



基于酚胺涂层的超高分子量聚乙烯纤维表面协同功能化改性研究

杨扬¹, FARUK Omar¹, 吕姣姣¹, 董馨婷¹, 吴金丹^{1,2}

(1. 浙江理工大学绿色低碳染整技术浙江省工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312030)

摘要: 为解决超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE)纤维因低表面能和惰性而导致的界面黏附性差等问题, 采用邻苯二酚(Catechol, CAT)和 1,6-己二胺(1,6-Hexanediamine, HDA)在 UHMWPE 纤维表面构建酚胺涂层, 并借助金属配位作用在涂层表面沉积 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ag^+ 。采用傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜及接触角测试等手段, 表征改性 UHMWPE 纤维的表面形貌和化学组成; 通过单丝拔出实验评估其与环氧树脂的界面剪切强度(Interfacial shear strength, IFSS), 并通过抗菌测试考察其对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能。结果表明: 酚胺改性可以在 UHMWPE 纤维表面形成稳定涂层, 从而有效调控纤维表面粗糙度并显著增强润湿性, 使纤维/树脂界面黏附性大幅提升。当 CAT 与 HDA 的质量浓度比为 1:2 时, 改性效果最佳, 上接触角从 0° 升至 23.1° , IFSS 提高 136%; 此外, 酚胺涂层为 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ag^+ 提供了稳定的锚定位点, 赋予纤维优异的抗菌性能, 其中 Ag^+ 改性纤维的抗菌率超过 90%。该研究可为功能性 UHMWPE 纤维复合材料的开发提供一定的理论依据和技术指导。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 酚胺涂层; 邻苯二酚; 抗菌性能; 界面剪切强度

中图分类号: TQ342.61; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)03-0153-10

引文格式: 杨扬, FARUK Omar, 吕姣姣, 等. 基于酚胺涂层的超高分子量聚乙烯纤维表面协同功能化改性研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(2): 153-162.

Reference Format: YANG Yang, FARUK Omar, LÜ Jiaojiao, et al. Research on the surface synergistic functional modification of UHMWPE fibers based on phenol-amine coatings[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(2): 153-162.

Research on the surface synergistic functional modification of UHMWPE fibers based on phenol-amine coatings

YANG Yang¹, FARUK Omar¹, LÜ Jiaojiao¹, DONG Xinting¹, WU Jindan^{1,2}

(1. Zhejiang Provincial Engineering Research Center for Green and Low-Carbon Dyeing & Finishing, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China)

Abstract: To solve the poor interfacial adhesion caused by the low surface energy and inert nature of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers, a surface phenol-amine coating was applied using catechol (CAT) and 1,6-hexanediamine (HDA). Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ag^+ were further deposited via metal coordination to endow the surface of coating. The surface morphology and chemical composition of UHMWPE fibers were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, contact angle test, and so on. The interfacial shear strength (IFSS) between modified UHMWPE and epoxy resin and the antibacterial properties against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were evaluated by single filament pull-out test and antibacterial test,

收稿日期: 2025-06-07 网络出版日期: 2025-09-17

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2023C01093)

作者简介: 杨扬(1995—), 男, 安徽黄山人, 博士研究生, 主要从事复合纤维改性方面的研究。

通信作者: 吴金丹, E-mail: wujindan@zstu.edu.cn

respectively. The results demonstrated that the phenol-amine modification could form a stable coating on the surface of UHMWPE fibers, effectively regulating the surface roughness of the fibers and significantly enhancing their wettability, thus greatly improving the interfacial adhesion between the fibers and the resin. When the mass concentration ratio of CAT to HDA was 1:2, the modification effect was optimal, with the upper contact angle increasing from 0° to 23.1° and the IFSS increasing by more than 136%. Moreover, the phenol-amine coating could provide stable anchoring sites for Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ag^+ , endowing the fibers with excellent antibacterial properties. Among them, the antibacterial rate of the Ag^+ -modified fibers exceeded 90%. This study provides a theoretical basis and technical guidance for the development of functional UHMWPE fiber composites.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene; phenol-amine coating; catechol; antibacterial properties; interfacial shear strength (IFSS)

0 引言

超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE)纤维因具有在现有工程材料中最高的比强度和比模量,与碳纤维、芳纶并称为三大高性能纤维。UHMWPE纤维具有优异的物理和机械性能,兼具轻质化和高性价比的特点,适用于轻质、节能和高强度需求的应用领域,在航空航天、国防、海洋工程和医疗等行业中均发挥着重要作用^[1-2]。然而,UHMWPE纤维存在表面能低和化学惰性的问题,导致其界面黏附性能较差,这限制了UHMWPE基复合材料的应用^[3]。此外,UHMWPE纤维自身缺乏抗微生物功能,这一缺陷进一步限制了其在海洋工程(如海洋绳缆)和生物医学(如骨科缝合线、可植入器械)等领域的深入应用^[4]。因此,对UHMWPE纤维进行表面改性以提升其界面黏附性能和赋予其抗微生物功能,成为拓展其应用范围的关键研究方向。

为提高UHMWPE纤维与聚合物基体之间的黏附性,国内外学者采用等离子体处理^[5]、化学氧化法^[6]、电晕放电法^[7]、辐射接枝法^[8]和涂覆法^[9]等方法对UHMWPE纤维进行表面改性。然而,上述方法均存在一定局限性,如化学氧化法不仅会造成环境污染问题,还易导致纤维表面出现缺陷、裂纹和微空洞等,降低了纤维强度;等离子体处理虽然在表面活化方面效果显著,但对设备要求高,操作条件苛刻,在连续化生产方面面临较大挑战^[10-11]。为克服这些方法的局限性,表面涂层技术凭借其低损、绿色、可控等优势,受到广泛关注,并被众多学者证明是一种具有广阔研究前景的表面修饰技术。

多巴胺(Dopamine, DA)及其衍生物因良好的黏附性、亲水性和生物活性而备受关注^[12]。多巴胺在弱碱条件下可发生氧化自聚合,形成聚多巴胺

(Polydopamine, PDA)。PDA含有大量邻苯二酚(Catechol, CAT)、醌、氨基和亚氨基,可以通过共价键和非共价键相互作用吸附到各种基材表面,并可作为二次反应平台,用于引入具有特定用途的官能团^[13]。Liu等^[14]使用简单的一步浸涂方法,通过迈克尔加成或席夫碱反应在碳纤维表面沉积聚乙烯亚胺/PDA杂化层,使其表面能大幅提高70.5%,明显增强了碳纤维与聚氨酯基体之间的界面相互作用。然而,多巴胺高昂的价格严重限制了其在工业领域的发展。PDA优异的黏附力源于其分子中羟基和氨基经氧化聚合形成的交联网络结构。基于这一机理,赵晗等^[15]采用CAT和四乙烯五胺组成的双组分体系,模拟DA的氧化聚合过程,开发出一种简便、低成本、条件温和且环境友好的普适性表面改性方法。

