

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.004

偶联剂改性棉秆表面及其对环氧树脂基复合材料性能的影响

刘晓阳^{1,2}, 樊东焱^{1,2}, 马扶宸^{1,2}, 杜涛^{1,2}, 钱大益^{1,2}, 戚克振³, 李宇⁴, 宋剑斌^{1,2}

(1. 伊犁师范大学化学化工学院, 新疆伊宁 835000; 2. 新疆维吾尔自治区生物质资源清洁转化与高值利用重点实验室, 新疆伊宁 835000; 3. 大理大学药学院, 云南大理 671000; 4. 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100083)

摘要: 针对棉秆纤维(CS)与环氧树脂(EP)基体界面相容性差这一核心问题, 系统性地比较了钛酸酯偶联剂(IPT)、硅烷偶联剂(SCA)和异氰酸酯(IPDI)三种偶联剂对碱处理棉秆纤维(ATCS)的表面改性效果及其对 ATCS/EP 复合材料综合性能的影响规律。探究了不同偶联剂及其添加量对复合材料力学性能、动态力学性能、微观形貌、导热性能及吸水率的影响。研究发现, 三种偶联剂均能有效优化界面, 但存在显著差异: IPT 在极低添加量(质量分数 0.5%)下即展现出最优的改性效果, 使复合材料的弯曲强度和冲击强度分别大幅提升 48.25% 和 82.05%, 同时显著降低吸水率(降低了 44.02%)并改善了断面形貌; IPDI 在质量分数 5% 的添加量下赋予材料最佳导热系数[0.32 W/(m·K)]与热扩散率(0.47 mm²/s); 而 SCA 质量分数为 2% 时的改性效果相对逊色, 其处理的复合材料断面存在孔隙且对复合材料综合性能的提升不及 IPT 和 IPDI。DMA 结果进一步证实 IPT 能最有效地提升复合材料的储能模量、耐热性。

关键词: 钛酸酯偶联剂; 硅烷偶联剂; 异氰酸酯; 棉秆; 环氧树脂

中图分类号: TQ352 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0024-09

Surface modification of cotton stalks by coupling agent and its effect on properties of epoxy resin-based composites

LIU Xiaoyang^{1,2}, FAN Dongyan^{1,2}, MA Fuchen^{1,2}, DU Tao^{1,2}, QIAN Dayi^{1,2}, QI Kezhen³, LI Yu⁴, SONG Jianbin^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yili Normal University, Yining 835000, China; 2. Key Laboratory of Clean Conversion and High Value Utilization of Biomass Resources in Xinjiang, Yining 835000, China; 3. Dali University College of Pharmacy, Dali 671000, China; 4. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: To address the core issue of poor interfacial compatibility between cotton stalk fibers (CS) and the epoxy resin (EP) matrix, The effect of surface modification of titanate coupling agent (IPT), silane coupling agent (SCA) and isocyanate (IPDI) on alkali-treated cotton stalk fiber (ATCS) and their enhancement effects on the comprehensive properties of ATCS/EP composites were systematically compared. The mechanical properties, dynamic mechanical performance, micromorphology, thermal conductivity, and water absorption were thoroughly explored. The findings reveal that all three modifiers effectively optimize the interface, with significant differences are as follows: IPT demonstrates the most superior modification effect an addition amount of 0.5% by mass fraction, significantly increasing flexural strength and impact strength of the composites by 48.25% and 82.05%, respectively, while markedly reducing water absorption by 44.02% and improving fracture surface morphology. IPDI gives the material the best thermal conductivity of 0.32 W/(m·K) and thermal diffusivity of 0.47 mm²/s at the mass fraction of 5 wt%. In contrast, SCA of 2 wt% exhibits relatively inferior effectiveness, resulting in composites with observable pores on the fracture surface and overall performance enhancement lagging behind IPT and IPDI. DMA results further confirms that IPT most effectively enhances the composites' storage modulus and heat resistance.

Keywords: titanate coupling agent ; silane coupling agent ; isocyanate ; cotton stalk ; epoxy resin

基金项目: 伊犁师范大学提升学科综合实力专项项目(22XKZZ15), 伊犁师范大学科研创新团队培育计划“污染控制及定向功能化材料设计科研团队”项目(CXZK2021002), 新疆科技厅重点研发项目(2023B01014)

通信作者: 宋剑斌, 博士, 教授, 主要从事高分子改性、生物质复合材料、电磁屏蔽的研究

收稿日期: 2025-06-22

引用格式: 刘晓阳, 樊东焱, 马扶宸, 等. 偶联剂改性棉秆表面及其对环氧树脂基复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 24-32.

LIU Xiaoyang, FAN Dongyan, MA Fuchen, et al. Surface modification of cotton stalks by coupling agent and its effect on properties of epoxy resin-based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 24-32.

在全球大力推进可持续发展,亟需可再生材料与高效利用资源的背景下,将易污染环境的农业废弃物转化为高性能复合材料填料,实现废弃物资源化,有助于解决农业废弃物处理问题,推动农业绿色发展,降低对传统不可再生材料的依赖,推动材料产业绿色转型^[1]。新疆作为我国最大的棉花种植基地,每年可产出约4 000万t棉秆^[2],相较于木粉、竹粉等生物质填料,棉秆纤维(CS)的柔韧性更为突出^[3],是制备高性能复合材料的优质原料,张薇等^[4]将CS与聚乳酸/聚丙烯混合制得复合材料,当CS质量分数达到20%,复合材料的冲击强度提高了56.31%。而天然植物纤维与合成聚合物基体之间的界面相容性不佳会限制材料的应用范围,为提升CS的性能,常采用不同偶联剂处理纤维表面以强化界面结合,综合提升复合材料性能,扩大其应用潜力。

