http://pmse.scu.edu.cn

硅烷偶联剂种类和用量对改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强竹纤维/高密度聚乙烯性能的影响

王星惠[1], 于孟言[1], 牛一米[1], 彭子鑫[1], 艾梦瑶[2], 高 珊[1]
(1. 东北林业大学 土木与交通学院; 2. 东北林业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:文中采用硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 以增强竹纤维/HDPE 复合材料(BPC),探讨了硅烷偶联剂种类和用量对改性效果的影响。首先,采用 3 种硅烷偶联剂(KH550,KH560 和 KH570)对纳米 SiO_2-TiO_2 改性后添加到 BPC,通过改性前后 BPC 的微观形貌、耐水性及力学性能的比较,确定最优硅烷偶联剂种类;其次,对比不同用量的最优偶联剂改性的纳米 SiO_2-TiO_2 对 BPC 耐水性和力学性能的增强效果,确定最佳用量。结果表明,傅里叶变换红外光谱和紫外-可见光吸收光谱分析证实,3 种硅烷偶联剂成功接枝于纳米 SiO_2-TiO_2 表面,并提高了其紫外屏蔽能力;对比 3 种偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 对 BPC 耐水性和力学性能的影响,发现 5% KH550 改性效果最优;添加 5KH550-ST(5% KH550 改性纳米 SiO_2-TiO_2)的 BPC,其 24 h 吸水率及厚度膨胀率较 BPC 分别降低了 13.89% 和 6.82%,静态水接触角增大了 16.01°;弯曲强度和弯曲模量分别提高了 18.71% 和 17.94%,拉伸强度和弹性模量分别提高了 7.75% 和 21.92%;紫外老化后,颜色稳定性提高,变化幅度减小。因此,以硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 来增强竹纤维/HDPE,能实现复合材料性能的有效提升。

关键词:竹纤维;高密度聚乙烯;复合材料;纳米 SiO_2-TiO_2;硅烷偶联剂;力学性能;耐老化
中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0058-12

面对传统塑料带来的环境污染问题,全球研究者们正积极寻求环保材料和制品以替代传统塑料。竹材作为一种可持续利用的生物质材料,与传统塑料相比,具有可再生、固碳和碳封存的特性,其制品无污染且可降解。因此,中国政府与国际竹藤组织共同发起了“以竹代塑”的倡议,通过利用竹资源替代部分传统塑料,减少塑料污染。

竹塑复合材料(Bamboo-plastic composite material,BPC)是由天然竹纤维(Bamboo fiber,BF)与聚乙烯(Polyethylene,PE)、聚丙烯(Polypropylene,PP)等热塑性聚合物制成的复合材料[1,2],因其优异的力学性能、环境友好性和资源可再生性,在替代塑料方面展现出巨大的潜力[3]。随着“以竹代塑”倡议的推进,BPC 制品已在交通、建筑等领域得到初步应用。然而在竹-塑复合过程中,竹纤维的亲水性与热塑性聚合物的疏水性导致复合材料界面不兼容、界面结合力弱[4],影响了竹塑复合材料的力学性能。因此,解决界面结合问题,提高 BPC 的力学性能,逐渐成为 BPC 材料改性研究的热点。

纳米 TiO_2 具有安全无毒、化学稳定性高、抗老化性和成本低等特点[5],且对复合材料的力学性能、热稳定性有较好地提升,已广泛用于植物纤维/热塑性高分子复合材料的改性。但随着研究的深入发现,纳米 TiO_2 自身的光催化活性使其在吸收紫外线后会产生自由基,导致复合材料容易发生氧化和降解[6],改性效果不稳定。因此,有研究采用表面处理

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0018
收稿日期: 2024-12-26
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32471790, 32071685)
通讯联系人: 高珊, 主要从事木质林产品质量无损检测、生物质基复合材料、木材低温物理等方面的研究, E-mail: gaoshan_2000@126.com

技术,将纳米 SiO_2 粒子包覆在纳米 TiO_2 粒子表面,创建阻隔层[7],再用于竹塑材料的复合,以此减少光照面积、散射和反射作用,抑制纳米 TiO_2 的光催化活性,提高了复合材料的紫外散射和吸收能力。但不足之处是,纳米 SiO_2-TiO_2 颗粒的较高比表面积导致其表面能较高[8],在改性 BPC 过程中易发生团聚,影响改性效果。硅烷偶联剂作为一种能与有机材料和无机材料同时发生化学反应的特殊物质,能够在有机-无机复合材料之间形成稳定的化学键,降低材料表面能,减少纳米粒子团聚现象,提升复合材料的整体性能[9],然而,就目前的研究现状而言,硅烷偶联剂在改善纳米 SiO_2-TiO_2 在 BPC 中的团聚方面仍有待进一步深入探究。

因此,本文针对纳米 SiO_2-TiO_2 改性 BPC 过程中易出现的团聚现象及其对改性效果的影响,采用硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2,降低其表面能,改善 BPC 的界面融合性,探讨了硅烷偶联剂种类和用量对改性 BPC 耐水性、力学性能、热稳定性和耐光老化性的影响,确定了最佳硅烷偶联剂种类及用量,以期为竹塑复合材料的性能优化和应用推广提供一定的理论依据。

1　实验部分

1.1　实验原料

竹纤维:80 目,江西智行千里新材料有限公司;高密度聚乙烯(High density polyethylene,HDPE):牌号 5000S,密度为 0.949 ~ 0.953 g/L,熔融指数为 0.08 ~ 0.11 g/min,中国石化扬子石油化工有限公司;聚乙烯蜡(PE 蜡):WL-102,南京橡塑机械厂东莞山一塑化有限公司;马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH):牌号 HT-0815,密度为 0.91 ~ 0.94 g/L,熔融指数为 1.5 ~ 1.7 g/10 min,宁波云涛塑化有限公司;γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570):分析纯,麦克林试剂公司;金红石型纳米 TiO_2:50 nm,质量分数为 99.5%,麦克林试剂公司;四乙氧基硅烷(TEOS)、氨水、无水乙醇、去离子水:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2　样品制备

1.2.1　纳米 SiO_2-TiO_2 的制备:将金红石型纳米 TiO_2 粉末与无水乙醇以 1∶20 的质量比混合配置成 TiO_2 分散液[10],使用超声波分散仪在室温超声处理 30 min。电动搅拌 TiO_2 分散液,缓慢滴加 20 mL TEOS 水溶液。分批次加入氨水,将分散液的 pH 调节至 10,以促进 TEOS 的水解和缩合反应,在 35 ℃恒温水浴中反应 4 h。待反应液冷却后,离心收集纳米 SiO_2-TiO_2,用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次,以去除反应副产物及未反应的 TEOS。最后,在 60 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h 得到纳米 SiO_2-TiO_2 粉末,产率为 70% ~ 76%。

