

高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘合性能研究进展

王磊¹, 孙全吉¹, 赵文博¹, 贾丽华², 张博³, 王文才³, 田明³, 范召东¹

(1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 滨州市高级技工学校, 山东 滨州 256600; 3. 北京化工大学 材料科学与工程学院/先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:从化学改性、物理改性和仿生修饰三个方面介绍高性能纤维的表面改性方法,并阐述提高高性能纤维与橡胶基体的界面粘合性能的研究进展。化学改性是通过化学活化刻蚀和引入活性基团等方式改善高性能纤维与橡胶基体的界面粘合性能,但反应不易控制,且化学改性存在环境污染问题,不易实现工业化;物理改性是通过紫外光辐照接枝以及等离子体、超声波、高能射线等处理对高性能纤维表面进行改性,可有效提高纤维与橡胶基体的界面粘合性能,值得进一步研究;新型环保的绿色浸渍体系及仿生修饰方法将在未来发挥一定的作用。

关键词:高性能纤维;表面改性;橡胶;界面;粘合性能;研究进展

中图分类号:TQ330.38⁺9

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)07-0545-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.07.0545



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

高性能纤维通常是指力学强度大于2.5 GPa、模量高于55 GPa、具有良好热稳定性和耐腐蚀性等的纤维,主要包括芳纶纤维、超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)纤维以及碳纤维等。目前,芳纶纤维已经成为新一代橡胶基复合材料的理想骨架材料,被广泛应用于轮胎、输送带、胶管、胶带以及涂覆织物等领域。与传统纤维相比,芳纶纤维具有更高的强度,良好的耐热、耐腐蚀和耐疲劳性能;与钢丝帘线相比,芳纶纤维帘线具有极低的密度。但由于轴向高度结晶,苯环位阻大,表面化学惰性较强,芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合性能较差。UHMWPE纤维具有良好的抗切割和抗冲击性能以及光稳定性,在橡胶工业中得到了应用。但UHMWPE纤维表面光滑并缺乏活性基团,其与橡胶基体的界面粘合作用较弱。因此,有必要对高性能纤维表面进行改性。

传统的纤维表面改性可分为物理和化学改

性两类。物理改性主要是通过紫外光辐照接枝以及等离子体、超声波、高能射线等处理对纤维表面进行物理刻蚀,其一方面在纤维表面引发单体接枝聚合,另一方面增大纤维表面的粗糙度,提高纤维的表面活性。化学改性涉及芳纶纤维的研究较多,大多是以苯环和酰胺键为反应位点,通过氧化^[1]、硝化^[2]和氯磺化^[3]等化学反应在纤维表面引入活性基团,后者可以通过接枝反应进一步提高纤维与橡胶基体的界面相互作用。物理和化学改性一般都采用引入活性基团和增大纤维表面粗糙度等方式以增强纤维与橡胶基体的机械互锁和化学键结合等作用,从而提高纤维与橡胶基体的界面粘合性能。此外,仿生修饰是近年来的研究热点,多巴胺因其独特的粘附性和反应活性,为纤维改性提供了新思路。

本文从化学改性、物理改性和仿生修饰3个方面介绍高性能纤维的表面改性方法,以及提高高性能纤维与橡胶基体的界面粘合性能的研究进展。

1 化学改性

1.1 化学刻蚀和引入活性基团

通过氧化、硝化和氯磺化等化学反应,可以对

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51833002, 51790501, 51673013)