常见的偶联剂包括钛酸酯偶联剂(IPT)、硅烷偶联剂(SCA)和异氰酸酯(IPDI),它们通过化学键合或物理吸附的方式改善纤维与基体之间的界面相容性。IPT被广泛应用于改善无机填料与聚合物基体之间的界面相容性。Ding等^[5]使用IPT对赤泥进行改性,显著提高了高密度聚乙烯复合材料的力学性能和热稳定性。类似的,Lu等^[6]通过IPT改性人工大理石废弃物,成功提升了聚乙烯复合材料的拉伸强度和弯曲强度。樊东焱等^[7]用IPT改性角果藜纤维,制备角果藜/环氧树脂(EP)复合材料,其弯曲强度、硬度和储能模量提高,玻璃化转变温度上升,界面性能得到改善。SCA也被广泛应用于陶瓷/聚合物复合材料的界面改性。Bu等^[8]研究了KH550对 $\text{CaCu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)/聚氨酯复合薄膜介电性能的影响,发现KH550显著提高了CCTO填料与聚氨酯基体之间的界面相容性,降低了介电损耗,并提高了介电击穿强度,这表明KH-550在改善复合材料界面性能和功能性方面具有显著效果。Hande等^[9]通过IPDI改性纳米纤维素,成功提高了聚己内酯(PCL)复合材料的动态力学性能和流变性能,IPDI改性不仅改善了纤维素与PCL基体之间的界面相容性,还增强了复合材料的力学性能和热稳定性。

CS作为一种农业废弃物,具有丰富的纤维素和木质素成分,是一种潜在的增强材料。然而,CS与聚合物基体之间的界面相容性较差,导致复合材料的力学性能和热稳定性不理想,故需要对CS进行改性,目前主流的改性方法为碱处理^[10]。马扶宸

等^[11]对薰衣草蒸馏废渣进行碱处理,达到纤维表面羟基暴露的效果,复合材料的冲击强度提升94.9%。因此笔者采用在新疆伊犁地区采集的CS,通过碱处理后得到碱处理CS(ATCS),分别使用三种偶联剂(IPT,SCA和IPDI)改性后,与EP体系共混、固化后制得复合材料,通过万能力学试验机、电子简支梁冲击试验机和动态热机械分析仪等仪器测试,探究不同添加量的IPT,SCA和IPDI对ATCS/EP复合材料的力学性能、储能模量、损耗因子和微观形貌特征等的影响,不仅为CS的高值化利用提供了可行性方案,还为开发环境友好型复合材料提供了理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP:E-51,南通星辰合成材料有限公司;

环氧固化剂(二亚乙基三胺-丁基缩水甘油醚共聚物):593,中石化巴陵石油化工有限公司;

IPT:异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-201),东莞市康锦新材料有限公司;

SCA: γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560),上海麦克林生化科技股份有限公司;

IPDI:纯度99.9%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

催化剂:二月桂酸二丁基锡(DBTL),纯度95%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

CS:新疆伊犁地区采集。

1.2 主要仪器及设备

小型平板硫化机:CREE-6014B-30T,东莞市科锐仪器科技有限公司;

万能力学试验机:UTM-1432s,承德市金建检测仪器有限公司;

电子简支梁冲击试验机:XJJD-5,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quattro S,美国赛默飞世尔科技公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

导热系数测定仪:DZDR-S,南京大展检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

筛选粒径在350~630 μm 范围内的CS,将CS置于70 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱下干燥24 h。取出干燥后CS置

入 0.42 mol/L NaOH 溶液中,搅拌 2 h,过滤后 120 °C 干燥 12 h 得到 ATCS 备用。选取一组 ATCS 置入一定含量的 IPT/乙醇溶液中,缓慢搅拌 2 h 后过滤取出,放入 80 °C 烘箱烘干 24 h 备用。选取第二组 CS 置入 SCA/90% 乙醇-水溶液中,缓慢搅拌 1 h 后过滤取出,放入 80 °C 烘箱烘干 24 h 备用。同理选取第三组 ATCS 加入一定质量的 DBTL/乙酸乙酯溶液中,

氮气保护下升至 80 °C,缓慢加入一定质量的 IPDI,缓慢搅拌 0.5 h 后,取出过滤并洗涤 ATCS,放入 80 °C 烘箱烘干 24 h 备用。最后量取一定量改性后的 ATCS 与 EP 体系混合,剧烈搅拌 5 min 后,静置 5 min 转移至平板硫化机中,在 70 °C,8 MPa 的压力下固化 1 h,取出试样冷却至室温,用带锯机切成测试样条备用。复合材料配方表见表 1。

表 1 复合材料配方(质量分数)

Tab. 1 Composite material formula (mass fraction)

Samples	Coupling agent modified ATCS(55% of total mass)			Epoxy system(45% of total mass)	
	ATCS content/%	Solvent	Coupling agent dosage/% (based on ATCS)	EP content/%	Curing agent content/%
0.2% IPT-ATCS/EP	54.89	Absolute ethyl alcohol	0.20	36.00	9.00
0.5% IPT-ATCS/EP	54.73		0.50		
1% IPT-ATCS/EP	54.46		1.00		
2% IPT-ATCS/EP	53.92		2.00		
0.5% SCA-ATCS/EP	54.73	90 vol% ethanol water solution	0.50		
1% SCA-ATCS/EP	54.46		1.00		
2% SCA-ATCS/EP	53.92		2.00		
3% SCA-ATCS/EP	53.40		3.00		
1% IPDI-ATCS/EP	54.46	Ethyl acetate	1.00		
3% IPDI-ATCS/EP	53.40		3.00		
5% IPD-ATCS/EP	52.38		5.00		
10% IPDI-ATCS/EP	50.00		10.00		