近年来,针对高性能复合材料功能拓展的迫切需求,表面协同功能化策略已成为研究趋势。研究人员致力于开发兼具界面增强与抗菌功能的改性方法,例如通过负载抗生素^[16]或季铵盐化合物^[17]实现双重改性,然而,这类方法常面临耐药性或化学生物毒性等问题^[18-19]。现有抗微生物改性策略(如超疏水表面处理^[20]、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)接枝^[21]、两性离子聚合物涂层^[22]等)虽能部分规避毒性或耐药性问题,但其制备方法通常依赖多步化学反应或苛刻的界面条件,难以满足高效、绿色改性的需求。针对这些挑战,Ejima等^[23]报道了一种基于配位络合物组装的金属-酚类网络(Metal-phenolic network, MPN)涂层表面化学改性方法。上述方法通过简便的一步合成即可实现材料表面功能化,为解决传统方法的缺陷提供了新思路。Ding等^[24]通过层层自组装在聚醚醚酮关节植入物表面构建锶-单宁酸(Sr-Tannic, Sr-TA)的MPN涂层。在pH值7.4时,Sr-TA涂层对金黄色葡萄球菌的

抗菌率为 71.72%；随着 pH 值降低，涂层发生解离，TA 分子释放增加，抗菌率达到 99.50%。这充分证明了 MPN 涂层在协同功能化改性中的潜力。

针对 UHMWPE 纤维界面黏附性差及功能缺乏的问题，本文受 PDA 氧化自聚原理的启发，开发了一种简便高效的表面协同功能化方法。首先利用 CAT 的羟基与 1,6-己二胺 (1,6-Hexanediamine, HDA) 的氨基之间的聚合反应，在 UHMWPE 纤维表面一步法构建酚胺涂层，并优化酚胺比例；其次利用金属配位作用将 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ag^+ 引入酚胺涂层中；最后通过界面剪切强度 (Interfacial shear strength, IFSS) 的提升效果及对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能，验证了该策略在同步增强界面黏附性与赋予抗菌功能方面的有效性，为 UHMWPE 纤维在海洋工程、生物医学等领域的应用拓展提供支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

UHMWPE 纤维 (11.11 dtex) 购自浙江千禧龙纤特种纤维股份有限公司；CAT ($\geq 99\%$)、HDA ($\geq 99\%$)、硝酸银 (AgNO_3 , $\geq 99\%$)、硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、二水合醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、丙酮和三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl, $\geq 99\%$) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；环氧树脂 (E-51, 环氧值 0.48~0.54 eq/100 g) 和 593 固化剂 (总胺值 500~700 mg KOH/g) 购自杭州五会港胶粘剂有限公司；金黄色葡萄球菌

(ATCC 6538) 和大肠埃希菌 (ATCC 8739) 购自上海鲁微科技有限公司。

1.2 UHMWPE 纤维的表面改性

1.2.1 纤维预处理

将长度为 100 cm 的 UHMWPE 纤维缠绕在 5 mL 离心管的外壁上，置于 10 mL 丙酮中超声处理 0.5 h，并用去离子水超声清洗 600 s，以除去纤维表面的杂质；洗净纤维经 60 °C 烘箱干燥 4 h，置于干燥器中冷却备用。

1.2.2 酚胺改性 UHMWPE 纤维 (U-CH) 和 U-CH@Cu/Zn/Ag 的制备

图 1 步骤 (a) 为 U-CH 的改性路线图，采用一锅法制备。将上述预处理的纤维浸入含有质量浓度 2 mg/mL CAT 和 4 mg/mL HDA 的 Tris-HCl 缓冲液 (50 mmol, pH 值 8.5) 中，在 37 °C 的水浴振荡锅中以 150 r/min 反应 12 h；用去离子水洗涤纤维 3 次，在 60 °C 的烘箱中干燥，获得 U-CH。

为了探究酚胺添加比例对改性纤维的影响，设置 CAT 和 HDA 的质量浓度比为 2:1、1:1、1:2 和 1:3，对应得到的纤维分别记为 U-CH-2:1、U-CH-1:1、U-CH-1:2 和 U-CH-1:3。图 1 步骤 (b) 为金属离子改性的 U-CH 的流程路线图：将 1.31 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、1.54 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 1.19 g AgNO_3 分别溶解在 100 mL 去离子水中，将等量的 U-CH 分别浸没在 3 种金属离子溶液中，室温下搅拌 2 h，并用去离子水洗涤并干燥，得到金属离子改性的 U-CH，分别命名为 U-CH@Cu、U-CH@Zn 和 U-CH@Ag。

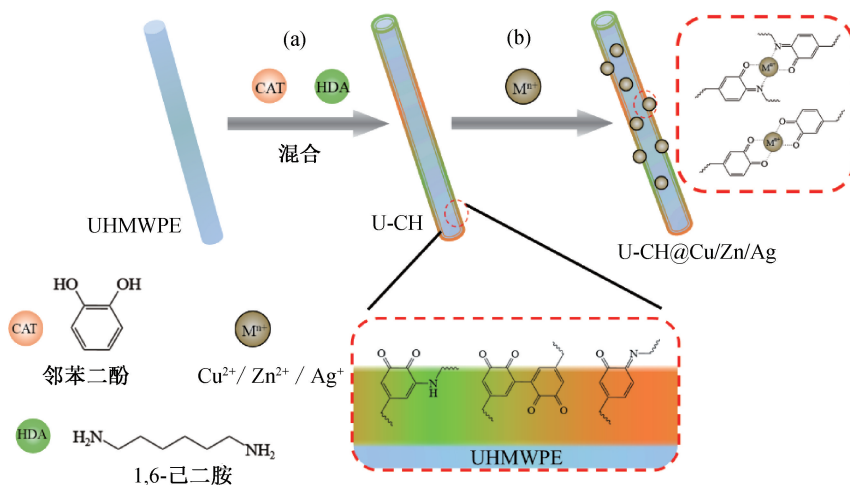


图 1 UHMWPE 纤维表面改性路线示意图

1.3 表征和性能测试

1.3.1 酚胺涂层的形貌结构与化学性质表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, Gemini500, 德国

卡尔蔡司股份有限公司) 观察纤维的表面形貌。采用能量色散 X 射线能谱 (EDS, X Flash 6160, 德国布鲁克有限公司) 分析纤维表面元素组成。采用接