作者简介:王磊(1989—),男,河北邯郸人,中国航发北京航空材料研究院工程师,博士,主要从事有机硅密封材料的研制及应用工作。

E-mail:w_lei666@163.com

纤维表面进行化学刻蚀和在纤维表面引入羟基、羧基、胺基、氯磺基等基团,从而活化纤维表面,结合二级反应可引发接枝聚合,进一步提高纤维与橡胶基体的界面相容性。

W. W. Li等^[1]利用铬酸处理了UHMWPE纤维,提高了纤维表面的粗糙度和氧含量,改善了纤维表面的浸润性。由于与橡胶基体的界面粘合强度增大,改性UHMWPE纤维提高了天然橡胶(NR)复合材料的模量、定伸应力、拉伸伸长率和撕裂强度。

金仲等^[4]使用氢氧化钾对芳纶纤维进行表面改性,而后接枝环氧树脂和端羟基液体聚乙戊二烯橡胶(LIR)。结果表明:当氢氧化钾溶液质量分数为0.001、环氧树脂用量和LIR用量分别为芳纶纤维用量的16.7%和41.7%时,改性芳纶纤维增强的NR复合材料的300%定伸应力和撕裂强度最大;接枝环氧树脂和LIR后,NR复合材料的储能模量和损耗模量增大,损耗因子峰值减小,说明芳纶纤维与NR基体的界面粘合性能提高。

J. Zhong等^[5]首先用氯化锂的水溶液处理芳纶纤维,以破坏分子链间的氢键,然后在纤维表面分别包覆丁吡胶乳和顺酐化液体聚丁二烯橡胶(MLPB)。结果表明,MLPB改性芳纶纤维增强的丁苯橡胶(SBR)复合材料具有较高的界面模量和较好的耐疲劳性能。

X. Yang等^[6]通过傅-克反应在芳纶纤维表面引入环氧基团,再通过开环反应接枝羧基化的碳纳米管。改性后的芳纶纤维与NR基体的界面的抽出力和剥离强度分别比未改性芳纶纤维提高了46.3%和56.5%。

化学改性会在一定程度上导致纤维强度降低^[7]。此外,硝化和氯磺化等化学改性还存在步骤复杂、反应条件苛刻、使用有毒化学药品和反应时间长等缺点,因此化学改性在橡胶基复合材料中的应用有限。

1.2 涂层法

涂层法是指通过涂覆、浸渍等手段在纤维及其织物表面引入偶联剂^[8-9]、聚氨酯涂层^[10]和间苯二酚-甲醛-胶乳(RFL)层^[11-14]等,以提高纤维表面的润湿性,改善纤维与橡胶基体的界面粘合性能。采用RFL浸渍液处理是橡胶工业常用的一种纤维改性手段,浸渍液的间苯二酚、甲醛和胶乳固

化后可以在纤维表面形成树脂三维网络层。一方面引入的羟甲基和乙烯基分别与纤维表面活性基团和橡胶基体产生化学键合,另一方面树脂网络层增大了纤维表面的粗糙度,二者共同作用提高了纤维与橡胶基体的界面粘合性能。

芳纶纤维等高性能纤维表面缺少活性基团,单用RFL浸渍液处理,其改性效果有限。刘继涛等^[11]在RFL浸渍液中添加封闭的甲苯二异氰酸酯(TDI),TDI在解除封闭后可以与芳纶纤维表面基团作用,优化RFL浸渍液对芳纶纤维的改性效果。当TDI质量分数为0.03时,改性芳纶纤维的抽出力比未改性芳纶纤维提高了17.9%。申明霞等^[12]发现环氧树脂改性RFL浸渍液的一浴浸渍工艺可有效增大芳纶纤维的表面活性,提高芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合性能。

与采用RFL浸渍液的一浴浸渍工艺相比,采用RFL浸渍液的二浴浸渍工艺的粘合效果更好。宋月贤等^[13]采用二浴浸渍工艺对芳纶纤维进行了表面处理,一浴采用自制的水溶性高活性环氧树脂(SJR-2)和预缩间苯二酚-甲醛的混合溶液,二浴采用预缩间苯二酚-甲醛配制的RFL浸渍液,有效提高了芳纶纤维与NR基体的界面粘合性能。曲荫章等^[14]发现,与RFL浸渍液中添加粘合剂的一浴浸渍工艺相比,一浴采用水基环氧树脂、二浴采用RFL浸渍液的二浴浸渍工艺的芳纶线绳具有更高的初始粘合强度和受潮后更大的粘合强度保持率。