1.4 测试与表征

(1)力学性能测试。复合材料的弯曲强度和冲击强度分别按照 GB/T 9341-2008 和 GBT 1043.2-2018 测试,室温下进行五次测试,选取平均值。

(2)吸水率测量。将复合材料分别浸没于盛有水的烧杯中,间隔一定的时间梯度测量复合材料的质量,计算得到吸水率。

(3)形貌分析。采用 SEM 观察复合材料断裂面,样品经液氮脆断后,断裂面经喷金处理。

(4)动态力学性能分析。采用 DMA 分析储能模量和损耗因子,由室温升高到 150 °C,升温速率为 3 °C/min,测试频率为 1 Hz。

(5)导热系数测量。按照 ISO 22007-2008 测试,选取 30 mm×30 mm×5 mm 大小的试样片,使用压具压紧后每 10 min 测量一次数据,进行五次测试,选取平均值。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

弯曲强度是评价材料抗形变能力的关键指标,对不同偶联剂改性的复合材料进行弯曲强度测试,结果如图 1 所示。由图 1a 可见,IPT 改性体系的弯曲强度与 IPT 添加量有显著关联:当偶联剂质量分

数为 0.5% 时,复合材料弯曲强度达到峰值 88.21 MPa,较未改性 ATCS/EP 复合材料(59.50 MPa)提升 48.25%;此现象归因于 IPT 分子与 ATCS 表面羟基形成稳定的 Ti—O—C 共价键,同时其长链烷基与 EP 基体形成物理缠结,两因素协同增强相界面结合强度;然而,当 IPT 质量分数超过 0.5% 时,过量偶联剂分子在纤维表面发生多层包覆甚至团聚,导致复合材料内部形成弱界面层,在弯曲应力作用下,这些区域成为应力集中点,导致弯曲强度下降^[12]。对于 SCA 改性体系(图 1b),弯曲强度在质量分数为 2% 时达到 70.48 MPa,仅较未改性 ATCS/EP 复合材料提升 18.45%;这是由于 SCA 的烷氧基通过水解缩合与纤维表面羟基结合,其环氧基与树脂基体形成氢键相互作用^[13],这种弱键合方式导致界面强化效果有限,且添加过量(质量分数>2%)时,未反应的硅烷分子在界面处聚集,形成缺陷层,导致弯曲强度降低^[14]。对于 IPDI 改性体系(图 1c),当 IPDI 质量分数为 5% 时,弯曲强度达 81.96 MPa (比未改性体系提升 37.75%),异氰酸酯基与纤维的—OH 反应生成氨基甲酸酯键,与固化树脂氨基生成氢键链接,这种共价键与氢键交替网络显著提升界面载荷传递效率。然而,当 IPDI 质量分数超过 5% 时,多余 IPDI

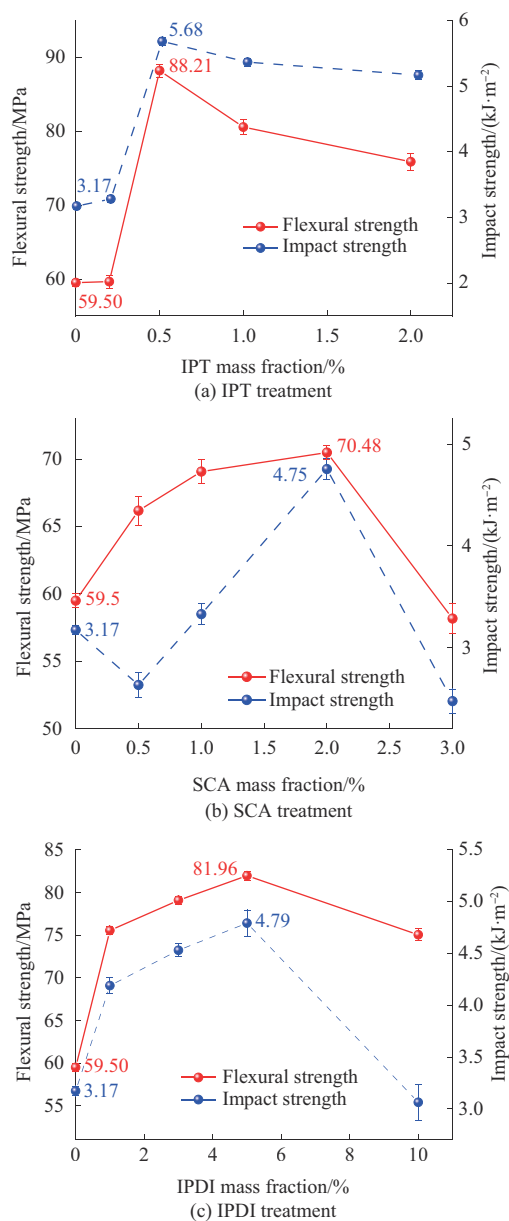


图1 不同改性方法对复合材料力学性能的影响

Fig. 1 Effects of different modification methods on mechanical properties of composites

发生自聚反应生成聚脲结构,导致复合材料内部形成相分离,最终导致弯曲强度下降^[9,15]。

图1也示出复合材料的冲击强度。在IPT质量分数为0.5%时,复合材料冲击强度达到5.68 kJ/m²,较未改性复合材料提升82.05%。然而,当IPT质量分数增至2%时,冲击强度下降至5.17 kJ/m²,对应SEM照片显示纤维/基体界面处出现大量微孔洞,证实过量偶联剂导致界面性能衰减^[12]。SCA改性体系的冲击强度在SCA质量分数为2%时达到4.75 kJ/m²(图1b),其增强机制源于硅烷分子在界面处形成介于刚性和柔性之间的受力结构:Si—O—Si网络

