

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.010

干/湿法混炼挤出制备微米竹纤维改性PE-HD复合材料的性能对比

李阳,王海莹,尹妤晨,靖倩倩,邓巧云,戴红旗

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘要:本研究采用干法和湿法混炼挤出两种工艺方法制备了微米竹纤维(BMF)/高密度聚乙烯(PE-HD)复合材料,并对其微观形貌、力学性能和热膨胀性能进行了对比研究。结果表明,湿法制备的BMF/PE-HD复合材料具有更优异的界面结合效果、力学性能和尺寸稳定性。当BMF添加量达到60%时,湿法制备的样品拉伸强度高达55.45 MPa,比干法制备的样品高32.81%。在-30~60℃温度段,湿法制备的复合材料线性热膨胀系数低至 $26.11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,比干法制备的样品低14.03%,可与铝合金相媲美。此外,相比于干法,湿法所制备的BMF/PE-HD复合材料在相同BMF添加量下均展现出更好的动态力学性能、抗蠕变性能。湿法工艺更能够改善BMF的分散性和两相界面结合效果,从而制备出性能更优异的BMF/PE-HD复合材料,可为竹纤维改性高聚物复合材料的制备和高值化利用提供新思路 and 理论依据。

关键词:高密度聚乙烯;微米竹纤维;复合材料;湿法混炼;挤出成型

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0083-12

Performance comparison of micro-bamboo fiber modified PE-HD composites prepared by dry and wet mixing extrusion

LI Yang, WANG Haiying, YIN Yuchen, JING Qianqian, DENG Qiaoyun, DAI Hongqi

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Micron bamboo fiber (BMF)/high density polyethylene (PE-HD) composites were prepared by dry and wet mixing extrusion methods in this study, and their microstructure, mechanical properties and thermal expansion properties were compared. The results show that BMF/PE-HD composites prepared by wet method have better interfacial bonding effect, mechanical properties and dimensional stability. When the addition of BMF reach 60%, the tensile strength of the sample prepared by wet method is as high as 55.45 MPa, which is 32.81% higher than that of the sample prepared by dry method. In the temperature range of -30~60℃, the linear thermal expansion coefficient of the composites prepared by wet method is as low as $26.11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, which is 14.03% lower than that of the samples prepared by dry method, which is comparable to that of aluminum alloy. In addition, compared with dry method, BMF/PE-HD composites prepared by wet method show better dynamic mechanical properties and creep resistance under the same BMF content. The wet process can improve the dispersion of BMF and the bonding effect of two-phase interface, so as to prepare BMF/PE-HD composites with better performance, which can provide new ideas and theoretical basis for the preparation and high-value utilization of bamboo fiber modified polymer composites.

Keywords: high density polyethylene; micron bamboo fiber; composite; wet mixing; extrusion molding

随着“以竹代塑”政策的推进,利用生物质纤维等开发聚合物复合材料,以此替代塑料,有利于促进环境保护与可持续发展^[1-2]。生物质复合材料因其具有生物可降解性、可再生、环境友好等特点,被广泛应用于建筑、汽车、航空航天、包装等领域^[3-4]。

生物质复合材料的性能主要取决于亲水性生物质纤维和疏水性聚合物之间的界面结合效果,生物质纤维的无定形成分(半纤维素和木质素)和纤维素上的羟基是其亲水性的主要原因^[5],可以通过降低生物质纤维的亲水性来增强其与聚合物之间的界面

基金项目: 国家自然科学基金项目(31800488)

通信作者: 王海莹,博士,副教授,硕导,研究方向为生物质复合材料

收稿日期: 2026-01-29

引用格式: 李阳,王海莹,尹妤晨,等.干/湿法混炼挤出制备微米竹纤维改性PE-HD复合材料的性能对比[J].工程塑料应用,2026,54(4):83-94.

LI Yang, WANG Haiying, YIN Yuchen, et al. Performance comparison of micro-bamboo fiber modified PE-HD composites prepared by dry and wet mixing extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4):83-94.

结合作用,从而提高生物质复合材料的力学性能^[6-7]。因此,通过减少无定形成分的含量来改变生物质纤维的亲水性是较为有效的方法^[8]。关于生物质纤维的预处理(碱处理、酸处理、生物处理、微波处理、蒸汽爆炸等)已经进行了大量研究^[9]。其中,碱处理是生物质纤维应用最广泛、用途最广泛的预处理方法之一^[10]。Dembri等^[11]将短棕榈纤维(直径小于0.6 μm)经碱处理后,与生物炭和聚乳酸复合,制备的复合材料表现出更好的黏弹性行为,损耗模量和储能模量(G')分别达到516 MPa和2 463.64 MPa,表明其具有优异的能量耗散和阻尼能力,适用于抗冲击和抗振动应用。

混炼挤出法是常见的制备生物质复合材料的方法之一^[12],先将生物质纤维与聚合物基体充分混合,再通过混炼挤出方法将混合物加工成型。多数研究中,在制备生物质复合材料时,会在复合前将生物质纤维进行干燥。干法混炼挤出是一种工业上可行的低能耗工艺,有研究发现经化学改性的纸浆在加工过程中被纳米原纤化并均匀分散在聚合物基体中^[13]。Sato等^[14]使用烯基琥珀酸酐表面改性制备了直径范围在20 nm~1 μm 的疏水性微纳米纤维素,并添加10%的改性微纳米纤维素与高密度聚乙烯(PE-HD)混合,研究表明制得的复合材料拉伸强度为43.4 MPa,比含有未改性微纳米纤维素的复合材料分别高近70%,比纯PE-HD高100%。

生物质复合材料通常采用干法混炼挤出成型;常用的纤维干燥方法有烘箱干燥、冷冻干燥和喷雾干燥等^[15],但传统大多数干燥方法均会对纤维的形貌及特性产生不利影响,如干燥后的角质化作用会导致团聚、表面性能钝化,热降解导致结晶度和热稳定性降低等^[16]。因此前人针对干法混炼挤出粉尘污染、混合效率低、质量稳定性差及纤维团聚/热降解等固有弊端,已在部分复合材料领域开展湿法混炼挤出相关对比研究,证实了湿法工艺的改善作用。在橡胶复合材料领域,Xiao等^[17]将絮凝挤出技术与碳黑/添加剂/天然橡胶复合材料连续混合技术结合,通过碳黑作用与双螺杆剪切实现乳胶絮凝,在双转子连续混合机中完成连续混合,不仅规避了干法工艺问题,更促进填充-橡胶网络形成,使材料黏度温度敏感性减弱、挤出膨胀现象减少,制得的复合材料拉伸强度、回弹率和耐磨性较干混分别提升11%、31%和9%,为橡胶复合材料绿色连续生产

提供了技术支撑;在生物质纤维基聚合物复合材料领域,Lo等^[18]通过以水为增塑剂的湿法挤出工艺,实现了软木牛皮纤维质量分数在10%至90%范围内的复合材料制备,突破了高纤维含量复合材料的成型限制,并成功制备出适用于包装的螺旋盖演示件,为复杂形状制品开发提供了新路径。Sato等^[19]以湿法挤出工艺制备了改性纤维素/PE-HD复合材料,结果表明,该工艺下复合材料的模量和强度显著提升,含17.6%烯基琥珀酸酐(ASA)改性微纤化纤维素(AMFC)的复合材料的拉伸弹性模量为2.33 GPa,比纯PE-HD高出近120%。Rousseaux等^[20]在聚丙烯/黏土纳米复合材料的水辅助挤出研究中已明确验证,水分在复合体系中可发挥关键调控作用,水分可形成填料的水性悬浮体系,在熔融混炼过程中有效提升填料分散均匀性、减少团聚,同时通过润滑作用降低加工剪切带来的材料损伤。上述研究均为本文开展微米竹纤维/PE-HD湿法混炼挤出制备高性能复合材料提供了重要的理论参考与实践依据。