1.2.2　硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 的制备:将干燥的纳米 SiO_2-TiO_2 粉末与无水乙醇按照 1∶10 的质量比混合,使用超声波分散仪超声处理 30 min。配置无水乙醇和去离子水体积比为 8∶2 的混合溶液 3 phr,分别向其中加入占纳米 SiO_2-TiO_2 粉末质量 5% 的硅烷偶联剂 KH550,KH560 和 KH570 溶液,搅拌均匀,并与超声处理后的纳米 SiO_2-TiO_2 无水乙醇溶液充分混合。将混合溶液置于 60 ℃水浴中,使用搅拌器以机械搅拌方式搅拌 2 h,随后高速离心 10 min,在无水乙醇中分散 4 次,以去除未反应的硅烷偶联剂和其他杂质。最后,将洗涤后的纳米粒子放入 60 ℃的真空烘箱中干燥 24 h,获得 3 种硅烷偶联剂改性的纳米 SiO_2-TiO_2 颗粒:KH550-SiO_2-TiO_2,KH560-SiO_2-TiO_2 和 KH570-SiO_2-TiO_2。纳米 TiO_2

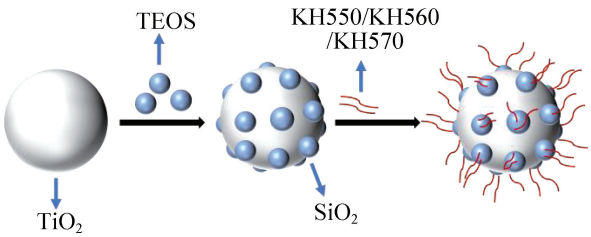


Fig. 1　Schematic diagram of the surface modification process for nano-TiO_2

的表面改性过程如 Fig.1 所示。

1.2.3 硅烷偶联剂改性 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的制备：BPC 中竹纤维和塑料的配比改变会对 BPC 的性能产生影响。竹纤维含量较低会降低 BPC 的韧性，含量较高会增加 BPC 的脆性和吸水性[11]。因此，通过预先对不同质量配比（3∶7，4∶6 和 5∶5）的竹纤维与 HDPE 复合材料进行力学测试，确定最优配比为 5∶5，进行 BPC 的制备。

将竹纤维置于（103±2）℃的电热恒温鼓风干燥箱中，干燥 24 h 控制其含水量在 3% 以内。将竹纤维、HDPE、PE-g-MAH 和 PE 蜡按照 50∶50∶4∶2 的质量比混合，配置 3 phr 上述混合物，分别加入占混合物总质量 3% 的 KH550-SiO_2-TiO_2，KH560-SiO_2-TiO_2 和 KH570-SiO_2-TiO_2 颗粒。将混合物放入高速混料机（SHR-10A，张家港通沙塑机公司）中充分搅拌使其混合均匀，再经双螺杆挤出机（SJSH30，南京橡塑机械厂）高温熔融混炼挤出，用粉碎机（FZ102，天津泰斯特仪器有限公司）将冷却后的挤出物粉碎成细颗粒。挤出过程中，双螺杆挤出机 1～7 区温度分别为 155 ℃，160 ℃，165 ℃，170 ℃，170 ℃，160 ℃和 150 ℃。之后取适量的粉碎颗粒，置于不锈钢垫板，手工铺装成板坯。热压机（SL-406B，东莞市卓胜机械设备有限公司）预先在 175 ℃预热 5 min，再将板坯在 175 ℃，8 MPa 下热压 5 min，之后进行冷压成型，控制板材厚度为 4 mm。成型的板材放置在室温，以消除内应力，得到 3 种硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强的 BPC 样品：KH550-ST/BPC，KH560-ST/BPC 和 KH570-ST/BPC。待确定最佳偶联剂种类后，用占纳米 SiO_2-TiO_2 粉末质量 1%，3%，5% 和 7% 的最佳硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 制备 BPC，制备流程同上。不同硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 制备 BPC 复合材料的过程如 Fig.2 所示。

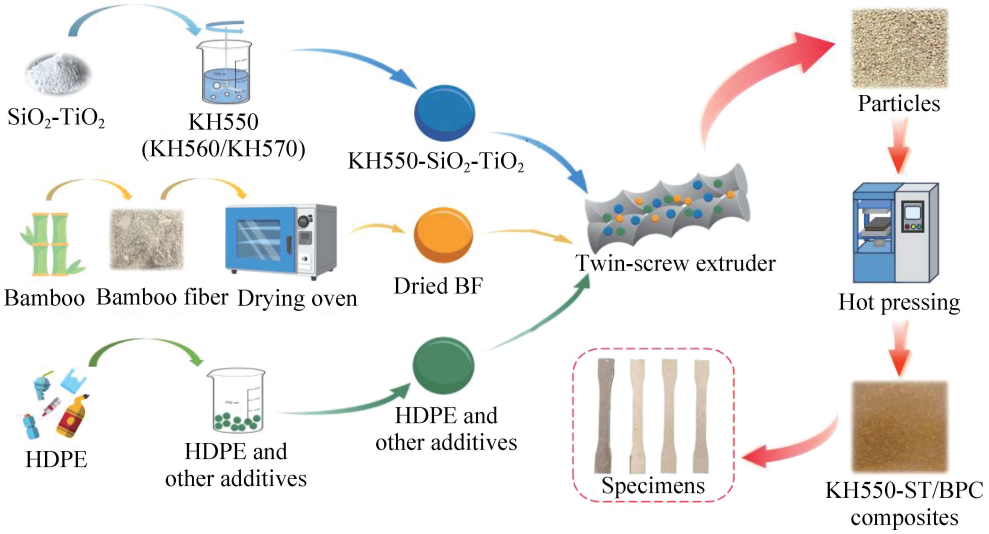


Fig. 2 Schematic diagram of the process for preparing BPC using different silane coupling agents to modify nano-SiO_2-TiO_2

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析：采用傅里叶变换红外光谱分析仪（FT-IR，Nico-let6700，美国赛默飞世尔科有限公司）对改性前后试样的化学结构进行表征。分辨率为 4 cm^{-1}，波数范围为 500～4000 cm^{-1}。

1.3.2 紫外-可见光谱分析：采用紫外可见漫反射仪（UV-Vis，UV-2600，日本岛津有限公司）对改性前后试样的化学结构进行表征。波数范围为 200～800 nm，分辨率为 0.1 nm，重复扫描 3 次。

1.3.3 24 h 吸水率及厚度膨胀率测试：按国标 GB/T 17657—2022 测试复合材料在室温浸泡 24 h 后的吸水率及厚度膨胀率，试件尺寸为 50 mm×50 mm×4 mm，每组测试 6 个试件，结果取平均值。

1.3.4 接触角测试：将静态接触角测量仪（DSA 30，德国 KRUSS 公司）调整至适用于复合材料测量的模式，在 22 ℃、定时 10 s 的条件下对试样进行水接触角测试。通过注射器向复合材料表面滴加蒸馏水，等待 3 s 后利用电脑控制端的三点定位法对空气和

液滴进行检测,结果取 3 次测量的平均值。

1.3.5　力学性能测试

(1)弯曲性能测试:使用电子万能力学试验机(SANS-CMT5504,深圳市新三思计量技术有限公司)按国标 GB/T 9341—2008 对试件进行弯曲性能测试。试件尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。测试加载速度为 2 mm/min,跨距为 64 mm,每组测试 6 个试件,结果取平均值。

(2)拉伸性能测试:使用电子万能力学试验机,按国标 GB/T 1040.2—2022 对试件进行拉伸性能测试。试样裁切为哑铃型,试件尺寸长为 150 mm,宽部宽度为 20 mm,窄部宽度为 10 mm,厚度为 4 mm,标距为 50 mm。测试速度为 1 mm/min,每组测试 5 个试件,结果取平均值。

