表面,从而提高纤维表面活性^[44]。Zhang 等^[45]使用 NaClO 的盐酸溶液在纤维分子链上引入氯原子,随后以氯原子作为引发位点,在催化剂作用下引发甲基丙烯酸羟乙酯发生原子转移自由基活性聚合,从而在纤维表面接枝带羟基的侧链,结果表明,侧链的引入可以将纤维与环氧树脂复合材料的弯曲强度提升 35%。郎彦庆等^[46]分别采用叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰、叔丁基过苯甲酸酯对 UHMWPE 纤维表面进行硅烷交联改性。研究发现,经过硅烷改性处理后的纤维表面极性增加,出现了明显的斑纹和凹槽,可通过纤维表面和树脂基体的机械互锁提高 FRP 材料的界面粘结性能。相比于强氧化物刻蚀,化学接枝法减少了对环境的污染,但界面强度粘结力增幅略低。

第三类是在纤维表面生成有机涂层,涂层可以提高纤维与树脂之间的结合强度或赋予纤维新的功能^[47~51]。Shanmugam 等^[52]在 UHMWPE 纤维表面沉积含多壁碳纳米管(MWCNT)的聚多巴胺(PDA)涂层。横向纤维束试验表明,含有 0.03% MWCNT-PDA 涂层可以提高纤维/基体的粘接强度约 42.50%,优于仅使用 MWCNT 和 PDA 进行表面改性的体系。产生这种差异是因为相比于两种单组分

复合材料界面,MWCNT-PDA 涂层界面具有更高的 CNT 体积分数,这使得在纳米复合材料涂覆过程中由于 CNT 接枝在纤维表面上的致密化而产生的增强效果提升,因此界面间具有更高的纤维/基体互锁(见图 2a-c)。

Sa 等^[53]使用多巴胺(DA)与乙二醇二环氧甘油醚(EGDE)二组分改性 UHMWPE 纤维,分别采用两步法和一步法。在两步法中(见图 2d),先在纤维表面反应形成 PDA 涂层,随后再加入 EGDE,与 PDA 中的氨基发生开环反应,从而接枝到纤维表面;在一步法中(见图 2e),EGDE 先与 DA 反应,形成环氧化的 DA 单体,随后环氧化的 DA 单体进一步在纤维表面发生氧化聚合反应,形成带环氧基团的涂层。结果表明,一步法能够将纤维与橡胶之间的粘合力提升 67.5%,而两步法只能提升 21.5%。涂覆法使用对环境友好的试剂,能够有效增强界面粘附力,但仍存在改性时间较长和试剂价格昂贵成本高的问题。

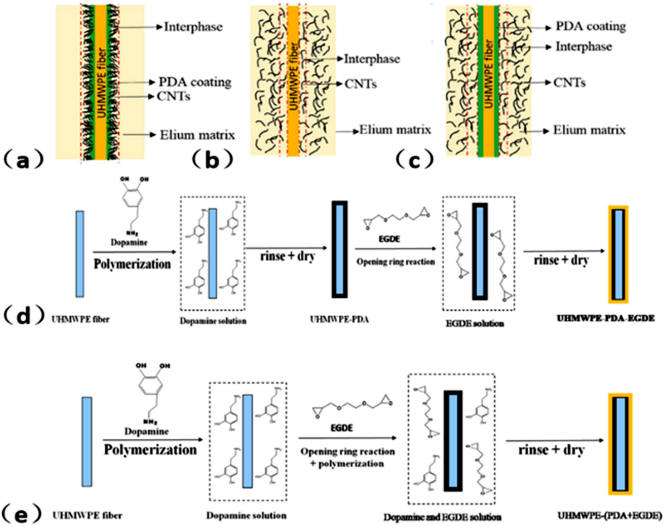


图 2 不同复合材料体系的增强机理图

(a) UHMWPE-PDA-0.03% CNT/EL; (b) UHMWPE/EL-0.1% CNT; (c) UHMWPE-PDA/EL-0.1% CNT^[52]. PDA-EGDE 改性 UHMWPE 纤维示意图: (d) 两步法; (e) 一步法^[53]

Figure 2 Schematic illustration of reinforcing mechanism in different composite systems