然而,目前对于干法与湿法这两种混炼挤出工艺路线的系统性对比研究尚显不足,这使得研究人员难以针对特定应用确立最优的工艺路线。因此本研究以竹纤维为原料,制备了粒径为5~100 μm 的微米竹纤维(BMF),以干法、湿法混炼挤出两种不同工艺制备BMF改性PE-HD复合材料,对比研究了BMF在聚合物基体中的分散性和增强效果,并对两种工艺制备的BMF/PE-HD复合材料的力学性能、热膨胀性能进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-HD:8008H,中国石化金陵石化公司;

竹刨花:毛竹加工厂的切削废料,浙江省杭州市竹老爹竹匠坊;

马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE):P875047,上海麦克林生化科技股份有限公司;

NaOH:纯度 $\geq 96\%$,上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双辊哈克流变仪:HAAKE Minilab II,德国赛默飞世尔仪器有限公司;

微型注射成型机:WZS10D,武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

高速搅拌机:WFB-A3,浙江西屋电气股份有限公司;

模压机:32T,东莞市正工机电设备科技有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:CMT 4000,深圳三思材料检测有限公司;

直联旋片式真空泵:2XZ-1,郑州生化仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):Regulus 8100,日本日立公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLETIS10,美国 Thermo SCIENTIFIC 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:2036 E202,日本 Rigaku 公司;

万能力学试验机:CMT 4204,上海三思纵横机械制造有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA-242D,德国耐驰公司;

静态热机械分析(TMA)仪:TMA 402 F1,德国耐驰公司。

1.3 干法混炼挤出制备 BMF/PE-HD 复合材料

图1为干法、湿法混炼挤出PE-HD样品制备流程图。如图1所示,将购得的竹刨花破碎后置于高速搅拌机中进行粉碎过筛,得到粒径为5~100 μm

的BMF。将BMF置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12 h得到干法BMF(D-BMF)。再将D-BMF与PE-HD、MAPE按一定比例混匀后送入哈克流变仪中,通过双螺杆混炼挤出得到D-BMF改性PE-HD复合材料,记为D-BMF/PE-HD。

将挤出的样品造粒后置于注塑机中注射成型,得到的样品留作后续抗弯测试使用。注塑机料筒温度为170 $^{\circ}\text{C}$,模具温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 湿法混炼挤出制备 BMF/PE-HD 复合材料

如图1所示,将竹刨花破碎后置于2%浓度的NaOH溶液中,经90 $^{\circ}\text{C}$ 高温水浴处理6 h后,在室温下放置2 h。将碱处理后的竹纤维用去离子水洗涤至中性,放入高速搅拌机中机械解纤2 min,得到BMF(粒径为5~100 μm)的悬浮液;将BMF悬浮液真空抽滤至不滴水状态,得到BMF湿浆(含水率在70%左右),在本文中记为W-BMF。再将W-BMF与PE-HD、MAPE按一定比例混匀后送入哈克流变仪中,通过双螺杆混炼挤出得到W-BMF改性PE-HD复合材料,记为W-BMF/PE-HD。挤出过程中需要排气,即在排气口处接通真空泵及时抽出蒸发水分,螺杆速度控制在25 r/min;将复合材料置于105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥12 h,备用。具体造粒、注塑工艺过程与上述制备干法复合材料的过程相同。

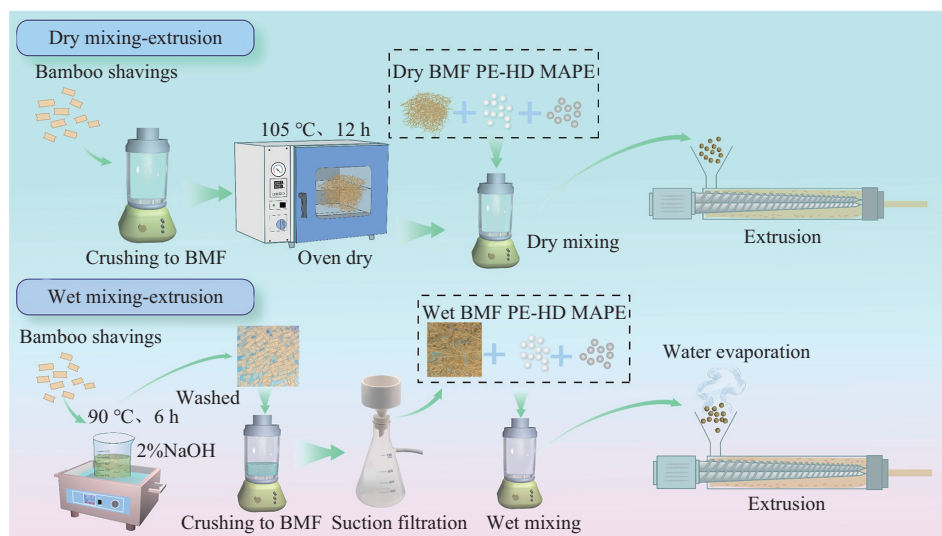


图1 干法、湿法混炼挤出BMF/PE-HD样品制备流程图

Fig. 1 Flow chart of BMF/PE-HD sample preparation by dry and wet mixing-extrusion process

本文采用系统性命名规则以区分不同BMF含量与成型工艺的复合材料:样品名称以BMF质量分数为基础,如添加10%和30%质量分数的BMF的复合材料分别标记为“10BMF/PE-HD”和“30BMF/

PE-HD”;同时,为进一步区分两种成型工艺,干法混炼挤出样品前标注“D-”,湿法混炼挤出样品前标注“W-”。二者组合形成完整标识,例如湿法制备的含30%质量分数BMF的样品记为“W-30BMF/PE-

HD”,干法制备的样品记为“D-30BMF/PE-HD”。复合材料配方见表1。

表1 BMF/PE-HD 复合材料各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component of BMF/ PE-HD composites

Sample	PE-HD	MAPE	BMF
PE-HD	100	0	0
10BMF/PE-HD	87	3	10
20BMF/PE-HD	77	3	20
30BMF/PE-HD	67	3	30
40BMF/PE-HD	57	3	40
50BMF/PE-HD	47	3	50
60BMF/PE-HD	37	3	60
70BMF/PE-HD	27	3	70

1.5 性能测试与表征

1.5.1 FTIR 分析

采用FTIR仪以 3 cm^{-1} 的分辨率对两种不同工艺制备的BMF/PE-HD复合材料的FTIR数据进行采集,采集范围为 $4\,000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,扫描速度为 64 cm^{-1} 。

1.5.2 FESEM 分析

采用FESEM观察BMF微观形貌以及干/湿法混炼挤出复合材料的拉伸断面形貌。其中干法制备的BMF需在烘箱中烘干。为观察湿法制备的BMF的形貌特征,先将BMF悬浮液抽滤后制成湿膜,依次放入乙醇、丙酮溶液中各浸泡4次,每次1 h,以置换掉湿膜中残余的水分;最后将浸泡完成的湿膜取出放入冷冻干燥机中干燥48 h后待测。所有样品在送入FESEM前都需经过60 s的喷金溅射。

1.5.3 XRD 分析

采用XRD仪测试样品的晶体结构。采用管电压40 kV,管电流为30 mA,扫描角度 $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。将样品用模压机压缩成薄片。将制备的样品在测试前切成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。

