

• 综述 •

植物纤维增强聚乙烯影响因素的研究进展

楼爽, 刘文龙, 韩顺涛, 马秀清*

(北京化工大学机电工程学院, 北京 100029)

摘要: 聚乙烯(PE)是一种应用广泛的高分子材料,但其力学强度不足,为了满足人们对聚乙烯材料力学性能的要求,使用植物纤维对 PE 进行增强改性,使其成为新型轻量化的高强度材料,以扩大聚乙烯材料使用的广泛性。本文综述了影响植物纤维/PE 抗拉强度和抗弯强度及其他力学性能的主要因素,并对植物纤维/PE 增强改性的发展方向进行展望。

关键词: 聚乙烯; 植物纤维; 增强改性; 复合材料

Research Progress on Main Factors of Plant Fiber Reinforced Polyethylene

LOU Shuang, LIU Wen-long, HAN Shun-tao, MA Xiu-qing*

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China)

Abstract: Polyethylene (PE) is a kind of widely used polymer materials, however, the mechanical properties of polyethylene is insufficient. In order to satisfy the use of polyethylene requirement, plant fiber is used to enhance PE, which can replace the traditional plastic to become a lightweight and high strength materials. In this paper, the main factors affecting the tensile strength and flexural and other strength properties of plant fiber/PE are reviewed. The improvement direction of plant fiber reinforced PE is summarized.

Keywords: Polyethylene; Plant fiber; Reinforced modification; Composite materials

聚乙烯(PE)材料凭借其耐化学性好、易成型、低成本等优点,已被广泛应用于燃气与石油运输管^[1,2]、耐高压管^[3]、防水板与片材^[4]、电缆^[5]、薄膜材料^[6,7]、纺织品^[8]等生产生活的各方面,是一种重要的通用塑料。PE 力学性能受分子链支化程度对结晶度的影响,分子链支化程度越高,结晶度下降,密度与强度也越低,高密度聚乙烯(HDPE)的拉伸强度通常在 20~35 MPa^[9~11],低密度聚乙烯(LDPE 和 LLDPE)的拉伸强度低于 HDPE,通常在 10~15 MPa^[12],废旧聚乙烯(rPE)的主要成分为 HDPE 或 LDPE,此外可能还有少量聚丙烯(PP),其拉伸强度分别在 15~25 MPa 和 10 MPa 左右^[13,14],甚至更低。随科学技术的

不断发展,人们对 PE 力学性能的要求越来越高,与工程塑料相比,PE 强度与韧性的不足限制了其在更广泛领域中的应用,因此制备增强改性的 PE 材料显得尤为重要。

植物纤维是常用来改性 PE 的增强相之一,与玻璃纤维、碳纤维相比,其主要优势在于:(1)植物纤维对设备的磨损程度相对小;(2)植物纤维环境友好,可降解,其主要由纤维素、半纤维素组成,此外还有部分木质素、果胶等;(3)植物纤维来源广泛,生长周期短,成本相对低。麻、竹植物属于种植作物,而秸秆纤维、蔗渣纤维、稻壳纤维等属于农作物副产物,总产量大;(4)植物纤维密度为 0.9~1.5 g/cm³,与玻璃纤维相比(2.5 g/cm³),

收稿:2022-11-02;修回:2022-12-16

* 通讯联系人:马秀清(1966-),女,教授,研究方向为高分子材料改性原理及设备。E-mail: maxq@mail.buct.edu.cn
doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.004

密度低,因此其比强度高。部分植物纤维的比强度超过 300 MPa^[15],高于普通钢材的比强度,甚至与玻璃纤维相当,茎、叶或韧皮部的纤维束状结构是植物纤维具有良好力学性能的原因^[16]。

进一步提高植物纤维/PE 的力学性能,主要在于解决:(1)提高植物纤维作为增强相的强度;(2)提高界面强度;(3)提高分布混合效果,保证力的传递在增强相中可连续,在界面处不失效。由于植物纤维增强 PE 体系属于两相甚至多相不相容体系,因此植物纤维增强 PE 的大部分研究聚焦于两相的界面强度,其中纤维质量分数的高低、体系内空隙的多少、相容剂的增容优劣都直接决定界面质量。同时植物纤维增强复合材料还受植物纤维自身强度的影响,包括纤维种类差异、纤维长度、纤维表面改性的效果等。此外还有制备方法,其主要影响了植物纤维在基体中的分布混合情况和纤维形态。本文重点介绍了影响植物纤维增强 PE 力学性能的主要因素及其作用机理,同时展望了其研究前景。

1 植物纤维及其强度

1.1 纤维种类

常用来增强 PE 的植物纤维有木质部纤维(阔叶木纤维^[17]、针叶木纤维^[18])、韧皮部纤维(麻纤维^[19]、竹纤维^[20])、叶纤维、果实与种皮纤维等,如图 1 所示。传统植物纤维如竹纤维、麻纤维和木纤维储量大,且增强 PE 的效果好,因此得到了较

为广泛的关注。Daramola 等^[21]使用碱处理对竹纤维(BF)进行改性,使竹纤维表面的粗糙度增加,与 HDPE 基体的界面强度提高,结果表明竹纤维增强 HDPE 的拉伸强度可达到 32 MPa,比纯 HDPE 的拉伸强度高 30%。Chimeni-Yomeni 等^[22]研究了麻纤维增强中密度聚乙烯(MDPE)复合材料的力学性能,结果表明,加入麻纤维后体系的断裂伸长率和抗拉强度分别提高了约 197%和 14%。Hao 等^[23]使用相同预处理和制备方法比较了两种木纤维(杨木纤维与松木纤维)增强 HDPE 力学性能的差异。结果表明,所用的两种纤维的增强效果均较好,纯 HDPE 的弯曲强度为 28 MPa,杨木纤维和松木纤维增强 HDPE 的弯曲强度可分别达到 60 和 48 MPa。此外,增强 PE 的效果还受纤维长度及取向的影响,由于针叶木纤维的长径比(L/D)更大,传递应力效果更好,因此增强效果优于阔叶木纤维。

近年来随着对植物纤维研究的不断深入,从部分植物的果实与种皮(如椰枣纤维^[24]、果壳纤维^[25]、稻壳纤维等),农作物的韧皮部与叶(如蔗渣纤维^[26]、油棕纤维^[27]、菠萝叶纤维^[28,29]、龙舌兰纤维^[30]、秸秆纤维^[31]等)提取得到的植物纤维在增强 PE 中也得到了进一步关注,如图 1 所示。EL-Zayat 等^[32]利用蔗渣纤维作再生聚乙烯(rHDPE)基体的增强相,并制备了甘蔗纤维增强 rHDPE 复合材料,利用 γ 辐照处理改善蔗渣纤维和 rHDPE 的相容性,结果表明,受辐照处理后的复合材料拉

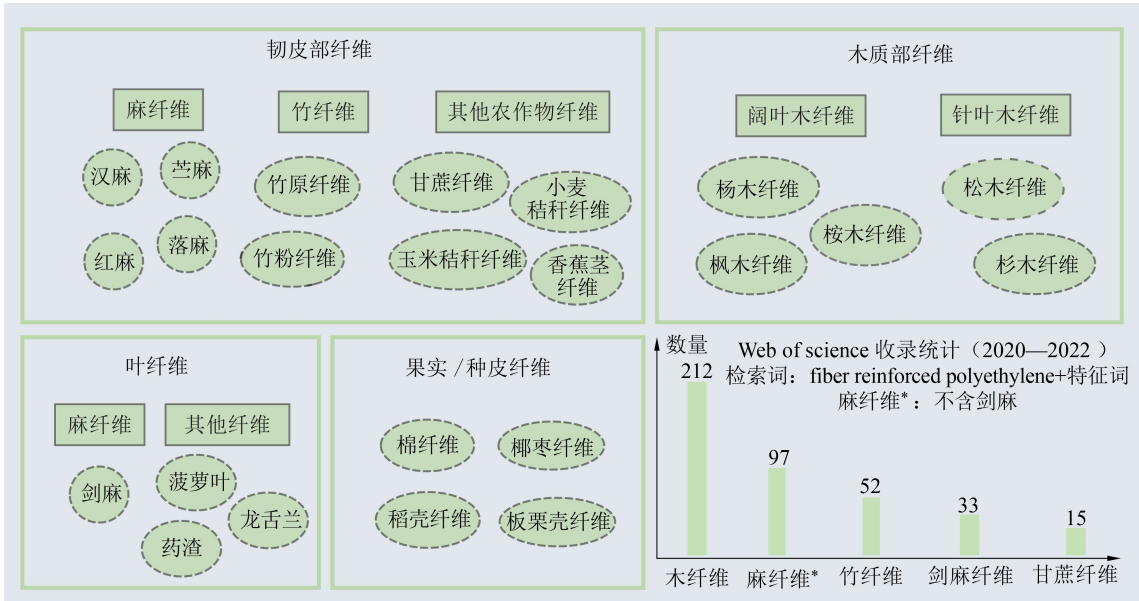


图 1 植物纤维增强 PE 中植物纤维的主要种类

Figure 1 The variety of plant fiber used in plant fiber/polyethylene

伸强度可达到 20 MPa,同时辐照交联诱导聚合物交联限制了分子链的运动,使复合材料的断裂伸长率下降。何春霞团队^[33]对比研究了传统植物纤维(竹纤维和木纤维)与新型植物纤维(稻壳纤维和榛子壳纤维)增强粉末 HDPE 力学性能的差异,结果表明使用竹、木纤维制备的复合材料拉伸强度最佳。对力学性能的差异作进一步分析,发现不同纤维增强 PE 力学性能的差异主要取决于植物纤维的成分。稻壳纤维中纤维素质量分数比榛子壳纤维高 10%,因此稻壳纤维增强 PE 的效果更好。同时实验人员还进一步比较了稻壳纤维与竹、木纤维(杨木纤维和桉木纤维)在增强 PE 时力学性能损失量的大小,在模拟海水侵蚀条件下,稻壳纤维增强 PE 的力学损失小于桉木纤维增强 PE 的力学损失,与使用竹纤维增强 PE 的效果相当。