触角测试(Drop Shape Analyzer, DSA-20, 德国克鲁斯科学仪器有限公司)测定乙二醇液滴在纤维表面形成的上接触角。采用傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet 5700, 美国赛默飞世尔科技公司)表征纤维改性前后的化学结构变化,扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国布鲁克有限公司)分析纤维改性前后的结晶度,扫描速率为 $5(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 。采用 X 射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, 美国赛默飞世尔科技公司)检测纤维表面的 C、N、O 元素含量,射线源为 Al $K\alpha$ X,功率为 150 W。根据 GB/T 14344—2022 标准《化学纤维 长丝拉伸性能试验方法》,采用万能材料试验机(CTM 2000, 协强仪器制造(上海)有限公司)测试纤维力学强度,夹持距离为 10 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

1.3.2 稳定性测试

为评估 CAT 和 HDA 涂层的稳定性,将其分别浸没在不同 pH 值的 PBS 中,48 h 后观察涂层的脱落情况,采用紫外可见分光光度计(UV-vis, UV-8000, 上海元析仪器有限公司)测试涂层浸脱液的反射光谱。

1.3.3 抗菌试验

使用无菌磷酸盐缓冲液(Phosphate buffered saline, PBS)将培养的大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌稀释至 10^6 个/mL,将其作为细菌悬浮液。依据 GB/T 20944.3—2008《纺织品抗菌性能的评价第 3 部分:振荡法》,测试分析 UHMWPE 纤维及 U-CH、U-CH@Cu、U-CH@Zn 和 U-CH@Ag 的抗菌性能。将纤维样品经紫外灯照射 30 min 灭菌,加入到 3 mL 细菌悬浮液中,在 37°C 下以 150 r/min 的速度振荡培养 20 h,将装有样品和细菌的离心管超声 5 min 以剥离黏附在纤维表面的细菌;将细菌悬浮液以 10 倍稀释法稀释至不同浓度梯度,吸取 100 μL 菌液涂布在 LB 琼脂板上,在 37°C 培养箱中培养 24 h。每组设置 3 个平行样,通过平板计数法测量细菌生长情况。

1.3.4 UHMWPE 纤维/环氧树脂界面剪切强度试验

对 UHMWPE 纤维束(35 根单丝)施加预张力,使其垂直固定于特制的聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET)圆柱形模具的中心轴线位置。将环氧树脂和固化剂按比例混合均匀后注入模具中,待环氧树脂在室温下完全固化后脱模制得标准试样。使用万能材料试验机以 10

mm/min 的恒定速率沿纤维轴向进行拔出试验,纤维与环氧树脂基体间的界面剪切强度(Interfacial shear strength, IFSS)依据式(1)计算:

$$\tau = F/(\pi dL), \quad (1)$$

其中: τ 为 IFSS, MPa; F 为最大拉力值, N; d 为纤维直径, mm; L 为树脂厚度, mm。每组样品测量 10 次,去除最大值和最小值,计算平均值和误差。IFSS 测试示意图如图 2 所示。

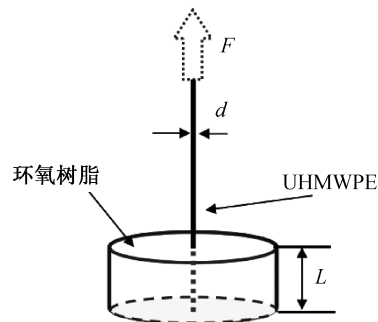


图 2 IFSS 测试示意图

2 结果与讨论

2.1 酚胺改性 UHMWPE 纤维

2.1.1 表面形貌分析

图 3 为酚胺改性前后 UHMWPE 纤维的 SEM 图和宏观形貌照片。从图 3 的 SEM 图可见:改性前 UHMWPE 纤维表面较为光滑,改性后的纤维表面较为粗糙,且有沟壑,证明 CAT 和 HDA 改性 UHMWPE 纤维表面已形成了涂层。从与之对应的宏观形貌照片也能明显看出, UHMWPE 纤维的表面颜色均从亮白色变为棕黑色,这是因为酚羟基在碱性条件下氧化后形成醌式结构而显色。

2.1.2 表面化学分析

采用 FTIR 的 ATR 模式对酚胺改性的 UHMWPE 纤维进行表面化学分析,结果如图 4(a)所示。由图 4(a)可知:UHMWPE 纤维在 2917 、 2848 、 1463 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 出现 $-\text{CH}$ 的非对称伸缩振动、对称伸缩振动、非对称角振动和对称角振动峰;改性后的 U-CH 纤维,其红外光谱在 $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 呈现宽泛吸收峰,该峰可归属为羟基 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 伸缩振动峰;位于 $1690\sim 1510\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰对应于 $\text{C}=\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[25-26]。上述特征峰的出现表明,CAT 和 HDA 已成功负载于 UHMWPE 纤维表面,CAT 与 HDA 的聚合反应可能与邻醌和氨基之间的希夫碱反应和迈克尔加成反应有关。