1.3.6　断面微观形貌表征:采用扫描电子显微镜(Apreo S,美国赛默飞世尔科有限公司)对试样的断面微观形貌进行观测。测试前在液氮中对试样进行脆断,断面表面均匀喷金,在 12.5 kV 的加速电压下进行测试,观察试样界面的形貌和纳米粒子的分布情况。

1.3.7　密度测试:按国标 GB/T 17657—2022 测试试样密度,试样尺寸为 10 mm×10 mm×4 mm,每组重复 8 次,取平均值。然后按式(1)计算复合材料的密度

$$\rho=\frac{m}{a\times b\times h} \tag{1}$$

式中:ρ——试样密度,g/cm^3;m——试样质量,g;a——试样长度,cm;b——试样宽度,cm;h——试样厚度,cm。

1.3.8　热稳定性分析:采用热重分析仪(TGA5500,美国 TAINTRUMENT 公司)进行分析。氮气氛围,温度范围为 30~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。用微型植物试样粉碎机获取粒度小于 200 μm 的试样粉末。

1.3.9　老化性能测试:采用紫外线荧光灯(IA 型,UVA-340),按照国标 GB/T 16422.3—2022,使用 340 nm,0.76 W/m^2 强度,对试样进行紫外老化测试。采用分光测色仪(CM-2300d 型)测定不同老化时间试样的色差值。采用 CIE 标准色度系统,对比老化前后的颜色差异,测试颜色时取 5 个测试样本,每个样本取 3 个点进行测试,共计 15 次[12]。

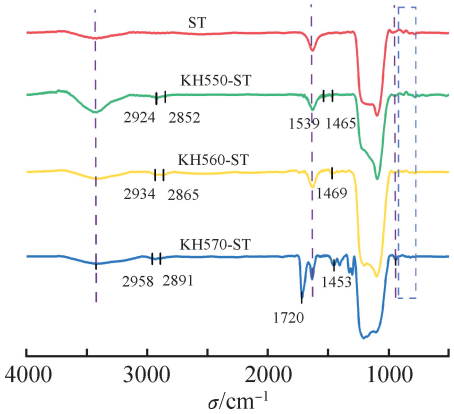


Fig. 3　FT-IR spectra of nano-SiO_2-TiO_2 before and after modification with KH550, KH560 and KH570

2　结果与讨论

2.1　硅烷偶联剂改性前后纳米 SiO_2-TiO_2 的光谱特性

2.1.1　傅里叶变换红外光谱分析:通过分析傅里叶变换红外光谱图可验证硅烷偶联剂是否成功接枝到纳米 SiO_2-TiO_2 粒子表面。Fig.3 为纳米 SiO_2-TiO_2 经 KH550,KH560 和 KH570 改性前后的红外光谱图。在 700~800 cm^{-1} 内,所有样品均有 Ti—O 键的伸缩振动峰,在 1000~1200 cm^{-1} 内,均有 Si—O 键的伸缩振动峰[13],在 900 cm^{-1} 附近观察到 Si—O—Ti 的振动峰,表明 SiO_2 已成功接枝在 TiO_2 表面。在 3424 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处观察到 —OH 的伸缩和弯曲振动峰,这是由物理吸附的水和纳米粒子表面羟基引起的[14],3424 cm^{-1} 处 KH550-ST 的 —OH 峰源于氨基的亲水性和吸湿性,而 KH560 和 KH570 中的疏水基团抑制了水分吸附,尽管消耗了表面羟基,仍保持与未改性纳米 SiO_2-TiO_2 相近的 —OH 峰强度。与未改性纳米 SiO_2-TiO_2 相比,KH550-ST 样品出现几个新峰,在 2852~2924 cm^{-1} 内,观察到了 —CH_2 伸缩振动特征峰,在 1539 cm^{-1} 和 1465 cm^{-1} 处分别检测到了 —NH 的伸缩振动峰和 —CH_2 的弯曲振动峰,表明 KH550 成功接枝到纳米 SiO_2-TiO_2 粒子表面。KH560-ST 样品在 2865~2934 cm^{-1} 内展示了 —CH_2 伸缩振动特征峰,在 1469 cm^{-1} 处观察到了 —CH_2 的弯曲振动峰,表明 KH560 成功接枝到纳米 SiO_2-TiO_2 粒子表面。对于 KH570-ST,在 2891~2958 cm^{-1} 同样出现了 —CH_2

伸缩振动峰，在 1720 cm^{-1} 处出现了 KH570 分子中 C═O 的伸缩振动峰，表明 KH570 成功接枝到纳米 SiO_2-TiO_2 粒子表面。由于接枝量相对较低，这些特征峰并不明显。以上结果表明，KH550，KH560 和 KH570 均已成功接枝在纳米 SiO_2-TiO_2 粒子表面。

2.1.2 紫外-可见光谱分析：Fig.4 展示了 3 种硅烷偶联剂改性前后纳米 SiO_2-TiO_2 的紫外吸收光谱。鉴于 UVC 波段（200～280 nm）的辐射几乎全部被大气臭氧层吸收，难以到达地面，本文聚焦于 UVA（320～400 nm）和 UVB（280～320 nm）波段[15]。

数据显示，纳米 SiO_2-TiO_2 在 280～400 nm 区间展现出比纳米 TiO_2 更高的紫外吸光度，表明 SiO_2 包覆的纳米 TiO_2 具有更强的 UV 防护效能，且纳米 SiO_2-TiO_2 的紫外吸光度经过 KH550 和 KH560 偶联剂改性后有所提高，而经过 KH570 改性纳米 SiO_2-TiO_2，虽然吸光度略低于未改性纳米 SiO_2-TiO_2，但仍然高于纳米 TiO_2，这说明无论是 SiO_2 的包覆还是硅烷偶联剂改性，都有助于提升纳米 TiO_2 的紫外屏蔽性能。对比 Fig.4 可见，KH570 改性样品吸光度减弱，主要源于三方面：其一，有机硅烷层部分屏蔽了 TiO_2 对紫外光的直接吸收；其二，缩合反应中表面—OH 被消耗，导致羟基部分的紫外吸收下降；其三，疏水有机链段降低了样品在测量介质中的分散稳定性，部分团聚并沉降，使实际测量光程内的 TiO_2 含量减少，从而降低了吸光度。SiO_2 的 UV 吸收特性及其在纳米 TiO_2 表面形成的惰性层，有助于调控纳米 TiO_2 的光催化活性，进而降低纳米 TiO_2 对 BPC 颜色和稳定性的负面影响[16]。此外，硅烷偶联剂 KH550，KH560 及 KH570 通过在纳米颗粒表面形成了 1 层有机硅烷层，引入了含有 UV 吸收基团的有机组分，进一步增强了对紫外线的吸收效果。

