

天然植物纤维预处理方法对水泥基复合材料性能的影响研究进展

杨政险¹, 李 慷¹, 张 勇¹, 王 艳², 牛荻涛³

(1. 福州大学土木工程学院, 福州 350108; 2. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055;

3. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055)

摘 要: 近年来, 天然植物纤维用来增强水泥基材料受到了广泛关注。与合成纤维相比, 天然植物纤维具有绿色环保、质量轻、低成本、可再生等众多的优点, 在许多领域都有大量应用。然而, 天然植物纤维易吸水膨胀、与水泥基体相容性差, 不能直接应用于水泥基材料中, 需通过对天然植物纤维进行适当的预处理改善其对水泥基复合材料性能的不利影响。基于天然植物纤维的结构及材料组成, 综述了天然植物纤维的水处理、涂覆处理、蒸汽处理、碱处理、酸处理、硅烷偶联剂处理、混合处理等方法以及这些预处理方法对天然植物纤维增强水泥基复合材料性能影响的最新进展。

关键词: 天然植物纤维; 水泥基材料; 预处理; 性能

中图分类号: TU525.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0522-11

网络出版时间: 2022-01-19



Effect of Pretreatment Method of Natural Plant Fibers on Properties of Cement-Based Materials-A Short Review

YANG Zhengxian¹, LI Kang¹, ZHANG Yong¹, WANG Yan², NIU Ditao³

(1. School of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

3. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The use of natural plant fibers to reinforce cement-based materials has attracted recent attention. Compared with synthetic fibers, natural plant fibers have many advantages, such as green environmental protection, light weight, low cost, renewable, etc., and are widely used in many fields. However, natural plant fibers cannot be directly applied to cement-based materials since they are easy to absorb water and swell and have a poor compatibility with cement matrix. Therefore, a proper pretreatment of natural plant fibers is needed to improve the adverse effects of natural plant fibers on the properties of cement-based composites. This review represented recent work on the development of different pretreatment methods for natural plant fibers (i.e., water treatment, coating treatment, steam treatment, alkali treatment, acid treatment, silane coupling agent treatment and mixing treatment) based on the structure and material composition of natural plant fibers, as well as the effect of the pretreatment method on the properties of natural plant fiber reinforced cement-based composites.

Keywords: natural plant fibers; cement-based materials; pretreatment; properties

近年来, 随着环保意识的增强、不可再生资源的枯竭以及低碳绿色发展理念的推进, 人们对使用环境友好型资源来提高建筑业的可持续性产生了浓厚的兴趣。作为一种自然界中资源最丰富的天然高分子材

料, 天然植物纤维每年总增长量高达千亿吨, 是一种极易获取且经济实惠的绿色可再生资源^[1-2]。然而有研究表明, 这些可再生资源仅仅 5% 得到了有效利用, 绝大多数都被就地焚烧。焚烧过程中产生的大量

收稿日期: 2021-04-21。 修订日期: 2021-05-03。

基金项目: 福建省闽江学者特聘教授奖励计划(GXRC-19045); 福建省自然科学基金面上项目(2019J01235); 陕西省自然科学基金面上项目(2020JM-469); 国家自然科学基金面上项目(52078414)。

第一作者: 杨政险(1976—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 王 艳(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2021-04-21. Revised date: 2021-05-03.

First author: YANG Zhengxian (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zxyang@fzu.edu.cn

Correspondent author: WANG Yan (1982—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyanwjx@126.com

有害气体与烟雾对环境会造成极大的污染。天然植物纤维基复合材料具有密度小、高比强度、耐腐蚀等优点，在建筑、汽车、航天领域都发挥着重要的作用，特别是在建筑领域中用来增强水泥复合材料的研究与应用越来越受到人们的关注^[3-4]。利用可再生植物纤维作为水泥基材料的增强材料，一方面能够改善水泥基复合材料的诸多物理性能，另一方面也可以降低燃烧植物带来的环境污染问题，对自然资源再生利用、能源节约以及环境保护方面都具有重要的意义^[5]。

1 天然植物纤维的特性

天然植物纤维有以下几种类型，分别为韧皮纤维、叶纤维、种子纤维、草纤维以及木材纤维等。在一些常见的天然植物纤维中，麻类纤维(剑麻，黄

麻，亚麻，大麻)的机械性能较为优良，在强度与模量方面都足以与玻璃纤维相比^[6-7]。我国麻类资源极其丰富，是世界上分布最广、产量最多的国家(产量占全世界产量的 90%左右)。以麻类纤维为代表的天然纤维在欧美一些国家被较早地应用作复合材料的增强材料并展现了广阔的应用前景^[8-11]。

植物纤维由纤维素和非纤维素材料组成，如半纤维素、木质素、果胶和水溶性化合物，因此也被称之为纤维素纤维^[12]。一般来说，纤维素的含量在纤维的性能中起着很大的作用，并决定了纤维在复合材料中用作增强材料时的力学性能。与纤维素不同，非纤维素成分的增加往往会降低纤维的强度和模量，从而对天然纤维增强复合材料产生不利的影响。表 1 给出了常见天然纤维的化学组成^[13-14]。

表 1 常用天然植物纤维的化学组成^[13-14]
Table 1 Chemical composition of various natural plant fibers^[13-14]