由于RFL浸渍液中包含具有毒性的间苯二酚和甲醛,因此人们选用低毒或无毒的替代品替代。L. Grassi等^[15]采用一种包含胶乳、环氧化物和含有胺基和亚胺基两种基团并且相对分子质量大于190的多胺的浸渍液处理纤维帘线,通过调整组分分配比,3种浸渍液可以达到与RFL浸渍液相同的处理效果。S. Bas等^[16]开发了一种处理纤维帘线的新型环保浸渍液,其配方组分为含有羧基基团的丙烯酸树脂、环氧树脂、封闭型聚异氰酸酯、丁苯胶乳和丁吡胶乳。通过调节pH值,该浸渍液可以在较短处理时间内使纤维帘线与橡胶达到较好的粘合效果。时永祥^[17]和陈思献^[18]分别提出了环氧树脂/咪唑类固化剂-丁吡胶乳绿色浸渍体系和粘合剂M/促进剂-丁吡胶乳浸渍体系,这两种体系

均可使纤维与橡胶基体的界面粘合性能与RFL浸渍液体系相当,符合绿色化学的理念,具有一定的工业化应用前景。

2 物理改性

2.1 紫外光辐照接枝

紫外光辐照接枝法是指在紫外光辐照条件下,利用光敏剂或光引发剂在纤维表面引发活性单体接枝聚合。此方法成本低,易操作,反应速度快,对橡胶基体损伤较小^[19],目前已在纤维改性领域得到了应用。通过在惰性纤维表面引入活性基团,可以提高纤维的表面润湿性和粘合性能。

R. N. Sa等^[20]利用紫外光辐照引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)在对位芳纶纤维表面接枝聚合,改性纤维与橡胶基体的界面抽出力比未改性纤维提高了53.7%,再结合RFL浸渍液处理,改性纤维与橡胶的界面粘合性能进一步提高,改性效果优于工业领域常用的异氰酸酯和RFL浸渍液的二浴浸渍工艺。

为了提高活性单体的接枝效率,L. Wang等^[21]首先采用臭氧对UHMWPE纤维进行预处理,然后利用紫外光辐照进一步接枝MMA,结果发现这种处理方式能够降低MMA的自聚合程度,提高接枝效率,有效改善UHMWPE纤维的粘合性能。

2.2 等离子体处理

等离子是由电子、正负离子和自由基等高能态粒子组合而成,当高能态的粒子冲击到纤维表面时,会引起纤维表面的刻蚀、交联以及活性基团的引入。通过等离子体处理,可以增大纤维的表面活性和润湿性,改善纤维的界面相容性。目前的研究主要包括低温等离子体表面处理和等离子体表面接枝聚合。

严志云等^[22]发现氮气等离子体处理可以改善芳纶帘线与橡胶基体的界面粘合性能,但改善程度有限;结合RFL浸渍液处理可以大幅提高芳纶帘线的粘合性能,这是由于氮气等离子体处理在纤维表面引入的极性基团可以与RFL中的羟基和乙烯基吡啶基团产生化学键合,使纤维表面形成致密稳定的RFL层,该层可以与橡胶基体产生良好的结合。在氧气条件下,经过等离子体处理,芳纶纤维表面粗糙度增大^[23],同时引入羧基等亲水性基

团,提高了芳纶纤维与橡胶的粘合性能。

M. A. K. Biswas等^[24]在空气气氛下使用等离子体处理芳纶纤维,发现改性纤维表面接触角减小,氧含量提高,同时粗糙度增大,这些综合作用促使芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合性能提高。

H. M. Kang等^[25]对芳纶帘线采用氩气等离子体处理以及乙炔等离子体聚合。结果表明,当乙炔等离子体聚合时间为10 min时,改性纤维的抽出力达到了91 N,远高于未改性纤维的34 N。

T. S. Lee等^[26]先后对芳纶纤维进行了等离子体和硅烷偶联剂浸渍处理,有效提高了芳纶纤维与硅橡胶以及氟橡胶基体的界面粘合性能。

2.3 超声波处理

超声波处理是指液体在超声波作用下产生大量气泡,后者在破裂过程中会产生瞬时高温、高压以及局部激波作用,起到活化纤维表面的作用^[27]。在不破坏纤维晶体结构的情况下,超声波通过空化作用和声流冲击能够在纤维表面引入活性基团,增大纤维表面粗糙度,并且在一定程度上降低纤维的表面活化能。