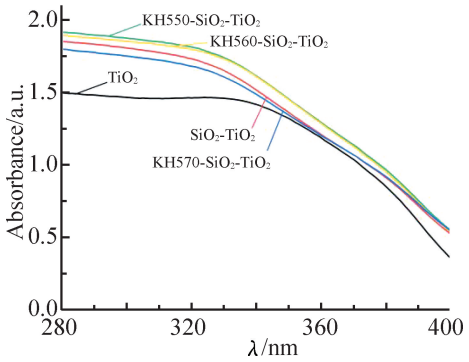


Fig. 4 UV-Vis curves of nano-SiO_2-TiO_2 before and after modification with different silane coupling agents

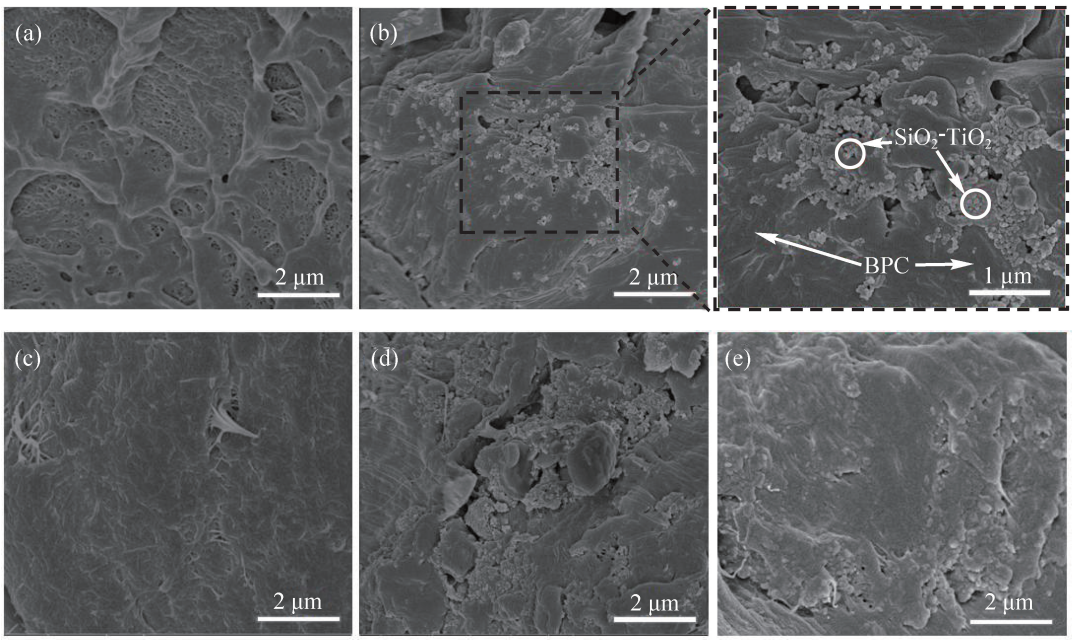


Fig. 5 SEM images of BPC before and after modification with three saline coupling agents: (a) BPC; (b) ST/BPC; (c) KH550-ST/BPC; (d) KH560-ST/BPC; (e) KH570-ST/BPC

2.2　不同偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的形貌表征与性能分析

2.2.1　断面微观形貌:扫描电子显微镜(SEM)图像可用于观察竹纤维与 HDPE 界面的微观结构。Fig.5 展示了 3 种硅烷偶联剂改性前后,纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的断面形貌。Fig.5(a)所示未改性 BPC 中,竹纤维与 HDPE 相容性较差,两者界面结合处存在较多间隙。如 Fig.5(b)所示,ST/BPC 中的纳米粒子有明显的团聚现象。Fig.5(c)中,KH550-ST/BPC 界面结合较好,无明显间隙,且纳米颗粒分布均匀。相比之下,Fig.5(d)中,KH560-ST/BPC 虽然界面结合效果稍优于 ST/BPC,但仍存在少量团聚现象。Fig.5(e)中,KH570-ST/BPC 显示出更优的界面修饰效果,但竹纤维与 HDPE 的界面结合强度不及 KH550-ST/BPC。综上,硅烷偶联剂改性显著提升了复合材料的界面相容性,减少了界面间隙,并使纳米颗粒分布更加均匀,其中 KH550 改性效果最为显著。

2.2.2　耐水性:生物质聚合物复合材料通常具有较差的耐水性,这严重影响了其应用。较差的耐水性主要是由于竹纤维表面存在大量亲水羟基以及竹纤维与 HDPE 之间的界面间隙,这些间隙为水分子提供了进入和滞留的空间。Fig.6 为 3 种硅烷偶联剂改性前后纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 24 h 吸水率、厚度膨胀率及静态水接触角测试结果。由图可知,未经处理 BPC 的吸水率和厚度膨胀率分别为 0.36% 和 1.32%(Fig.6(a)),静态水接触角为 75.54°(Fig.6(b))。所有经硅烷偶联剂改性的纳米 SiO_2-TiO_2 均降低了 BPC 的吸水率和厚度膨胀率,并提高了其静态水接触角。而未经偶联剂改性的 ST/BPC 样品显示出较高的吸水率和厚度膨胀率,且静态水接触角略有下降。这种差异是由于纳米 TiO_2 表面存在较多的游离羟基,能与水分子之间的氢键作用,吸附水分子。此外,纳米 SiO_2-TiO_2 在竹纤维和塑料基体间发生了团聚,产生了微观间隙(Fig.5(b)),水分子能够渗透到其中,从而表现出较差的耐水性。硅烷偶联剂中的活性基团可与游离羟基发生反应,且由 SEM 图像可知,改性后的纳米 SiO_2-TiO_2 颗粒团聚现象减少(Fig.5(c~e))。因此,硅烷偶联剂的引入能够显著提高 ST/BPC 样品的耐水性。对比 3 种硅烷偶联剂的改性效果(Fig.6(a, d, e, f)),KH550 更优,KH550-ST/BPC 样品的吸水率和厚度膨胀率仅为 0.31% 和 1.23%,静态水触角提高至 91.55°。

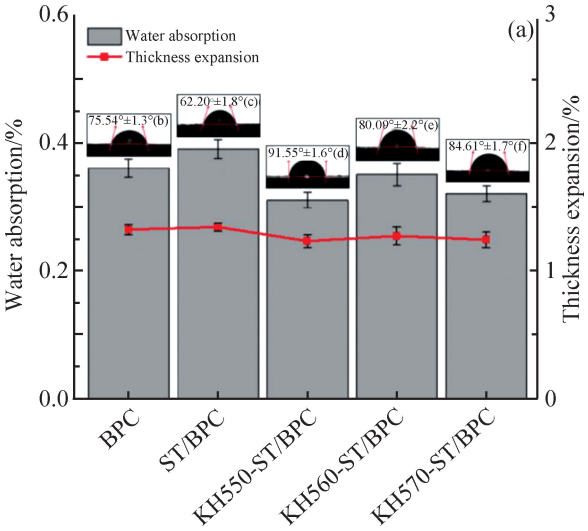


Fig. 6　Water resistance of BPC before and after modification with three silane coupling agents: (a) 24 h water absorption and absorbent thickness expansion; (b~f) contact angles