1.5.4 拉伸与弯曲性能测试

使用万能试验机测试BMF/PE-HD复合材料的拉伸和弯曲性能。每种配比测试六个样品,取其平均值并计算标准差。

拉伸性能测试样品来自于哈克流变仪挤出成型的样条,长度为50 mm,宽度为4 mm,厚度为1 mm。根据GB/T1040.2-2022标准,拉伸性能测试中跨度为30 mm,拉伸速度为2 mm/min。

弯曲性能测试样品成型过程如下:将挤出得到的复合材料样条造粒后,再置于注塑机中注射成

型。注塑机料筒温度为 175°C ,模具温度为 60°C 。注塑得到的复合材料样品的长度为80 mm,宽度为10 mm,厚度为4 mm。根据GB/T9341-2008标准,弯曲性能测试中支点跨度为64 mm,压杆速度为2 mm/min。

1.5.5 DMA 测试

利用DMA仪测量样品的动态力学性能。测试采用拉伸模式,选择频率为5 Hz。测试样品的长度为50 mm,宽度为4 mm,厚度为1 mm。测试过程在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率、5 N的动态载荷、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的振幅下进行。每种配方测试三个样品,取其平均值。

1.5.6 TMA 测试

利用TMA仪测试复合材料的线性热膨胀系数(LCTE)。样品长度为25 mm,宽度为4 mm,厚度为1 mm。在氮气氛围中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行升温,在 $-30\sim 20^\circ\text{C}$, $20\sim 60^\circ\text{C}$, $-30\sim 60^\circ\text{C}$ 三个温度段下测定样品的LCTE值。每种配方测试三个样品,取其平均值。

1.5.7 蠕变性能分析

利用DMA仪测量BMF/PE-HD复合材料的蠕变性能。蠕变测试选用拉伸模式,在三种不同温度条件(设置测试温度分别为 30°C 、 50°C 、 80°C)下进行,测试应力设定在1.5 MPa。

2 结果与讨论

2.1 BMF/PE-HD 复合材料的FTIR 分析

对BMF、PE-HD以及干法工艺、湿法工艺制备的BMF/PE-HD复合材料进行FTIR表征,结果如图2所示。在 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于—OH的伸缩振动,在两种BMF/PE-HD复合材料中该峰均基本消失,说明水分已基本脱除。BMF在 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,162\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现C—O伸缩振动峰和C—O—C非对称伸缩振动峰,均为纤维素特征吸收峰^[21]。在D-BMF中, $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 处出现了半纤维素C=O的伸缩振动吸收峰;经碱处理后,在W-BMF的谱图中该峰基本消失,表明半纤维中的某些基团会在C=O吸收峰所在区域被碱性溶液溶解^[22]。位于 $1\,245\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰代表半纤维素和木质素中CO—OR的伸缩振动,碱处理后的W-BMF在该处的特征峰强度明显降低,这也表明了半纤维素和木质素的部分脱除^[23]。此外,在W-BMF与W-60BMF/PE-HD复合材料中,表征木质素芳香族骨架伸缩振动的吸收峰($1\,598\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,506\text{ cm}^{-1}$)发生明显变化,进一步证

明部分木质素从竹纤维中脱除^[23]。PE-HD的特征峰在2 912、2 847、1 469、715 cm^{-1} 处的峰值为 $-\text{CH}_2-$ 的振动^[24]。在D-BMF/PE-HD或W-BMF/PE-HD复合材料的FTIR光谱中,可以看到D-BMF或W-BMF中所含的典型官能团特征峰在对应的复合材料光谱中均有显现,意味着BMF在PE-HD基体中得到了良好的分散。

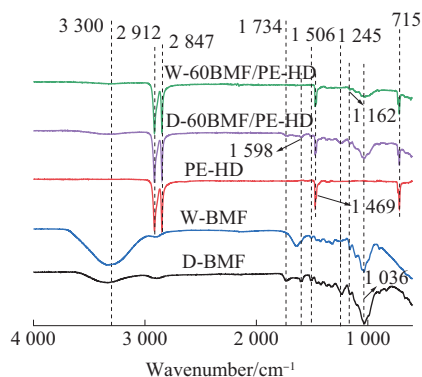


图2 BMF、PE-HD、BMF/PE-HD复合材料的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of BMF, PE-HD and BMF/PE-HD composites

2.2 BMF及PE-HD的微观形貌分析

图3为纯PE-HD的拉伸断面形貌、D-BMF和W-BMF的微观形貌及其粒径分布图。从图3g、图3h可见,BMF直径分布在5~100 μm ,主要集中于10~30 μm 。从图3a、图3b可见,纯PE-HD的表面凹凸不平,并伴有细小的褶皱。且纯PE-HD的拉伸断面呈现出典型的韧性断裂特征,表现为光滑的撕裂纹和局部塑性变形^[25]。图3c、图3d展示了经机械处理的D-BMF的微观形貌,可以清晰地观察到纤维表面存在明显的机械加工痕迹,纤维表面呈现典型的纵向劈裂特征,这是机械处理过程中纤维束解离的结果。图3e、图3f显示了竹刨花经碱液和湿法机械处理后呈现出明显的解纤效果,W-BMF表面也呈现典型的纵向劈裂特征,这与D-BMF经机械处理得到结果相似;此外图中可见湿法机械解纤后纤维发生分散细化,微米纤维上伴随着少量纳米纤维,将这种W-BMF用作增强材料时有助于增加纤维与PE-HD基体的接触面积,从而提高两相的界面结合强度。

2.3 BMF/PE-HD复合材料的微观形貌分析

图4分别为干法和湿法混炼挤出制备的BMF/PE-HD复合材料经力学试验机拉断后的断面形貌,其中BMF质量分数分别为10%、30%和60%。如图4a至图4d,当BMF质量分数为10%和30%时,复合

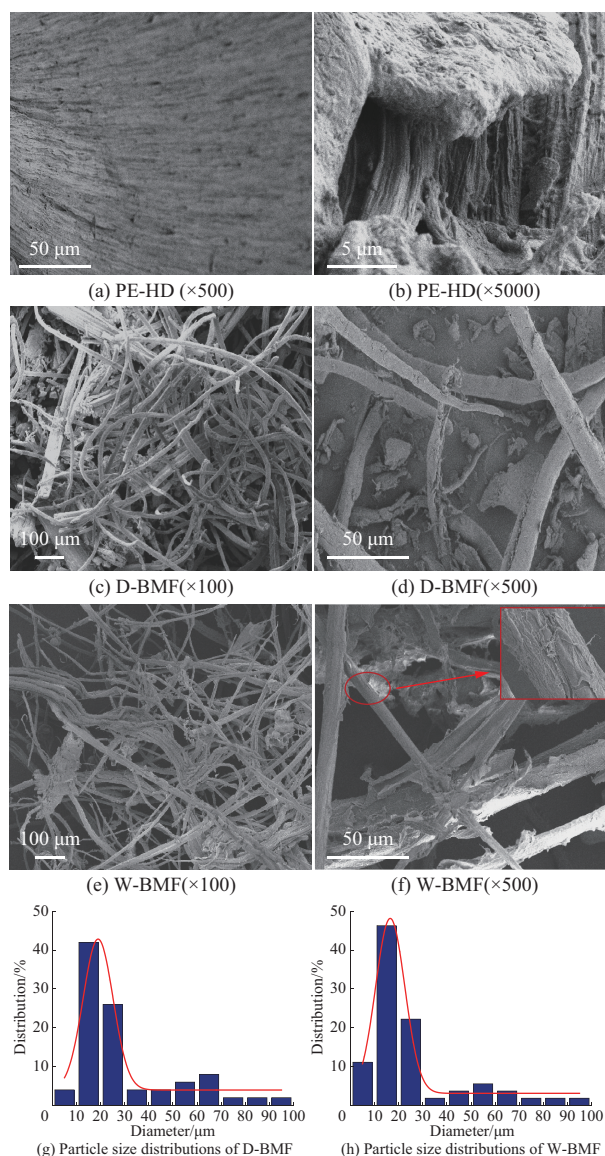


图3 PE-HD的拉伸断面图及D-BMF、W-BMF的微观形貌和粒径分布图

Fig. 3 Tensile fracture surface of PE-HD and microscopic morphologies along with particle size distributions of D-BMF, W-BMF