严志云等^[28]研究了超声波处理对芳纶帘线表面形态及其与NR/SBR并用胶的界面粘合性能的影响。结果发现,超声波的空化作用可以去除芳纶帘线表面的弱界面层,并且酸性或碱性条件会加速芳纶纤维的水解,引入更多的活性基团,从而提高芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合性能。

2.4 高能射线处理

高能射线主要包括X-射线、 γ -射线和高能电子束等,目前已用于纤维改性领域^[29]。其中 γ -射线是原子核能级跃迁激退时产生的一种射线,穿透力极强,用于辐照纤维改性时主要会发生两种作用^[30],一种是辐照交联作用,可使纤维的芯层和皮层交联,从而增大纤维的横向拉伸强度;另一种是辐照接枝作用, γ -射线可以促进纤维与活性单体之间的自由基反应,从而在纤维表面引入活性基团,提高纤维的润湿性和粘合性能。目前 γ -射线改性纤维多用于树脂基体,不需要催化剂或引发剂,但需要控制辐射剂量和单体用量,可适当添加阻聚剂控制接枝率。

高能电子束是经过汇聚作用成束的高能量、高速电子流,目前可用于UHMWPE纤维的

表面改性。K. Sakurai等^[31]采用电子束辐照法在UHMWPE纤维表面接枝聚合乙烯基甲酰胺,当溶剂为甲醇/水时,单体接枝率最高达到16.4%,改性UHMWPE纤维与SBR的粘合力比未改性UHMWPE提高了3倍。该方法虽然有效,但若辐照剂量过大,则会对纤维造成一定损伤。

Y. Kondo等^[32]用上述方法对UHMWPE纤维进行了改性,发现UHMWPE纤维增强的SBR复合材料的初始模量和强度均随着改性纤维用量的增大而呈线性提高。当纤维质量分数为0.1时,SBR复合材料的初始模量和强度分别达到纯胶的5和2倍。

3 仿生修饰

3.1 多巴胺仿生修饰

海洋贻贝能够紧密固定在岩石上是因为其足丝分泌的海洋贻贝粘附蛋白,而3,4-二羟基-L-苯丙氨酸(DOPA)更是贻贝粘附蛋白具有优异粘附特性的关键所在。多巴胺作为DOPA的衍生物,具有良好的粘附性能,可以在任何活性或惰性的基体表面进行氧化聚合^[33],此外其引入的酚羟基和胺基可以进行二次功能化,从而扩大多巴胺修饰的应用范围。

R. N. Sa等^[34]利用多巴胺对间位芳纶纤维进行了仿生修饰,即结合多巴胺的预沉积和硅烷偶联剂KH560的接枝改性,活化了芳纶纤维的表面,使芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合强度提高了67.5%。

对于UHMWPE纤维,多巴胺仿生修饰可起到明显的界面改性效果^[35],而结合RFL浸渍液处理,还能够有效改善UHMWPE帆布与橡胶基体的界面耐老化和耐疲劳性能。

X. Yang等^[36]采用一种温和的多巴胺仿生修饰手段对芳纶纤维进行了改性。通过静电层组装的方式在芳纶纤维表面交替引入了聚多巴胺(PDA)、带正电的聚乙烯亚胺(PEI)以及带负电的氧化石墨烯(GO)组成的PDA-PEI/GO层状物,使单丝纤维强度和纤维与橡胶基体的界面抽出力分别提高了15.1%和78.1%。

3.2 酚胺仿生修饰

多巴胺具有优异粘合性能的关键是其分子结构中含有酚羟基和胺基基团。L. Wang等^[37]采用分

别含有以上两种结构的邻苯二酚和四乙烯五胺替代多巴胺对芳纶纤维进行表面改性。首先邻苯二酚和四乙烯五胺通过迈克尔加成和席夫碱反应在对位芳纶纤维表面形成含有丰富酚羟基和胺基的邻苯二酚-多胺(PCPA)层,该层作为反应平台进一步接枝硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷。在硫化过程中,改性芳纶纤维可以与橡胶基体在界面形成化学键合,从而有效提高了界面粘合性能。该课题组还采用紫外光辐照^[38]的方法进一步加速了酚胺沉积速率,使PCPA层的沉积时间缩短到1 h。随后通过二次接枝改性引入环氧基团,使芳纶纤维与橡胶基体的界面抽出力提高了85.6%。