胡良兵团队^[34]指出纤维素和半纤维素含量是植物纤维具有力学性能的根本原因,利用具有高质量分数纤维素纤维增强 PE,可使复合材料具有良好的力学性能。目前主要用于增强 PE 的植物纤维中,其纤维素与半纤维素质量分数之和超过 50%的主要有木纤维、竹纤维、麻纤维、菠萝叶纤维与壳类纤维,但木纤维中所含无机物较多,使其与 PE 形成的界面强度不如使用麻、竹纤维的效果好。因此在传统植物纤维中使用竹、麻纤维增强聚乙烯仍是最佳选择,对于新型植物纤维,蔗渣纤维、菠萝叶纤维和部分壳类纤维增强 PE 的效果也较好,具有一定的研究和应用前景。

1.2 纤维长度

除植物纤维种类对原纤强度影响较大,不同长度纤维增强 PE 的效果也显著不同。周建斌团队^[35]指出所用纤维种类相同、长度不同时,增强树脂材料的效果显著不同,增强效果由高到低可表示为:长纤维(50 mm 以上)>短切纤维 $\approx$ 粉末纤维。短切纤维可经加捻成为长纤维,进一步提高增强效果;粉末纤维虽可达到近似短切纤维的增强效果,但因增强机理不同,对纤维尺寸要求小,使得粉末植物纤维在调控纤维分散性及后续成型加工等操作中相对困难。

Ren 等^[36]比较了短切竹纤维(1.1 mm)与竹粉纤维对增强 HDPE 力学性能的差异,结果表明,当短切竹纤维与竹粉纤维的添加量均为 50%时,竹纤维/HDPE 的拉伸强度分别达到 28、18 MPa,弯曲强度分别达到 45、36 MPa。此外,短切竹纤

维增强 HDPE 的动态力学性能也更好。Kala-prasad 等^[37]研究了长度在 1~10 mm 的短切麻纤维对增强 LDPE 力学性能的影响,发现复合材料的拉伸强度随纤维长度增加而上升,但纤维长度与 PE 复合材料的强度非线性增长关系。随纤维长度增加,在挤出加工中发生卷曲和断裂的可能性上升,卷绕的纤维不易通过口模,纤维的卷曲与断裂使平均长度下降,同时降低了纤维在基体中的分散效果。实验结果表明,6~8 mm 的麻纤维增强 LDPE 的抗拉强度达到 30 MPa,优于长度为 1~5 mm 和 9~10 mm 的麻纤维增强 LDPE 的抗拉强度,说明最佳纤维长度还需要结合具体加工方法进行判断。Chollakup 等^[38]制备了长度分别为 40 和 140 mm 菠萝叶纤维增强 LDPE 复合材料,采用热压成型法最大程度避免了因卷曲而导致的纤维平均长度的下降。当菠萝叶纤维质量分数为 5%~10%时,两种长度的纤维对 LDPE 的增强效果无显著差异,当纤维质量分数超过 10%,长度为 140 mm 纤维对 LDPE 增强效果(51 MPa)显著优于长度为 40 mm 的增强效果(35 MPa)。

适当提高纤维长度对 PE 增强效果有利,围绕纤维长度这一影响因素作进一步分析可知,对于长纤维,其纤维长度高于临界纤维长度,进一步提高纤维长度使纤维在基体中分散效果大大降低,因此应平衡纤维长度与分散效果这两大因素;对于短切纤维,其纤维长度与临界纤维长度相当,因此纤维长度对复合材料力学性能的影响较为显著。此外,使用纤维强度较大或长径比较大的植物纤维作为增强相时,纤维的长度也应适当提高。

1.3 表面改性

1.3.1 蒸汽爆破处理

Koohestani 等^[39]综述了植物纤维表面改性与界面改性方法,指出植物纤维的表面改性方法主要有:(1)物理法(电晕处理、等离子体表面改性);(2)化学法(碱处理、表面硅烷处理、表面乙酰化处理);(3)生物法(酶处理)。本文主要对植物纤维增强 PE 的常用及最新表面改性技术做介绍。

华南理工大学瞿金平和冯彦洪团队围绕蒸汽爆破法处理植物纤维做了大量研究,开发了一种螺杆式蒸汽爆破机^[40]代替传统罐式爆破机,实验结果表明,随蒸汽爆破次数增加,植物纤维的形态变得细小,含水量下降,但爆破过程变得困难,植物纤维易热降解;随螺杆转速上升,背压波动增

大,植物纤维在螺杆中的受力不均。与传统蒸汽爆破法相比,该爆破机具有可连续生产的优点,但螺杆长度较短,物料输送与受剪切的过程不够充分。赵永青等^[41]利用螺杆式蒸汽爆破机对猴耳环纤维进行爆破处理,并利用该植物纤维增强 HDPE。结果表明纤维素含量随蒸汽爆破次数出现先增加后降低的趋势,蒸汽爆破 3 次处理时猴耳环纤维中纤维素含量最高。与纯 HDPE 相比,复合材料的拉伸强度提高 12.9%,达到 31.9 MPa。在成型过程中,为了避免单/双螺杆挤出机中螺杆对植物纤维的二次剪切,采用无螺杆结构的叶片式挤出机进行挤出加工,但发现猴耳环纤维在基体中产生团聚,植物纤维的分散性和复合材料力学性能有待进一步提高。蒸汽爆破法可结合不同化学试剂,灵活调整,使木质素进一步软化,从而使束状纤维彼此分离。但该方法得到的植物纤维形态上破碎松散,纤维长度较短,分布较宽,且在高压水蒸汽的作用下易受热分解。

1.3.2 静放电处理

静放电处理包括等离子体处理和电晕放电处理,该方法操作简单,主要通过改变植物纤维表面的官能团种类来调节植物纤维的极性。在处理过程依据周围介质,产生广泛的活性物质(羟基、羰基、羧基、醚、胺、过氧化物等),同时提高纤维表面硬度和粗糙度。等离子体处理是目前应用于植物纤维表面改性中最具有前景的技术之一,应用于植物纤维/PE 体系中较多。Macedo 等^[42]研究了低温等离子体处理对木棉纤维表面改性效果和木棉纤维增强回收低密度聚乙烯(rLDPE)复合材料的力学性能。控制电压为 400~500 V,放电处理 60 min,木棉纤维添加量为 10%时,增强聚乙烯的拉伸强度为 20.5 MPa。动态力学分析表明,低温等离子改性棉纤维的储能模量提高近 110%,界面处 PE 的结晶度下降,说明界面黏附力得到了进一步提升。为了使植物纤维和 PE 表面极性相近,除了对植物纤维进行表面放电处理,以降低植物纤维表面极性,还可以对聚合物基体进行表面处理,提高聚合物材料表面亲水性。Sari 等^[43]为了增加聚合物基体的亲水性,利用等离子体对 PE 进行改性,分析处理前后椰壳纤维/粉末 PE 的界面变化。结果表明,经等离子处理后的 PE,亲水性提高,与椰壳纤维的界面黏附效果好,界面宽度大。等离子体改性 PE 制备增强椰壳纤维材料的拉伸强度

达到 16 MPa,拉伸模量接近 800 MPa,比纯 PE 高 122%。Ezenkwa 等^[44]综述了稻壳纤维表面改性的方法,包括碱处理、等离子体改性、电子束照射、及酰化处理,其中等离子体表面处理技术对改善纤维与基体的粘附效果最佳。但目前等离子体改性方法中环境气体为氮气的情况较多,成本较高。现有研究表明使用氧气、甲烷等可以代替氮气作为新的环境气体。此外,放电处理使复合材料的热稳定性下降,同时等离子体对植物纤维或 PE 的长时间持续作用,会破坏部分表面形貌。