提升载荷传递效率,而柔性烷基链通过构象翻转耗散能量。SCA质量分数超过2%后,复合材料内部孔隙率增加,导致冲击强度下降至2.47 kJ/m²^[13-14]。在IPDI质量分数为5%时,复合材料冲击强度达4.79 kJ/m²(图1c),但过量添加导致交联密度过高,使材料脆性显著增加,导致冲击强度大幅度下降^[16]。

2.2 吸水率分析

通过动态水吸附分析系统研究复合材料的吸湿行为,如图2所示。由图2a可见,ATCS/EP复合

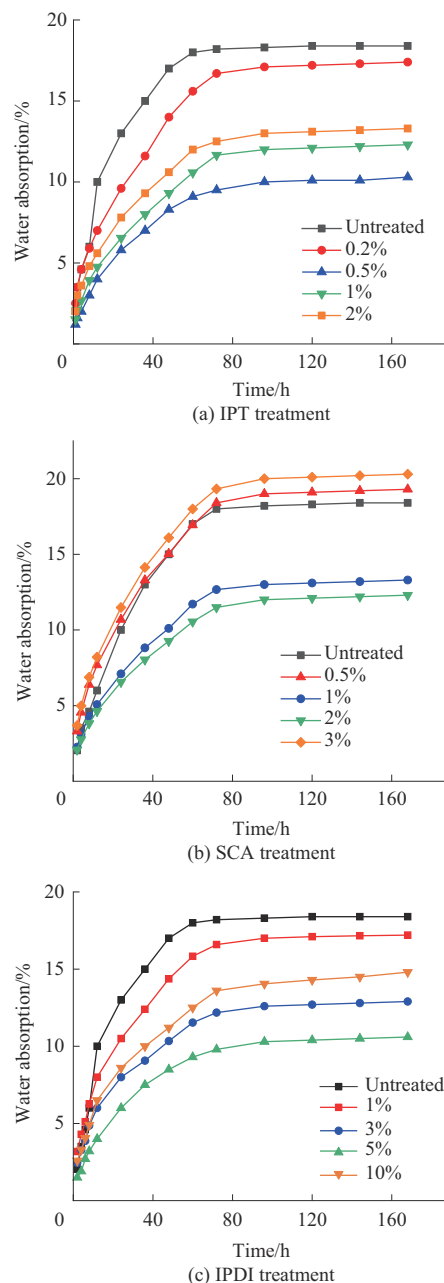


图2 不同改性方法对复合材料吸水率的影响

Fig. 2 Effects of different modification methods on water absorption of composite

材料在 160 h 后吸水率达 18.44%, IPT 改性体系(质量分数 0.5%)的平衡吸水率降至 10.31%, 降幅达 44.02%。IPT 质量分数为 0.5% 时, 焦磷酸酯基团与纤维的—OH 形成化学键, 同时其长链烷基与 EP 形成物理缠结, 其烷基链在界面处形成致密疏水层, 这种界面有效阻隔水分渗透; 当 IPT 质量分数增至 2% 时, 纤维表面出现偶联剂堆积层, 导致吸水率回升^[10,17]。如图 2b 所示, SCA 质量分数为 2% 时, 复合材料的吸水率最低(12.32%), SCA 通过 Si—O—Si 网络构建刚性屏障, 但其短链结构导致水分子易通过烷基间隙扩散; 受限于硅烷偶联剂固有的结构特点, SCA 添加过量(质量分数 3%)时未反应的 SCA 分子聚集成胶束, 使复合材料孔隙率增加, 吸水率随之升高^[17-18]。如图 2c 所示, IPDI 质量分数为 5% 时可使体系形成致密交联网络, 吸水率降低至 10.61%, 异氰酸酯基转化成稳定的氨基甲酸酯键, IPDI 交联网络形成三维立体阻隔, 水分子穿透界面所需时间大幅延长; 当 IPDI 质量分数超过 5% 时, 发生 IPDI 自聚反应, 在两相间形成聚脲颗粒, 导致吸水率激增^[19]。

2.3 导热性能分析

导热系数(k)与热扩散率(α)是表征材料传热能力的参数, 其变化规律可通过界面结构与化学键合机制解释。图 3 为不同改性方法对材料导热性能的影响, 由图 3a 可见, 当 IPT 添加质量分数为 0.5% 时, k [$0.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 与 α ($0.45 \text{ mm}^2/\text{s}$) 达到峰值, 较未改性样品分别提升 45.31% 与 122.44%。此现象归因于钛酸酯通过 Ti—O 键化学键合优化原有键合方式, 形成连续导热网络, 显著降低界面热阻; 然而, 当 IPT 质量分数增至 2% 时, 复合材料的 k 与 α 分别下降至 $0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 与 $0.38 \text{ mm}^2/\text{s}$, 表明过量偶联剂引发分子团聚, 导致界面缺陷增多, 部分抵消界面优化效应^[19-20]。

对于 SCA 体系, 如图 3b 所示, SCA 质量分数增至 2% 时, k 与 α 达到最大值, 分别为 $0.24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.24 \text{ mm}^2/\text{s}$, 较 SCA 质量分数 0.5% 的样品分别提升 32.45% 与 18.60%。在 SCA 改性体系下, Si—O—Si 网络的形成能够有效减少界面空隙, 促进热量传递。但当 SCA 质量分数达 3% 时, 复合材料的 k 与 α 分别降至 $0.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 与 $0.29 \text{ mm}^2/\text{s}$, 表明过量硅烷引发局部交联不均, 导致部分导热路径被切断, 传热连续性降低^[19-20]。