Type of fiber	Cellulose	Lignin	Hemicellulose (or Petosan)	Pectin	Ash
Fiber flax	71.0	2.2	18.6–20.6	2.3	
Seed flax	43.0–47.0	21.0–23.0	24.0–26.0		5.0
Kenaf	31.0–57.0	15.0–19.0	21.5–23.0		2.0–5.0
Jute	45.0–71.5	12.0–26.0	13.6–21.0	0.2	0.5–2.0
Hemp	57.0–77.0	3.7–13.0	14.0–22.4	0.9	0.8
Ramie	68.6–91.0	0.6–0.7	5.0–16.7	1.9	
Kenaf	37.0–49.0	15.0–21.0	18.0–24.0		2.0–4.0
Jute	41.0–48.0	21.0–24.0	18.0–22.0		0.8
Abaca	56.0–63.0	7.0–9.0	15.0–17.0		3.0
Sisal	47.0–78.0	7.0–11.0	10.0–24.0	10.0	0.6–1.0
Henequen	77.6	13.1	4.0–8.0		

w is mass fraction.

表 2 列出了天然纤维与几种合成纤维的力学性能。虽然在模量方面天然纤维与合成纤维有较大的差距，但是这些纤维具有较高的抗拉强度，而且几种常

见的天然纤维(剑麻、亚麻、大麻)的密度与合成纤维相近甚至更小。天然纤维低密度、低成本的特点，在水泥基复合材料增强领域中展现出巨大的潜力。

表 2 天然植物纤维与一些常规纤维力学性能的比较^[15-17]
Table 2 Mechanical properties of natural plant fibers as compared with conventional reinforcing fibers^[15-17]

Fiber	Density/(g·cm ⁻³)	Elongation/%	Tensile strength/MPa	Young's modulus/GPa
Cotton	1.5–1.6	3.0–10.0	287–597	5.5–12.6
Jute	1.3–1.4	1.5–1.8	393–800	10–30.0
Flax	1.4–1.5	1.2–3.2	345–1 500	27.6–80.0
Hemp	1.5	1.6	550–900	70.0
Ramie	1.5	2.0–3.8	220–938	44.0–128.0
Sisal	1.3–1.5	2.0–14.0	400–700	9.0–38.0
Cordenka	1.8	13.0	833	20.0
Coir	1.2	15.0–30.0	175–220	4.0–6.0
Lyocell	1.4	11.0	552	23.0
Viscose	1.3	12.0	338	11.0
Softwood Kraft	1.5		1 000	40.0
E-glass	2.5	2.5–3.0	2 000–3 500	70.0
S-glass	2.5	2.8	4 570	86.0
Aramide(normal)	1.4	3.3–3.7	3 000–3 150	63.0–67.0
Carbon(standard)	1.4	1.4–1.8	4 000	230.0–243.0
Basalt	2.7	2.0	2 130	93.0

纤维素是由葡萄糖结构单元组成的直链状高分子碳水化合物, 存在于所有植物的细胞壁中, 是植物纤维的主要成分^[18]。纤维素在碳原子结构上分别有伯羟基与仲羟基, 这些带有极性的游离基团使得天然纤维呈亲水性。近年来的研究表明, 采用醚化、酯化、氧化和接枝共聚等化学手段可减弱或消除其表面极性^[19–20,26]。

半纤维素是植物纤维中除了纤维素与果胶以外的所有碳水化合物, 它的化学结构特别复杂, 且因植物种类而异^[21]。事实上, 它包括一系列不同的多糖: 木葡聚糖(XG)、木聚糖(XN)、甘露聚糖(MN)、半乳甘露聚糖(GalM)、半乳聚糖(GN)、阿拉伯半乳聚糖(AG)和阿拉伯聚糖(AN)^[22]。半纤维素由于其结构开放, 含有许多羟基和乙酰基, 具有很强的亲水性, 溶于碱性溶液, 在酸中容易水解^[23–24]。

果胶是杂多糖的统称, 主要由聚半乳糖醛酸组成。由于具有羧酸基团, 果胶是植物纤维中最亲水的化合物, 可以在高温下水解^[25]。

木质素是植物细胞壁中仅次于纤维素的第 2 大有机高分子物质, 它由苯基丙烷结构单元通过碳碳键(C—C)和醚键(C—O—C)连接而成的具有三维结构的天然酚类高聚物。木质素分子结构中含有酚羟基、醇羟基和羧基等多种活性基团^[26]。与纤维素、半纤维素相比, 木质素的氧含量较低, 在大多数生物物质原料中占 20%~40%^[27–29]。从本质上说, 木质素是完全无定形且疏水的, 在酸中难以水解, 易溶于碱性溶液。对于不同种类的植物而言, 木质素的含量是有差异的, 但其基本结构大致相同^[30–32]。

水泥基材料有个共同缺点就是材料呈脆性, 易开裂。大量随机分布的纤维不仅可以大大减少水泥基材料内部的原生裂缝, 并能有效的控制微裂纹的产生与发展, 显著提高复合材料的断裂韧性与延展性^[33–35], 明显改善其抗拉、抗弯等力学性能^[36–37]。

然而, 由于植物纤维自身的缺陷, 使其在水泥基复合材料的应用方面还存在诸多问题。硅酸盐水泥水化会产生氢氧化钙, 大量的氢氧根离子使得水泥浆体呈强碱性(pH=12~14)^[38], 而植物纤维中的半纤维素极易在碱性环境下发生水解, 破坏纤维的组成从而使纤维的强度下降^[39]。同时, 在水泥的水化过程中, 植物纤维中的蜡质、果胶、树脂、单宁、聚戊糖及其酸性物质在碱性环境下会溶解出来, 影响水泥浆体的流动度、凝结时间, 进而影响水泥石的强度^[40–41]。最后, 由于天然纤维的亲水性, 使得纤维与水泥基体之间的界面区局部水胶比较大, 降