1.3.3 酰化处理

酰化处理指利用活性酰化试剂与植物纤维表面的羟基进行化学反应,生成极性更弱的酯基或酯类化合物,使植物纤维表面疏水性提升,进而使植物纤维与 PE 界面强度提升。Khan 等^[45]利用醋酸和乙酸酐对香蕉茎纤维进行酰化处理,研究了酰化处理对香蕉茎纤维增强 LDPE 力学性能的影响。结果表明,经乙酰化处理的香蕉茎纤维/LDPE 的拉伸强度可达到 47 MPa,乙酰化后的香蕉茎纤维没有和 LDPE 形成化学键,但羟基的酯化可使其与 LDPE 相容性提升。Lepetit 等^[46]开发了一种新型无溶剂乙酰化方法,利用乙酸酐和碘对纤维素纤维进行表面酰化改性,结果表明,经过乙酰化处理得到的纤维增强 LDPE 体系,拉伸强度可达到 27 MPa。此外,纤维素纤维/LDPE 复合体系的吸湿性明显下降,静置 96 h 后纤维含量为 30%的复合材料吸水率低于 1%,与未改性复合材料相比降低了 79%。不足之处在于与未经过乙酰化处理的纤维素纤维/LDPE 体系相比,该乙酰化法控制不当会使植物纤维中的纤维素分解。在酰化处理植物纤维的过程中,控制酰化时间十分重要,特别是应避免植物纤维在酸性环境中的长时间暴露导致植物纤维的降解。

1.3.4 碱处理

碱处理是植物纤维增强 PE 复合材料最常用的表面改性方法,主要是利用了碱与植物纤维表面羟基发生的反应,使纤维素间氢键数目减少,纤维结构变得松散。同时碱处理促进了纤维素原纤化,产生了更多细小的纤维结构,增大了植物纤维表面粗糙度,使其与 PE 的黏附性提高。Daramola 等^[47]使用浓度为 1 mol/L 的碱溶液对油棕纤维和黄麻纤维进行表面改性,研究了经碱处理后植物纤维/HDPE 复合材料的力学性能和界面强度,结

果表明,碱处理后植物纤维呈现明显的束状结构,片状与块状的果胶和木质素脱除,微纤维数目和取向程度均上升。Torun 等^[48]研究了质量分数为 5% 的碱溶液对板栗壳纤维/rHDPE 力学性能和界面强度的影响,在碱处理条件下纤维素的相对含量明显提升,表明碱处理可以使半纤维素基本降解完全,壳纤维/rHDPE 的弯曲强度可达到 20.84 MPa。

1.3.5 酶处理

生物酶改性植物纤维的方法为生产无污染植物纤维/PE 复合材料带来曙光,Liu 等^[49]利用白腐真菌对竹纤维进行表面改性并制备了改性竹纤维增强 PE 复合材料。酶表面改性法与碱处理法原理相同,经白腐真菌处理后的竹纤维木质素被脱除,形成的孔穴使比表面积提高,能与 PE 基体形成机械互锁,测试表明复合材料的拉伸强度超过 30 MPa。此外真菌中菌丝糖蛋白可作为改善界面的黏结剂,进一步提高界面强度,但真菌处理工艺周期较长,平均为 12~15 天。Li 等^[50]对比了碱处理和酶处理对植物纤维表面改性的影响,利用木聚糖酶和纤维素酶对秸秆纤维进行表面改性并对回收高密度聚乙烯进行增强改性。结果表明,秸秆纤维质量分数为 40% 时,两种酶对秸秆纤维进行表面改性效果好,纤维增强 rHDPE 的拉伸强度可达到 14.5 MPa,比碱处理(13.5 MPa)效果好。经酶处理后的纤维更蓬松,表面空隙多,增大了与 HDPE 的接触面积,复合材料的界面模糊,说明秸秆纤维在基体中的相容性好。

1.3.6 其他方法处理

Hu 等^[51]利用碱和聚乙烯醇对剑麻纤维进行表面改性,并研究了剑麻/HDPE 复合材料的力学性能。结果表明,碱/聚乙烯醇涂层的复合处理可有效提高剑麻纤维与 HDPE 界面附着力,使植物纤维的强度提高近 10%,拉伸强度达到 45.84 MPa,同时降低了吸水率。与传统纤维改性方法相比,聚乙烯醇中的亲水基团在加工中与植物纤维表面醛基发生反应,形成长链聚烯烃疏水结构,这种复合处理是一种相对环保、经济的改性方法,有助于天然纤维增强树脂基复合材料的开发和应用。Wang 等^[52]开发了一种臭氧氧化 PE 的方法,以提高木纤维与 PE 之间的界面黏附性,结果表明,木纤维添加量在 5%~30% 的范围内,使用臭氧改性 PE 的复合材料,其弯曲强度始终高于使用

未改性 PE 的复合材料。臭氧改性 PE 后,由于引入了含氧基团,PE 的亲水性大幅提高,界面处几乎没有空隙,说明植物纤维与基体的黏附性也得到了较大改善。

碱处理应用广泛,处理后植物纤维软化明显,在较小的机械力下就能轻松分离出完整的纤维束结构,最大程度上保证了纤维结构的完整性;酰化处理速度快,效果好,两种表面改性方法的缺点是环境污染大,碱浓度和酰化处理时间控制不当会使纤维素晶体降解;蒸汽爆破与酶处理环境友好,能避免环境污染大的缺点,但目前酶处理成本高,时间长,所得纤维强度低于碱处理法,蒸汽爆破处理得到的纤维长度较短,同样不易制备出具有高力学性能的植物纤维。传统的碱处理法对环境污染大,因此设计具有低污染和高效率的表面改性方法是制备植物纤维/PE 材料的重要研究方向。

2 植物纤维/PE 的界面强度

2.1 纤维添加量与空隙

植物纤维/PE 界面强度与植物纤维的添加量有关,主要体现在:(1)纤维质量分数较高时,纤维发生重叠,在重叠区域无法被 PE 浸润(图 2),界面强度下降,不利于力在纤维间传递;(2)纤维经、纬向或紧密相邻排列在基体中时,在经、纬交点,较近的相邻处存在较小空间,同时经表面改性的纤维,存在凹陷和孔穴,PE 熔体不能充满上述区域时会在复合材料中形成空隙(图 2),在受到冲击时,空隙中会产生裂纹并进一步扩展,导致界面破坏。

Abhilash 等^[53]研究了纤维质量分数对复合材料力学性能的影响,制备了三种不同质量分数(5%、10%、20%)的竹纤维增强 LLDPE 复合材料。结果表明,随纤维质量分数提高,纤维在基体中的团聚现象越明显,部分纤维表面无法被浸润,使界面强度下降,力学性能甚至低于 LLDPE 基体。当纤维添加量为 5% 时,对 LLDPE 复合材料的增强效果最好,拉伸强度超过 16 MPa。Hossen 等^[54]使用重氮盐(BDS)和蒙脱土(MMT)分别改性植物纤维和复合材料界面,使其与 PE 的相容性提高,制备了含有 MMT 的麻纤维/PE。测试结果表明,MMT 增强了植物纤维与基体间的相互作用,BDS 与 MMT 的协效作用使植物纤维在 PE 中的浸润性进一步提高,植物纤维质量分数为 15% 时增强效果最佳,复合材料的拉伸强度提升

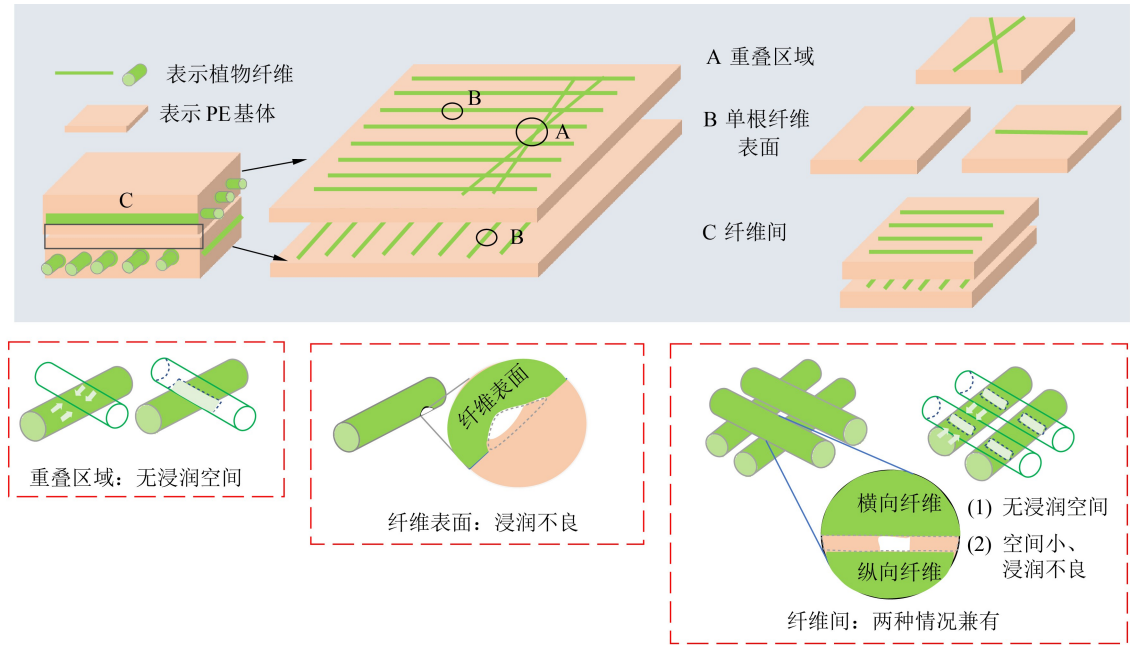


图 2 空隙形成的原因

Figure 2 The reason of the void formation

了 20%，超过 25 MPa。Kouhi 等^[55]研究了添加量大于 40% 时的竹纤维增强 LDPE 体系的力学性能。结果表明，绝大部分竹纤维在 LDPE 基体中能保持润湿状态，同时碱处理使纤维素纤维表面粗糙度增加，在体系内形成机械互锁，进一步强化了界面强度，弯曲强度可达到 100 MPa，证明了当绝大多数植物纤维受到良好浸润时，少量纤维产生堆叠对力学性能的影响不大。