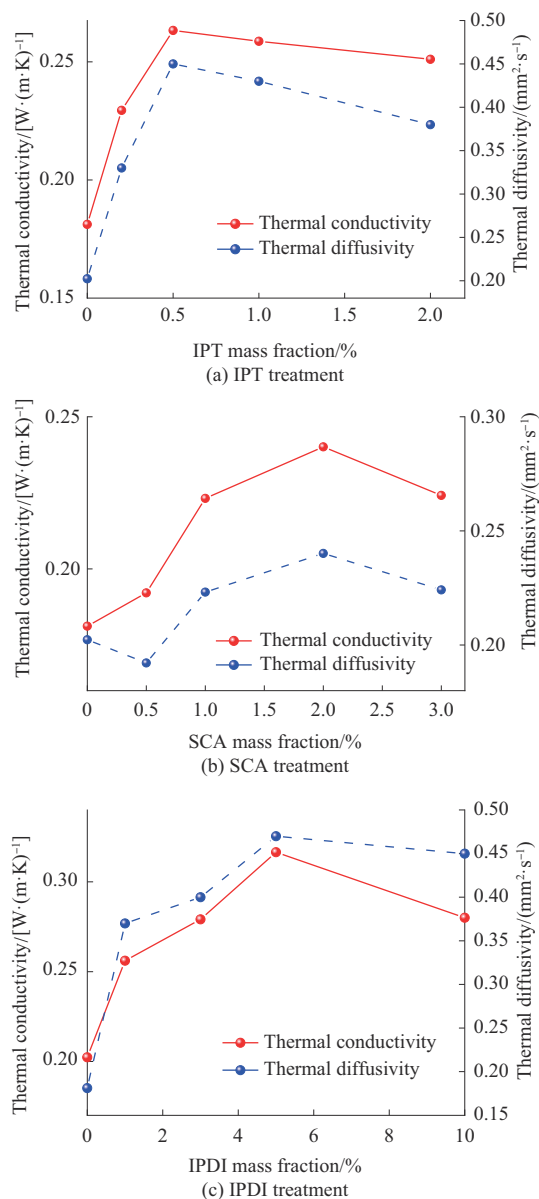


图 3 不同改性方法对复合材料导热性能的影响

Fig. 3 Influences of different modification methods on thermal conductivity of composites

对于 IPDI 体系, 如图 3c 所示, 随着 IPDI 质量分数增至 5%, 复合材料的 k 与 α 显著提升, 分别为 $0.32 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.47 \text{ mm}^2/\text{s}$, 较未改性样品分别增长 58.18% 与 159.38%。由于—NCO 基团与纤维羟基反应生成氨基甲酸酯键, 形成更稳定传热路径, 有效降低传热过程热损耗。质量分数增至 10% 时, 复合材料的 k 与 α 小幅下降至 $0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 与 $0.45 \text{ mm}^2/\text{s}$, 表明过度交联导致传热路径无序, 降低热传导速率^[20-21]。

三种偶联剂中, IPDI 在质量分数 5% 时综合导热性能最优, 其化学交联机制可最大程度降低界面

热阻;而IPT与SCA分别在质量分数0.5%与2%时达到较好的改性效果。

2.4 形貌分析

图4a和图4b分别为CS/EP复合材料、ATCS/EP复合材料断裂面的SEM照片,其表面显露出明显孔隙和相界面;图4c、图4e和图4g分别为IPT,SCA和IPDI改性效果较好的ATCS/EP复合材料断裂面SEM照片,可以发现两相间无明显相界面,孔隙数大大减少;图4d、图4f和图4h分别为IPT,SCA和IPDI改性效果较差的ATCS/EP复合材料断裂面SEM照片,其表面显露出ATCS与EP基体不相容的特点。

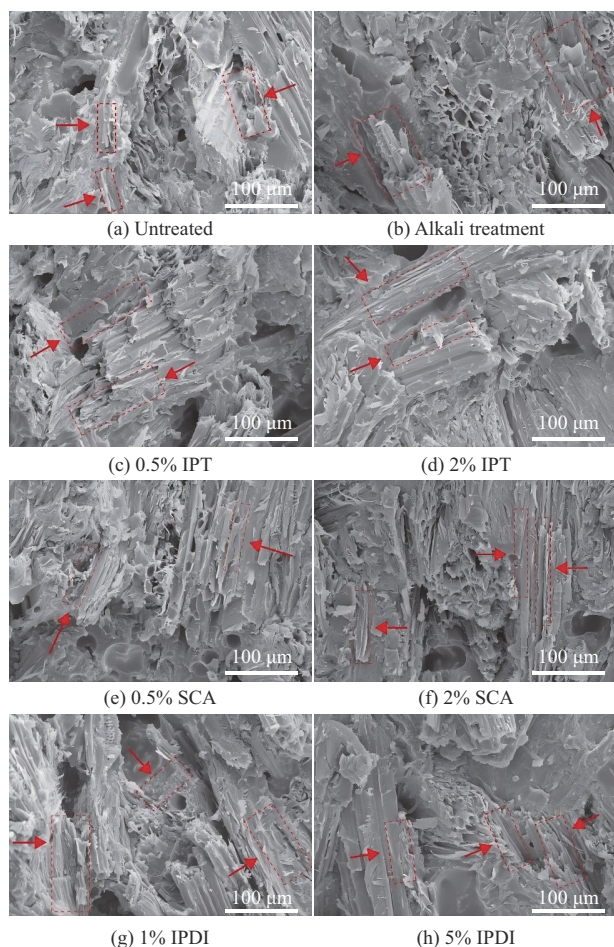


图4 不同改性方法处理后复合材料断裂面的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of fracture surface of composites with different modification methods