低了水泥基复合材料的强度, 从而影响了其作为增强剂的潜力。为提高植物纤维增强水泥基复合材料的性能以及二者的兼容性, 需要考虑对纤维进行预处理或者表面改性。预处理后的纤维不仅会在纤维表面而且还会在其不同的细胞中引起化学和结构上的变化, 从而起到纤维对复合材料的增强性能^[42]。

2 物理预处理方法

物理预处理可以改变纤维的结构和表面性能而不改变纤维的整体属性, 通过增加纤维和基体之间的机械结合力来增强界面粘合性能。

2.1 水处理

水处理这种方法相对来说能够较为绿色环保的清洁纤维表面, 且在不损害纤维性能的情况下促进其与水泥基复合材料的相互作用^[43]。

Ding 等^[44]把几种常见的农作物秸秆(小麦秸秆、水稻秸秆以及玉米秸秆)浸泡在冷水中 24 h, 制备了秸秆纤维增强复合材料。结果表明: 经冷水处理后, 3 种秸秆的半纤维素含量均明显下降(表 3), 显著缩短了水泥的凝结时间(表 4), 对水泥基复合材料的抗折、抗压强度有不同程度的提高且麦秸的改善效果优于玉米秸秆和水稻秸秆。Bederina 等^[45]研究了 60 °C 的热水处理对大麦秸秆增强水泥复合材料力学性能的影响。试验结果表明, 热水处理使得麦秸纤维的质量有所增加, 吸水率略有降低; 热水可以溶解出植物纤维中的糖, 增加了与基体间的粘附性, 使得复合材料表现出更好的力学性能; 与未处理相比, 热水处理后的大麦秸秆增强混凝土的 28 d 抗折强度提高了 30.3%, 抗压强度提高了 58.1%, 并且混凝土的收缩得到了缓解(见表 5)。Amiandamhen 等^[46]将红麻纤维在 70 °C 的水浴锅中浸泡 1 h, 然后滤干水分并风干至含水量约为 12%, 处理后的纤维用于制作纤维水泥板。研究结果如表 6 所示, 与未处理相比, 用经预处理后的纤维制作的纤维水泥板断裂模量显著升高(由 0.45 MPa 升高至 6.94 MPa); 预处理后的纤维水泥板的平均弹性模量为 163 6.3 MPa, 而未经处理的纤维水泥板平均弹性模量仅为 10.3 MPa, 经过热水处理后, 复合材料的弹性模量提升了约 160 倍。此外, 热水处理也提高了纤维水泥板的内部粘结强度, 增强了纤维与基体的结合能力。Sawsen 等^[47]用沸水清洗亚麻纤维 5 min, 然后用清水冲洗干净, 常温下干燥 2 d。结果显示, 沸水处理后, 亚麻纤维表面的杂质与油脂得到有效去除, 从而可达到缩短水泥复合材料初凝时间的效果, 并且处理后的纤维可获得更小的直径、更

大的杨氏模量与拉伸强度等物理特性(表 7)。经沸水处理后的亚麻纤维表面变得更粗糙、更薄,使其与水泥基体的粘附性得到较大改善,进而提高复合材料的抗折强度^[47]。Rabma 等^[48]通过对椰丝纤维煮沸 2 h 的预处理研究了椰丝纤维对水泥基复合材料性能的影响。结果表明,煮沸预处理使椰丝纤维表面出现不规则状的条纹,一定程度上提高了其与基体粘合能

力,并且当纤维掺量在 5%时,复合材料的抗折强度与抗压强度达到最优。Asasutjarit 等^[49]采用 Rabma 对椰丝的处理方法,制备了椰壳纤维轻质水泥板,研究发现椰壳纤维的最佳掺入长度为(1~6) cm,经处理后的椰壳纤维制备的轻质水泥板的导热系数低于商业用板,而且密度更小,因此在建筑节能保温领域也有较好的应用前景。

表 3 预处理对秸秆组成的影响^[44]
Table 3 Effect of pretreatment on components of straw^[44]

Processing method	Wheat stalk			Rice stalk			Corn straw		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Untreated	38.9	30.7	13.9	35.7	27.1	12.0	37.7	27.4	14.3
Cold water	38.6	26.8	11.9	35.3	22.3	9.9	37.4	23.2	11.6

A-Cellulose, B-Hemicellulose, C-Lignin.

表 4 预处理对水泥凝结时间 t 的影响^[44]
Table 4 Effect of different pretreatment on setting time t of cement^[44]

Processing method	Wheat stalk		Rice stalk		Corn straw	
	Initial	End	Initial	End	Initial	End
Untreated	191	233	177	225	184	230
Cold water	181	225	174	218	177	220

表 5 预处理对大麦秸秆砂混凝土力学性能的影响^[45]
Table 5 Effect of pretreatment on mechanical properties of barley Straw sand concrete^[45]

Treatment	Concrete density/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Flexural strength/MPa	Compressive strength/MPa	Shrinkage at 180days/($\text{mm} \cdot \text{m}^{-1}$)
Without treatment	189.5	4.00	13.0	0.84
Hot water	192.2	5.21	20.6	0.72

表 6 红麻纤维水泥板的力学性能^[46]
Table 6 Mechanical properties of kenaf fibre cement boards^[46]

Pretreatments	MOR/MPa	MOE/MPa	IB/MPa
Hot water	6.94±2.14	163.630±131.54	0.17±0.01
Control	0.45±0.15	10.30±5.29	0.02±0.01

MOR—Modulus of rupture; MOE—Modulus of elasticity; IB—Internal bond strength.