(a) UHMWPE-PDA-0.03% CNT/EL; (b) UHMWPE/EL-0.1% CNT; (c) UHMWPE-PDA/EL-0.1% CNT^[52]. Schematic diagram of PDA-EGDE modified UHMWPE fiber: (d) two-step method, (e) one-step method^[53]

2.2 等离子体处理

等离子体处理不仅可以使纤维表面粗糙度增加,还能在表面引入极性基团或者生成活性物质,从而促进界面粘附。粘附增强机理和使用的等离子体处理工艺密切相关,即便是给定处理气氛,处理效果也高度依赖于处理条件,包括反应器设计、纤维在反应器中放置方式、处理电压、处理温度、处理时间等因素^[54~58]。

Wen 等^[59]采用常压空气等离子体处理 UHMWPE 纤维,改变了纤维表面形貌,增加了纤维表面的氧化,使纤维与环氧树脂的界面剪切强度增加了近 3 倍。Kusano 等^[60]发现汉森溶解度参数(HSP)可用于表征复合材料中 UHMWPE 纤维与基体材料的相容性。通过等离子体处理的 UHMWPE 纤维表面的色散参数(δ_d)有所降低,而极性参数(δ_p)和氢键参数(δ_h)则大大提高,这一变化提升了其与基体的 HSP 匹配程度,确保了纤维与基体具有最大物理粘附力,使界面得以均匀地传递载荷。

除此之外,研究者们还采用等离子体处理和其它方法结合对 UHMWPE 纤维表面进行改性,取得了较好成果。Holloway 等^[61]成功开发了一种新型聚乙二醇(PVA)接枝技术,如图 3 所示。他们利用氧等离子体处理来活化 UHMWPE 纤维表面,再将纤维浸泡在戊二醛溶液中,用酸催化 18h。在洗涤之后,将

醛官能化纤维浸入 10% (wt) PVA 中,, 反应过夜, 通过醛催化, 使 PVA 接枝到纤维表面, 通过在 UHMWPE-PVA 复合材料界面处形成共价键来改善界面粘附。接枝后, 复合材料的界面剪切强度从 $11.5 \pm 2.9 \text{ kPa}$ 增加到 $228.6 \pm 77.1 \text{ kPa}$ 。

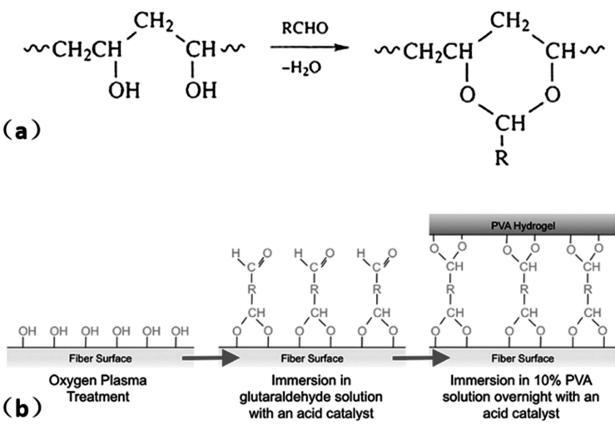


图 3 (a)醛基交联剂使 PVA 化学交联的反应图解, 交联导致形成缩醛桥;
(b)在等离子体活化纤维上使用二醛化学接枝 PVA 的理论反应图^[61]

Figure 3 (a) Reaction scheme detailing chemical cross-linking of PVA using an aldehyde-based cross-linking agent, cross-linking results in the formation of an acetal bridge; (b) Theoretical reaction scheme for chemical grafting of PVA on plasma activated fibers using a dialdehyde^[61]

Ren 等^[62]在 UHMWPE 纤维上通过低温等离子体和涂覆壳聚糖的组合处理,改善了其润湿性、可染性和粘附性。等离子体预处理促进了壳聚糖在 UHMWPE 表面上的沉积,不仅改善了纤维的润湿性和可染性,而且大幅度提高了纤维和环氧树脂的界面剪切强度,最高可达到 2.25 MPa 。Jin 等^[63]将 UHMWPE 纤维用等离子体预处理,然后涂覆聚吡咯 (PPy),使复合材料的界面粘合性提高 848% ,压缩性能提高 54% 。界面粘附力和抗压强度的提高归因于等离子体预处理的 UHMWPE 和 PPy 之间的氢键相互作用改善了纤维-基质-纤维的载荷转移过程。此外,氢键和 PPy 涂层还赋予了 UHMWPE 纤维导电性能。