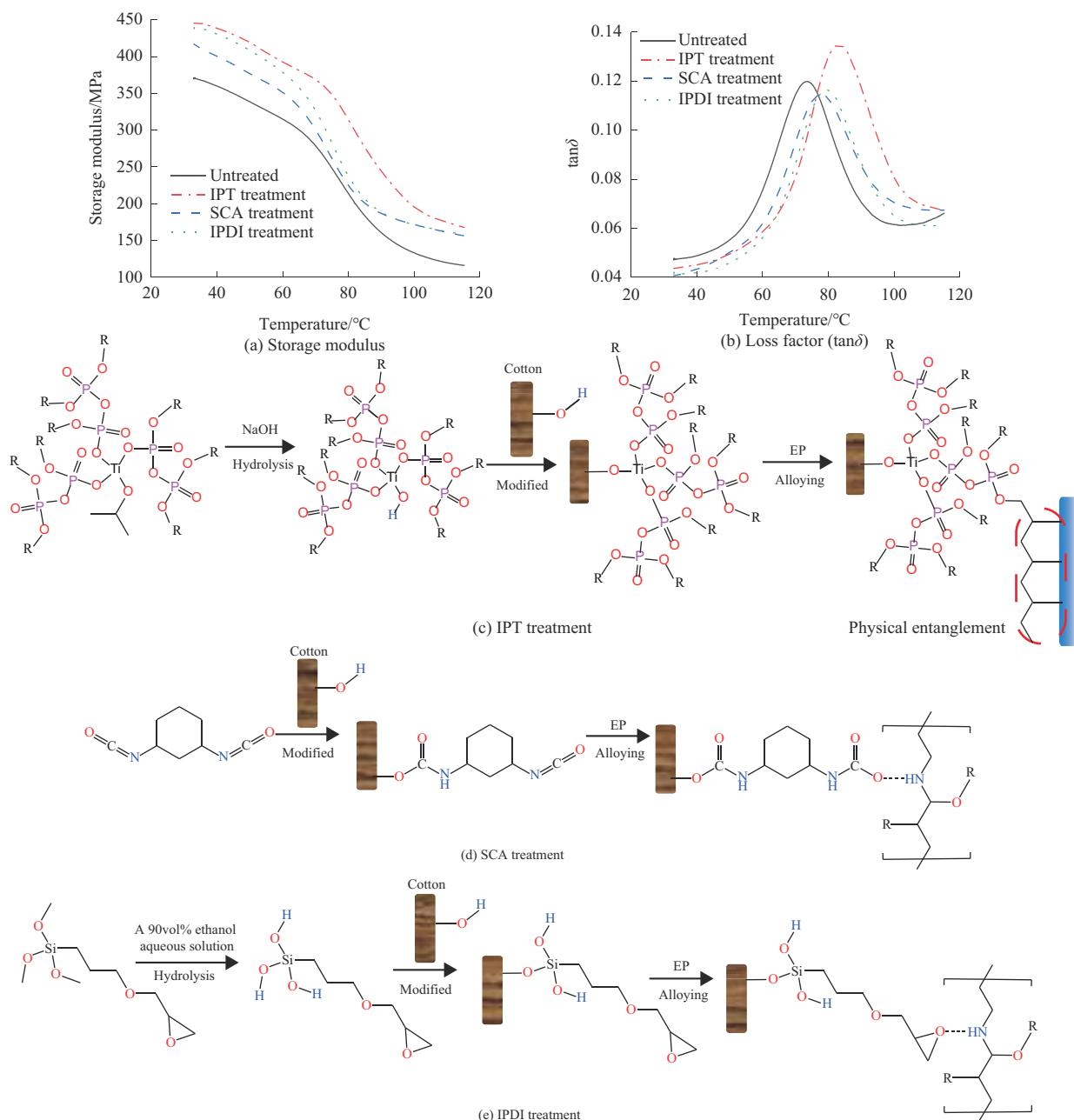
当IPT质量分数为0.5%时(图4c),其分子与ATCS表面羟基等基团充分反应,同时与EP活性基团的接触也扩大,在ATCS与EP间形成适宜的化学键合及较强物理吸附,增强了两相界面结合力。固化过程中,复合材料凭借其良好的结合状态形成均

匀致密结构,断面呈现致密、光滑特征。而当IPT质量分数达2%时(图4d),过多偶联剂分子在ATCS表面多层吸附或团聚,干扰ATCS与EP间正常反应及结合,在复合材料内部形成薄弱界面;固化时,薄弱界面处应力集中,产生孔隙与缺陷,致使断面呈多气孔状^[10]。对于SCA体系,SCA质量分数为0.5%时(图4e),其烷氧基与ATCS表面羟基形成氢键不充分,同时与EP环氧基物理缠绕不充分,ATCS与EP界面结合不牢,存在较多界面缺陷;固化过程中,这些缺陷难以自行消除,形成气孔,断面呈多气孔状态。当SCA质量分数为2%时(图4f),烷氧基与ATCS表面羟基等极性基团充分反应,环氧基与EP也充分反应并物理缠绕,在两者间形成稳固化学键和较强物理连接,强化了界面结合。这种牢固结合能有效传递应力,使复合材料在固化时形成较为均匀致密的结构,断面含少量气泡^[17]。对于IPDI体系,当IPDI添加质量分数为1%时(图4g),其异氰酸酯基与ATCS羟基及EP中羟基、氨基等活性基团化学反应不完全,ATCS与EP间形成的化学键数量不足,界面结合力弱,无法构建紧密结构。固化时,因界面结合疏松易产生空隙和气孔,断面呈现多气孔。当IPDI质量分数为5%(图4h),异氰酸酯基与上述活性基团充分反应,形成大量如氨基甲酸酯键的稳固化学键,显著增强了ATCS与EP的界面结合力,使复合材料在固化过程中形成致密均匀的整体结构,断面呈现致密的特征^[18]。