2.2.3　力学性能:Fig.7 为 3 种硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的力学性能测试结果。由图可知,3 种硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 均能增强 BPC 的拉伸性能和弯曲性能,并且 KH550-ST/BPC 在力学性能上的提升效果相较于 KH560-ST/BPC 和 KH570-ST/BPC 更优。而未经硅烷偶联剂改性的 ST/BPC 样品的拉伸性能和弯曲性能均低于改性样品,这主要是由于纳米粒子的团聚导致应力分布不均匀[17],削弱了纳米粒子与聚合物基体间的力学锚定作用。硅烷偶联剂中的活性基团可与纳米颗粒表面的羟基反应,减少颗粒间的直接接触,优化其在 BPC 基体中的分散,提高纳米颗粒与 BPC 基体间的应力传递效率,增强 BPC 的力学性能和结构稳定性。

综上所述,比对了 3 种硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的微观形貌、耐水性、力学性能,结果显示,KH550-ST/BPC 的性能最佳,KH550 为最佳的改性剂。

2.3　不同含量 KH550 改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的性能分析

2.3.1　耐水性:Fig.8 展示了不同含量的 KH550 改性

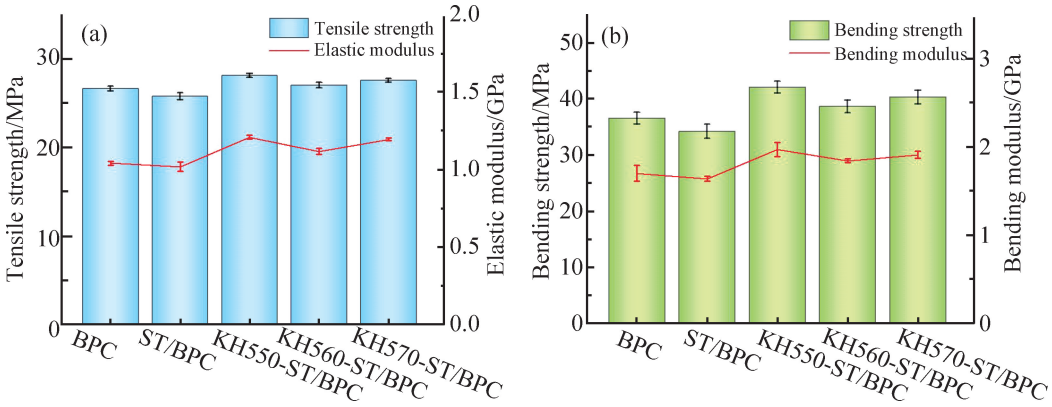


Fig. 7 Mechanical properties of BPC before and after modification with three silane coupling agents: (a) tensile properties; (b) bending properties

纳米 SiO_2-TiO_2 对 BPC 24 h 吸水率、厚度膨胀率及静态水接触角的影响。由图可知，随着 KH550 用量增加，BPC 的 24 h 吸水率显著下降，之后趋于平稳，静态水接触角持续增大。当 KH550 添加量为 5% 时，5KH550-ST/BPC 的 24 h 吸水率和厚度膨胀率降至最低。KH550 添加量为 7% 的 7KH550-ST/BPC 与 5KH550-ST/BPC 的耐水性相比基本无变化。这主要是因为纳米粒子表面可反应的羟基已基本被硅烷偶联剂充分占据，且过量的硅烷偶联剂分子开始聚集，材料的耐水性无法进一步增强。5KH550-ST/BPC 的耐水性最佳。

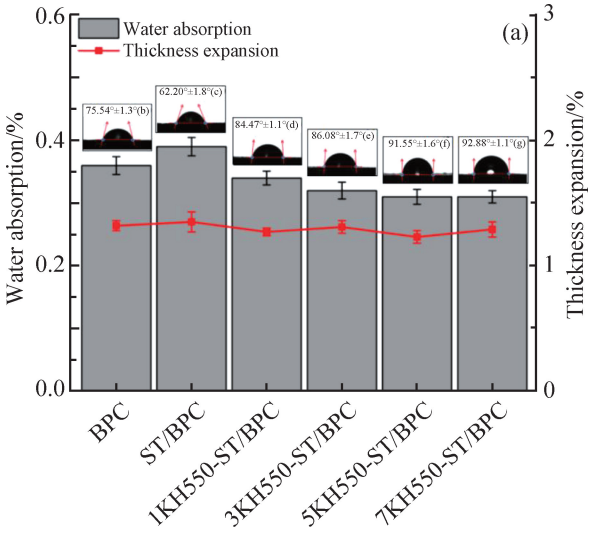


Fig. 8 Water resistance of BPC before and after modification with different contents of KH550: (a) 24 h water absorption and thickness expansion; (b~g) contact angles

2.3.2 力学性能：Fig.9 展示了不同含量的 KH550 改性纳米 SiO_2-TiO_2 对 BPC 力学性能的影响。由图可知，KH550-ST/BPC 的拉伸性能和弯曲性能均随着 KH550 含量的增多先升高后降低。当 KH550 用量为 5% 时，5KH550-ST/BPC 的拉伸强度达到 28.69 MPa，比未改性的 ST/BPC（25.2 MPa）提高了 13.85%，弯曲强度提高了 23.1%，且拉伸强度和弯曲强度均高于 1KH550-ST/BPC，3KH550-ST/BPC 和 7KH550-ST/BPC。结果表明，适量的硅烷偶联剂可以改善纳米填料的分散，提高竹纤维与 HDPE 之间的界面结合强度，从而提升复合材料的力学性能。而过量的硅烷偶联剂会降低纳米颗粒的分散性，出现较大的颗粒团簇，这些团簇会成为复合材料内部的应力集中点，对其力学性能产生负面影响。综上，5KH550-ST/BPC 的力学性能最佳。

综上所述，比对了不同含量的 KH550 改性纳米 SiO_2-TiO_2 增强 BPC 的耐水性、力学性能，结果显示，5KH550-ST/BPC 的性能最佳，KH550 最优添加量为 5%。

2.4 添加 5KH550-ST 增强 BPC 的性能分析

2.4.1 密度：添加 5KH550-ST 改性前后 BPC 的密度值如 Tab.1 所示。复合材料的密度是影响其力学性能的因素之一，随着复合材料密度增加，其力学性能提升。由 Tab.1 可知，5KH550-ST 改性 BPC 的密度高于未改性 BPC 的密度。改性后 BPC 的密度为 1.109 g/cm^3，较对照组增长了 2.02%。

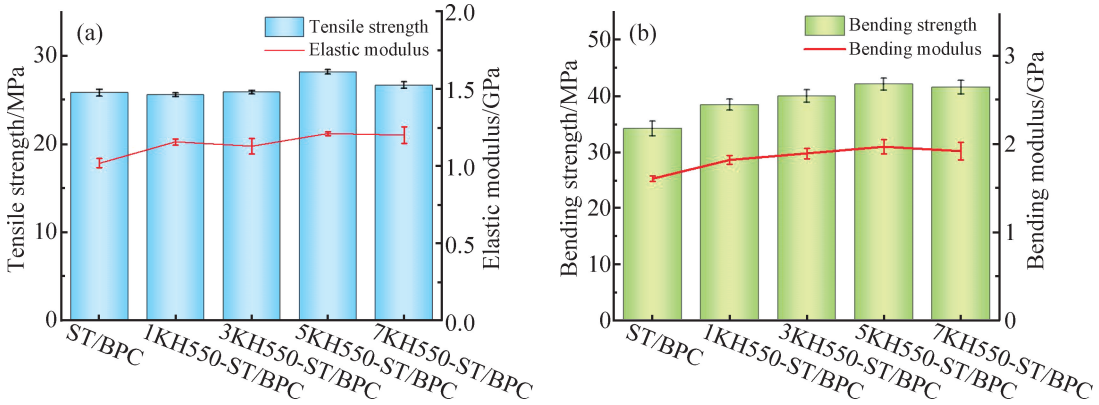


Fig. 9　Mechanical properties of BPC before and after modification with different contents of KH550: (a) tensile properties; (b) bending properties