表 7 原纤维,沸水处理纤维的力学性能^[47]
Table 7 Mechanical properties of Raw fibers (RF), Boiled-treated fibers (BF)^[47]

Fibers	Diameters/ μm	Young's modulus/GPa	Ultimate strain/%	Tensile strength/MPa
RF	22.75±6	44±21	1.78±0.6	849±482
BF	20.5±4	40±25	1.6±0.7	810±167

2.2 涂覆处理

通过在天然纤维表面涂覆特定涂层来达到降低纤维的吸水率,从而改善水泥基纤维复合材料的工作性的目的。同时,涂层还可起到增强纤维与水泥基体间界面结合能力的作用。

Sawsen 等^[47]用水泥浆液涂覆亚麻纤维,降低了纤维的水饱和度,显著提高了水泥混合料的稠度,缩短了初凝时间。SEM 结果证实经水泥涂层纤维与水泥基体粘结性得到明显改善,复合材料的抗折强

度与抗压强度均得到提高。Page 等^[50]在亚麻纤维表面涂上一层由矿渣与普通硅酸盐水泥混合而成的粘结剂浆液,沉积在纤维表面的颗粒状结构使其表面具有一定的粗糙度,有助于提高纤维与水泥基体的附着力^[50]。结果表明,矿渣水泥涂层纤维砂浆的 7、28、90、320 d 抗折强度与抗压强度与未处理的相比均有提高,但是 320 d 的抗折强度比 90 d 有所下降。分析其原因主要是亚麻纤维与水泥基体的长期接触导致了过量的碱性水解,从而破坏了亚麻纤维

的结构, 对其长期力学性能造成了影响^[51–53]。Sawsen 等^[54]将亚麻纤维与石灰浆液以一定的比例^[55]在搅拌机中混合 2 min, 然后在温度为 20℃, 湿度为 98% 的实验环境下放置 28 d。与原始纤维相比, 处理后的纤维吸水率大约降低了 45%, 降低的吸水率可以减少由于纤维表面水分释放后纤维与基质之间出现的空洞, 从而提高了纤维的抗脱粘能力。此外, 预处理缩短了纤维增强水泥基复合材料的初凝时间, 避免了浆料中钙离子的消耗, 改善了水泥水化性能。然而, 与未经处理的纤维砂浆相比, 石灰浆液涂覆的纤维水泥砂浆的抗折强度显著降低(28 d 降低了 38%, 90 d 降低了 60%)。这表明石灰与水泥之间可能存在着某种负作用^[55], 从而使硬化后的复合材料力学性能变得较差。

Sellami 等^[57]将洗涤与干燥后的 Diss 纤维(毛利坦尼亚草)与亚麻油混合, 放在 50℃ 的烘箱中, 直到纤维达到饱和吸油状态。这种处理方法也被其他学者用于增强水泥与木质纤维素颗粒之间的相容性^[58–59]。亚麻油包覆处理阻碍了纤维表面水分的传输, 降低了纤维的吸水率; 另一方面, 经过亚麻油涂覆预处理的纤维增强复合材料的抗折强度与抗压强度均有提高。这主要是因为亚麻油涂层保留了纤维本身刺状结构, 同时阻碍了纤维的吸水, 并防止水泥浆与水溶性糖之间的接触^[57]。Basta 等^[60]用亚麻油涂覆稻草纤维, 制备了稻草纤维增强水泥砖。研究发现, 处理后水泥砖的抗压强度提升了 87%。且当亚麻油配比为 60%, 以 10% 稻草纤维取代水泥时, 纤维增强水泥砖的各项性能达到最优。另一方面, Page 等^[50]采用同样的方法来处理亚麻纤维, 制备了亚麻油纤维增强水泥砂浆, 却得到了复合材料的抗折、抗压强度均下降的结果。原因是亚麻油涂

层与空气接触后会在纤维表面形成一层光滑的固体膜, 降低了与水泥的粘结力, 这种界面粘结力的削弱加速了构件的破坏。

Jiang 等^[61]分别在叶片纤维表面喷涂水玻璃溶液、纯丙烯酸乳液和有机硅防水乳液 3 种改性剂。研究表明, 3 种涂层处理的纤维的吸水率均低于为未处理的叶片纤维, 且纤维吸水率都会影响水泥基复合材料的吸水率。另一方面, 除了用有机硅防水乳液改性的纤维水泥基复合材料外, 以另外两种溶液改性处理的纤维复合材料的抗折、抗压强度均高于未处理的纤维复合材料, 且随着龄期的增大而增大。祝瑜^[62]研究了硅酸钠包覆后的稻草纤维对复合材料性能的影响(如表 8)。硅酸钠包覆稻草纤维后, 会封闭纤维表面一定量的孔洞, 使复合材料的吸水率有所降低, 导热系数也有所上升。此外, 与未经预处理的纤维相比, 用硅酸钠包覆的稻草纤维制备的水泥砂浆的抗折、抗压强度均有提升, 但折压比较大。这一结果说明该处理方法在增强稻草纤维复合材料力学性能的同时降低了其韧性。郭戈等^[63]也用硅酸钠溶液处理麦秸纤维, 制备了麦秸纤维增强水泥板, 研究发现处理后板材的静曲强度得到大幅度提升。Ahmad 等^[64]制备了剑麻纤维增强水泥基复合材料, 并采用不同的树脂来预处理纤维。结果表明, 由于纤维的吸湿作用, 未涂覆的纤维不能形成致密的界面, 导致复合材料的力学性能较低, 而经涂覆处理的纤维增强复合材料的力学性能显著提高(表 9)。这是因为涂层降低了纤维的吸水率, 导致纤维与胶凝基质混合时的膨胀减少, 从而产生更为紧凑的界面; 同时, 纤维与聚合物树脂涂层预先反应, 减少了低分子官能团数量, 改善了水泥的水化。