3.3 单宁酸仿生修饰

植物多酚中富含的邻苯二酚和连苯三酚结构可以与基体表面产生共价和非共价作用,从而在基体表面形成沉积层^[39]。L. Wang等^[40]采用一种基于植物多酚单宁酸(TA)的仿生修饰手段对芳纶纤维进行了表面处理。首先TA与三价铁离子(Fe^{3+})通过络合作用在芳纶纤维表面共沉积形成TA/ Fe^{3+} 层,该层进一步与偶联剂Si69反应以引入可以参与橡胶硫化反应的多硫基团,从而有效提高了芳纶纤维与橡胶基体的界面粘合性能。

4 结语

化学改性是通过化学刻蚀以及引入活性基团等方式改善高性能纤维与橡胶基体的界面粘合性能,但反应不易控制,对设备要求高,且存在环境污染问题,不易实现工业化。采用等离子体和高能射线等对高性能纤维表面进行物理改性值得进一步研究,使其具备工业化应用的可能。环境问题已经成为社会发展的热点,新型环保的绿色浸渍体系及仿生修饰等温和改性手段的开发也将在未来发挥一定的作用。

参考文献:

- [1] Li W W, Li R P, Li C Y, et al. Mechanical Properties of Surface-modified Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibers Reinforced Natural Rubber Composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(6): 1215-1220.
- [2] Ramazan B, Tesoro C G. Effect of Surface-limited Reaction on the Properties of Kevlar Fibers[J]. Textile Research Journal, 1990, 10(7):