材料表面凹凸不平,但无明显的纤维团聚。如图4e、图4f,当BMF添加质量分数为60%时,干法制备的复合材料有明显区别于其他图像的形貌,BMF在PE-HD基体中发生了部分团聚,两相界面结合较为松散。如图4b、图4d、图4f,BMF在湿法制备的复合材料中分散更为均匀,有望对复合材料的力学性能起到增强效果。

通过SEM图对比分析可见,湿法工艺处理的BMF在PE-HD基体中的界面结合效果显著优于干法工艺。在图4a、图4c、图4e中可见,D-BMF与PE-HD界面结合区域有明显缝隙,纤维易被拔出,说明

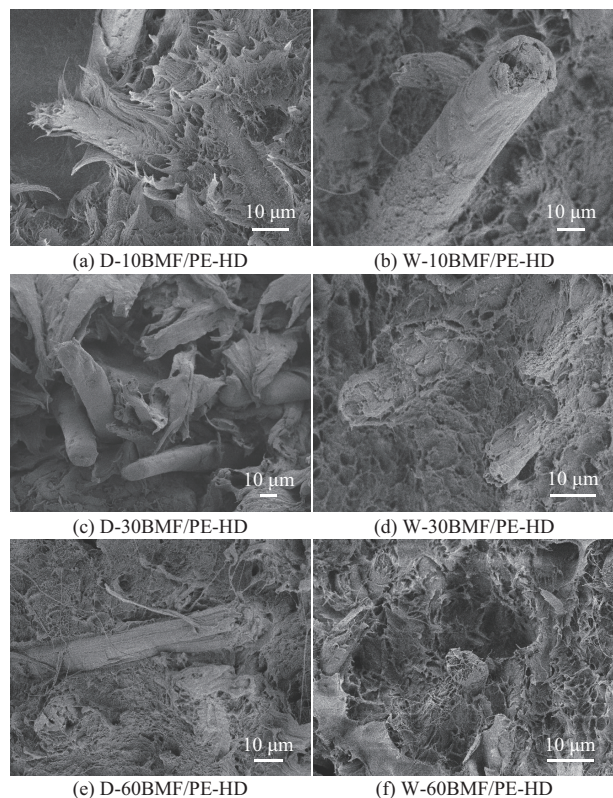


图4 D, W-10BMF/PE-HD、D, W-30BMF/PE-HD、D, W-60BMF/PE-HD 材料的拉伸断面SEM照片

Fig. 4 Tensile fracture SEM photos of D, W-10BMF/PE-HD, D, W-30BMF/PE-HD and D, W-60BMF/PE-HD composites

界面结合效果较差。从图4b、图4d、图4f中可见, W-BMF被PE-HD基体良好包覆,界面区域无明显缝隙,湿法解纤后的BMF与PE-HD基体间形成较为牢固的三维网状机械互锁结构,该结构相较于干法工艺的松散界面结构(如图4e),可实现外部应力在纤维与基体之间的高效、均匀传递;当复合材料受外力时,应力通过界面快速传递至刚性BMF纤维网络,避免局部应力集中,从而同步提升复合材料的力学性能以及尺寸稳定性等综合性能;而干法工艺中,干燥BMF易团聚、界面存在缝隙,应力传递受阻,易在界面处产生裂纹并扩展,导致性能劣化。这是因为湿法工艺中,碱处理脱除了BMF表面的部分半纤维素、木质素等无定形杂质,使得BMF表面变得粗糙,易与PE-HD基体形成机械互锁。在湿法混炼挤出过程中,BMF中的水分起到膨润纤维和增塑的作用^[18],可减少机械剪切对纤维的破坏,促进BMF在挤出机双螺杆啮合过程中进一步机械解纤,以改善BMF在复合材料中的分散性。

2.4 BMF/PE-HD复合材料的XRD分析

图5为BMF、PE-HD以及干法、湿法制备的

BMF/PE-HD复合材料的XRD谱图。由图可见,干法、湿法制备的BMF的主峰均在 16° 和 22° 附近,分别代表(101)和(002)晶面^[26],表明BMF为I晶型结构^[27]。根据Segal法计算BMF的结晶度^[28],D-BMF的结晶度为57.63%;W-BMF的结晶度为72.22%,相较于D-BMF提高了25.32%,这表明碱处理脱除了纤维中部分无定形物质,提高了BMF的结晶度^[19,29],有助于增强纤维自身的结构强度与力学承载能力。PE-HD在 2θ 为 21.6° 和 23.9° 附近有明显的衍射峰,分别对应PE-HD的(110)和(200)晶面。所有BMF/PE-HD复合材料样品在 21.6° 和 23.9° 处仍可见PE-HD的典型衍射峰,可见BMF在与PE-HD共混后的结晶形式没有发生明显改变,说明复合后PE-HD的结晶结构得以保留。

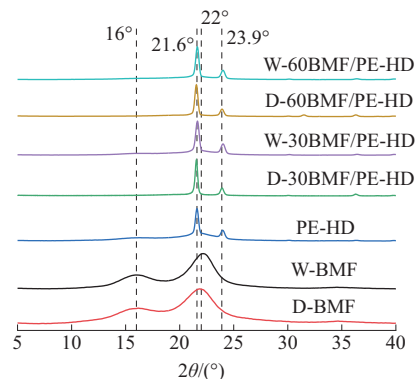


图5 BMF、PE-HD、BMF/PE-HD复合材料的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of BMF, PE-HD and BMF/PE-HD composites

2.5 BMF/PE-HD复合材料的拉伸和弯曲性能分析

图6展示了纯PE-HD及不同BMF含量复合材料的力学性能测试结果。如图6a、图6c可见,纯PE-HD的拉伸强度和弯曲强度分别为15.30 MPa和32.30 MPa。在BMF质量分数为10%~60%时,BMF/PE-HD复合材料的拉伸性能和弯曲性能均随着BMF添加量的增加而提升。这与许多文献相似,如Wang等^[30]制备的经浸渍改性处理的竹纤维增强PE-HD复合材料,当纤维质量分数为30%时,其弯曲强度和弯曲模量分别相较于纯PE-HD提高了44.19%和68.99%。Sakakibara等^[31]将直径范围在20~200 nm的木纤维与PE-HD复合,制得复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度比纯PE-HD的分别提高了140%和84%。Yano等^[32]将粒径在10~50 μm的纸纤维改性后加入PE-HD中,复合材料表现出显著的性能提升,其拉伸弹性模量和拉伸强度分别达到