需要指出的是,低温低压下产生的等离子体虽然对纤维处理效果好,但实际操作过程中需要高度真空,在工业化生产上存在一定难度。

2.3 电晕放电

电晕放电法最初是用来处理聚合物薄膜的^[64],从 20 世纪 80 年代开始被用于纤维表面处理^[65]。该方法通过高频电压将电极附近的气体介质击穿,产生电晕放电现象,气体介质电离后产生的一些复杂物质可以与材料表面分子发生作用,生成活性基团或活性物质^[66,67]。

Zheng 等^[68]使用电晕放电法处理 UHMWPE 纤维,研究发现处理之后纤维表面出现沟槽,随着处理功率的增加,沟槽数目和尺寸均有明显增加。同时纤维表面还产生许多含氧活性基团,随着功率的增加,活性基团数增加,复合材料的界面强度也随之增加,但功率增加到一定程度时,纤维晶体结构遭到破坏,强度有所下降,最佳工艺条件为 6 kW 功率下处理 0.075 s 。Bahramian 等^[69]采用电晕放电和接枝硅烷偶联剂结合的方法对 UHMWPE 纤维进行改性,电晕放电在纤维表面上引入含氧官能团能使纤维表面接枝 $\gamma\text{-MPS}$ 偶联剂,纤维表面硬度、模量和粗糙度都得到了增强。除此之外, 5 s 电晕处理的硅烷化 UHMWPE 纤维增强复合材料显示出更高的弯曲模量、弯曲强度和断裂韧性。由图 4 SEM 图可知,相比于未电晕处理和 7 s 电晕处理的样品,在 5 s 电晕处理和硅烷化的纤维与树脂具有更好的粘附性。

电晕放电的处理效果类似于等离子体处理,但其优势在于常压下进行,无需真空,对设备要求较低,具有较好的应用前景。然而如何在满足放电功率的情况下,又保证纤维改性的均匀性和快速性,仍需进

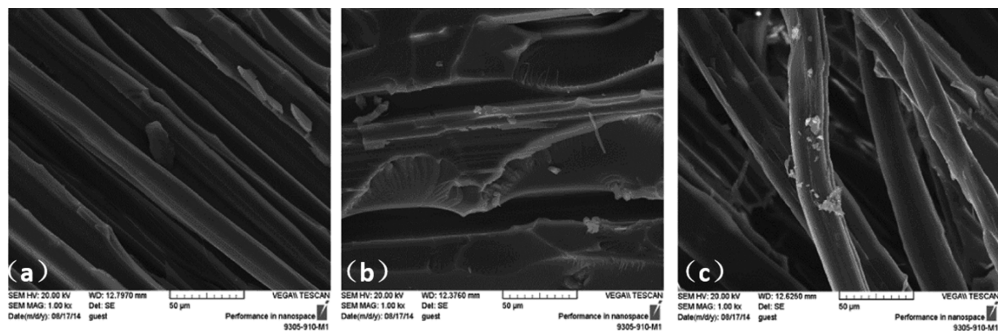


图 4 (a)未经处理的纤维,(b)5 秒电晕处理的纤维,(c)7s 电晕处理的纤维增强复合材料的断面图^[69]

Figure 4 Fracture surface of composite made of (a) untreated fibers, (b) 5s corona treated fibers, (c) 7s corona treated fibers^[69]