表 8 硅酸钠处理对水泥基稻草纤维胶凝材料性能的影响^[62]

Table 8 Effect of Na_2SiO_3 treatment on Properties of cementitious material with straw fibre (CSF)^[62]

Processing method	Flexural strength/MPa			Compressive strength/MPa			Dry apparent density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Water absorption %	Thermal conductivity $W/(\text{m}\cdot\text{K})$
	7 d	14 d	28 d	7 d	14 d	28 d			
$\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{FA}50\%$	0	0.50	1.60	0.6	1.50	2.43	1.14	28	0.170
Untreated	0	0.45	1.51	0.55	1.46	2.05	1.09	30	0.165

表 9 各种复合材料的抗折强度 σ ^[64]

Table 9 Flexural strength σ of the various composites^[64]

Time/d	M	S	SE	SV	SP	SPU
7	4.03		12.39	10.88	9.5	14.35
14	5.78		18.66	17.9	14.48	19.68
28	6.03	6.09	16.47	19.39	14.51	19.8

M=Mortar, S=Sisal, SE=Epoxy coated S, SV=Vinylester coated S, SP=Polyester coated S, SPU=Polyurethane coated S.

2.3 蒸汽处理

蒸汽爆破主要是使高温高压下的蒸汽渗入天然纤维的孔隙中,并在短时间内释放压力,使纤维原料分裂成细小的纤维束状,从而打断纤维分子中的氢键,破坏纤维的结构^[65]。

Velasquez 等^[66]采用蒸汽爆破方法处理芒草纤维,通过改变预处理温度和时间研究对纤维板性能的影响。研究发现,蒸汽爆破处理使得半纤维素、木质素发生降解,提升了纤维素含量,从而提高了纤维的热性能和结晶度。结果表明,处理温度为 196~236 ℃,处理时间为 16 min 时,板的弹性模量高达 6070 MPa,断裂模量高达 48 MPa,内部粘结力高达 2.9 MPa,符合有关规范要求。Quintana 等^[67]对香蕉纤维进行蒸汽爆破处理,用于改善纤维增强板的性能。结果表明,香蕉纤维的质量损失与处理时间的增加成正比,当处理强度为 3.55,温度、压力分别为 200 ℃和 14 MPa 时,纤维板的物理力学性能达到最优。Xie 等^[68]研究了蒸汽爆破处理稻草纤维增强的水泥基复合材料。结果表明,蒸汽处理通过降低天然纤维表面的半纤维素和灰分含量(表 10),显露出更多的纤维素结构,增加了纤维的结晶度,从而提高了纤维的热稳定性,改善了水泥的水化。Das 等^[69]将经蒸汽预处理的黄麻纤维用于板的制作中,结果表明,预处理后的纤维板具有良好的耐高温性能。

表 10 原始稻草和蒸汽爆破稻草纤维的组成^[68]

Table 10 Components of Pristine rice straw (RF1), Steam exploded rice straw fiber (RF2)^[68] w/%

Sample	Degree of polymerization	Cellulose	Lignin	Hemicellulose	Ash	Moisture
RF1		35.6	16.8	20.5	15.2	12.1
RF2	295	50.6	20.5	7.9	12.5	8.5

2.4 等离子体处理

等离子体处理是一种利用活化气体对纤维进行表面清洁的物理处理方法^[70],利用外接电源将处理气体如氩气、氮气、氦气电离成等离子体状态,使纤维暴露于等离子体环境下进行表面处理^[71-72]。纤维经等离子体处理后可提高其润湿性并改善纤维与基体界面的兼容性能。

Page 等^[50]制备了氮气等离子体处理的亚麻纤维水泥砂浆,试验表明等离子体预处理减缓了纤维的短期吸水能力,但并未减缓其最大保水能力。亚麻纤维的掺入显著增加了砂浆的孔隙率,但经等离子体预处理后,纤维水泥砂浆孔隙率得到减小。其

次,预处理纤维砂浆的 320 d 抗折强度比 90 d 有所下降,表明这种方法对复合材料的长期力学性能并无增强效果。Barra 等^[73]制备了甲烷冷等离子体处理的剑麻纤维增强的水泥基材料,显微分析表明甲烷冷等离子体处理提高了纤维表面的粗糙度,接触角测量试验表明纤维的亲水性得到了改善,该预处理改善了纤维和脆性水泥基体之间的界面,不会由于纤维经受干湿循环时横截面的振荡而失去粘附力。这是因为经冷等离子体处理后,纤维中酚醛和仲醇基团数目减少,同时木质素与半纤维素的含量也得到了降低。