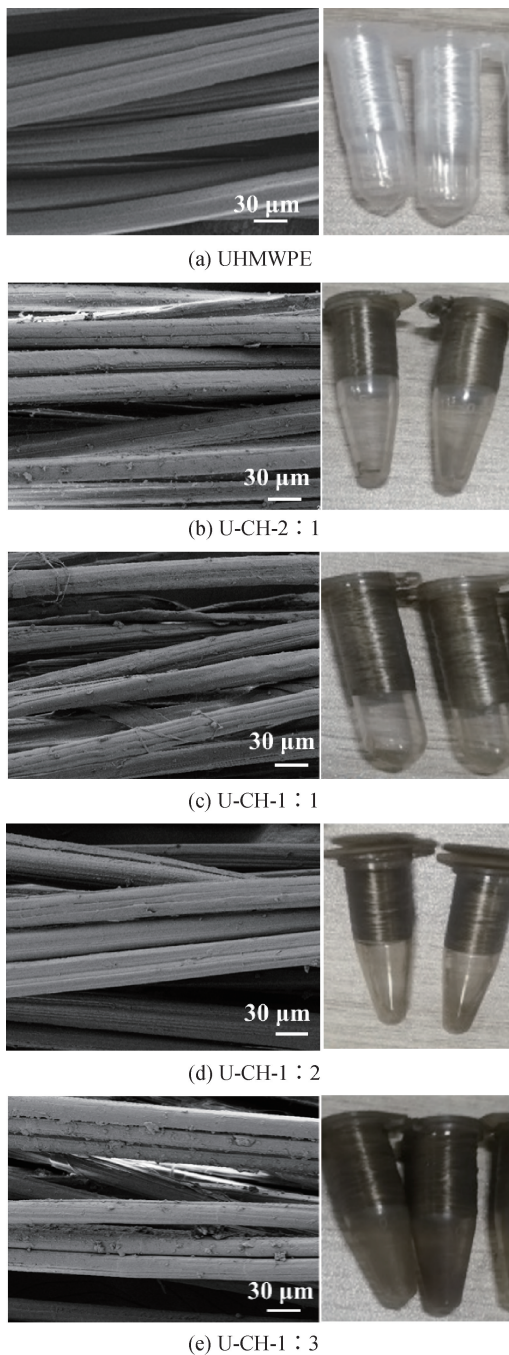
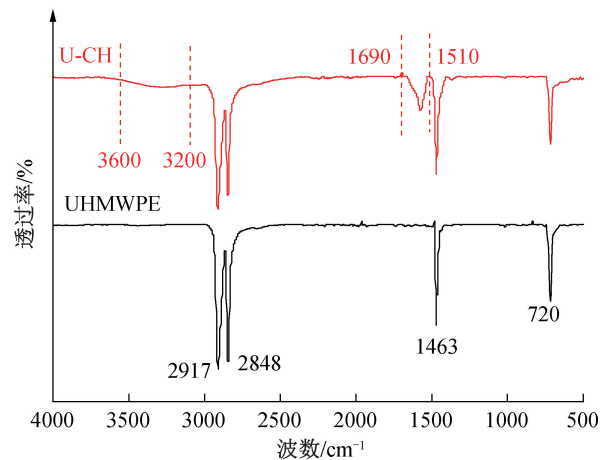


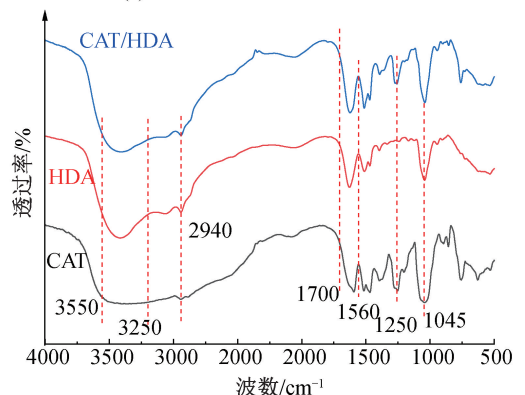
图 3 酚胺改性前后的 UHMWPE 纤维的 SEM 图和宏观形貌照片

通过 FTIR 分析 CAT/HDA 反应路径,结果如图 4(b)所示。从图 4(b)可以看出:若能形成希夫碱,1620 cm^{-1} 的 C=N 亚胺键能作为直接的证据,但该峰与 C=O 伸缩振动(1680~1620 cm^{-1})、N-H 面内振动(1680~1650 cm^{-1})重叠;迈克尔加成形成的 C-N 伸缩振动可分为芳香族(~1250 cm^{-1})和脂肪族(~1045 cm^{-1}),但这 2 处的吸收峰也会被 C-O 伸缩振动(1260~1200 cm^{-1})和伯胺 C-N 伸缩振动(1100~1040 cm^{-1})干扰^[27]。因此,合成

产物的 FTIR 在关键位置的峰形虽然出现了一定的变化,但不能直接得出希夫碱和迈克尔加成产物的结论;3550~3250 cm^{-1} 的 N-H 和 O-H 伸缩振动在产物中明显被消耗,表明-NH₂ 参与共价键形成^[28],2940 cm^{-1} 处来自 HDA 的亚甲基链的 C-H 伸缩振动,证明 HDA 的脂肪链被引入聚合物中。



(a) UHMWPE 纤维改性前后



(b) CAT、HDA 和 CAT/HDA

图 4 酚胺改性 UHMWPE 纤维的 FTIR 光谱图

通过 XPS 对酚胺改性前后的 UHMWPE 纤维进行表面元素分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知:改性前,UHMWPE 纤维表面出现了 O 元素,这是由于其在制备过程中会产生富氧的薄边界层;改性后,由于 CAT 在 UHMWPE 表面沉积,其表面的 O 元素含量也得到了大幅提升。此外,改性 UHMWPE 纤维表面的 N 元素来自 HDA 上的氨基,且随着 HDA 比例的提高,N 元素含量呈现先上升,后下降的趋势,这可能是由于发生反应的氨基含量达到饱和而不再继续与 CAT 反应。

通过 XPS 测得纤维表面元素组成及原子百分比如表 1 所示,CAT 中的-OH 和 HDA 中的-NH₂ 存在于 UHMWPE 纤维表面。

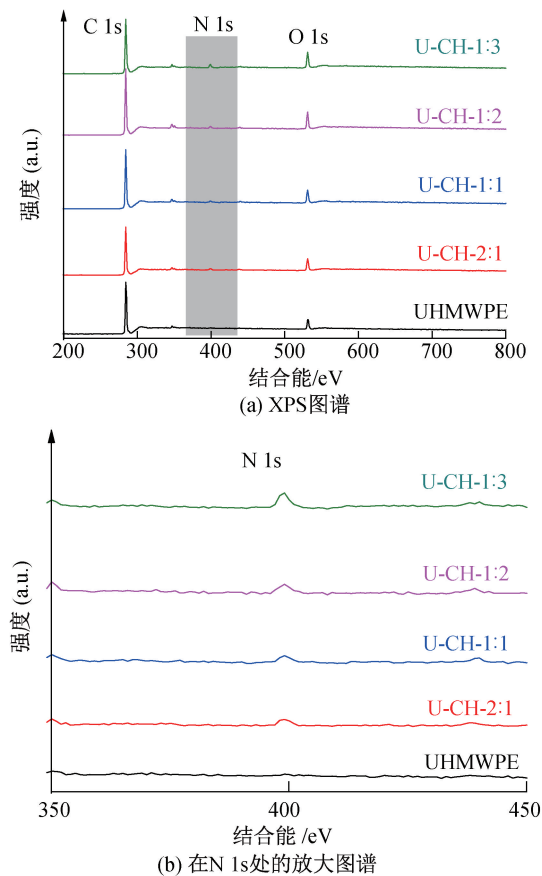


图5 酚胺改性前后的 UHMWPE 的 XPS 图谱

表1 酚胺改性前后的 UHMWPE 纤维表面元素组成及原子百分比

元素	原子百分比/%				
	UHMWPE	U-CH-2:1	U-CH-1:1	U-CH-1:2	U-CH-1:3
C	96.31	85.79	85.71	85.48	87.07
N	0	3.01	3.03	3.45	3.28
O	3.39	11.19	11.00	11.06	9.90