一步研究。

2.4 辐射引发表面接枝

辐射引发表面接枝是通过特定光源辐照 UHMWPE 纤维表面引发第二单体在其表面接枝生成聚合物涂层,从而达到活化纤维表面的目的。常用的光源有 γ 射线、 ^{60}Co 射线、紫外光、激光等^[70,71,72],常用的第二单体有丙烯酸酯类、丙烯酸及其衍生物等^[73,74]。Li 等^[75]将 UHMWPE 纤维浸泡在苯甲酮中,随后使用紫外光辐照,使纤维分子链上出现休眠的半频哪醇基团,并以此为引发位点,在紫外光辐照下分两步引发甲基丙烯酸单体和丙烯酰胺单体接枝,由此提高纤维表面化学活性(见图 5)。Wang 等^[76]在 UHMWPE 纤维的表面通过臭氧预处理引入氧官能团,然后通过紫外辐照,接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯,以增强纤维/橡胶复合材料的界面性质。通过单丝拔出实验证明,改性后的纤维/橡胶复合材料的界面强度比未处理的纤维/橡胶复合材料增加了 79%。Xing 等^[77]通过 γ -射线预照射将丙烯酸甲酯(MA)接枝到超分子量聚乙烯纤维上。结果表明,MA 被成功接枝到 UHMWPE 纤维上,有效地增加了纤维的表面粗糙度。但具有较高接枝率的 UHMWPE 纤维拉伸强度较差。

随着技术的发展,放射源和加速器价格的下降,以及辐射工艺的提高,辐射引发接枝逐渐成为一种高效低成本的 UHMWPE 纤维表面改性方法。但由于辐射接枝过程中影响因素较多,易发生相同条件下纤维改性效果不一致的情况。

3 结语

近些年,国内外关于 UHMWPE 纤维表面改性增强复合材料性能的研究取得较好的成果,但仍存在一些关键问题亟待解决:

- (1) 改性破坏纤维结晶或造成纤维表面产生细小裂纹,导致纤维拉伸强度下降,进而影响复合材料力学性能;
- (2) 在高度结晶纤维表面如何增加与基体材料相互作用,提高界面的粘合强度仍然有待攻克;
- (3) 处理过程不易控制、作用不均匀、实际工业化生产难度大等问题。因此,保持纤维原有拉伸强度、改性均匀易于控制和工程化,将是一个持续研究的课题。

根据现有的研究成果,可以发现 UHMWPE 纤维表面改性方法可以概括为化学键合作用和物理微结构啮合两大类,并且两种方法协同作用下会产生更好的改性效果。今后,纤维表面改性的发展方向主要有三个方面:

- (1) 寻找更合适的强氧化剂、引发剂或活性聚合物涂层,在保留化学处理优势的前提下,尽量减少对纤维本体的损害;
- (2) 优化等离子体、电晕放电和辐射等方法的工艺条件,保证其过程和结果的稳定性;