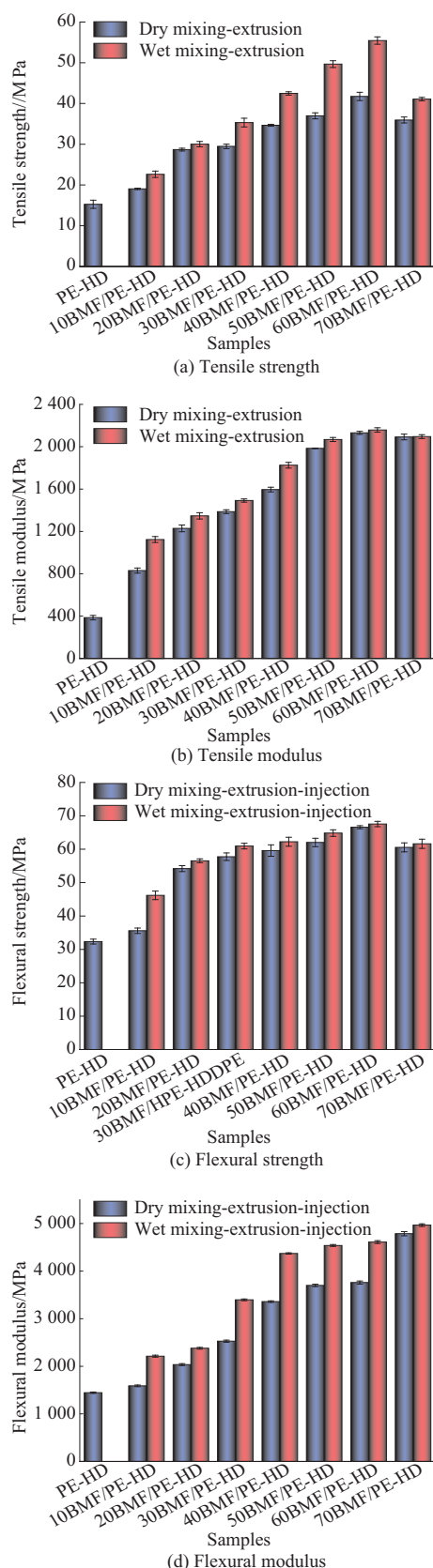


图6 干法、湿法BMF/PE-HD复合材料的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of BMF/PE-HD composites prepared by dry/wet method

3.32 GPa和51.20 MPa,同时其热膨胀系数较纯PE-HD降低了超过67%。

如图6a、图6c所示,BMF在30%添加量下,干法工艺制备的D-30BMF/PE-HD复合材料,其拉伸强度与弯曲强度分别提升至29.48 MPa和57.76 MPa,相较于纯PE-HD材料分别实现92.68%和78.82%的性能提升;湿法工艺制备的W-30BMF/PE-HD复合材料表现更为优异,拉伸强度和弯曲强度分别达到35.31 MPa和60.95 MPa,较纯PE-HD的增幅分别为130.78%和88.70%。值得注意的是,Nie等^[33]报道的30%微纤丝纤维素(MFC)增强PE-HD复合材料(30% MFC/PE-HD),其弯曲强度为54.4 MPa,低于本研究中同纤维添加比例下两种工艺制备的BMF/PE-HD复合材料的弯曲强度。当BMF添加量达到60%时,干法复合材料拉伸强度和弯曲强度分别提升至41.75 MPa和66.59 MPa,相较于纯PE-HD分别提高了172.88%和106.16%;而湿法制备的样品则表现出更优异的增强效果,其拉伸强度和弯曲强度分别达到55.45 MPa和67.54 MPa,较PE-HD分别提升了262.42%和109.10%。此时,湿法制备样品拉伸强度比干法制备的高出32.81%。此外,如图6b、图6d,湿法复合材料的拉伸弹性模量和弯曲模量也较干法有所提升,表明湿法复合材料的刚性更好,抵抗外力破坏的能力更高。当BMF质量分数增加至70%时,纤维的团聚现象加剧,在受力时易引发应力集中,导致复合材料拉伸和弯曲强度下降。

BMF与PE-HD基体结合时能够有效承载外部应力并通过BMF三维网络进行应力传递,减少了应力集中,延缓裂纹扩展,从而提高了复合材料整体的力学性能。然而干/湿法混炼工艺制备的复合材料的这种性能差异源于两种工艺的微观作用机制差异:干法工艺中,干燥的BMF在加工过程中易发生损伤,且在干法混炼时易发生团聚,导致两相界面结合较弱。而湿法工艺中水分子的进入使纤维发生适度膨润,降低了纤维与纤维之间的引力,不仅减少了生产加工的阻力,还有效降低了加工过程中的纤维损伤,同时促进了双螺杆啮合作用下的纤维解纤过程,最终使得纤维在基体中形成了更完善的三维网络机械互锁结构,从而实现了更显著的增强效果。

2.6 BMF/PE-HD复合材料的动态力学性能分析

G' 是材料在动态力学分析中弹性行为的量度,反映了材料在形变过程中储存能量的能力。BMF/

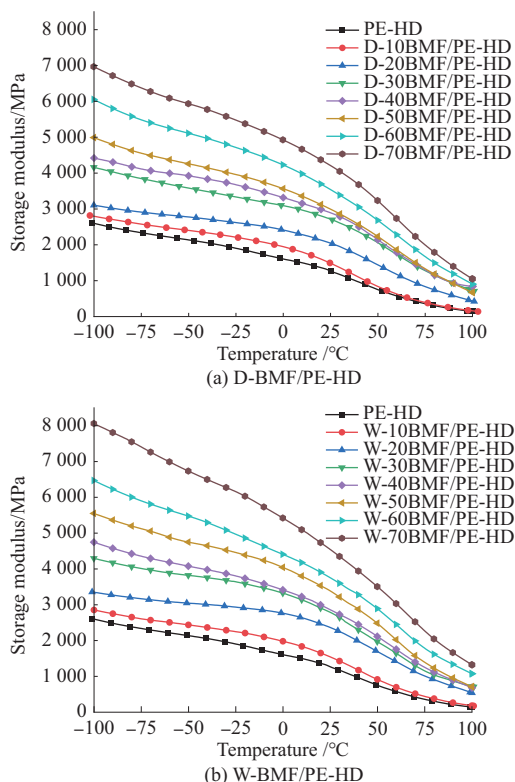


图7 干法、湿法制备BMF/PE-HD复合材料的储能模量图

Fig. 7 Storage modulus of BMF/PE-HD composites prepared by dry and wet method

PE-HD复合材料的 G' 随温度的变化如图7所示。从图7可以看出,BMF/PE-HD的 G' 随温度的变化表现出典型的聚合物行为。在低温区域(-100~0℃),所有样品的 G' 均较高,这表明材料处于玻璃态,分子链段运动受限,表现出较高的刚性^[34]。随着温度的升高, G' 逐渐下降,模量的急剧降低表明材料从玻璃态向高弹态转变;这一过程中,分子链段开始解冻,材料变得柔软, G' 显著减小^[35-36]。从动态力学分析结果可以看出,添加BMF后,PE-HD复合材料的 G' 显著提高,且随着BMF含量的增加,干/湿法混炼挤出工艺制备的复合材料的 G' 均呈现上升趋势。这是因为当BMF分散在PE-HD基体中时,其刚性结构能够有效限制PE-HD分子链的运动,从而能提高复合材料的整体刚度。对比相同BMF含量制备的复合材料,湿法比干法制备的复合材料表现出更高的 G' 。在-100℃时,纯PE-HD的 G' 为2 612 MPa。当BMF添加质量分数为30%时,干法、湿法制备的复合材料 G' 的最高值分别为4 185 MPa和4 309 MPa,相比于纯PE-HD分别提高了60.22%和64.97%。当BMF质量分数提高至60%时,干法、湿法复合材料 G' 分别达到6 053 MPa和6 390 MPa,相