2.1.3 润湿性分析

乙二醇液滴置于纤维表面时,液滴同时受重力(垂直向下)和表面吸附力(垂直于纤维表面)的作用,UHMWPE 纤维的上接触角反映了纤维与液体之间的相互作用力^[29]。图6为不同比例CAT和HDA改性前后的UHMWPE纤维的接触角。从图6可知:UHMWPE表面极度疏水,当液滴所受重力与纤维的表面张力达到平衡时,液滴能悬浮在纤维上,此时液滴的上接触角趋近于 0° ;改性后,U-CH纤维上液滴的接触角最高达到 23.1° ,表明CAT和HDA在纤维上的沉积引入了 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等亲水基团,改善了UHMWPE纤维的表面润湿性;CAT和HDA被成功引入到UHMWPE纤维表面并形成涂层,可以有效改善UHMWPE纤维的表面润湿性能,并提高纤维的可反应性,CAT与HDA的质

量浓度比为1:2时,改性效果最佳。因此,本文后续的金属离子改性UHMWPE纤维在该比例条件下进行。

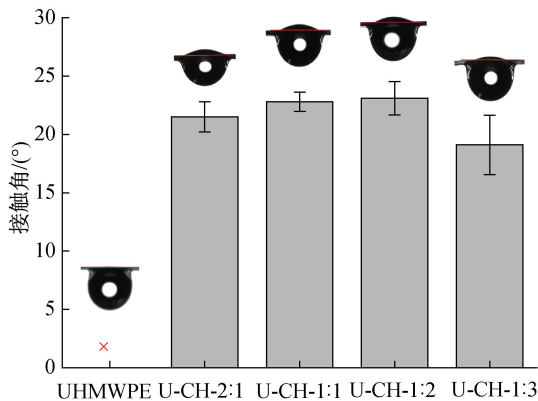


图6 经不同比例CAT和HDA改性前后的UHMWPE纤维的接触角

2.1.4 结晶度分析

对酚胺改性前后的UHMWPE纤维进行XRD分析,结果如图7所示。从图7可知:聚乙烯晶体的几个主要晶面衍射峰为 21.8° 、 24.2° 、 30.3° 、 37.4° ,U-CH纤维经酚胺涂层改性后,其特征衍射峰位置与峰形均与UHMWPE纤维基本一致,且未观察到明显的非晶弥散峰出现,证明该改性过程条件温和,未引起UHMWPE晶体结构的显著变化。

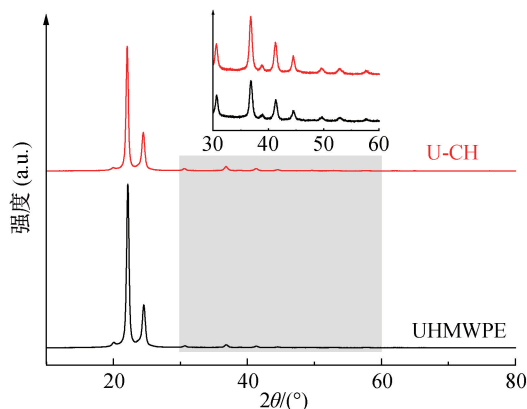


图7 酚胺改性的UHMWPE纤维的XRD图谱

2.1.5 稳定性分析

图8为酚胺改性UHMWPE纤维的稳定性表征结果。改由图8(a)可见:性纤维在pH值3~9的PBS缓冲液中浸泡48h后,溶液颜色未发生显著变化;而在pH值11的PBS缓冲液中浸泡后,溶液呈现浅黄色。图8(b)显示浸脱液的紫外可见吸收光谱,从图中可以看出:仅在强碱条件下(pH值11),浸脱液出现了较为明显的吸收带,表明涂层在强碱环境中稳定性下降。这可能是由于在强碱环境下,

OH^- 进攻酰胺键中的羰基碳原子,引发亲核取代反应,导致酰胺键水解断裂,进而影响涂层的附着性。在 pH 值 3~9 范围内,酰胺涂层均表现出良好的稳定性。

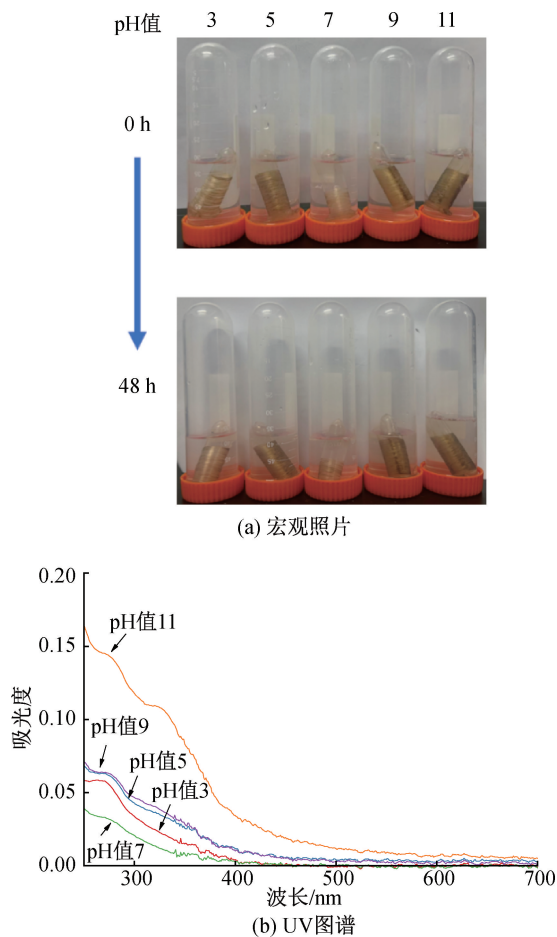


图 8 酰胺改性 UHMWPE 纤维的稳定性

2.1.6 力学性能和界面强度分析

图 9 为不同比例 CAT 和 HDA 改性前后 UHMWPE 纤维的力学性能和界面强度分析结果。图 9 表明:UHMWPE 纤维的断裂强度为 1.59 GPa,改性后断裂强度无明显改变,进一步说明该改性条件温和,对 UHMWPE 的结构无破坏性影响,这也是该方案对比等离子体处理、强氧化剂处理等方法的优劣势所在;CAT 和 HDA 改性显著提高了 UHMWPE 纤维的 IFSS,UHMWPE 纤维因其极低的表面能和光滑表面特性,与环氧树脂基体间的界面黏附较弱,IFSS 仅为 3.03 MPa;采用不同比例的 CAT 和 HDA 进行表面改性后,所得的 U-CH 表面粗糙度显著增加,并引入了丰富的活性基团,促进了纤维与树脂间的机械嵌合与化学键合,改善了界面黏结强度,其中 U-CH-1:2 的 IFSS 提升最为明显,达到 7.17 MPa。