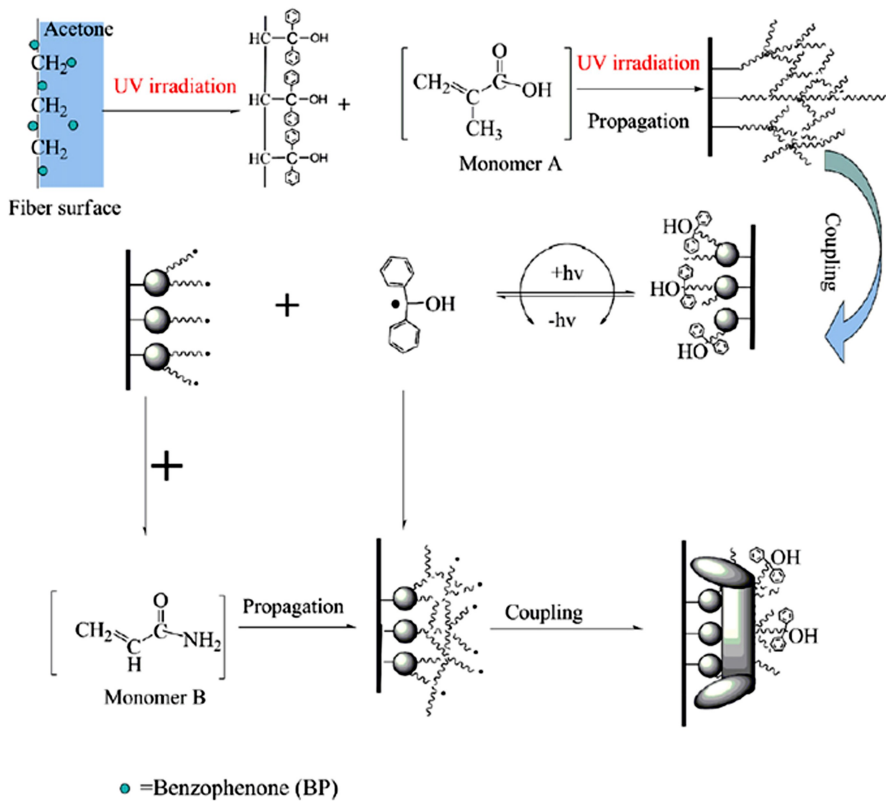


图 5 两步法在 UHMWPE 纤维表面辐射诱导接枝的原理图^[75]

Figure 5 Schematic diagram of two-step radiation-induced graft modification on UHMWPE fiber surface^[75]

(3)探索不同改性方法的协同作用,扬长避短,将 UHMWPE 纤维在复合材料中的应用发展到极致。

参考文献：

[1] Yan L, Chouw N, Jayaraman K. *Fibers Polym*, 2014, 15(6): 1270~1277.

[2] Alkbir M F A, Salit M S, Abd A N, Ishak M R. *Compos Struct*, 2016, 148: 59~73.

[3] Sapozhnikov S B, Kudryavtsev O A, Zhikharev M V. *Int J Impact Eng*, 2015, 81: 8~16.

[4] Holloway J L, Lowman A M, VanLandingham M R, Palmese G R. *Compos Sci Technol*, 2013, 85(8): 118~125.

[5] Liu S J, Wang J, Wang Y P, Wang Y M. *Mater Design*, 2010, 31(4): 1711~1715.

[6] Attwood J P, Fleck N A, Wadley H N G, Deshpande V S. *Int J Solids and Struct*, 2015, 71: 141~155.

[7] Langston T. *Compos Struct*, 2017, 179: 245~257.

[8] Golovin K, Phoenix S L. *J Mater Sci*, 2016, 51(17): 8075~8086.

[9] Wu Q, Li M, Gu Y, Li Y, Zhang Z. *Compos Part A-Appl S*, 2014, 56(1): 143~149.

[10] Rich M J, Drzal L T, Lloyd P F. *J Adhesion*, 1983, 16(1): 1~30.

[11] Dai Z, Zhang B, Shi F, Li M, Zhang Z, Gu Y. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124(3): 2127~2132.

[12] Zhang X, Wang Y, Lu C, Cheng S. *Polym Bull*, 2011, 67(3): 527~540.

[13] Zhu D, Wang Y X, Zhang X L, Cheng S. *Polym Bull*, 2010, 65(1): 35~44.

[14] Khalil H A, Tehrani M, Davoudpour Y, Bhat A, Jawaid M, Hassan A. *J Reinf Plast Compos*, 2013, 32(5): 330~356.

[15] Naito, Kimiyoshi. *J Mater Eng Perform*, 2016, 25(5): 2074~2083.

[16] Abu B M A, Ahmad S, Kuntjoro W. *J Reinf Plast Compos*, 2011, 30(4): 357~361.

[17] Kim J K, Mai Y W. *Compos Sci Technol*, 1991, 41(4): 333~378.

[18] Kechaou B, Salvia M, Benzarti K, Benzarti K, Turki C, Fakhfakh Z, Treheux D. *J Compos Mater*, 2011, 46(2): 131~144.

[19] Li S, Cui C. *J Mater Sci*, 2016, 51(4): 1829~1837.