比于纯PE-HD分别提高了131.74%和144.64%。当BMF质量分数达到70%时,干法、湿法制备的复合材料 G' 达到最高值,且湿法制备的复合材料比干法制备的复合材料 G' 相比提高了15.89%。这是因为湿法混炼过程中,水分具有膨润纤维和增塑作用,使得BMF能更好地分散在PE-HD基体中,减少了纤维的团聚,从而提高了BMF与基体的界面结合强度。良好的分散性使得应力能够更均匀地传递到BMF上,增强了复合材料的刚性。

2.7 BMF/PE-HD复合材料的蠕变性能分析

图8为PE-HD及BMF/PE-HD复合材料在三个温度(30、50、80℃)下应变随时间的变化情况。由于复合材料中存在线型热塑性聚合物基体,在长期使用过程中因外力或自身重力的作用会出现蠕变现象,并表现出严重的时间依赖性和温度依赖性^[37-38]。如图8可见,BMF/PE-HD复合材料在高温下的蠕变变形相较于低温环境明显提高。

从蠕变行为来看,复合材料的蠕变过程主要分为两个阶段:减速蠕变与稳态蠕变,表现为应变速率逐渐减慢并最终趋于平衡^[39]。随着BMF含量的增加,BMF/PE-HD复合材料的应变逐渐减小,表明其抗蠕变性能不断改善。如图8所示,W-60BMF/PE-HD和D-60BMF/PE-HD复合材料在三个温度下拉伸60 min后的应变相较于PE-HD均减少75%以上,且随着温度的升高,蠕变变形增大。高填充量的BMF/PE-HD复合材料相较于低填充量的BMF/PE-HD复合材料具有更强的力学稳定性。这是因为BMF在复合材料内构建的纤维网络与聚合物基体形成了更牢固的界面结合^[40],可以有效阻碍聚合物分子链的运动与滑移。

此外,对比两种不同制备工艺可以发现,相同BMF含量下,湿法制备的复合材料比干法具有更优异的抗蠕变性能。如图8a、图8d,在30℃下,PE-HD在60 min后的应变为0.51%。而D-60BMF/PE-HD和W-60BMF/PE-HD的应变分别为0.16%和0.14%,相比PE-HD分别减少了68.63%和72.55%。如图8c、图8f,在80℃下,D-60BMF/PE-HD和W-60BMF/PE-HD的应变分别为0.33%和0.21%,与PE-HD相比,分别减少了85.27%和90.63%。综合各温度下的测试数据可知,增加BMF含量有助于减小复合材料的蠕变变形,并且这一积极趋势在不同温度下均保持一致,未受温度变化影响。

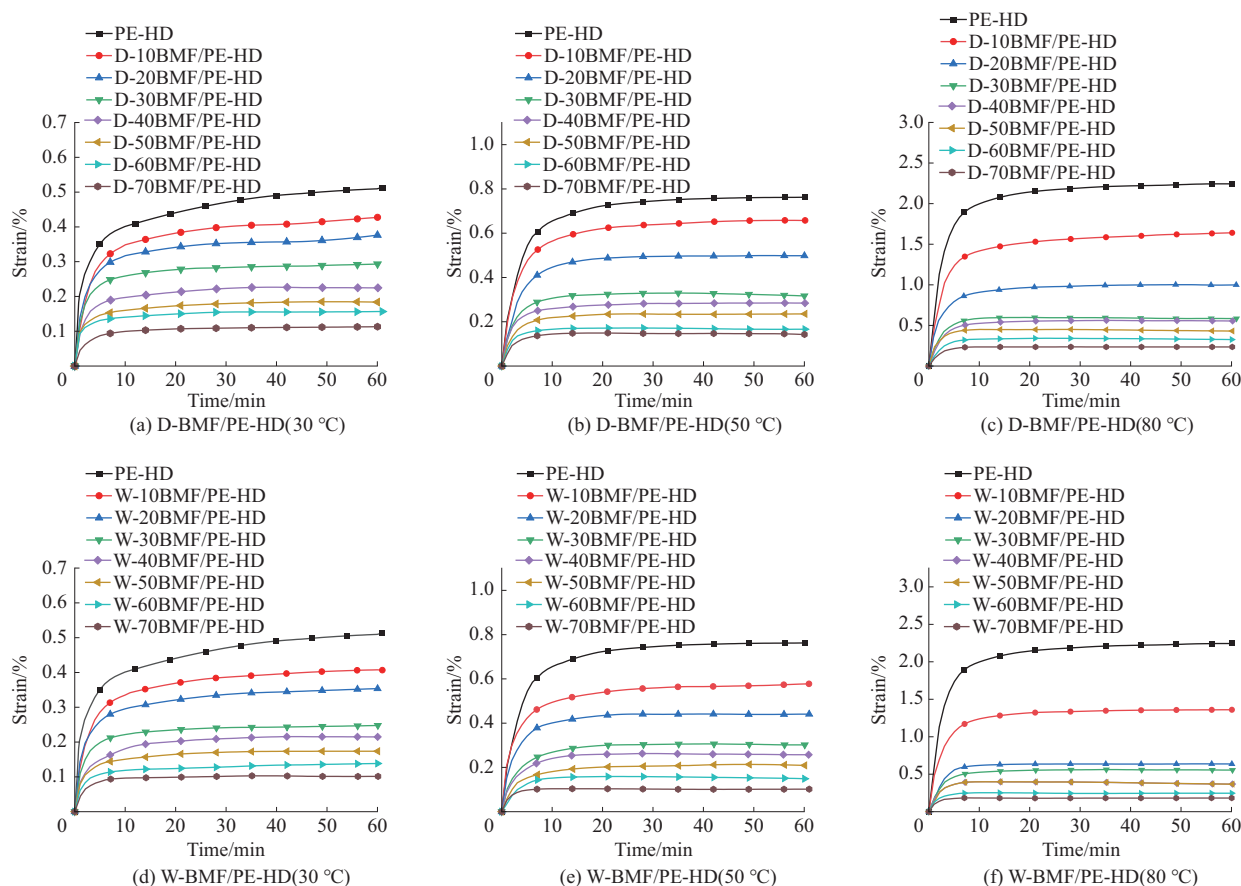


图8 D-BMF、W-BMF/PE-HD复合材料在三个温度(30、50、80 °C)下的蠕变性能

Fig. 8 Creep properties of D-BMF, W-BMF/PE-HD composites at three temperatures (30, 50, 80 °C)

2.8 BMF/PE-HD 复合材料的热膨胀性能分析

LCTE 是表征材料热膨胀性的关键指标,反映了材料在温度变化时的尺寸变化行为。已有研究证明,在生物基复合材料中添加纤维填料,可有效调控纤维相与基体相之间的界面结合强度,优化两相界面黏结性能,进而改善复合材料的尺寸稳定性^[41]。图9显示了添加BMF制备的PE-HD复合材料在降低线性热膨胀系数方面表现出优异的性能。

从图9a中可见,所有材料在-30~20 °C温度区间的LCTE值最低,这是因为低温下PE-HD分子链活动性降低,BMF的刚性结构对基体的约束作用更加明显,从而抑制了热膨胀,表现为较低的LCTE值。如图9b所示,在20~60 °C温度区间的LCTE值最高,这是因为PE-HD分子链在较高温度下运动能力增强,维持形态稳定的难度加大,导致基体膨胀显著。而如图9c所示,在-30~60 °C宽温段,LCTE值介于两者之间,整体趋势更为平缓。传统木塑材料在-30 °C~60 °C的LCTE值为 $47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[42],与本研究填充40% BMF的样品类似。在-30~60 °C,