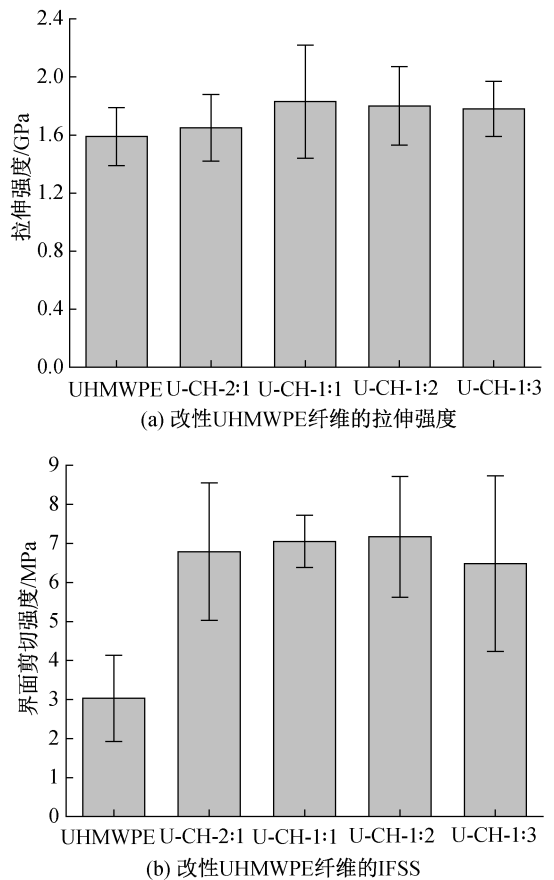


图 9 酰胺改性的 UHMWPE 纤维拉伸强度和 IFSS

2.2 金属离子改性 UHMWPE 纤维

2.2.1 U-CH@Cu/Zn/Ag 纤维的表面形态和润湿性能

通过 SEM 观察纤维的表面形态,结果如图 10 所示。由图 10 可见:经过金属离子改性后,纤维表面变得更加粗糙,且有点状沉积物形成,这是由于 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 与金属离子发生配位作用,沉积在纤维表面;改性后,U-CH@Cu、U-CH@Zn 和 U-CH@Ag 纤维的上接触角分别为 25.8° 、 25.3° 和 20.9° ,证明金属离子的引入对 U-CH 纤维的表面润湿性无明显影响。

2.2.2 表面金属元素分析

表 2 为通过 EDS 测得金属离子改性后的 UHMWPE 纤维表面元素组成及质量分数,通过 EDS 对金属离子改性后的 UHMWPE 纤维的表面元素组成进行分析,证实了金属离子的存在,说明了基于 UHMWPE 纤维表面构建的 CAT 和 HDA 功能化平台,可实现多种金属离子的高效络合,赋予纤维多样化功能。

2.2.3 结晶度、力学强度和界面性能分析

对金属离子改性后的 UHMWPE 纤维进行

XRD分析,结果如图11所示。由图11可见:与UHMWPE和U-CH相比,U-CH@Cu、U-CH@Zn和U-CH@Ag的晶面衍射峰没有发生明显变化,说明金属离子的改性不会对UHMWPE的结晶度产生显著影响。

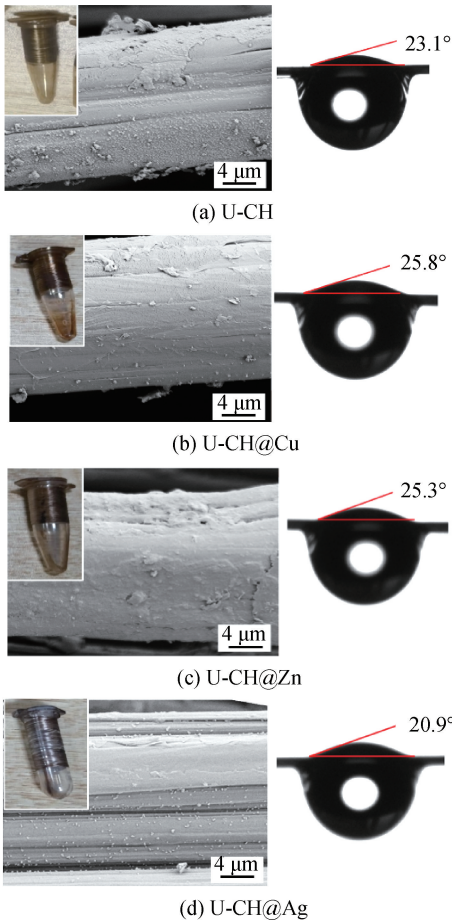
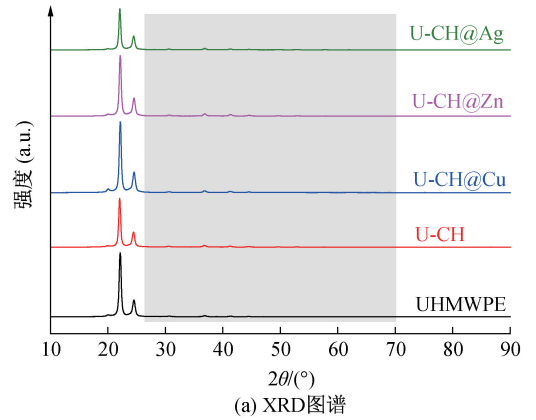


图10 金属离子改性后U-CH的SEM图像和接触角

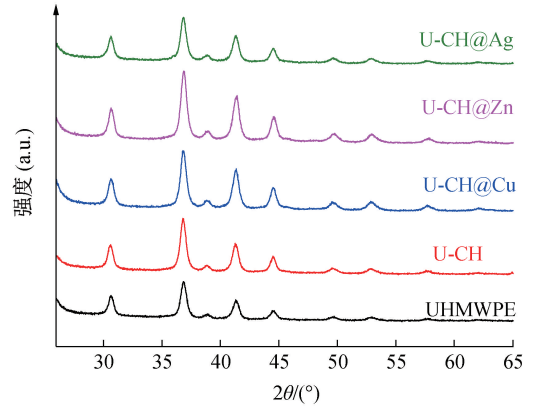
表2 金属离子改性后的UHMWPE纤维表面元素组成及质量分数

元素	质量分数/%		
	U-CH@Cu	U-CH@Zn	U-CH@Ag
O	7.54±1.63	8.16±1.53	6.48±1.23
N	7.98±2.23	10.08±2.36	8.55±2.00
C	82.18±9.73	80.95±9.53	83.56±9.38
Cu/Zn/Ag	2.32±0.23	0.81±0.15	1.41±0.11