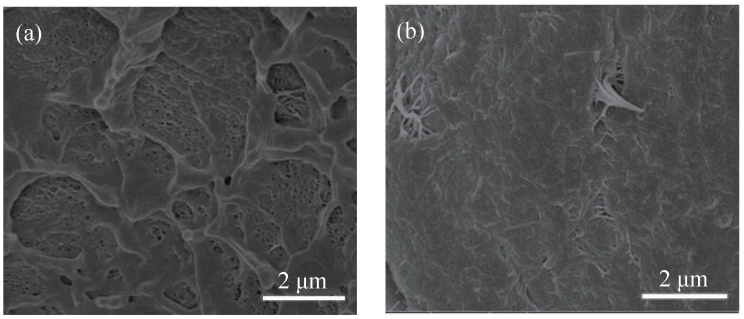


Fig. 10　SEM images of BPC before and after modification with 5KH550-ST: (a) BPC; (b) 5KH550-ST/BPC

Tab. 1　Density of BPC before and after modification with 5KH550-ST

Samples	w(5KH550-ST)/%	Density/(g·cm^{-3})
BPC	0	1.087±0.017
5KH550-ST/BPC	3	1.109±0.038

2.4.2　断面微观形貌:Fig.10 展示了 5KH550-ST 对 BPC 界面结合效果的影响。Fig.10(a)中,对照组的 BPC 样品存在明显的界面间隙,竹纤维与 HDPE 之间结合较差。Fig.10(b)中,5KH550-ST 纳米颗粒有效地填补了界面间隙,使断面趋于均匀和紧密,加强了竹纤维与 HDPE 的相互结合,这一现象与 Verma 等[18]的研究结果相符。这种改善得益于 KH550 与纳米 SiO_2-TiO_2 形成了共价键,产生了空间阻力,减少了纳米颗粒的团聚现象。此外,KH550 表面的官能团能同时与纳米 SiO_2-TiO_2 和 BPC 基体反应,促进了纳米 SiO_2-TiO_2 在 BPC 基体中的均匀分散及二者界面的紧密结合[19]。上述结论与力学性能测试结果相吻合,进一步验证,添加 5KH550-ST 能够显著增强 BPC 界面结合。

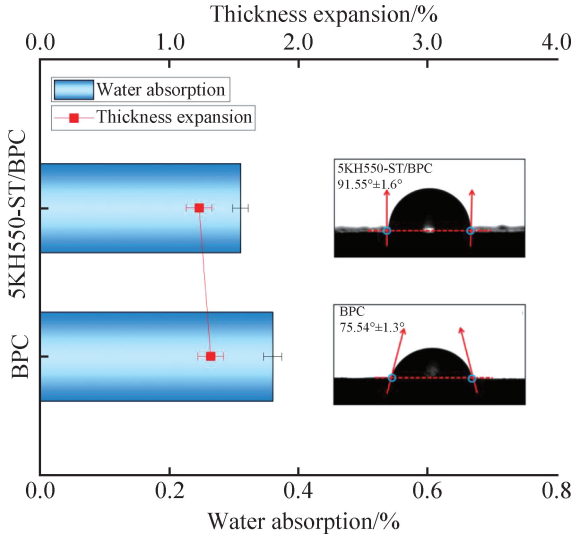


Fig. 11　Water resistance of BPC before and after modification with 5KH550-ST: 24 h water absorption, thickness expansion and contact angles

2.4.3 耐水性：Fig.11 展示了 5KH550-ST 对 BPC 24 h 吸水率、厚度膨胀率及静态水接触角的影响。由图可知，5KH550-ST/BPC 的 24 h 吸水率和厚度膨胀率分别降至 0.31% 和 1.23%，较 BPC 分别降低了 13.89% 和 6.82%；静态水接触角提升至 91.55°，较 BPC 提高了 21.19%。结果表明，5KH550-ST/BPC 具有优异的耐水性。

2.4.4 力学性能：Fig.12 展示了 5KH550-ST 对 BPC 力学性能的影响。由图可知，5KH550-ST/BPC 的拉伸强度和弹性模量分别为 28.69 MPa 和 1.268 GPa，较未改性 BPC 提高了 7.75% 和 21.92%；弯曲强度和弯曲模量分别达到 43.39 MPa 和 2.007 GPa，较未改性 BPC 提高了 18.71% 和 17.94%。这主要是由于纳米颗粒具有较高的表面体积比，使得其与 BPC 基体的接触面积增大，从而改善了 BPC 的力学性能[20]。综上，添加 5KH550-ST 后 BPC 的力学性能得到显著提升。

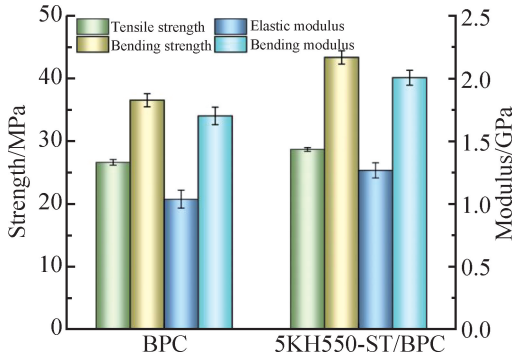


Fig. 12 Mechanical properties of BPC before and after modification with 5KH550-ST

2.4.5 热稳定性：热稳定性是评价复合材料应用适宜性的重要指标之一。Fig.13 为 5KH550-ST 增强 BPC 的 TGA 及 DTG 曲线。Fig.13(a)揭示了 BPC 热分解的 2 个阶段[21]，第 1 分解阶段为 200~380 ℃，竹纤维发生热分解；第 2 分解阶段为 400~500 ℃，HDPE 发生热分解。Fig.13(b)中，5KH550-ST/BPC 的最大热失重速率峰值对应的温度均高于对照组 BPC。Tab.2 为热重测试的数据，对照组 BPC 的初始热分解温度为 265.2 ℃，而 5KH550-ST/BPC 显示出更高的初始热分解温度。此外，5KH550-ST/BPC 的质量残留率较未改性 BPC 提高了 8.49%。综上，添加 5KH550-ST 能够提高 BPC 的热稳定性。

2.4.6 耐光老化性

(1)老化前后复合材料的表面形貌分析：在紫外线老化试验中，复合材料的表面形貌变化是评估老化程度的关键指标之一。分析复合材料老化前后的宏观表面变化，对初步判断其耐光老化性能至关重要[22]。Fig.14(a)和 Fig.14(b)为添加 5KH550-ST 前后 BPC 经历不同紫外老化时间的表面形貌变化情况。对照组 BPC 样品经历一系列紫外线照射周期后(Fig.14(a))，出现了明显的颜色褪化，这一现象是由紫外线引发了聚合物链断裂和氧化反应导致的[15]。相比之下，5KH550-ST/BPC 在老化初期虽然因纳米 SiO_2-TiO_2 的白色特性而呈现白色，但是经历长达 1200 h 的紫外线照射后，颜色变化依然较小。这说明 5KH550-ST 对于抵抗紫外线诱导老化具有显著作用，尤其是在提升材料的光稳定性和抗氧化性能上。综上，添加 5KH550-ST 不仅改善了 BPC 的初始外观，还为其提供了长期抵御紫外线侵蚀的屏障，确