总体来说,在物理处理方法中,使用水处理天然植物纤维的优点是不需添加化学药品就能够有效降低植物纤维中的半纤维素、油脂和糖类的含量等,可缩短水泥基复合材料的凝结时间,通过改善与水泥基体间的粘结程度来提高复合材料的力学性能,一般来说预处理水温越高,这种优势就越明显。涂覆预处理可有效地阻止水分的传输,降低纤维的吸水率,提升复合材料的性能。采用涂覆水泥浆液、石灰浆液等粘结剂浆液的方法可以赋予纤维表面一定的粗糙度,提高了纤维与基体间的粘结性,但因这种粘结剂浆液并非溶液,对纤维水洗工艺操作难度较高;采用涂覆水玻璃、硅酸钠等化学溶液的方法可阻碍纤维中的有害物质的溶出,实现了对纤维的化学促凝封堵;此外,对于纤维采用亚麻油预处理,学者们的评价褒贬不一,主要差异体现在纤维的种类不同。蒸汽爆破与等离子体处理能够有效分离纤维素、半纤维素、木质素这三种成分,然而处理过程中需要专用的设备支持且耗能较高。

3 化学预处理方法

以碱性溶液和硅烷偶联剂为主要化学成分的化学预处理方法可以激活纤维素中的羟基或引入能有效与基质连锁的新基团,使纤维更好地与水泥基质相融合。

3.1 碱处理

碱处理又称丝光处理,是目前应用最广且较为有效的纤维预处理方法^[74]。该方法是将植物纤维浸泡在碱溶液中一定时间去除纤维结构中的非纤维素部分,破坏网络结构中的氢键,从而使纤维表面变得粗糙,可以提高纤维与水泥基体的有效结合^[75],其改性机理如下^[76]:



Azevedo 等^[77]用 NaOH 溶液处理 açai (一种棕榈

树上的水果)纤维,并研究了纤维掺量对水泥砂浆性能的影响。结果表明,碱处理破坏了纤维素分子间的氢键,降低了纤维的吸水率,复合材料的力学性能得到显著改善,且纤维掺量为 3%时,抗折强度提高了 71%(由 1.03 MPa 提高到 1.76 MPa)。Le 等^[78]研究了碱处理对大麻纤维表面及对大麻石灰基复合材料力学性能的影响。结果表明,碱处理可以有效去除纤维中的蜡、半纤维素和果胶部分,使得处理后的纤维表面均质且粗糙,增强了纤维与基质之间的界面结合。与普通的石灰砂浆相比,掺加未经处理的纤维,砂浆的平均最大应力要高出 3.5 倍,而经 NaOH 溶液处理后的纤维复合材料的平均最大应力提高了 6 倍。Bonnet-Masimbert 等^[79]采用 1%和 10%的氢氧化钠溶液分别对油棕纤维进行表面改性并评估了纤维与水泥基的相容性。SEM 结果所示,随着处理时间的增长,纤维表面的孔洞逐渐变大,原因是碱处理可去除油棕纤维表面的二氧化硅杂质,进而增强其与基体的附着力。表 11^[79]说明了碱处理有效的改善了油棕纤维与基体的相容性,与 1% NaOH 相比,10% NaOH 溶液对纤维与基体相容性的改善效果并不显著,因此 1% NaOH 溶液被视为最佳的预处理碱液。Reis^[81]研究了碱处理对剑麻纤维增强聚合物砂浆断裂性能的影响。以 10%的 NaOH 溶液处理后的剑麻纤维制备的复合材料断裂性能和断裂韧性比未处理的复合材料低 41%和 29%,其原因是过高的碱溶液浓度在降解木质素的同时损害了原纤维表面结构,削弱了与基体的结合。Fiore 等^[82]将红麻纤维浸泡在 6%的 NaOH 处理 48 h 和 144 h,他们指出,与未处理相比,48 h 处理去除了纤维表面杂质和其他胶结物质,导致其机械性能增加,而 144 h 处理使得纤维沿轴线方向出现裂纹,降低了其拉伸强度。Symington 等^[83]也报道了过度的碱处理剑麻、亚麻、红麻等纤维会导致纤维开裂,并对其力学性能产生不利影响。Ozerkan 等^[84]两种碱溶液预处理棕榈纤维,研究了不同掺量的纤维对复合材料耐久性能的影响。研究表明,棕榈纤维经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液处理后的拉伸强度和刚度优于用 NaOH 溶液处理的同种纤维,且当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 0.173%时,纤维应力应变曲线最稳定。XRD 分析结果显示,随着纤维掺量的增加,硫酸盐侵蚀的产物如方解石、钙矾石以及石英等,它们的峰强度逐渐降低,表明预处理后的纤维具有更好的抗硫酸盐侵蚀能力。Wei 等^[85]采用 Na_2CO_3 对剑麻纤维进行预处理,研究了干湿循环下剑麻纤维在混凝土

中的降解性能,评估了剑麻纤维增强混凝土的耐久性能。处理 7 d 时,纤维表面无明显变化,但横截面比原纤维更致密;并且随着处理时长的增加,纤维细胞壁中半纤维素发生降解,为纤维提供了更为粗糙的表面形貌^[85]。纤维的力学性能如表 12^[85]所示:通过预处理,纤维的杨氏模量均有不同程度的增加,但处理 10 d 时,纤维的拉伸强度显著降低(降低了 36%);另一方面,经碳酸钠处理后的纤维混凝土的劈裂抗拉强度和抗压强度随着干湿循环次数的增加而稳定降低,且当预处理时间为 7 d 时,复合材料的各项性能达到最优,因此,纤维经 Na_2CO_3 处理 7 d 的效果优于 10 d。通过对水泥基体微观结构的分析,研究了干湿循环对剑麻纤维降解的影响,SEM 结果显示,剑麻纤维表面的凹坑中形成有一层碳酸钙沉积物,这种沉积物在保护纤维内部免受强碱的进一步侵蚀的同时削弱了钠离子因发生碱集料反应对混凝土产生的危害,提高了复合材料的耐久性。