对金属离子改性纤维进行力学强度和界面性能分析,结果如图12所示。图12表明:U-CH在负载了金属离子之后,断裂强度没有发生显著变化,这是因为金属离子与酚胺化合物的配位仅存在于表面,不对结构和强度有所影响;界面剪切性能的提升主要依靠CAT和HDA的-OH、-NH₂提供与树脂反应的活性位点,金属离子则没有此效果,界面剪切性能没有显著提升。

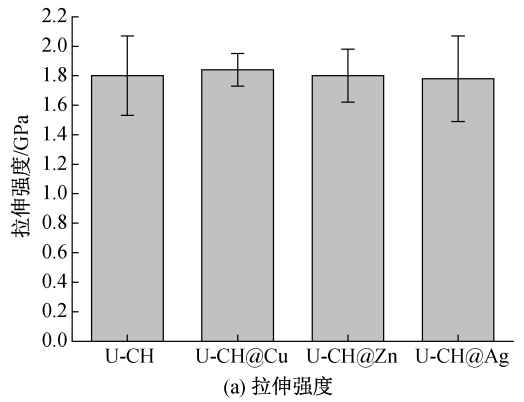


(a) XRD图谱

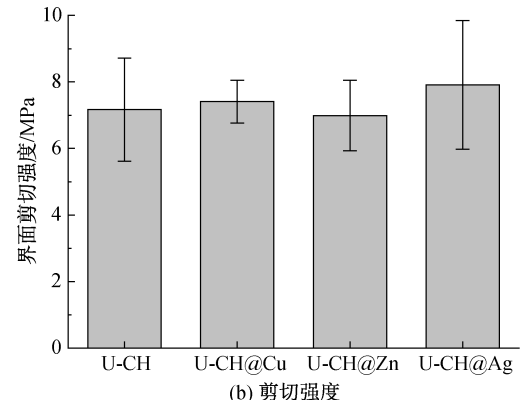


(b) XRD局部放大图谱

图11 酚胺改性和金属离子改性的UHMWPE纤维的XRD图谱



(a) 拉伸强度



(b) 剪切强度

图12 金属离子改性的UHMWPE纤维拉伸强度和界面剪切强度

2.2.4 抗菌性能分析

为研究改性 UHMWPE 纤维抑制大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌生长的能力,对改性前后的纤维进行菌落计数,样品对两种细菌的抗菌试验照片和抗菌率如图 13 所示。图 13 显示:UHMWPE 纤维对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 8.3%和 10.0%,U-CH 纤维对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 38.5%和 41.3%,U-CH@Cu 纤维、U-CH@Zn 纤维和 U-CH@Ag 纤维对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为 77.0%和 81.3%、74.6%和 54.7%、99.9%和 90.3%,说明了酚胺改性赋予 U-CH 纤维一定的抑菌能力,这可能归因于其表面游离氨基在生理环境下的质子化作用所产生的杀菌效应;金属离子改性的 U-CH@Cu、U-CH@Zn 和 U-CH@Ag 的抗菌能力显著提升,其中 U-CH@Ag 的抗菌作用尤为显著,其抗菌机制可能是改性纤维通过表面 Ag^+ 的持续释放,与细菌中的蛋白质结合,使其构象改变并失活,从而抑制细菌生长繁殖。

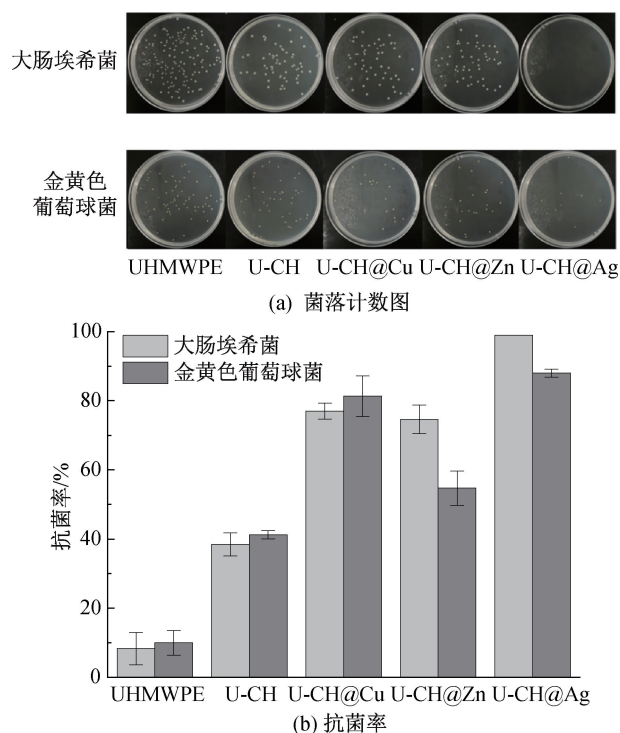


图 13 改性前后纤维对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的菌落计数图和抗菌率直方图

3 结论

本文针对 UHMWPE 纤维界面黏附性差及功能单一的问题,受贻贝黏附蛋白中 CAT 基团的启发,提出了一种基于酚胺涂层协同金属配位的功能

化表面改性策略。该策略利用 CAT 与 HDA 在 UHMWPE 纤维表面构建酚胺涂层,并通过金属配位作用负载 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 三种金属离子。随后,对改性 UHMWPE 纤维的结构与性能进行了深入分析,所得主要结论如下:

a)CAT 与 HDA 通过羟基与氨基的氧化聚合在 UHMWPE 纤维表面形成聚合物交联网络涂层,显著提升了纤维的表面粗糙度与润湿性,并且该反应条件温和、效率高,未对 UHMWPE 纤维的基体结构和力学性能造成破坏。

b)当 CAT 和 HDA 的质量浓度比为 1:2 时,改性效果最佳。改性纤维与环氧树脂的 IFSS 达到 7.17 MPa,较未改性 UHMWPE 纤维(3.03 MPa)提升 136%。

c)酚胺涂层的配位活性位点可稳定负载金属离子,赋予 UHMWPE 纤维抗菌性能, Ag^+ 改性纤维(U-CH@Ag)的抗菌率超过 90%。

本文开发的酚胺涂层协同金属配位功能化策略,操作简便、条件温和、效果显著,为 UHMWPE 纤维在海洋工程(如抗微生物腐蚀系泊缆绳)与生物医学领域(如骨科缝合线、抗感染植入器械)的应用提供了新的技术方案和理论依据。然而,涂层在复杂环境(如海水腐蚀、生理条件)下的长期黏附稳定性与抗磨损性能仍需通过加速老化、长期浸渍等实验进行深入评估,此外金属离子的释放速率及其长效抗菌效果也需要进一步验证。