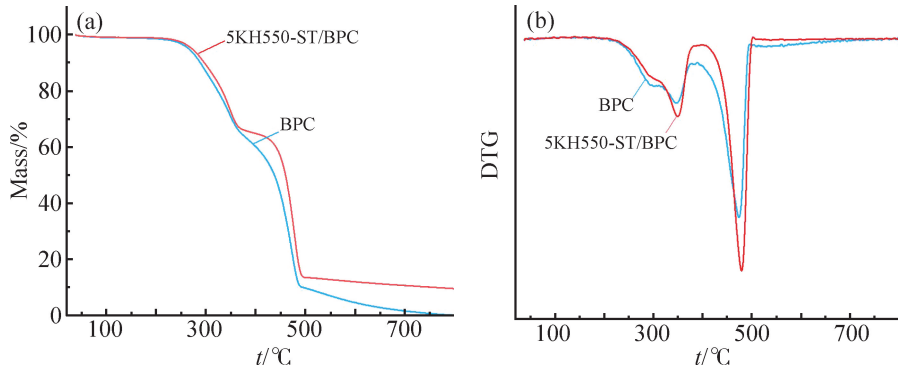


Fig. 13 (a) TGA and (b) DTG curves of BPC before and after modification with 5KH550-ST

Tab. 2　Thermogravimetric analysis data of BPC before and after modification with 5KH550-ST

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{peak1}/℃	T_{peak2}/℃	650 ℃ Mass carryover rate/%
BPC	265.2	347.9	475.4	2.78
5KH550-ST/BPC	272.0	339.2	480.4	11.27

note:$T_{5\%}$ is defined as the temperature corresponding to 5% mass loss; T_{peak1} is the temperature corresponding to the first maximum thermal mass loss rate peak; T_{peak2} is the temperature corresponding to the second maximum thermal mass loss rate peak

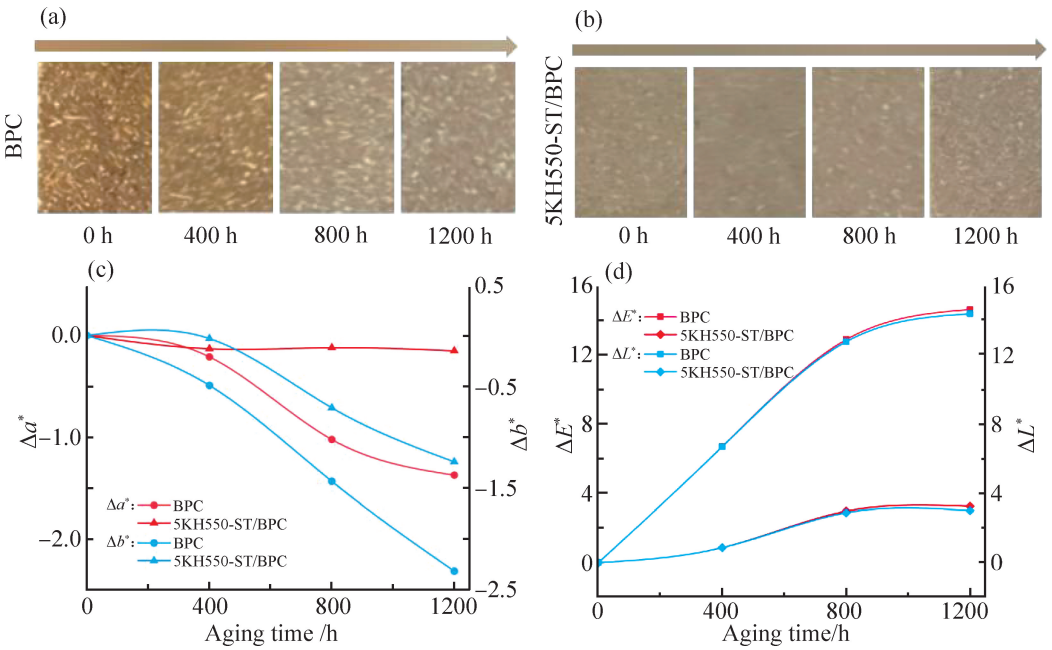


Fig. 14　Surface morphology and colorimetric analysis of BPC at different UV-aging hours: (a) visual color change of BPC; (b) visual color change of 5KH550-ST/BPC; (c) Δa^* and Δb^*; (d) ΔE^* and ΔL^*

保材料在光照条件下的耐光老化性和外观稳定性。

(2)老化前后复合材料的颜色分析:褪色是复合材料面临的主要问题之一,其颜色变化主要是源于纤维素、半纤维素和木质素的光化学反应降解,以及羰基化合物的生成[22]。Fig.14(c)和 Fig.14(d)详细比较了 3 个参数(ΔL^*,Δa^* 和 Δb^*)的变化趋势及 ΔE^* 总体颜色变化。由 Fig.14(c)可知,对照组 BPC 样品的 Δa^* 值随着老化时间的增加显著下降,而 5KH550-ST/BPC 样品在整个老化周期内保持相对稳定的 Δa^* 值。对照组 BPC 样品的 Δb^* 值同样随老化时间的增加显著下降,而 5KH550-ST/BPC 样品的 Δb^* 值降幅较小,颜色变化趋于稳定。Fig.14(d)中,对照组 BPC 样品的 ΔL^* 值随着老化时间的增加显著提高,表明未改性样品在紫外线照射下褪色严重,添加 5KH550-ST 的样本表现出较小的 ΔL^* 增幅。对照组 BPC 样品的 ΔE^* 值随着老化时间的延长显著上升,这意味着在紫外老化过程中,样品颜色的整体变化较大,与此相比,5KH550-ST/BPC 的 ΔE^* 增加较小,这表明改性材料在紫外老化时颜色稳定性更好。这可能得益于 5KH550-ST 的加入,显著提升了 BPC 的 UV 防护能力,有效防止了 BPC 的光降解,从而使 BPC 展现出卓越的耐光老化性能。

3　结论

通过对比不同种类和用量的硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2-TiO_2 对 BPC 性能的影响,可明确硅烷偶联剂成功接枝于纳米 SiO_2-TiO_2 表面,进而实现改性目的。其中,KH550 为最优改性剂,且其最佳掺量为 5%。此掺量下的 KH550 对 BPC 的耐水性、力学性能、热稳定性及耐光老化性均具有显著的提升效能。

具体而言,相较于未改性 BPC,5KH550-ST/BPC 的 24 h 吸水率和厚度膨胀率分别降低了 13.89% 和 6.82%,静态水接触角提高了 16.01°;弯曲强度和弯曲模量分别提高了 18.71% 和 17.94%,拉伸强度和弹性模量分别提高了 7.75% 和 21.92%;初始热分解温度从 265.19 ℃提高到 272.03 ℃,650 ℃质量残留率从 2.78% 提高到 11.27%;颜色稳定性显著增强,老化过程中颜色变化幅度明显减小。综上,本文为研发高性能、环境友好的竹塑复合材料提供了重要的理论依据和数据支撑。

参考文献:

[1] 卿彦, Cai Zhiyong, Ronalds, 等. 纤维素纳米纤丝增强聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 173-176.
Yan Q, Cai Z Y, Ronald S, *et al*. Cellulose nanofibril reinforced polymer nanocomposites: a review[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(3): 173-176.