- 334-344.
- [3] Benrashid R, Babich M W, Nelson G L. Flammability Study of Wallboard Containing Thermal Storage Materials—methods to Improve Flame Retardancy of Treated Wallboard[J]. Journal of Fire Sciences, 1996, 14 (2) : 128-143.
- [4] 金仲, 夏忠林, 罗筑, 等. 接枝改性对芳纶纤维增强天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31 (8) : 56-61.
- [5] Zhong J, Luo Z, Hao Z, et al. Enhancing Fatigue Properties of Styrene Butadiene Rubber Composites by Improving Interface Adhesion between Coated Aramid Fibers and Matrix[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 172: 485-495.
- [6] Yang X, Tu Q Z, Shen X M, et al. A Novel Method for Deposition of Multi-walled Carbon Nanotubes onto Poly (p-phenylene terephthalamide) Fibers to Enhance Interfacial Adhesion with Rubber Matrix[J]. Polymers, 2019, 11 (2) : 374.
- [7] 严志云, 刘安华, 贾德民. 芳纶纤维的表面处理及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2004, 51 (1) : 56-60.
- [8] Oh T S, Lee Y J. Manufacture of Kevlar Containing Nitrile Butadiene Rubber Using Silane Coupling Agent[J]. Synthetic Elastomers and Natural Rubber, 2000, 15 (1) : 115-126.
- [9] 于涛, 顾伯勤, 陈晔, 等. 芳纶纤维表面处理对纤维增强橡胶基复合密封材料的性能影响[J]. 润滑与密封, 2005, 167 (1) : 71-72.
- [10] Ma Y M, Castino F. Fracture Toughness of Kevlar Epoxy Composites with Controlled Interfacial Bonding[J]. Journal of Material Science, 1984, 19 (6) : 1638-1655.
- [11] 刘继涛, 高亚英, 张庆, 等. RFL体系中加入TDI对芳纶帘线粘合效果的影响[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26 (4) : 82-84.
- [12] 申明霞, 李红香, 杨开宇, 等. 芳纶纤维表面处理与浸渍工艺研究[J]. 材料开发与应用, 2008, 23 (1) : 41-44.
- [13] 宋月贤, 郑元锁. 芳纶帘线与NR的粘合性能研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45 (11) : 660-662.
- [14] 曲荫章, 于发家, 姜华, 等. 几种胶带用聚酯和芳纶线绳浸胶技术的研究[J]. 橡胶工业, 2004, 51 (3) : 154-158.
- [15] Grassi L, Ratti G, Ballabio O, et al. Tyre for Vehicle Wheels[P]. USA: USP 9 975 377, 2018-05-22.
- [16] Bas S, Cevahir N A. RFL-Free Dipping Composition Providing High Performance for Cord Fabrics[P]. USA: USP 14 651 419, 2015-11-05.
- [17] 时永祥. 纤维织物表面新型处理方法及橡胶复合材料界面性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [18] 陈思献. 橡胶复合材料用纤维新型环保浸胶体系设计与处理及粘合性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [19] Deng J P, Yang W T, Rånby B. Surface Photo-grafting Polymerization of Vinyl Acetate (VAc), Maleic Anhydride, and Their Charge Transfer Complex. I. VAc (1) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77 (7) : 1513-1521.
- [20] Sa R N, Yan Y, Wang L, et al. Improved Adhesion Properties of Poly-p-phenyleneterephthamide Fibers with a Rubber Matrix via UV-initiated Grafting Modification[J]. RSC Advances, 2015, 5 (114) : 94351-94360.
- [21] Wang L, Gao S, Wang J, et al. Surface Modification of UHMWPE Fibers by Ozone Treatment and UV Grafting for Adhesion Improvement[J]. Journal of Adhesion, 2018, 94 (1) : 30-45.
- [22] 严志云, 刘安华, 贾德民. 氮气等离子体处理对芳纶纤维与橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2007, 54 (8) : 467-470.
- [23] 彭程程, 魏取福, 朱亚楠, 等. 低温氧等离子体处理对芳纶纤维与橡胶粘附性能的影响[J]. 化工新型材料, 2011, 39 (5) : 98-100.
- [24] Biswas M A K, Shayed M A, Hund R D, et al. Surface Modification of Twaron Aramid Fiber by the Atmospheric Air Plasma Technique[J]. Textile Research Journal, 2013, 83 (4) : 406-417.
- [25] Kang H M, Yoon T H, Van Ooij W J. Enhanced Adhesion of Aramid Tire Cords via Argon Plasma Etching and Acetylene Plasma Polymerization[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006, 20 (11) : 1155-1169.
- [26] Lee T S, Kim B S, Choi H N, et al. Interfacial Adhesion Properties of Plasma Treated Aramid Fiber with Chloroprene Rubber[J]. Textile Science and Engineering, 2010, 47 (3) : 205-211.
- [27] Kim K S, Mizuno Y, Nakamura K. Fiber-optic Ultrasonic Hydrophone Using Short Fabry-Perot Cavity with Multilayer Reflectors Deposited on Small Stub[J]. Ultrasonics, 2014, 54 (4) : 1047-1051.
- [28] 严志云, 刘安华, 贾德民. 超声波处理对芳纶帘线表面形态及胶料粘合性能的影响[J]. 橡胶工业, 2004, 51 (6) : 325-329.
- [29] 胡腾蛟, 孙难见, 黎学东. 纤维表面改性的方法、纤维制品和用途[P]. 中国: CN 101368333, 2009-02-18.
- [30] 刘克杰, 杨文良, 彭涛, 等. 芳纶表面改性技术进展(一)——物理改性方法[J]. 合成纤维, 2011, 40 (6) : 25-30.
- [31] Sakurai K, Kondo Y, Miyazaki K, et al. Ultrahigh-molecular-weight-polyethylene-fiber Surface Treatment by Electron-beam-irradiation-induced Graft Polymerization and Its Effect on Adhesion in a Styrene-Butadiene Rubber Matrix[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42 (13) : 2595-2603.
- [32] Kondo Y, Miyazaki K, Yamaguchi Y, et al. Mechanical Properties of Fiber Reinforced Styrene-Butadiene Rubbers Using Surface-modified UHMWPE Fibers under EB Irradiation[J]. European Polymer Journal, 2006, 42 (5) : 1008-1014.
- [33] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings[J]. Science, 2007, 318 (5849) : 426-430.
- [34] Sa R N, Yan Y, Wei Z H, et al. Surface Modification of Aramid Fibers by Bio-inspired Poly(dopamine) and Epoxy Functionalized Silane Grafting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (23) : 21730-21738.
- [35] Sa R N, Wei Z H, Yan Y, et al. Catechol and Epoxy Functionalized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE) Fibers with Improved Surface Activity and Interfacial Adhesion[J]. Composites Science and Technology, 2015, 113: 54-62.
- [36] Yang X, Tu Q, Shen X, et al. Surface Modification of Poly