许瑞等^[56]讨论了植物纤维添加量与空隙的关系，利用碱处理对两种麻纤维进行表面改性，并制备了苧麻、亚麻纤维增强 LLDPE 复合材料。结果表明，苧麻纤维和亚麻纤维的质量分数分别为 75.8% 和 78.2% 时，复合材料的拉伸强度分别达到 51.2 和 84.8 MPa。当两种纤维质量分数超过 80% 时，复合材料的拉伸强度明显下降，主要是植物纤维是经、纬层层排列，搭接点急剧增加，大部分麻纤维无法被 PE 浸润，从而形成空隙，是复合材料力学性能降低的根本原因。Sayem 等^[57]研究了经、纬排列下的黄麻纤维增强 HDPE 复合材料中空隙与其力学性能的关系，与纯 HDPE 相比，六层麻纤维/HDPE 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 60% 和 56%，达到 36 和 39 MPa，SEM 结果表明，经、纬排列的黄麻纤维与 HDPE 具有清晰的分层结构，无空隙，界面黏附性好。Shah 等^[58]进一步讨论了空隙形成的位置对复合

材料力学性能的影响，结果表明当植物纤维质量分数较低时，空隙主要形成在植物纤维表面（界面处），因此会破坏界面的形成，使应力的传递不连续，大幅降低复合材料的力学性能；当植物纤维质量分数较高时，空隙分布在界面处和基体中，但树脂中的空隙对材料的力学性能影响相对小，因此即使在植物纤维的添加量较少时，空隙对复合材料力学性能的影响仍不能忽略。

2.2 界面改性

2.2.1 酸酐类偶联剂

提高复合材料界面强度的主要方法是使用相容剂，目前应用于植物纤维/PE 的相容剂主要有酸酐类相容剂、硅烷类相容剂和钛酸类相容剂等，其作用机理是利用相容剂中酐基或可水解基团与植物纤维表面醇羟基发生酯化反应或形成氢键。

马来酸酐是改善植物纤维/PE 界面的常用相容剂，Negawo 等^[59]利用马来酸酐(MAH)对体系界面进行增容，并制备了纤维素纤维增强 PP/HDPE 复合材料，测试表明材料的弯曲强度和拉伸强度分别达到 17 和 45 MPa，但最大冲击载荷下降了 58%。Sergi 等^[60]制备了汉麻和玄武岩纤维增强 HDPE 复合材料，并使用马来酸酐接枝聚乙烯相容剂对汉麻纤维增强 HDPE 体系进行增容，结果表明 MAH 可以改善界面相容性，同时发现界面处的二次结晶行为能缓解应力和热辐射对

材料造成的损伤。玄武岩纤维可进一步提高增强和抗湿效果,能够改善只加入 MAH 使复合材料韧性下降的不足。钱雪等^[61]利用麻纤维对 PE 进行增强改性,同时使用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)对体系进行增容,研究了 MAH 添加量对界面强度的影响,结果表明 MAH 提高了麻纤维在基体中的黏附性,纤维的破坏过程由拔出转为在基体中断裂,说明 MAH 可显著增强纤维与 PE 基体的界面强度,但过量 MAH 使接枝聚合物发生缠结,降低了与纤维表面的黏结,MAH 的质量分数为 10%时效果最佳。

2.2.2 硅烷类偶联剂

Lu 等^[62]利用乙烯基三乙氧基硅烷相容剂(YGO-1203)改善了木纤维/HDPE 的界面强度和材料的力学性能,测试结果表明 YGO-1203 显著提高了材料界面强度,木纤维/HDPE 复合材料的拉伸强度和模量可分别达到 40 MPa 和 0.6 GPa。在使用 YGO-1203 的基础上加入质量分数为 12%的玄武岩纤维,木纤维/HDPE 复合材料的拉伸强度增加了 4 MPa,冲击强度提高了 30%,强化界面的同时改善了复合材料的冲击韧性。Raharjo 等^[63]使用龙舌兰纤维增强 rHDPE,对比研究了使用硅烷相容剂和碱处理表面改性对复合材料界面强度和植物纤维力学性能的影响,结果表明,利用硅烷相容剂对纤维进行处理,使龙舌兰纤维表面涂覆了一层硅烷,纤维与 rHDPE 的相容性提高。单纤维拔出实验表明了材料界面剪切强度的提高,使用硅烷偶联剂和碱联合处理得到的龙舌兰

纤维,纤维素含量达到 69%,复合材料的界面剪切强度超过 3 MPa,优于仅使用碱处理组(纤维素含量为 63%,复合材料界面剪切强度为 2.7 MPa)。使用硅烷相容剂和碱的联合处理方法获得的植物纤维具有较高的纤维素含量和较好的界面强度。

2.2.3 钛酸类偶联剂

为进一步说明不同相容剂增容植物纤维/PE 力学性能的差异,Kumar 等^[64]对比研究了硅烷相容剂和钛酸盐相容剂处理麻纤维/LDPE 体系的界面质量,测试表明两种处理方法均使纤维表面粗糙度增加,当纤维质量分数相同时,使用钛酸盐相容剂增容的复合材料拉伸强度和拉伸模量比使用硅烷相容剂增容的复合材料分别高出 7%和 12.5%,达到 15 和 320 MPa,但改性处理后复合材料韧性降低,断后延伸率下降超过 60%。

传统相容剂可以较好地改善界面相容性,但处理不温和,对纤维损伤大,降低了复合材料韧性,给纤维改性 PE 带来了新的问题,因此发展新型相容剂成为进一步提高植物纤维与 PE 界面强度的主要方向。综上所述,明确主要因素对植物纤维增强 PE 力学性能的影响具有指导作用,图 3 概括了纤维种类、纤维长度、空隙、相容剂等因素对植物纤维增强 PE 力学性能的影响关系。

2.2.4 黏土类矿物

黏土类矿物相容剂不仅可提高复合材料的拉伸强度与模量,同时处理温和,可使材料获得一定防水性,在植物纤维增强树脂领域中得到广泛关注。He 等^[65]利用天然黏土作为界面相容剂对木

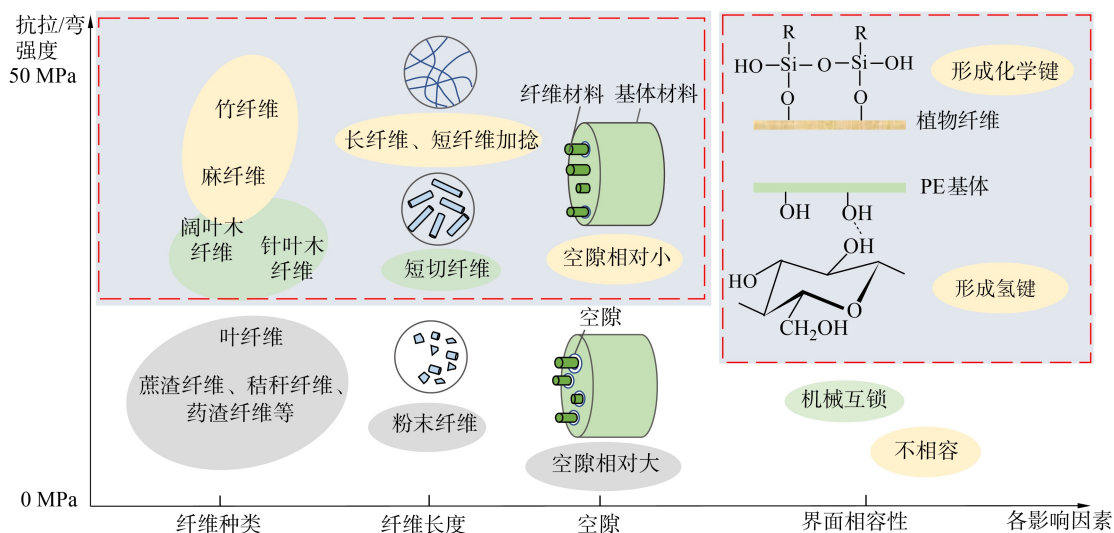


图 3 部分因素对植物纤维/PE 强度的影响关系

Figure 3 Effect of several factors on plant fiber/PE strength

纤维/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)体系进行增容,并用酸处理对植物纤维进行表面改性,制备了木纤维/UHMWPE 复合材料,结果表明酸溶液表面改性方法增大了木纤维表面粗糙度,提高了比表面积,使其与 PE 基体的黏附性增强。同时纤维拔出的结果显示,数十根微丝与黏土的相互作用削弱了界面微痕的扩展。黏土与植物纤维微孔的互锁可大幅提高界面的抗剪强度,与未添加黏土矿相容剂比,剪切强度提高了 75%,达到 65 MPa。Gu 等^[66]在使用马来酸酐传统相容剂的基础上,研究了黏土矿物对界面强度的影响,对比了天然黏土(NC)、蒙脱石剥离黏土混合物对木纤维/LLDPE 复合材料力学性能的影响,揭示了黏土颗粒在复合材料中的沉积行为。天然黏土在 PE 基体中分散良好,在纤维表面沉积密度大,对木纤维/LLDPE 进行增容后复合材料的拉伸强度达到 41 MPa;蒙脱石剥离黏土混合物在基体中分布不均,主要集中在 PE 连续相。