- [20] Carmona E, Paneque M, Poveda M L, Rogers R D, Atwood J L. Aiaa J, 2015, 52(5): 317~323.
- [21] Liu L P, An X F, Zhang M, Yi X S. Appl Mech Mater, 2012, 152~154: 579~584.
- [22] Hao M H. Int J Fracture, 2012, 176 (2): 229~236.
- [23] Song K, Zhang Y, Meng J, Green E C, Tajaddod N, Li H. Mater, 2013, 6(6): 2543~2577.
- [24] 赵梦雪,孔米秋,刘成俊,黄亚江,李光宪. 高分子学报, 2018, 6: 721~732.
- [25] Jin X, Wang W, Xiao C, Lin T, Bian L, Hauser P. Compos Sci Technol, 2016, 128: 169~175.
- [26] Broujerdi M S, Masoomi M, Asgari M. J Reinf Plast Compos, 2013, 32(22): 1675~1684.
- [27] Zhao J, Guo Z, Liang G, Wang J, Zhang G. J Appl Polym Sci, 2010, 96(4): 1011~1016.
- [28] Tian Y L, Guo L M. J Appl Polym Sci, 2018, 135(31): 46555.
- [29] Sa R, Yan Y, Wei Z, Zhang L, Wang W, Tian M. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(23): 21730~21738.
- [30] Jin X, Wang W, Bian L, Xiao C, Zheng G, Zhou C. Synth Met, 2011, 161(11): 984~989.
- [31] Wen Y, Li R, Cai F, Fu K, Peng S, Jiang Q, Yao L, Qiu Y. Appl Surf Sci, 2010, 256(10): 3253~3258.
- [32] Ren Y, Ding Z, Wang C, Zang C, Zhang Y, Xu L. Appl Surf Sci, 2017, 396: 1571~1579.
- [33] Wang T, Wang C, Qiu Y. J Appl Polym Sci, 2010, 108(1): 25~33.
- [34] Liu H, Pei Y, Xie D, Deng X, Leng Y X, Jin Y, Huang N. Appl Surf Sci, 2010, 256(12): 3941~3945.
- [35] Zhang X, Wang Y, Cheng S. Polym Bull, 2013, 70(3): 821~835.
- [36] Li Z, Zhang W, Wang X, Mai Y, Zhang Y. Appl Surf Sci, 2011, 257(17): 7600~7608.
- [37] Li J. Adv Mater Res, 2011, 194~196: 1685~1688.
- [38] He R, Chang Q, Huang X, Li J. Surf Interface Anal, 2018, 50(1): 106~110.
- [39] Li W, Li R, Li C, Chen Z R, Zhang L. Polym Compos, 2015, 38(6): 1215~1220.
- [40] 李春阳,李微微,李瑞培,徐文静,陈忠仁. 复合材料学报, 2015, 32(2): 409~419.
- [41] 李瑞培,李微微,孟立,李春阳. 材料导报, 2016, 30(4): 41~46.
- [42] Li W, Huang M, Ma R. Polym Advan Technol, 2018, 29(4): 1287~1293.
- [43] Zec J, TomicN Z, Zrilic M, Levic S, Marinkovic A, Heinemann R J. Compos Part B-Eng, 2018,153: 36~48.
- [44] Xie X L, Tang C Y, Chan K Y, Wu X C, Tsui C P, Cheung C Y. Biomaterials, 2003, 24(11): 1889~1896.
- [45] Zhang Z H, Jiang G D, Wu Y, Kong F M, Huang J. Appl Surf Sci, 2018, 427: 410~415.
- [46] 郎彦庆,王耀先,程树军. 合成纤维, 2004,4: 1~3.
- [47] Ruan F, Bao L. Fiber Polym, 2014, 15(4): 723~728.
- [48] Hu J C, Feng X, Liu Z Y, Zhao Y P, Chen L. Surf Interface Anal, 2017, 49(7): 640~646.
- [49] Wang K, Liu M, Song C, Shen L, Chen P, Xu S. Mater Design, 2018, 148: 167~176.
- [50] Du J G, Wang Z, Yu J L, Ullah S, Yang B, Li C H, Zhao N, Fei B, Zhu C Z, Xu J. Adv Funct Mater, 2018, 28(20): 1707351.
- [51] Li B Y, Zhang J H, Ren M M, Wu P, Liu Y, Chen T, Cheng Z, Wang X, Liu X Y. RSC Adv. 2015, 5 (96): 79081~79089.
- [52] Shanmugam L, Feng X, Yang J. Compos Sci Technol, 2019, 174: 212~220.
- [53] Sa R N, Wei Z H, Yan Y, Wang L, Wang W C, Zhang L Q, Ning N Y, Tian M. Compos Sci Technol, 2015, 113: 54~62.
- [54] Zhang Y F, Jia Q X, Wang X, Zhang P R. IOP Conf Ser: Mater Sci Eng, 2015, 87: 012053.
- [55] 任煜,张银,王晓娜,臧传锋,张伟. 高分子学报, 2016,10: 1439~1446.
- [56] Yakusheva D E, Yakushev R M, Oschepkova T E, Strelnikov V N. J Appl Poly Sci, 2011, 122(3): 1628~1633.
- [57] 陈平,于祺,熊需海,刘东,刘哲,贾彩霞. 高分子学报, 2018,3: 323~335.
- [58] Abdul-Kader A M, El-Gendy Y A, Al-Rashdi A A, Salem A M. Defect Diffus Forum, 2013: 169~180.
- [59] Wen Y, Li R, Cai F, Fu K, Peng S, Jiang Q. Appl Surf Sci, 2010, 256(10): 3253~3258.
- [60] Kusano Y, Teodoru S, Hansen C M. Surf Coat Tech, 2011, 205(8): 2793~2798.
- [61] Holloway J L, Lowman A M, Vanlandingham M R, Palmese G R. Compos Sci Technol, 2013, 85: 118~125.
- [62] Ren Y, Ding Z R, Wang C X, Zang C F, Zhang Y, Xu L. Appl Surf Sci, 2016, 396: 1571~1579.
- [63] Jin X, Wang W, Xiao C, Lin T, Bian L, Hauser P. Compos Sci Technol, 2016, 128: 169~175.
- [64] Blythe A R, Briggs D, Kendall C R, Rance D G, Zichy V J I. Polymer, 1978, 19(11): 1273~1278.
- [65] Briggs D, Kendall C R. Int J Adhes Adhes, 1982, 2(1): 13~17.
- [66] Ogawa T, Mukai H, Osawa S. J Appl Polym Sci, 1999, 71(2): 243~249.
- [67] Andreopoulos A G, Liolios K, Patrikis A. J Mater Sci, 1993, 28(18): 5002~5006.
- [68] Zheng Z, Tang X Z, Shi M W, Zhou G T. Polym Int, 2003, 52(12): 1833~1838.
- [69] Bahramian N, Atai M, Naimi-Jamal M R. Dent Mater, 2015, 31(9): 1022~1029.