- (p-phenylene terephthalamide) Fibers by Polydopamine-Polyethyleneimine/Graphene Oxide Multilayer Films to Enhance Interfacial Adhesion with Rubber Matrix[J]. Polymer Testing, 2019, 78:105985.
- [37] Wang L, Shi Y X, Sa R N, et al. Surface Modification of Aramid Fibers by Catechol/Polyamine Co-deposition Followed Silane Grafting for the Enhanced Interfacial Adhesion to Rubber Matrix[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (49): 12547-12556.
- [38] Wang L, Shi Y X, Chen S X, et al. Highly Efficient Mussel-like Inspired Modification of Aramid Fibers by UV-accelerated Catechol/Polyamine Deposition Followed Chemical Grafting for High-performance Polymer Composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314:583-593.
- [39] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. Single-molecule Mechanics of Mussel Adhesion[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006, 103 (35): 12999-13003.
- [40] Wang L, Zhang B, Li X, et al. Enhanced Adhesion Property of Aramid Fibers by Polyphenol-Metal Iron Complexation and Silane Grafting[J]. The Journal of Adhesion, <https://doi.org/10.1080/00218464.2019.1666368>.

收稿日期:2020-03-02

Research Progress of Surface Modification of High-performance Fiber and Its Interfacial Adhesion Property with Rubber Matrix

WANG Lei¹, SUN Quanji¹, ZHAO Wenbo¹, JIA Lihua², ZHANG Bo³, WANG Wencai³,
TIAN Ming³, FAN Zhaodong¹

(1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. Binzhou Senior Technical School, Binzhou 256600, China; 3. Beijing University of Chemical Technology/Center of Advanced Elastomer Materials, Beijing 100029, China)

Abstract: In this paper, the surface modification methods of high-performance fiber were introduced from three aspects including chemical modification, physical modification and biomimetic modification, and the research progress on the improvement of the interfacial adhesion property between high-performance fiber and rubber matrix was discussed. Chemical modification was realized by chemical etching and introduction of active group, leading to the improvement of the interfacial adhesion. However, the reaction of chemical modification was not easy to control, the process usually brought environmental pollution, and it was difficult for industrialization. Physical modification was mainly to modify the surface of high-performance fiber by UV irradiation grafting and plasma, ultrasonic and high energy ray treatment, which could also enhance the adhesion property, and was worthy of further study. In addition, new environmentally friendly dipping system and biomimetic modification under development would play a role in the future.

Key words: high-performance fiber; surface modification; rubber; interface; adhesion property; research progress

一种硅橡胶内脱模剂及其制备方法 由广州思奇高分子材料技术有限公司申请的专利(公布号 CN 110293643A, 公布日期 2019-10-01)“一种硅橡胶内脱模剂及其制备方法”, 涉及的硅橡胶内脱模剂配方为: 硅橡胶 50~70, 硬脂酸镁 30~50。该发明利用硬脂酸镁在高温熔融状态下很容易与硅橡胶混合, 制成乳白色半透明状的脱模剂(不粘手)。该内脱模剂可以改善硅橡胶混炼

胶的脱模性能, 可用于难出模且在出模时易吹烂的硅橡胶制品(如硅橡胶按键)的制备, 即在硅橡胶胶料混炼过程中加入适量的硅橡胶内脱模剂, 利用硅橡胶内脱模剂在高温时慢慢析出胶料表面的原理, 在硅橡胶混炼胶与模具之间形成润滑界面, 从而达到良好的脱模效果, 提高硅橡胶制品生产的脱模效率和良品率。

(本刊编辑部 赵敏)