2.2.5 大分子柔性相容剂

大分子柔性相容剂是指相容剂的分子链柔顺性高,如环氧大豆油相容剂、聚多巴胺相容剂等。Dun 等^[67]利用两种传统硅烷相容剂(γ -APS 和 PAEE)合成了改性硅烷基相容剂(γ -APS-PAEE),并利用 γ -APS-PAEE 对 BF/LLDPE 界面进行增容(图 4)。与传统相容剂(VTES、 γ -APS 和 PAEE)的增容效果相比, γ -APS-PAEE 相容剂有助于降低体系碱性 pH 值,使接枝过程更温和,柔性大分子链中的高柔性段在基体中充当“桥”的作用,使纤维拔出时基体的裂纹尖端钝化,提高了复合材料界面剪切强度,避免了刚性相容剂在基体变形时产生的应力集中而导致微小裂纹的聚集。

Castro 等^[68]采用蓖麻油、环氧大豆油(ESO)、环氧亚麻籽油(ELO)作为乌拉草纤维增强 HDPE 复合材料的相容剂。结果表明使用蓖麻油相容剂对体系增容时,乌拉草纤维/HDPE 的拉伸强度提高了 50%,达到 22.7 MPa。主要是蓖麻油分子可以与纤维表面活性羟基结合,降低了纤维团聚的可能性,同时长烃链的柔顺性高,使蓖麻油与 PE 发生物理缠结的同时获得了一定韧性。流变分析表明乌拉草纤维/HDPE 复合膜具有固体力学行为,进一步说明了纤维在基体中的良好分散性,不足之处在于蓖麻油在成型加工时的热稳定性差。使用 ESO 和 ELO 相容剂对体系增容时,乌拉草

纤维/HDPE 的热稳定性好,但增强效果低于蓖麻油。Liu 等^[69]也考虑到 ESO 作为增容剂的优点,采用单宁酸交联环氧大豆油(TA-ESO)来改善竹纤维与树脂基体材料的相容性,如图 4 所示的结构式为 TA,右侧为 TA-ESO 与植物纤维表面羟革的作用过程。诱导 ESO 固化可以使树脂基体中形成稳定的 TA-ESO 相。在纤维发生脱黏后,通过调整 TA-ESO 浓度控制界面韧性,这对进一步调控植物纤维/PE 基体界面具有指导作用。

此外,人们从仿生贻贝中发现的儿茶酚与胺共存可提高界面黏附性的规律近年来也应用到纤维改性树脂材料中。宋伟等^[70]分析了三种多巴胺单体聚合改性法和多巴胺联合硅烷相容剂处理法对竹纤维增强 HDPE 复合材料力学性能的影响。色差分析表明单体浓度 1 g/L 的多巴胺(DPA)、儿茶酚(CTC)、多巴(LDP)改性处理纤维悬浮液后,均能使多巴胺包覆竹纤维形成表面涂层。DPA 组复合材料平均比表面积下降 27.46%,空隙率最低,改性效果最好。断面形貌和结晶熔结果共同表明,不同多巴胺涂覆 HDPE 的效果不同,单多巴胺涂覆<多巴胺与三乙氧基硅烷共涂覆<多巴胺与三甲基硅烷共涂覆,涂敷效果直接决定了竹纤维与 PE 界面结合效果的优劣。Hu 等^[71]同样研究了多巴胺改性竹纤维增强 HDPE 复合材料,采用了不同浓度的十八酰基-多巴胺(18 acyl-dopamine)对竹纤维/HDPE 体系进行增容。结果表明,多巴胺聚合物以颗粒形式分布在竹纤维/HDPE 的空隙中,降低了复合材料的空隙率,同时结构苯环及其附属烃链与 HDPE 发生物理缠结,使界面强度进一步提高,当十八酰基-多巴胺的质量分数达到 1.25%时增容效果最佳,复合材料的拉伸模量为 1.86 GPa。聚多巴胺改性竹纤维保留了其高结晶度的特点,该相容剂绿色、高效,对天然纤维界面增强改性技术提供了新方向。

表 1 概括了文中所述相容剂的添加量、优势及不足,基于传统相容剂的特点(图 4),柔性相容剂具有更多可旋转的单键,柔顺性好,为制备新型相容剂提供了新思路。

3 植物纤维/PE 制备方法及工艺

当纤维种类、长度及所用增容剂确定时,仍不能保证所制备的复合材料具有较好的力学性能,控制植物纤维/PE 工艺参数主要是控制植物纤维

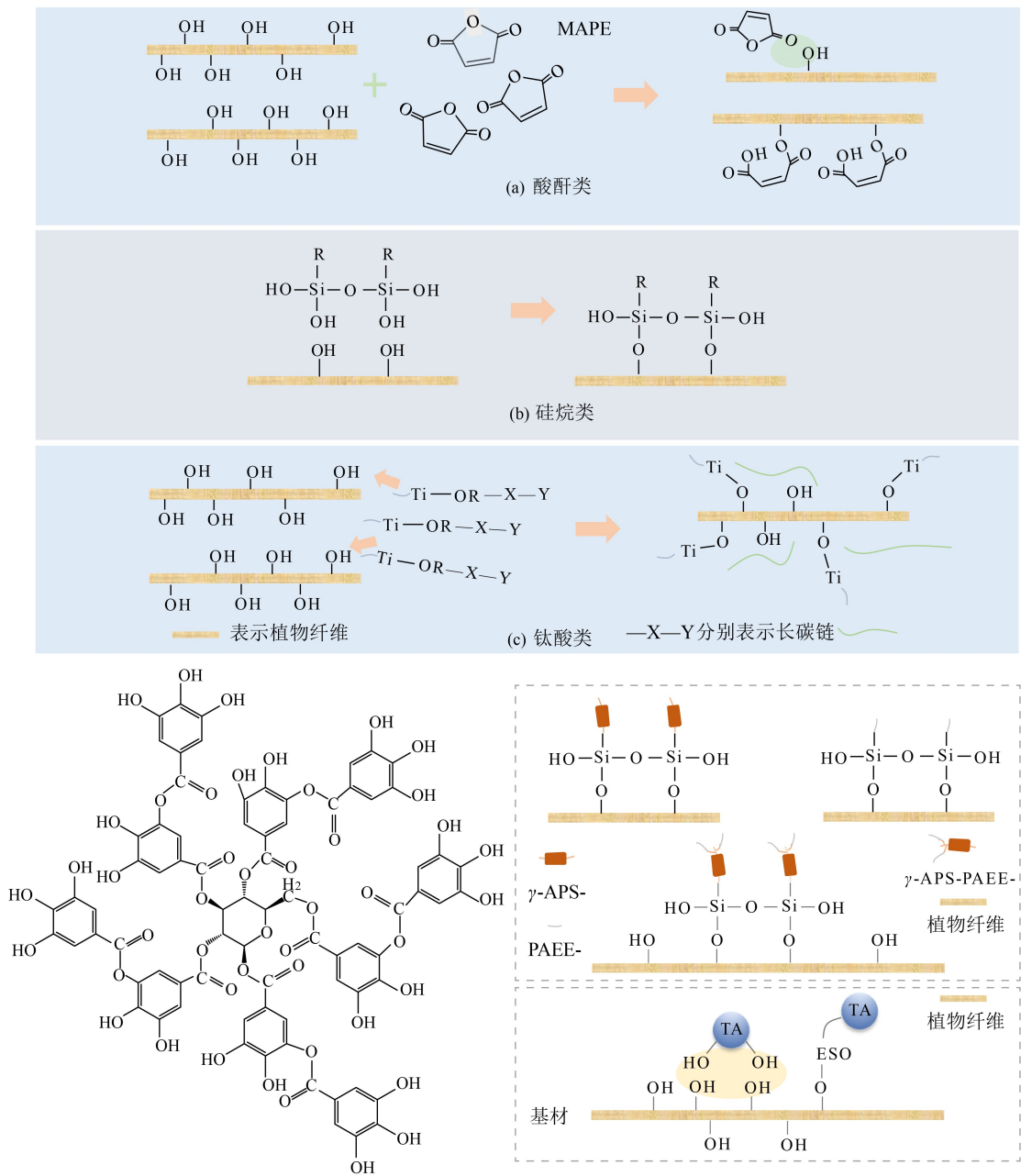


图 4 传统相容剂及大分子柔性相容剂改性原理及与植物纤维的作用过程

Figure 4 Modification principle of traditional coupling agent and macromolecular flexible coupling agent and their interaction with plant fibers

在 PE 中的分布,由于 PE 在加工时具有一定黏度,若不能完全浸润增强相,则复合材料内部会出现空隙,严重影响材料强度;同时避免在加工时产生空隙。因此制备方法中工艺参数(成型温度、压力等)的控制对植物纤维、植物纤维/PE 界面均有一定影响。目前,植物纤维/PE 的制备方法较多,层压成型、模压成型因工艺简单在植物纤维增强 PE 复合材料中应用广泛;挤出、注塑成型工艺中,植物纤维在螺杆中受到强烈剪切,纤维长度变短