通过对图4c、图4f和图4h分析可知,经IPT和IPDI最佳添加量处理的ATCS/EP复合材料断面呈现出更为致密的特征;对比经SCA最佳添加量处理的ATCS/EP复合材料断面存在少量孔隙。更致密的断面意味着材料内部结构更为均匀,这在一定程度上体现了处理剂对材料的增强和改善作用。因此,基于上述断面特征的差异,可以推断出IPT和IPDI对ATCS/EP复合材料的综合改善能力优于SCA。

2.5 DMA分析

储能模量反映材料在动态加载条件下储存弹性变形能量的能力,不同改性方法对复合材料储能模量的影响如图5a所示。由图5a可知,未处理样品的储能模量在40℃下最低,为370 MPa,表明ATCS与EP界面结合较差,材料刚性较低。IPT处理的样品储能模量在40℃下最高,为445.3 MPa,显著优于

图5 不同改性方法对材料储能模量和损耗因子($\tan\delta$)的影响及键合机制模型Fig. 5 Effects of different modification methods on energy storage modulus and loss factor ($\tan\delta$) of materials and bonding mechanism model

其他处理方式。这是由于IPT通过化学键合增强了纤维与树脂的界面相容性,减少了应力集中,从而提升了复合材料的刚性^[7,22]。SCA处理和IPDI处理的储能模量降低,在40℃下分别为416.7 MPa和438 MPa。SCA通过水解缩合反应改善界面,但因偶联剂分子链较短,效果差于IPT^[8];IPDI则因交联密度较低,导致界面强化作用较弱。随着测试温度的增加,所有样品的储能模量均逐渐下降,但IPT处理的样品下降速率最慢,表明其耐热性最佳,未处理的样品在高温下储能模量急剧降低,原因是ATCS/EP两相受

热易导致界面脱黏^[24]。

损耗因子反映材料在动态加载下将机械能转化为热能的能力,不同改性方法对复合材料损耗因子的影响如图5b所示。由图5b可知,经三种偶联剂处理后的ATCS/EP复合材料的 T_g 均有向高温移动的趋势,经IPT处理后的 T_g 向高温移动最多,这表明经IPT处理后的材料 T_g 最高,耐热性最好;同时经IPT处理的峰值最低,说明分子运动受限,界面结合更好^[8,23-25]。

IPT对ATCS的改性效果最优,显著提升了复合

材料的储能模量和耐热性,同时降低了能量损耗(损耗因子)。偶联剂的作用机理与化学结构密切相关: IPT通过强化学键合实现高效界面强化,而SCA和IPDI的偶联效率相对较低。此结论与SEM表征结果互证。

基于以上分析结果,构建了偶联剂作用下的界面键合机制模型,如图5c、图5d和图5e所示。由图5c可见, IPT改性体系中, 钛酸酯分子通过Ti—O—C作用于纤维表面, 其长链烷基与树脂基体形成物理缠结, 构建协同界面, 显著提升界面相容性; 由图5d可见, SCA改性体系中, 硅烷氧基与纤维素羟基键合, 环氧基与树脂氨基产生氢键相互作用, 但受限于氢键的短程特性与空间位阻效应, 界面融合存在局部缺陷。由图5e可见, IPDI改性体通过异氰酸酯基与纤维素羟基及树脂氨基的反应生成氨基甲酸酯键(—NHCOO—), 形成交联网络, 界面结合强度较SCA提升, 但由于其交联密度较低, 所以弱于IPT的协同键合体系。

3 结论

通过模压方法制备IPT, SCA和IPDI改性的ATCS/EP复合材料, 对其力学性能、吸水性能、储能模量、损耗因子、导热性能和微观形貌特征等进行分析, 得到如下结论。

(1)通过分别比较三种偶联剂的添加量对复合材料性能的影响, 发现三种偶联剂的最佳质量分数分别为0.5%, 2%, 5%。其中IPT质量分数为0.5%时, 对复合材料的力学性能提升最高, 弯曲强度和冲击强度分别大幅提升48.25%和82.05%, 达到88.21 MPa和5.68 kJ/m², 同时吸水率显著降低44.02%, 达到10.31%; IPDI质量分数为5%时, 复合材料导热系数与热扩散率分别提升58.18%与159.38%, 达到0.32 W/(m·K)和0.47 mm²/s; 而SCA在质量分数为2%时, 复合材料各项性能逊于以上两种偶联剂改性的复合材料。