参考文献:

- [1] Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 109: 101290.
- [2] 黄伟, 丁金友, 陈功林, 等. 超高分子量聚乙烯纤维制备技术研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(3): 161-167.
- [3] He J, Wang Y, Qian Y, et al. Surface modification of ultrahigh-molecular-weight polyethylene and applications: A review [J]. Polymers, 2024, 16(23): 3431.
- [4] Chhetri S, Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 140: 106146.
- [5] 方春月, 刘紫璇, 贾立霞, 等. 双等离子体改性超分子量聚乙烯复合材料的弹道响应[J]. 纺织学报, 2024, 45(2): 77-84.
- [6] Li C Y, Shi Y M, Zhang R, et al. Effect of surface modifications on the properties of UHMWPE fibres and their composites[J]. E-Polymers, 2019, 19(1): 40-49.

- [7] Zhang Y, Jing Z Y, Jiang G D, et al. A novel PDA/POSS transition layer on the surface of UHMWPE fibers by co-depositing to improve the mechanical properties of composites [J]. *Polymer*, 2025, 316: 127856.
- [8] Alsufyani S J, Zaki M F, Soliman T S, et al. Gamma radiation induced tailoring the structural, optical, surface and mechanical properties of UHMWPE [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2024, 177: 105481.
- [9] 李翠玉, 苏瑞, 李晓雨, 等. 复合涂层对 UHMWPE 纤维复合材料界面性能的影响 [J]. *化工新型材料*, 2021, 49(11): 99-103.
- [10] Faruk O, Yang Y, Zhang J L, et al. A comprehensive review of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers for applications based on their different preparation techniques [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2023, 2023(1): 6656692.
- [11] 张虹, 王贵, 李晓明, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面改性及其与水性聚氨酯复合粘接性能的研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2025, 34(1): 27-32.
- [12] Alfieri M L, Weil T, Ng D Y W, et al. Polydopamine at biological interfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 305: 102689.
- [13] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [14] Liu Y, Fang Y C, Liu X L, et al. Mussel-inspired modification of carbon fiber via polyethyleneimine/polydopamine co-deposition for the improved interfacial adhesion [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 164-173.
- [15] 赵晗, 尚晴, 杨萌, 等. 邻苯二酚-四乙烯五胺改性超高分子量聚乙烯纤维 [J]. *高分子学报*, 2020, 51(3): 287-294.
- [16] Tarvirdipour S, Abdollahi S N, Köser J, et al. Enhanced antimicrobial protection through surface immobilization of antibiotic-loaded peptide multicompartiment micelles [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2025, 13(18): 5365-5379.
- [17] Bai S, Li X H, Zhao Y H, et al. Antifogging/antibacterial coatings constructed by N-hydroxyethylacrylamide and quaternary ammonium-containing copolymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(10): 12305-12316.
- [18] Marzullo P, Gruttadauria M, D' Anna F. Quaternary ammonium salts-based materials: A review on environmental toxicity, anti-fouling mechanisms and applications in marine and water treatment industries [J]. *Biomolecules*, 2024, 14(8): 957.
- [19] Liu H F, Zou Q S, Qiao Z, et al. Facile homobifunctional imidoester modification of advanced nanomaterials for enhanced antibiotic synergistic effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(34): 40401-40414.
- [20] Zhang L H, Yang J L, Song Y Y, et al. Synergistic antibacterial surface with liquid repellency and enhanced photothermal bactericidal activity [J]. *Langmuir*, 2023, 39(24): 8379-8389.
- [21] Liu W J, He S Q, Liu H, et al. A green, versatile, and facile strategy for anti-biofouling surface with ultra-high graft density polyethylene glycol [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2024, 22(1): 746.
- [22] Lv J J, Zhang C, Yang Y, et al. One-pot synthesis of catechol-based antibacterial coating for ultra-high molecular weight polyethylene sutures [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2025, 67: 100844.
- [23] Ejima H, Richardson J J, Liang K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering [J]. *Science*, 2013, 341(6142): 154-157.
- [24] Ding R, Yuan Z, Wang K, et al. Dual-functional polyetheretherketone surface modification for enhanced osseointegration and antibacterial activity in pH-responsive manner [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 200: 129-140.
- [25] 冯霞, 胡俊成, 阿拉东. 多巴胺仿生修饰及聚乙烯胺二次功能化表面改性超高分子量聚乙烯纤维 [J]. *天津工业大学学报*, 2016, 35(6): 14-19.
- [26] 俞凌晓, 吕汪洋, 王刚强, 等. 超高分子量聚乙烯织物的表面接枝改性及其抑菌性能研究 [J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(2): 134-140.
- [27] Jiang S Y, Niu H, Wang S T, et al. Novel and high-performance tannin-polyamine adhesive: New insight into phenol-amine chemistry [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 192: 116129.
- [28] Liu Z Q, Yu W, Sheng W B, et al. Controllable synthesis of polyphenol spheres via amine-catalyzed polymerization-induced self-assembly [J]. *Biomacromolecules*, 2022, 23(1): 140-149.
- [29] 汪维海, 陈宏, 黄志超, 等. 多酚-氨基硅烷改性超高分子量聚乙烯纤维的制备及其界面性能 [J]. *现代纺织技术*, 2022, 30(6): 63-72.

团队介绍

吴金丹教授团队专注于功能纤维材料研究,通过纤维表面改性、纤维集合体结构设计、功能涂层构建,实现纺织材料在生命健康、环境治理、医卫防护方面的应用。吴金丹教授是纤维材料科学与工程“全国高校黄大年式教师团队”成员、“浙江省高校领军人才培养计划”入选者,担任浙江省纺织工程学会理事会理事、《丝绸》、*Adv Polym Tech* 等期刊的青年编委;承担国家自然科学基金 3 项、省部级项目及企业委托项目 10 余项,以技术负责人参与浙江省重点研发计划项目 3 项;发表 SCI 论文 50 余篇,获授权发明专利 22 件,韩国发明专利 1 件,其中 4 件已实现产业转化;以第一完成人获浙江省科学技术进步奖一等奖 1 项、中国纺织工业联合会科技进步奖二等奖 2 项。团队近期在超高强度高模聚乙烯纤维及其复合材料制备中取得了突破性进展,相关产品用于载人飞船返回舱降落伞绳等航空航天、军工领域,实现进口替代,推动高性能纤维行业产业创新和技术进步。

(责任编辑:张会巍)