的同时容易发生热降解,对成型设备、工艺及植物纤维的热稳定性都有较高要求;缠绕成型受纤维长度制约,所制备的成品强度高但研究较少,旋转成型对聚合物基体的种类要求较高,目前主要生产 PE 基材料,其余技术较少应用于制备植物纤维/PE 复合材料。

3.1 对纤维强度的影响

多数植物纤维随成型温度升高会发生降解,降解过程起始于植物纤维中的半纤维素。由于纤

Table 1 Comparison and discussion of different interface modification methods**Table 2** The selection of screw configurations

速为 115 r/min, 纤维质量分数为 10% 和 20% 时, 弯曲强度分别达到 22.41 和 32.75 MPa; 当熔融段温度在 175~180 °C, 纤维质量分数为 10% 和 20% 时, 弯曲强度分别达到 22.88 和 30.58 MPa。然而在植物纤维含量一定且不发生热降解的条件下, 螺杆转速和加工温度对植物纤维/PE 的力学性能的提升作用有限。Saleh 等^[74]研究了注射成型工艺参数对麻纤维/HDPE 力学性能的影响, 结果表明, 适当提高注射温度至 180 °C, 对保持纤维较高的平均长度有利, 这是由于温度升高, 体系的黏度下降, 流动性显著提高, PE 包裹的植物纤维受螺杆剪切和通过喷嘴受到的阻力均较小。将注射速度从 8 mm/s 提升至 125 mm/s 后, 纤维长度显著下降, 得出最佳加工条件为注射温度 180 °C, 注射速度 8 mm/s, 螺杆转速 185 r/min。注射温度和注射速度对纤维长度和纤维热稳定性有显著影

响,其余工艺参数对复合材料力学性能的影响较小,因此在注塑加工时应平衡复合体系的流动性与进入模具的时间。

模压与层压法中,温度和压力是影响植物纤维/PE 强度的主要参数,许瑞等^[75]研究了温度和压力对苧麻纤维增强 LLDPE 力学性能的影响,结果表明,在成型温度 130 ℃,成型压力 7.35 MPa 的条件下复合材料的拉伸强度最佳,达到 75 MPa,弯曲强度达到 23.1 MPa。成型温度超过 130 ℃ 时,苧麻纤维中纤维素结构发生降解,纤维的结构受损,复合材料的拉伸强度下降,成型温度超过 170 ℃,弯曲强度仍可达到 22.7 MPa,几乎没有损失。Ning 等^[76]将 UHMWPE 掺杂入 HDPE/麻纤维体系中,研究了模压法中加工温度对 UHMWPE/HDPE/增强麻纤维力学性能的影响,测试表明,成型温度为 135~145 ℃ 时,UHMWPE/HDPE/增强麻纤维复合材料的拉伸强度可达到 90 MPa,但在最佳成型温度区间内,材料的破坏形式不同,随加工温度升高,HDPE 浸润两种纤维的程度提高,材料由分层破坏转变为整体断裂。在层压与模压成型法中,温度是影响植物纤维/PE 强度的主要因素,且温度对复合材料的拉伸强度有明显影响,对复合材料弯曲强度的作用呈现“滞后效应”。压力对植物纤维强度的影响不大,因此可适当减小模具压力。

3.2 对纤维/PE 界面的影响

Dun 等^[77]采用改进的叠层复合浸渍法研究了缠绕成型技术中接头长度对麻纤维增强 LLDPE 预浸料力学性能的影响,其中热压温度为 170 ℃,压力为 2.5 MPa。结果表明,植物纤维的搭接长度增加,预浸料的拉伸强度提高。当搭接长度超过 11 mm 时,拉伸强度和模量分别达到 52 MPa 和 45 GPa,接头的存在不再影响预浸料的力学性能,说明长纤维更具有应用于缠绕成型的前景。

旋转成型技术作为植物纤维增强 PE 的新加工技术,无需经历浸渍过程,生产的制品应力小,但纤维增强相易发生团聚,与基体的黏附性差,此外旋转成型中制品易出现空隙。Torres 等^[78]发现旋转成型制品的力学强度受植物纤维质量分数影响较大,植物纤维的添加量较多时,复合体系的密度降低,体系内气泡数量上升,界面强度下降。León 等^[79]综述了旋转成型中影响复合材料力学性能的几个重要工艺参数,分别为设备转速、加工

温度等对植物纤维增强 PE 力学性能的影响,其中设备转速和加工温度对聚合物的流动状态起共同作用,流动性越高,粘弹性越小,聚合物中的水分在旋转成型过程中越容易脱出,基体的致密化程度越高,纤维/PE 界面强度高。此外,基于旋转成型的特点,PE 在成型过程中不易结晶均匀,因此加工温度在初始时应设置的高一些,便于聚合物流动排气,而后温度应设置的低一些,同时设备转速提高,使材料受热均匀,以防止长时间的加热使植物纤维和 PE 降解。Castellanos 等^[80]研究了旋转成型中植物纤维增强 HDPE 的工艺参数与体系中气泡数量的关系,实验结果表明 PE 颗粒尺寸和加工温度是影响体系气泡的主要原因,使用颗粒直径为 500~600 μm 的 PE,气泡粗大,成型效果差。当颗粒直径减小为 100 μm 时,气泡尺寸明显下降,但数量提高了 500%;提高加工温度至 300 ℃ 时,可以使体系中小气泡的数量得到明显改善。在充分干燥的前提下,受热均匀的植物纤维与 PE 界面结合效果好。在旋转成型中,气泡的主要来源是模具与植物纤维的空气、植物纤维之间的空气,PE 熔体流动前峰的提前汇合是使基体内部产生空隙的原因,因此气泡数目的控制主要由旋转速度和 PE 初始黏度确定。除此之外,为了提高植物纤维在 PE 中的分散效果,有时还会配套其他混合设备,例如强制喂料装置、高速混合机等来提高植物纤维在 PE 中的分散效果。

4 结语

利用植物纤维对 PE 进行增强,效果好,成本低,但影响植物纤维增强 PE 力学性能的因素较多,人们对其的认识还不够完善,对植物纤维/PE 在以下几方面仍需要做进一步讨论或研究:

(1)使用植物纤维对 PE 进行增强容易实现,但与达到工程塑料的力学要求有一定距离。植物纤维增强 PE 不应一味追求低成本,而是要发挥和挖掘植物纤维的独有优势,与玻璃纤维、碳纤维相比,植物纤维结构具有多层次、多尺度的特点,其在 PE 基体中界面的失效是多过程的,明确和完善植物纤维在 PE 中的损伤模型,才能指导人们更好地控制复合材料的界面。基于此,植物纤维/PE 材料的强度还有一定的提升空间。

(2)目前植物纤维的表面改性研究中,各表面改性方法对界面强度的提升均有一定效果,但植物纤维的微观形貌与复合材料宏观性能之间的关

系还不明确。植物表面粗糙度增大,提高了比表面积,为提高界面黏附性带来可能;但同时也使 PE 与植物纤维界面的界面缺陷增加。从因素之间的相互影响关系看出,植物纤维的表面形貌—界面微观结构—材料宏观力学强度三者之间有密切联系,但它们之间的关系目前无法被精确阐述。

(3)从植物纤维增强 PE 的成型过程开展研究,在加工过程中保持完整性、高分散性和高热稳定性是困难的。尽管植物纤维增强 PE 的应用前景广阔,但目前产量有限,对于传统热压、模压成型方法,工艺参数的优化应结合数值模拟和仿真研究,有利于实现该方法的工业化生产;对于旋转成型、缠绕成型等新技术,基本理论还不完善,实际生产中需要面临制品空隙多、纤维不连续性等诸多困难,两种方法走向大规模工业化需要一定时间。

参考文献:

- [1] 王志刚, 钟文轩, 杨波, 伍振凌, 周明. 聚乙烯管材寿命预测方法研究进展. *塑料工业*, **2019**, 47 (S1), 12-15.
- [2] Berger, K.; Riess, G. Analysis of permeation of low-molecular-weight hydrocarbons through polyolefins for testing of a new developed method. *Macromol. Chem. Phys.*, **2022**, 223 (24), 2200208.
- [3] Frank, A.; Arbeiter, F. J.; Berger, I. J.; Hutař, P.; Náhlík, L.; Pinter, G. Fracture mechanics lifetime prediction of polyethylene pipes. *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, **2019**, 10(1), 04018030.
- [4] Freese, S.; Diraoui, S.; Mateescu, A.; Frank, P.; Theodorakopoulos, C.; Jonas, U. Polyolefin-supported hydrogels for selective cleaning treatments of paintings. *Gels*, **2019**, 6(1), 1.
- [5] Dong, W.; Wang, X.; Jiang, Z. X.; Tian, B.; Liu, Y. G.; Yang, J. M.; Zhou, W. Acetylated SEBS enhanced DC insulation performances of polyethylene. *Polymers*, **2019**, 11(6), 1033.
- [6] Dai, L.; Xu, D. Polyethylene surface enhancement by corona and chemical co-treatment. *Tetrahedron Lett.*, **2019**, 60(14), 1005-1010.
- [7] Cazón, P.; Vázquez, M. Improving bacterial cellulose films by *ex-situ* and *in-situ* modifications: a review. *Food Hydrocoll.*, **2021**, 113, 106514.
- [8] Alberghini, M.; Hong, S.; Lozano, L. M.; Korolovych, V.; Huang, Y.; Signorato, F.; Zandavi, S. H.; Fucetola, C.; Uluturk, I.; Tolstorukov, M. Y.; Chen, G.; Asinari, P.; Osgood, R. M.; Fasano, M.; Boriskina, S. V. Sustainable polyethylene fabrics with engineered moisture transport for passive cooling. *Nat. Sustain.*, **2021**, 4(8), 715-724.
- [9] 陈自鹏, 石少卿, 罗伟铭. 高密度聚乙烯单轴拉伸力学性能试验研究. *中山大学学报(自然科学版)*, **2016**, 55(6), 103-108.
- [10] 杨乐, 魏江涛, 罗筑, 郑强, 梁晓坤. 高密度聚乙烯的熔融支化及其对性能的影响. *高分子学报*, **2017**, (8), 1339-1349.
- [11] 郭力. 高密度聚乙烯支链结构、结晶行为和力学性能的研究. 大庆: 东北石油大学, **2017**.
- [12] Yuan, Q.; Bateman, S. A.; Wu, D. Y. Mechanical and conductive properties of carbon black-filled high-density polyethylene, low-density polyethylene, and linear low-density polyethylene. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **2010**, 23 (4), 459-471.
- [13] Rezakalla, A. I.; Petrovna, S. T. Study of mechanical properties of recycled polyethylene of high and low density. *Mater. Plast.*, **2022**, 58 (4), 210-215.
- [14] 王丰. 废旧聚乙烯的填充增强改性研究. 广州: 华南理工大学, **2011**.
- [15] Latif, R.; Wakeel, S.; Khan, N. Z.; Siddiquee, A. N.; Verma, S. L.; Khan, Z. A. Surface treatments of plant fibers and their effects on mechanical properties of fiber-reinforced composites: a review. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2019**, 38(1), 15-30.
- [16] Ramesh, M.; Palanikumar, K.; Reddy, K. H. Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 79, 558-584.
- [17] Koffi, A.; Koffi, D.; Toubal, L. Mechanical properties and drop-weight impact performance of injection-molded HDPE/birch fiber composites. *Polym. Test.*, **2021**, 93, 106956.
- [18] Gao, X.; Li, Q. D.; Cheng, W. L.; Han, G. P.; Xuan, L. H. Effects of moisture content, wood species, and form of raw materials on fiber morphology and mechanical properties of wood fiber-HDPE composites. *Polym. Compos.*, **2018**, 39(9), 3236-3246.
- [19] Mazur, K.; Jakubowska, P.; Romańska, P.; Kuciel, S. Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications. *Compos. B Eng.*, **2020**, 202, 108399.

- [20] Jiang, L. P.; Yang, Y.; Fu, J. J.; Teng, W. X.; Wang, H. Erosive wear analysis of bamboo-fiber-reinforced high-density polyethylene composites; effect of aluminum oxide. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(6), 3823-3830.
- [21] Daramola, O. O.; Akinwekomi, A. D.; Adediran, A. A.; Akindote-White, O.; Sadiku, E. R. Mechanical performance and water uptake behaviour of treated bamboo fibre-reinforced high-density polyethylene composites. *Heliyon*, **2019**, 5(7), e02028.
- [22] Chimeni-Yomeni, D.; Faye, A.; Rodrigue, D.; Dubois, C. Behavior of polyethylene composites based on hemp fibers treated by surface-initiated catalytic polymerization. *Polym. Compos.*, **2021**, 42(5), 2334-2348.
- [23] Hao, X. L.; Zhou, H. Y.; Mu, B. S.; Chen, L.; Guo, Q.; Yi, X.; Sun, L. C.; Wang, Q. W.; Ou, R. X. Effects of fiber geometry and orientation distribution on the anisotropy of mechanical properties, creep behavior, and thermal expansion of natural fiber/HDPE composites. *Compos. B Eng.*, **2020**, 185, 107778.
- [24] Hachaichi, A.; Nekkaa, S.; Amroune, S.; Jawaid, M.; Alothman, O. Y.; Dufresne, A. Effect of alkali surface treatment and compatibilizer agent on tensile and morphological properties of date palm fibers-based high density polyethylene biocomposites. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(10), 7211-7221.
- [25] Bazan, P.; Mierzwinski, D.; Bogucki, R.; Kuciel, S. Bio-based polyethylene composites with natural fiber: mechanical, thermal, and ageing properties. *Materials*, **2020**, 13(11), 2595.
- [26] Chen, R. S.; Chai, Y. H.; Olugu, E. U.; Salleh, M. N.; Ahmad, S. Evaluation of mechanical performance and water absorption properties of modified sugarcane bagasse high-density polyethylene plastic bag green composites. *Polym. Compos.*, **2021**, 29(9S), S1134-S1143.
- [27] Kakou, C. A.; Arrakhiz, F. Z.; Trokourey, A.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.; Rodrigue, D. Influence of coupling agent content on the properties of high density polyethylene composites reinforced with oil palm fibers. *Mater. Des.*, **2014**, 63, 641-649.
- [28] Suwanruji, P.; Tuechart, T.; Smitthipong, W.; Chollakup, R. Modification of pineapple leaf fiber surfaces with silane and isocyanate for reinforcing thermoplastic. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **2017**, 30(10), 1344-1360.
- [29] Kumar, J.; Maurya, A. K.; Gupta, H. S.; Singh, S. P.; Sharma, C. Development of eco-friendly bio-composite by reinforcing pineapple fruit waste crown fiber to ethylene-propylene rubber modified polyethylene. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(11), 8259-8273.
- [30] Pérez-Fonseca, A. A.; Arellano, M.; Rodrigue, D.; González-Núñez, R.; Robledo-Ortiz, J. R. Effect of coupling agent content and water absorption on the mechanical properties of coir-agave fibers reinforced polyethylene hybrid composites. *Polym. Compos.*, **2016**, 37(10), 3015-3024.
- [31] 聂孙建, 张效林, 丛龙康, 邓祥胜, 贺新民. 界面改性对麦秸秆纤维/聚乙烯复合材料性能的影响. *复合材料学报*, **2018**, 35(7), 1783-1790.
- [32] EL-Zayat, M. M.; Abdel-Hakim, A.; Mohamed, M. A. Effect of gamma radiation on the physico-mechanical properties of recycled HDPE/modified sugarcane bagasse composite. *J. Macromol. Sci. A*, **2019**, 56(2), 127-135.
- [33] 姜良朋, 何春霞, 王磊, 姜彩昀. 四种植物纤维/高密度聚乙烯木塑复合材料耐海水腐蚀性能比较. *复合材料学报*, **2019**, 36(7), 1625-1632.
- [34] Li, Z. H.; Chen, C. J.; Xie, H.; Yao, Y.; Zhang, X.; Brozena, A.; Li, J. G.; Ding, Y.; Zhao, X. P.; Hong, M.; Qiao, H. Y.; Smith, L. M.; Pan, X. J.; Briber, R.; Shi, S. Q.; Hu, L. B. Sustainable high-strength macrofibres extracted from natural bamboo. *Nat. Sustain.*, **2022**, 5(3), 235-244.
- [35] 黄慧. 长竹纤维束提取及其增强聚丙烯复合材料制备. 南京: 南京林业大学, **2018**.
- [36] Ren, W. H.; Zhang, D.; Wang, G.; Cheng, H. T. Mechanical and thermal properties of bamboo pulp fiber reinforced polyethylene composites. *BioResources*, **2014**, 9(3), 4117-4127.
- [37] Kalaprasad, G.; Francis, B.; Thomas, S.; Kumar, C. R.; Pavithran, C.; Groeninckx, G.; Thomas, S. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polym. Int.*, **2004**, 53(11), 1624-1638.
- [38] Chollakup, R.; Tantatherdtam, R.; Ujjin, S.; Sriroth, K. Pineapple leaf fiber reinforced thermoplastic composites; effects of fiber length and fiber content on their characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119(4), 1952-1960.