(2)通过SEM分析, 发现经IPT和IPDI对棉秆复合材料的综合改善能力优于SCA, 与力学性能和吸水率数据规律相互印证。

(3)通过DMA分析, 发现IPT对ATCS纤维的改性效果最优, 显著提升了复合材料的储能模量和耐热性和 T_g 。

综上分析可知, 在IPT, SCA, IPDI三种偶联剂最佳添加量的条件下时, IPT所改性的ATCS/EP复

合材料综合性能最优。

参考文献

- [1] 何江, 王大威. 纤维素材料的改性与研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3 121–3 130.
HE Jiang, WANG Dawei. Modification and research progress of cellulose materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3 121–3 130.
- [2] 郭慧静, 沈从举, 代亚猛, 等. 新疆棉花秸秆利用现状及发展对策[J]. 农业工程, 2023, 13(4): 48–53.
GUO Huijing, SHEN Congju, DAI Yameng, et al. Current situation and development countermeasure of cotton straw utilization in Xinjiang[J]. Agricultural Engineering, 2023, 13(4): 48–53.
- [3] 蔺焘, 郭文静, 方露, 等. 棉秆单根皮部纤维的形态及性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2013, 35(1): 109–113.
LIN Tao, GUO Wenjing, FANG Lu, et al. Morphology and properties of bast fiber of single cotton stalk[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2013, 35(1): 109–113.
- [4] 张薇, 路琴, 刘思思, 等. PLA木塑复合材料性能研究及界面处理分析[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 39–43.
ZHANG Wei, LU Qin, LIU Sisi, et al. Performance research and interface treatment analysis of PLA wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 39–43.
- [5] DING C, ZHANG Y P, DI X Y, et al. High-density polyethylene composite filled with red mud: Effect of coupling agent on mechanical and thermal properties[J]. Environmental Technology, 2022, 43(21): 3 283–3 294.
- [6] LU H L, CHEN K Y, YANG X, et al. Use of titanate to improve interfacial interaction and mechanical properties of polyethylene/artificial marble wastes composites[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(1): 137–146.
- [7] 樊东焱, 马扶宸, 杜涛, 等. 钛酸酯改性角果藜/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7): 37–42.
FAN Dongyan, MA Fuchen, DU Tao, et al. Preparation and properties of titanate-modified ceratocarpus arenarius/epoxy composites [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7): 37–42.
- [8] BU Qi, YIN Shuang, WAN Wei, et al. Effect of silane coupling agent KH550 on the dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂/polyurethane composite films[J]. Ceramics International, 2024, 50(7): 12 389–12 396.
- [9] HANDE C, MERVE I, A. T S. Evaluation of the effect of isocyanate modification on the thermal and rheological properties of poly(ϵ -caprolactone)/cellulose composites[J]. Polymer Bulletin. 2022, 79(7): 4 941–4 955.
- [10] GAO Yuan, CHEN Yong, GAO Jingqing, et al. Properties of Arenga Engleri Becc palm fiber particles with silane coupling agent KH570 treatments for application in polymer/cement composites[J]. Journal of Natural Fibers. 2022, 19(14): 7 348 – 7 362.

- [11] 马扶宸,杜涛,刘伟,等.薰衣草蒸馏废渣/EP复合材料的制备及力学性能[J].工程塑料应用,2024,52(2):51–56.
MA Fuchen, DU Tao, LIU Wei, et al. Preparation and mechanical properties of lavender distillation residue/epoxy resin composites [J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2):51–56.
- [12] ELSHEREKSI N W, GHAZALI M, MUCHTAR A, et al. Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication[J]. Dental materials journal, 2017, 36(5):539–952.
- [13] CHEN K, LI P, LI X G, et al. Effect of silane coupling agent on compatibility interface and properties of wheat straw/polylactic acid composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182:2 108–2 116.
- [14] YANG M N, SU J, ZHENG Y M, et al. Effect of different silane coupling agents on properties of waste corrugated paper fiber/polylactic acid composites[J]. Polymers, 2023, 15(17). DOI: 10.3390/polym15173525.
- [15] SINGH R, SINGH B, GUPTA M, et al. Mechanical properties and dimensional stability of jute/VER-isocyanate hybrid matrix composites[J]. Polymers and Polymer Composites, 2021, 29(9): S803–S816.
- [16] 武皓天,费海林,申明锐,等.基于磷酸-硅烷偶联剂改性钢渣制备盾粉基环氧复合防腐涂层及性能[J/OL].复合材料学报,2025: 1 – 11[2025-08-11]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250113.002>.
WU Haotian, FEI Hailin, SHEN Mingrui, et al. Preparation and performance of shield powder-based epoxy composite anticorrosive coatings prepared from phosphoric acid-silane coupling agent modified steel slag[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025: 1 – 11. [2025-08-11]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250113.002>.
- [17] JIN X, ZHANG X L, XU C, et al. Effect of bamboo fibers with different coupling agents on the properties of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) biocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(20). DOI: 10.1002/app.47533.
- [18] LI H H, DING J P, AYTIBEKE Y, et al. Effect of titanate coupling agent on antioxidant property and UV blocking property of PBAT/lignin composite films[J]. Polymer Testing, 2024, 140. DOI:10.1016/j.polymertesting.2024.108613.
- [19] ZHOU W Y. Effect of coupling agents on the thermal conductivity of aluminum particle/epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(11):3 883–3 889.
- [20] YAO Y M, ZHU X D, ZENG X L, et al. Vertically aligned and interconnected SiC nanowire networks leading to significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(11):9 669–9 678.
- [21] 程玉龙,印恋,周克清,等. EG/DMMP改性聚氨酯注浆材料的制备与性能研究[J].中国安全生产科学技术,2024,20(4):64–69.
CHENG Yulong, YIN Lian, ZHOU Keqing, et al. Preparation and performance study of EG/DMMP modified polyurethane grouting materials[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2024, 20(4):64–69.
- [22] WU Z W, LU J H, JIANG M Q, et al. Novel functionalized isocyanate groups polyhedral oligomeric silsesquioxanes/epoxy composites with advanced thermal and moisture resistance properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(37). DOI:10.1002/app.54390.
- [23] 廖承钢.麦秸/聚乳酸复合材料相容界面构建及增韧改性研究[D].长沙:中南林业科技大学,2024.
LIAO Chenggang. Study on Compatibility interface construction and toughening modification of wheat straw/polylactic acid composites[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2024.
- [24] LEE Y S, LEE W J, CHEN Y C. Studies on the reactivity of epoxy/polyol/isocyanate blend resins and the properties of epoxy/polyurethane composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(3). DOI:10.1002/app.53339.
- [25] 甘宏年. PLA/稻壳复合材料的制备及性能研究[D].长春:长春工业大学,2024.
GAN Hongnina. Study on Preparation and Properties of PLA/Rice Husk Composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.