表 11 普通硅酸盐水泥 52.5R 的化学相容性^[79]Table 11 Chemical compatibility of ordinary Portland cement I 52.5R^[79]

Sample	No Treatment	1% NaOH	10% NaOH	1% NaOH +0.25%SP	10% NaOH +0.25%SP
CX'	9.4	91.5	93.2	86.4	89.9

CX'-Compatibility index^[80]表 12 Na_2CO_3 处理前后剑麻纤维的力学性能^[85]Table 12 Mechanical properties of sisal fiber with and without Na_2CO_3 treatment^[85]

Properties	Untreated	N7	N10
Tensile strength/MPa	214.7	217.6	137.6
Young's modulus/GPa	20.0	27.4	22.4

N7/N10: Sisal fibers treated in Na_2CO_3 saturated solution for 7 days or 10 days.

3.2 硅烷偶联剂处理

硅烷偶联剂可以减少纤维基体界面上纤维素羟基的数量。在水分的存在下,可水解的烷氧基生成硅烷醇。然后硅烷醇与纤维的羟基发生反应与细胞壁形成稳定的共价键,从而提高了其表面的附着力^[86]。这个过程首先是硅烷与纤维中的羟基发生反应,经过水解、缩合最终形成氢键^[87–89]。

Blankenhorn 等^[90]使用硅烷乳液预处理木纤维,研究发现,硅烷处理降低了纤维表面的半纤维素及木质素,经 10%的硅烷处理硬木纤维水泥试件的 28 d 抗弯强度较未处理组提高了 10.6%。此外,该研究指出纤维长度对预处理纤维性能的影响仅表现

为对韧性的影响。段焱侠等^[91]研究了硅烷处理对剑麻纤维增强水泥砂浆力学性能的影响,硅烷处理的剑麻纤维增强水泥砂浆的抗压强度随纤维长度的增大而减小。当剑麻纤维长度为 1 cm,掺量为 1%时,抗压强度比对照组提高了 27%。随着剑麻纤维长度与掺量的增加,水泥砂浆试块的抗折强度整体呈下降趋势。其中,长度为 5 cm,掺量为 2%时的水泥砂浆试块的抗折强度较对照组下降了 33.33%。分析其原因可能是较长的纤维易在水泥砂浆中打结,使得试块的部分区域抗折能力较弱,从而整体上削弱了试块的抗折强度。

3.3 其它化学处理

天然植物基纤维的化学预处理方法还有很多,如过氧化氢处理、高锰酸钾处理、乙酰化法、酸处理以及表面接枝法等。其中,常见于水泥基复合材料的主要有酸处理和接枝法。

Reis^[81]采用乙酸溶液处理剑麻纤维,并做了对比试验。与未经处理的剑麻纤维相比,采用 20%醋酸溶液处理的剑麻纤维作为环氧聚合物砂浆的增强材料时,其抗断裂能力有所降低。韩福芹等^[92]研究了以羧甲基纤维素接枝甲基丙烯酸甲酯(CMC-g-PMMA)为稻壳的表面处理剂,制备了稻壳纤维增强水泥复合材料。结果表明,当稻壳比例为 20%,CMC-g-PMMA 的比例为 1.0%时,复合材料的抗弯强度和弹性模量较对照组分别提升了 2.27 和 2.71 倍。

由此可以看出,化学处理方法中,碱处理通过破坏细胞壁的包覆结构,可以有效降低植物纤维中的木质素和半纤维素等弱组分,暴露出更多的纤维素分子,有效的提高植物纤维表面粗糙程度,从而达到了改善其与水泥基体间界面结合能力的目的。使用硅烷偶联剂处理能够改善纤维和基体界面的交联程度,提供更好的键合效果,增强界面强度,效率较高。但两者的共同缺点是处理不当会对纤维造成损害,导致纤维素分子发生降解。此外,处理过程由于使用了化学试剂,对设备防腐要求较高;另一方面,若能将预处理后产生的废弃液回收再利用,将是一种较为完善的处理方法。

4 混合方法

对天然纤维进行适当的预处理,可加强纤维与水泥基体的结合,提高复合材料的综合性能。然而,在具体处理方法的选择方面,单一的处理方法往往不能满足性能的要求,通常是两种甚至多种方法的