- [39] Koohestani, B. ; Darban, A. K. ; Mokhtari, P. ; Yilmaz, E. ; Darezereshki, E. Comparison of different natural fiber treatments: a literature review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 16(1), 629-642.
- [40] 李义杰. 螺杆式蒸汽爆破机加工特性研究. 广州: 华南理工大学, **2013**.
- [41] 赵永青. 植物纤维/聚烯烃复合材料体积拉伸制备加工技术研究. 广州: 华南理工大学, **2012**.
- [42] Macedo, M. J. P. ; Mattos, A. L. A. ; Costa, T. H. C. ; Feitor, M. C. ; Ito, E. N. ; Melo, J. D. D. Effect of cold plasma treatment on recycled polyethylene/kapok composites interface adhesion. *Compos. Interfaces*, **2019**, 26(10), 871-886.
- [43] Sari, P. S. ; Thomas, S. ; Spatenka, P. ; Ghanam, Z. ; Jenikova, Z. Effect of plasma modification of polyethylene on natural fibre composites prepared via rotational moulding. *Compos. B Eng.*, **2019**, 177, 107344.
- [44] Ezenkwa, O. E. ; Hassan, A. ; Samsudin, S. A. Influence of different surface treatment techniques on properties of rice husk incorporated polymer composites. *Rev. Chem. Eng.*, **2021**, 37(8), 907-930.
- [45] Arifuzzaman Khan, G. M. ; Alam Shams, M. S. ; Kabir, M. R. ; Gafur, M. A. ; Terano, M. ; Alam, M. S. Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(2), 1020-1029.
- [46] Lepetit, A. ; Drolet, R. ; Tolnai, B. ; Zerrouki, R. ; Montplaisir, D. Effect of acetylation on the properties of microfibrillated cellulose-LDPE composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(32), 44933.
- [47] Daramola, O. O. ; Balogun, O. A. ; Adediran, A. A. ; Saka, S. O. ; Oladele, I. O. ; Akinlabi, E. T. Tensile, flexural, and morphological properties of jute/oil palm pressed fruit fibers reinforced high density polyethylene hybrid composites. *Fibers*, **2021**, 9(11), 71.
- [48] Torun, S. B. ; Pesman, E. ; Cavdar, A. D. Effect of alkali treatment on composites made from recycled polyethylene and chestnut cupula. *Polym. Compos.*, **2019**, 40(11), 4442-4451.
- [49] Liu, X. ; Liang, G. B. ; Wu, X. Z. ; Wang, W. ; Zhu, Y. ; Yang, S. W. Improving mechanical toughness and mold resistance of bamboo/high-density polyethylene composites by pretreatment with the fungus *Trametes versicolor*. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(3), 1438-1447.
- [50] Li, J. ; Zhang, X. L. ; Nie, S. J. ; Cong, L. K. ; Wang, Z. Effects of surface treatment on the properties of wheat straw fiber-reinforced rHDPE composites. *Mater. Res. Express*, **2019**, 6(12), 125103.
- [51] Hu, C. ; Zhou, Y. Y. ; Zhang, T. ; Jiang, T. J. ; Zeng, G. S. Effect of fiber modified by alkali/polyvinyl alcohol coating treatment on properties of sisal fiber plastic composites. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2020**, 39(23-24), 880-889.
- [52] Wang, C. Y. ; He, G. J. ; Huang, W. T. ; Yin, X. C. Functionalization of molten polyethylene by ozonization and its application in wood fiber reinforced polyethylene composites. *Polym. Compos.*, **2021**, 42(12), 6599-6610.
- [53] Abhilash, S. S. ; Singaravelu, D. L. Effect of fiber content on mechanical and morphological properties of bamboo fiber-reinforced linear low-density polyethylene processed by rotational molding. *Trans. Indian Inst. Met.*, **2020**, 73(6), 1549-1554.
- [54] Hossen, M. F. ; Hamdan, S. ; Rahman, M. R. ; Rahman, M. M. ; Liew, F. K. ; Lai, J. C. Effect of fiber treatment and nanoclay on the tensile properties of jute fiber reinforced polyethylene/clay nanocomposites. *Fibers Polym.*, **2015**, 16(2), 479-485.
- [55] Kouhi, M. ; Butan, S. ; Li, Y. ; Shakour, E. ; Banu, M. Role of chemically functionalization of bamboo fibers on polyethylene-based composite performance: a solution for recycling. *Polymers*, **2021**, 13(15), 2564.
- [56] 许瑞. 麻纤维复合材料高性能化的研究. 成都: 四川大学, **2002**.
- [57] Sayem, A. S. M. ; Haider, J. ; Sayeed, M. A. Development and characterisation of multi-layered jute fabric-reinforced HDPE composites. *J. Compos. Mater.*, **2020**, 54(14), 1831-1845.
- [58] Shah, D. U. ; Schubel, P. J. ; Licence, P. ; Clifford, M. J. Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2012**, 72(15), 1909-1917.
- [59] Negawo, T. A. ; Polat, Y. ; Kilic, A. Effect of compatibilizer and fiber loading on ensete fiber-rein-

- forced HDPE green composites: physical, mechanical, and morphological properties. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 213, 108937.
- [60] Sergi, C.; Tirillò, J.; Seghini, M. C.; Sarasini, F.; Fiore, V.; Scalici, T. Durability of basalt/hemp hybrid thermoplastic composites. *Polymers*, **2019**, 11(4), 603.
- [61] 钱雪, 王阳. 马来酸酐接枝聚丙烯对亚麻纤维增强高密度聚乙烯力学性能影响. *中国塑料*, **2014**, 28(5), 48-53.
- [62] Lu, G. J.; Wang, W. H.; Shen, S. J. Mechanical properties of wood flour reinforced high density polyethylene composites with basalt fibers. *Mater. Sci.*, **2014**, 20(4), 464-467.
- [63] Raharjo, W. W.; Soenoko, R.; Irawan, Y. S.; Suprpto, A. The influence of chemical treatments on cantala fiber properties and interfacial bonding of cantala fiber/recycled high density polyethylene (rHDPE). *J. Nat. Fibers*, **2018**, 15(1), 98-111.
- [64] Kumar, S.; Varma, I. K. Degradation studies of thermoplastics composites of jute fiber-reinforced LDPE/polycaprolactone blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2006**, 45(11), 1219-1225.
- [65] He, R. Q.; Chang, Q. X.; Huang, X. J.; Li, J. The interfacial adhesion of wood fiber-reinforced UHMWPE composite filled with acid-treated clay. *Surf. Interface Anal.*, **2018**, 50(1), 106-110.
- [66] Gu, R. J.; Sain, M.; Kokta, B. V.; Law, K. N. The role of nanoclay formations and wood fiber levels on central composite designed polyethylene composites. *J. Compos. Mater.*, **2015**, 49(9), 1127-1139.
- [67] Dun, M. Y.; Fu, H. T.; Hao, J. X.; Shan, W. D.; Wang, W. H. Tailoring flexible interphases in bamboo fiber-reinforced linear low-density polyethylene composites. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2021**, 150, 106606.
- [68] Oliveira de Castro, D.; Frollini, E.; Ruvolo-Filho, A.; Dufresne, A. "Green polyethylene" and curauá cellulose nanocrystal based nanocomposites: effect of vegetable oils as coupling agent and processing technique. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2015**, 53(14), 1010-1019.
- [69] Liu, W. D.; Qiu, J. H.; Chen, T. T.; Fei, M. G.; Qiu, R. H.; Sakai, E. Regulating tannic acid-crosslinked epoxidized soybean oil oligomers for strengthening and toughening bamboo fibers-reinforced poly(lactic acid) biocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 181, 107709.
- [70] 宋伟. 聚多巴胺仿生增容毛竹粉/高密度聚乙烯界面效应与调控. 北京: 北京林业大学, **2020**.
- [71] Hu, X. X.; Chen, Z. H.; Cao, Y.; Chen, Z. J.; Zhang, S. B.; Song, W. The effect of modifier on properties of bamboo powder/high-density polyethylene composites. *For. Prod. J.*, **2019**, 69(4), 313-321.
- [72] Balla, V. K.; Kate, K. H.; Satyavolu, J.; Singh, P.; Tadimetri, J. G. D. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: processing and prospects. *Compos. B Eng.*, **2019**, 174, 106956.
- [73] 童伟. 落麻纤维增强聚乙烯复合材料的制备及性能研究. 北京: 北京化工大学, **2012**.
- [74] Saleh, M. A.; Taha, I.; Ebeid, S. J. Correlation of injection moulding parameters with mechanical and morphological aspects of natural fibre reinforced thermoplastics. *Materialwiss. Werkstofftech.*, **2018**, 49(2), 193-205.
- [75] 许瑞, 徐闻, 范英, 罗利琴. 苎麻/LLDPE 复合材料力学性能的研究. *复合材料学报*, **2001**, 18(4), 23-28.
- [76] Ning, H. B.; Pillay, S.; Lu, N.; Zainuddin, S.; Yan, Y. Z. Natural fiber-reinforced high-density polyethylene composite hybridized with ultra-high molecular weight polyethylene. *J. Compos. Mater.*, **2019**, 53(15), 2119-2129.
- [77] Dun, M. Y.; Hao, J. X.; Wang, W. H.; Wang, G.; Cheng, H. T. Sisal fiber reinforced high density polyethylene pre-preg for potential application in filament winding. *Compos. B Eng.*, **2019**, 159, 369-377.
- [78] Torres, F. G.; Aragon, C. L. Final product testing of rotational moulded natural fibre-reinforced polyethylene. *Polym. Test.*, **2006**, 25(4), 568-577.
- [79] León, L. D. V. E.; Escocio, V. A.; Visconte, L. L. Y.; Junior, J. C. J.; Pacheco, E. B. A. V. Rotomolding and polyethylene composites with rotomolded lignocellulosic materials: a review. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **2020**, 39(11-12), 459-472.
- [80] Castellanos, D.; Martin, P.; McCourt, M.; Kearns, M.; Butterfield, J.; Cassidy, P. Densification of fibre-reinforced composite polymers under rotational moulding conditions. *Plast. Rubber Compos.*, **2022**, 51(8), 423-435.