[70] Yang J M, Huang P Y, Yang M C, Wang W. J Appl Polym Sci, 2015, 65(2): 365~371.

[71] 赵艳凝, 王谋华, 唐忠锋, 吴国忠. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(10):32~35.

[72] 张晓娇, 魏征, 张立群. 高分子通报, 2014, 10:86~91.

[73] Hu J, Ma H, Xing Z, Liu X, Xu L, Li R, Lin C J, Wang M H, Li J Y, Wu G Z. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(15): 4118~4124.

[74] Yuan F F, Yue L, De M C, Kan X. Plast Rubber Compos, 2017, 46(7): 285~289.

[75] Li Z, Zhang W, Wang X, Mai Y, Zhang Y. Appl Surf Sci, 2011, 257(17): 7600~7608

[76] Wang L, Gao S, Wang J, Tian M. J Adhes, 2016, 94(1): 30~45.

[77] Xing Z, Wang M, Liu W, Wu G. Radiat Phys Chem, 2013, 86: 84~89.

Research Progress on Surface Modification of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fiber

SHANG Qing^{1,2}, ZHAO Han², ZHAO Ning², ZHAO Yi-ping^{1*}, YIN Xiao-pin³,
DING Cai-ling³, XU Jian^{2,3*}

(1. *State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China*; 2. *Laboratory of Polymer Chemistry and Physics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*;
3. *Shandong Ruyi Technology Group Co., Ltd., Jining 272073, China*)

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers are widely used in fiber reinforced polymers (FRP) because of their excellent properties. However, UHMWPE fibers inherently exhibit poor adhesion owing to the low surface free energy and the lack of polar functional groups, which affect the performance of the composites and limit their application. Surface modification can effectively increase the interface strength of FRP and thus improve the properties of the materials. In this review, the recent research progress on the surface modification of UHMWPE fibers, with the emphasis on chemical treatment, plasma treatment, corona discharge and radiation-induced surface grafting method, has been summarized, and the development of modification method is prospected.

Key words: FRP; UHMWPE; Surface modification; Interface