纯PE-HD的LCTE值为 $124.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;当BMF添加质量分数为30%时,干法、湿法BMF/PE-HD复合材料的LCTE值分别为 $69.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $64.71 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,相较于PE-HD分别降低了44.11%和47.98%,当BMF添加量提升至60%时,干法、湿法BMF/PE-HD复合材料的LCTE值分别降至 $30.37 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $26.11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,相较于PE-HD分别降低了75.59%和79.01%;而湿法60BMF/PE-HD复合材料的LCTE值相较于D-BMF60BMF/PE-HD复合材料则降低了14.03%。在三个温度区间,BMF/PE-HD复合材料的LCTE值随着BMF含量的增加均呈现下降趋势,且湿法比干法制备的复合材料表现出更低的LCTE值。这是因为湿法工艺中BMF分散更均匀,与PE-HD基体形成了更加紧密的三维网状机械互锁结构,具有较强的界面结合效果。

3 结论

(1)采用干法、湿法混炼挤出工艺制备BMF/PE-HD复合材料。湿法混炼挤出工艺制备BMF/PE-HD复合材料时,其中碱预处理脱除了纤维中部分

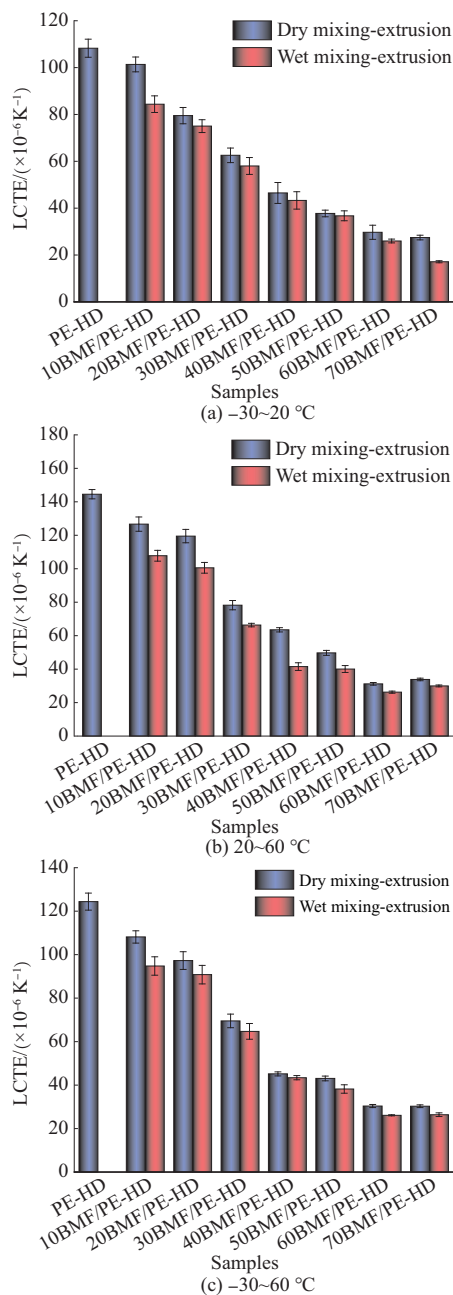


图9 干法、湿法BMF/PE-HD复合材料的LCTE

Fig. 9 LCTE of BMF/PE-HD composites prepared by dry/wet method

无定形物质,增加了BMF的表面粗糙度与比表面积;还提高了BMF的结晶度,增强了纤维自身的力学承载能力。湿法体系中水分可发挥膨润纤维和增塑作用,在螺杆剪切作用下有效提升BMF在PE-HD基体中分散均匀性,减少纤维团聚;促进基体与纤维表面的充分浸润,形成三维机械互锁结构,进一步改善BMF与PE-HD基体的界面结合,提升复合材料的综合性能。

(2)随着BMF的添加,BMF/PE-HD复合材料的拉伸性能、弯曲性能、抗蠕变性和尺寸稳定性均得

到提升。在BMF添加比例相同的条件下,采用湿法混炼挤出工艺制备的BMF/PE-HD复合材料,其力学强度和尺寸稳定性均优于采用干法混炼挤出工艺制备的BMF/PE-HD复合材料。

(3) BMF质量分数为60%时,制备的PE-HD复合材料综合性能最佳,采用湿法混炼挤出工艺制备的BMF/PE-HD复合材料,其拉伸强度为55.45 MPa、弯曲强度为67.54 MPa,LCTE值低至 $26.11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,可与铝合金相媲美。相较于传统木塑界面相容性欠佳、力学性能和尺寸稳定性受限的问题,经碱处理后的BMF精细度和结晶度较高,经湿法混炼挤出工艺调控后BMF纤维在聚合物基体中分散性更好,界面结合更优,不仅显著提升了复合材料的力学性能,还大大改良了其尺寸稳定性。

参考文献

- [1] 张亚慧,姜伯言,周昌平,等. “以竹代塑”发展理念、面临挑战与发展模式研究[J]. 林业工程学报,2025,10(4):10-18.
ZHANG Yahui, JIANG Boyan, ZHOU Changping, et al. Research on the development concept, models and challenges of “bamboo as a substitute for plastic” [J]. Journal of Forestry Engineering, 2025, 10(4):10-18.
- [2] 齐越,聂小语,姜伯言,等. 我国“以竹代塑”的市场现状、机遇与发展路径[J]. 林业工程学报,2025,10(4):1-9.
QI Yue, NIE Xiaoyu, JIANG Boyan, et al. The market capacity, opportunities, and development pathways of “bamboo as a substitute for plastic” in China [J]. Journal of Forestry Engineering, 2025, 10(4):1-9.
- [3] SAIFULLAH A, CHACKO N G, DHAKAL H N, et al. Valorisation of agricultural residue bio-mass date palm fibre in dry-blended polycaprolactone (PCL) bio-composites for sustainable packaging applications [J]. Waste and Biomass Valorization, 2024, 15(10): 5 805-5 817.
- [4] 杨皓奇,武发德,朱干宇,等. 纳米纤维素的改性与产业化及其在绿色建材中的应用[J]. 林业工程学报,2023,8(3):11-20.
YANG Haoqi, Wu Fade, Zhu Qianyu, et al. Recent progress of modification and industrialization for nanocellulose towards green building materials [J]. Journal of Forestry Engineering, 2023, 8(3): 11-20.
- [5] GABHANE J, KUMAR S, SARMA A K. Effect of glycerol thermal and hydrothermal pretreatments on lignin degradation and enzymatic hydrolysis in paddy straw [J]. Renewable Energy, 2020, 154:1 304-1 313.
- [6] MAHMOOD H, MONIRUZZAMAN M, YUSUP S, et al. Particulate composites based on ionic liquid-treated oil palm fiber and thermoplastic starch adhesive [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016, 18(7):2 217-2 226.
- [7] MONIRUZZAMAN M, MAHMOOD H, YUSUP S, et al. Explor-