[2] Wang C, Zuo Q, Lin T, *et al*. Predicting thermal conductivity and mechanical property of bamboo fibers/polypropylene nonwovens reinforced composites based on regression analysis[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020, 118: 104895.

[3] Bari E, Morrell J J, Sistani A, *et al*. Assessment of physical and mechanical properties of bamboo-plastic composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40: 2834-2839.

[4] Li W, He X, Zuo Y, *et al*. Study on the compatible interface of bamboo fiber/polylactic acid composites by in-situ solid phase grafting[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 325-332.

[5] Farooq N, Kallem P, Rehman U Z, *et al*. Recent trends of titania (TiO_2) based materials: a review on synthetic approaches and potential applications[J]. Journal of King Saud University, 2024, 36: 103210.

[6] Fei P, Xiong H G, Cai J, *et al*. Enhanced the weatherability of bamboo fiber-based outdoor building decoration materials by rutile nano-TiO_2[J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 307-316.

[7] Pei X, Zhu Y, Li T, *et al*. Investigation of the effect of nano-SiO_2 modified by 3-aminopropyltriethoxysilane on biobased polyamide 56 crystallization behavior[J]. Polymer Composites, 2025, 46: 8866-8882.

[8] Xie G, Wang L, Zhu Q, *et al*. Modification of SiO_2 nano particle-decorated TiO_2 nano composites with silane coupling agents for enhanced opacity in blue light-curable ink[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5: 9678.

[9] Ahangaran F, Navarchian A H. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nano particles with silane coupling agents: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 286: 102298.

[10] Shchelokova E A, Tyukavkina V V, Tsyryatyeva A V, *et al*. Synthesis and characterization of SiO_2-TiO_2 nanoparticles and their effect on the strength of self-cleaning cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2021, 283: 122769.

[11] Shujuan L, Lijuan L, Kangli Y, *et al*. Reinforcing the mechanical properties of bamboo fiber/low density polyethylene composites with modified bamboo-woven structure[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58: 10359-10369.

[12] Chen Y J, Liu C Z, Liang Z L, *et al*. Hydrochromic wood biocomposites for humidity and moisture detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142890.

[13] Ba Z, Luo H, Cui J, *et al*. Mechanically robust and environmentally stable Al_2O_3/KH550 densified bamboo structural materials[J]. Industrial Crops & Products, 2024, 211: 118201.

[14] Zhang L, Zhang J, Lv C, *et al*. Fabrication and characterization of flexible natural cellulosic fiber composites through collaborative modification strategy of sodium hydroxide and γ-aminopropyl triethoxysilane[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 261: 129831.

[15] Luo Y, Liu Y, Wang D, *et al*. Research on UV aging evolution mechanism of metakaolin base geopolymer coatings[J]. Construction and Building Materials, 2024, 416: 134935.

[16] Yu C, Ren L, Jing L. Improvement of anti-aging property of UV-curable coatings with silica-coated TiO_2[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 179: 107479.

[17] 张圣昌, 钟天皓月, 许启彬, 等. 玄武岩纤维表面硅烷偶联剂接枝率对环氧树脂复合材料界面强度及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 88-94.
Zhang S C, Zhong T H Y, Xu Q B, *et al*. Effects of silane coupling agent grafted on the surface of basalt fiber on the interfacial strength and tensile strength of fiber-reinforced epoxy composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 88-94.

[18] Kartikey V, Siddiki S H, Kumar C M, *et al*. Development of reduced graphene oxide (rGO) reinforced poly (lactic) acid/cellulose nanocrystal composite through melt mixing: effect of nanofiller on thermal, structural, biodegradation and antibacterial properties[J]. Industrial Crops & Products, 2023, 204: 117307.

[19] Liu L Z L. Fabrication of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) biocomposite reinforced wood fiber modified with mixed coupling agents[J]. Industrial Crops and Products,

2021, 164: 113352.

[20] Wang Q, Zhang Y, Liang W, *et al*. Improved mechanical properties of the graphene oxide modified bamboo-fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2020, 41: 3615-3626.

[21] Siddhartha A, Ritesh K, Shakti C. Preparation and characterization of woven jute fabric layered composite by using bamboo fiber reinforced polymers as resin matrix[J]. Construction and Building Materials, 2024, 411: 134343.

[22] Song W, Zhang S, Fei B, *et al*. Mussel-inspired polydopamine modification of bamboo flour for superior interfacial compatibility of bamboo plastic composites: influence of oxidant type[J]. Cellulose, 2021, 28: 1-14.

Effect of the Type and Dosage of Silane Coupling Agent on the Performance of Modified Nano-SiO_2-TiO_2 Enhanced Bamboo Fiber/HDPE

Xinghui Wang[1], Mengyan Yu[1], Yimi Niu[1], Zixin Peng[1], Mengyao Ai[2], Shan Gao[1]

(*1. School of Civil Engineering and Transportation, Northeast Forestry University;*

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The silane coupling agents were used to modify nanosized SiO_2-TiO_2 to enhance the performance of bamboo fiber/HDPE composite materials (bamboo-plastic composite material, BPC) and explore the influence of the type and dosage of silane coupling agents on the modification effect. Firstly, three types of silane coupling agents (KH550, KH560 and KH570) were used to modify nano SiO_2-TiO_2, which was then added to BPC. The micro-morphology, water resistance and mechanical properties of BPC were comparatively analyzed before and after the modification, the optimal type of silane coupling agent was determined; secondly, the enhancement effects of the optimal coupling agent at different dosages on the water resistance and mechanical properties of BPC were compared to determine the best dosage. The results show that Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis) analyses confirm that the three silane coupling agents were successfully grafted onto the surface of nano-SiO_2-TiO_2 and improve UV shielding capability. Comparing the effects of the three coupling agents on the water resistance and mechanical properties of the BPC modified with nano SiO_2-TiO_2, it is found that 5% KH550 has the best modification effect. The addition of 5KH550-ST to BPC reduces the 24 h water absorption rate and thickness expansion rate by 13.89% and 6.82%, respectively, while the static water contact angle is increased by 16.01°. The bending strength and bending modulus exhibit an increase of 18.71% and 17.94%, while the tensile strength and elastic modulus demonstrate an increase of 7.75% and 21.92%, respectively. The exhibited thermal stability is significantly improved; the color stability after UV irradiation is better and the color change is small. Therefore, using nano-SiO_2-TiO_2 modified with silane coupling agents to reinforce bamboo fiber/HDPE can effectively improve the performance of the composite materials.

Keywords: bamboo fiber; high density polyethylene; composite materials; nano-SiO_2-TiO_2; silane coupling agent; mechanical properties; aging resistance