- ing ionic liquid assisted pretreatment of lignocellulosic biomass for fabrication of green composite[J]. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 2017, 96(9):376–379.
- [8] DIXIT S, YADAV V L. Comparative study of polystyrene/chemically modified wheat straw composite for green packaging application[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(3):1 307–1 326.
- [9] EBRAHIMI M, VILLAFLORES O B, ORDONO E E, et al. Effects of acidified aqueous glycerol and glycerol carbonate pretreatment of rice husk on the enzymatic digestibility, structural characteristics, and bioethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 228:264–271.
- [10] SAHU P, GUPTA M K. A review on the properties of natural fibres and its bio-composites: Effect of alkali treatment[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2020, 234(1): 198–217.
- [11] DEMBRI I, BELAADI A, LEKRINE A, et al. Structural and thermal properties of Alkali-treated biomass fibers and W. robusta waste reinforced PLA hybrid biocomposites[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2025, 70. DOI:10.1016/j.csite.2025.106170.
- [12] ZUHRI M Y M, NASRUDIN M A, NASRODIN M A M, et al. Mechanical properties under quasi-static loading of the core made of flax/poly(lactic acid) composite[J]. *Polimery*, 2021, 66(3): 193–197.
- [13] IGARASHI Y, SATO A, OKUMURA H, et al. Pre-fibrillation of pulps to manufacture cellulose nanofiber-reinforced high-density polyethylene using the dry pulp direct kneading method[J]. *Cellulose*, 2022, 29(5):2 985–2 998.
- [14] SATO A, KABUSAKI D, OKUMURA H, et al. Surface modification of cellulose nanofibers with alkenyl succinic anhydride for high-density polyethylene reinforcement[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 83:72–79.
- [15] WANG Q Q, YAO Q, LIU J, et al. Processing nanocellulose to bulk materials: A review[J]. *Cellulose*, 2019, 26(13):7 585–7 617.
- [16] LIU F, LU S, CAO W H, et al. Using cellulose-graft-poly(L-lactide) copolymers as effective compatibilizers for the preparation of cellulose/poly(L-lactide) composites with enhanced interfacial compatibility[J]. *Polymers*, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym14173449.
- [17] XIAO Y, HUANG Y G, LI B, et al. Wet continuous mixing technology and extrusion rheological properties of carbon black/natural rubber composites[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2024, 64(3):1 222–1 234.
- [18] LO RE G, ENGEL E R, BJÖRN L, et al. Melt processable cellulose fibres engineered for replacing oil-based thermoplastics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 458. DOI: 10.1016/j.cej.2023.141372.
- [19] SATO A, YOSHIMURA T, KABUSAKI D, et al. Multi-functional effect of alkenyl-succinic-anhydride-modified micro-fibrillated celluloses as reinforcement and a dispersant of CaCO_3 in high-density polyethylene[J]. *Cellulose*, 2019, 26(11): 6 641 – 6 651.
- [20] ROUSSEAUX D D J, SALLEM-IDRISSI N, BAUDOUIN A C, et al. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposites: A comprehensive study[J]. *Polymer*, 2011, 52(2):443–451.
- [21] 李欣, 钟士华, 陈红, 等. 毛竹不同构造中细胞化学成分及热稳定性研究[J]. *北京林业大学学报*, 2023, 45(8):156–162.
- LI Xin, ZHONG Tuhua, CHEN Hong, et al. Chemical composition and thermal stability of cells in different structures of *Phyllostachys edulis*[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2023, 45(8):156–162.
- [22] DESHPANDE A P, RAO M B, RAO C L. Extraction of bamboo fibers and their use as reinforcement in polymeric composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76(1):83–92.
- [23] LIN J Y, YANG Z X, HU X X, et al. The effect of alkali treatment on properties of dopamine modification of bamboo fiber/poly(lactic acid) composites[J]. *Polymers*, 2018, 10(4). DOI: 10.3390/polym10040403.
- [24] 赖文群, 王朝雨, 仵春祺, 等. 红外光谱法鉴别LLDPE和HDPE[J]. *分析仪器*, 2021(4):70–72.
- LAI Wenqun, WANG Chaoyu, WU Chunqi, et al. Identification of LLDPE and HDPE by infrared spectroscopy method[J]. *Analytical Instrumentation*, 2021(4):70–72.
- [25] 侯景宇. 微米纤维改性聚乳酸复合材料及改性机理研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2024.
- HOU Jingyu. Micro- and nano-fibre modified polylactic acid composites and modification mechanism research[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2024.
- [26] SLAVUTSKY A M, BERTUZZI M A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 110:53–61.
- [27] 罗苏芹, 戴宏杰, 黄惠华. 不同制备方法对菠萝皮渣纳米纤维素的构造影响[J]. *包装与食品机械*, 2018, 36(5):1–6.
- LUO Suqin, DAI Hongjie, HUANG Huihua. Effect of different preparation methods on the structure of nanocellulose in pineapple peels[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2018, 36(5):1–6.
- [28] NATA I F, WANG S S, WU T M, et al. Carbonaceous hydrogels based on hydrothermal carbonization of glucose with chitin nanofibers[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(13):3 522–3 525.
- [29] XIA Q Q, CHEN C J, YAO Y G, et al. A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(7):627–635.
- [30] WANG C C, WANG S, CHENG H T, et al. Mechanical properties and prediction for nanocalcium carbonate-treated bamboo fiber/high-density polyethylene composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(19):11 482–11 495.
- [31] SAKAKIBARA K, YANO H, TSUJII Y. Surface engineering of cellulose nanofiber by adsorption of diblock copolymer dispersant

- for green nanocomposite materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(37):24 893–24 900.
- [32] YANO H, OMURA H, HONMA Y, et al. Designing cellulose nanofiber surface for high density polyethylene reinforcement[J]. Cellulose, 2018, 25(6):3 351–3 362.
- [33] NIE J S, DENG Q Y, WANG H Y, et al. Mechanical and thermal properties of microfibril/HDPE composite enhanced by nano-calcium carbonate[J]. Materials Today Communications, 2024, 41. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.110902.
- [34] 文爱诗. 棒状竹纤维/HDPE 复合材料协同增强增韧体系的研究[D]. 福州:福建农林大学, 2023.
- WEN Aishi. Study on synergistic reinforcement and toughening system of rod-shaped bamboo fiber/HDPE composite[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2023.
- [35] 樊慧娟, 王晶, 张惠. 动态热机械分析在聚合物及复合材料中的应用[J]. 化学与粘合, 2017, 39(2):132–134.
- FAN Huijuan, WANG Jing, ZHANG Hui. Applications of dynamic mechanical thermal analysis in polymers and composite materials[J]. Chemistry and Adhesion, 2017, 39(2):132–134.
- [36] 付常青, 燕韵天, 常旬, 等. 环氧树脂/竹纤维复合材料性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7):13–19.
- FU Changqing, YAN Yuntian, CHANG Xun, et al. Properties of epoxy/bamboo fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7):13–19.
- [37] HAO X L, ZHOU H Y, XIE Y J, et al. Sandwich-structured wood flour/HDPE composite panels: Reinforcement using a linear low-density polyethylene core layer[J]. Construction and Building Materials, 2018, 164:489–496.
- [38] GACITUA W, BAHR D, WOLCOTT M. Damage of the cell wall during extrusion and injection molding of wood plastic composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10):1 454–1 460.
- [39] 欧荣贤, 姚开泰, 孙理超, 等. 木塑复合材料蠕变特性及预测方法的研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(6):1 734–1 753.
- OU Rongxian, YAO Kaitai, SUN Lichao, et al. State-of-the-art of the creep characteristics of wood-plastic composite and its prediction methods[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(6): 1 734–1 753.
- [40] YANG X H, WANG G Z, MIAO M H, et al. The dispersion of pulp-fiber in high-density polyethylene via different fabrication processes[J]. Polymers, 2018, 10(2). DOI: 10.3390/polym 10020122.
- [41] LEKRINE A, BELAADI A, DEMBRI I, et al. Fiber treatment impact on the thermal behavior of biomass/palm-fibers polylactic-acid hybrid biocomposites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 338. DOI:10.1016/j.matchemphys.2025.130651.
- [42] 赵丽梅, 何春霞, 朱方政, 等. 木质纤维填料对 PE - HD 基木塑复合材料热性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(3):13–18.
- ZHAO Limei, HE Chunxia, ZHU Fangzheng, et al. Effect of wood fiber fillers on thermal properties of PE - HD wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3): 13–18.