结合使用。

Bilba 等^[93]研究了热解-硅烷涂层组合处理的甘蔗渣纤维对胶凝材料的增强作用。首先在氮气流下,将甘蔗渣纤维在 200 °C 的管式炉中热解 2 h,然后再把纤维浸泡在 2 种不同的硅烷乳液中搅拌 2 h。研究发现,纤维经热解后其亲水性较差,硅烷处理也降低了纤维对水的吸附,组合处理产生的累积作用使得纤维的吸水率变得更低,因此可以潜在地改善纤维和复合材料的老化。用 SEM 观察复合材料的断口形貌,发现与热解相比,未热解纤维的复合材料基质在纤维表面上的沉积不是很致密,表现为两者间降低的附着力。二烷氧基硅烷处理后的纤维增强复合材料的凝结时间比烷氧基硅烷乳液更短,凝固温度更高,因此固化效果更好。Akinyemi 等^[94]研究了微波辐射结合 NaOH 组合处理竹纤维对增强水泥基复合材料性能的影响。研究表明,预处理有效地去除了半纤维素、木质素等非定形成分,增加了纤维的表面积,改善了水泥基体与纤维间的界面附着力,提高了水泥基复合材料的机械强度。SEM 结果显示,纤维经组合处理后变得更粗糙,与砂浆混合更为均匀,这在纤维与砂浆间产生了更为模糊的界面。同时,纤维在砂浆中被拔出后在试件表面留下孔隙,表明比起热水处理及碱处理,组合处理后的纤维具有更好的抗拉拔性能^[94]。Ghaffar 等^[95]对小麦秸秆进行了热水与蒸汽混合处理,力学试验表明,经预处理后的麦秸抗拉强度比未经处理的麦秸提高了 35%。热重分析表明,预处理后麦秸的热稳定性有所提高,在纤维增强水泥基复合材料领域展现出较大的应用前景。

5 结束语

天然植物纤维原料具有来源广泛,价格低廉的优点,因此作为水泥基复合材料中的增强材料受到了人们的广泛关注。然而,天然纤维的一个重大缺陷是极强的亲水性,这使得其与水泥基体材料间界面过渡区的水胶比过大,界面相容性较差。因此需要通过对植物纤维进行一定的预处理来改善这种缺陷。水处理、涂覆处理等物理预处理方法较为环保,能够较为有效地降低纤维的亲水性,增强纤维与基体的附着力;碱处理、硅烷偶联剂处理等化学预处理方法改变了纤维的结构组成与表面形态,通过不同的化学反应过程除去了具有亲水性质的羟基,进而可提高复合材料的机械与耐久性能。然而,与合成纤维(碳纤维、玄武岩纤维、玻璃纤维)相比,天

然植物纤维增强水泥复合材料在综合性能上还有一定的差距, 需要进一步优化对天然纤维的预处理方法并深入研究纤维和基体间的反应机理, 提高纤维与水泥基体的界面相容性, 解决纤维易结团、分散困难等问题, 从而使绿色天然纤维在增强水泥复合材料性能方面能够和合成纤维媲美。

参考文献:

- [1] 侯秀英, 黄祖泰, 杨文斌, 等. 植物纤维在复合材料中的应用与发展[J]. 纤维素科学与技术, 2005 (4): 55–59.
HOU Xiuying, HUANG Zutai, YANG Wenbin, et al. J Cellul Sci Technol(in Chinese), 2005 (4): 55–59.
- [2] ROUT J, MISRA M, TRIPATHY S S, et al. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites[J]. Compos Sci Technol, 2001, 61(9): 1303–1310.
- [3] 马玉峰, 张伟, 王春鹏, 等. 天然植物纤维复合材料界面改性研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(19): 81–84, 89.
MA Yufeng, ZHANG Wei, WANG Chunpeng, et al. Mater Rep(in Chinese), 2011, 25(19): 81–84, 89.
- [4] PICKERING K L, EFENDY M G A, LE T M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance[J]. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 2016, 83: 98–112.
- [5] 罗齐鸣, 刘肖凡. 植物纤维改性砂浆力学性能试验及机理研究[J]. 混凝土, 2018(1): 116–120.
LUO Qiming, LIU Xiaofan. Concrete(in Chinese), 2018(1): 116–120.
- [6] VAN DE VELDE K, KIEKENS P. Thermal degradation of flax: The determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83(12): 2634–2643.
- [7] FREDERICK T W, NORMAN W. Natural fibers, plastics and composites[M]. Boston: Springer Science & Business Media, 2004: 3–7.
- [8] 许瑞, 徐闻, 范英, 等. 苧麻/LLDPE 复合材料力学性能的研究[J]. 复合材料学报, 2001(4): 23–28.
XU Rui, XU Wen, FAN Ying, et al. Acta Mater Compos Sin(in Chinese), 2001(4): 23–28.
- [9] BLEDZKI A K, GASSAN J. Composites reinforced with cellulose based fibres[J]. Progr Polym Sci, 1999, 24(2): 221–274.
- [10] PAUL A, JOSEPH K, THOMAS S. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers[J]. Compos Sci Technol, 1997, 57(1): 67–79.
- [11] ROUISSON D, SAIN M, COUTURIER M. Resin transfer molding of natural fiber reinforced composites: cure simulation[J]. Compos Sci Technol, 2004, 64(5): 629–644.
- [12] FARUK O, BLEDZKI A K, FINK H P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010[J]. Progress Polym Sci, 2012, 37(11): 1552–1596.
- [13] MOHANTY A K, MISRA M, DRZAL L T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview[J]. Compos Interfaces, 2001, 8(5): 313–343.
- [14] ROWELL R M, ROWELL J. Paper and composites from agro-based resources [M]. Florida: CRC Press, 1996: 63–78.
- [15] LI X, TABIL L G, PANIGRAHI S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review[J]. J Polym Environ, 2007, 15(1): 25–33.
- [16] GANSTER J, FINK H P. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials[J]. Cellulose, 2006, 13(3): 271–280.
- [17] SCALICI T, PITARRESI G, BADAGLIACCO D, et al. Mechanical properties of basalt fiber reinforced composites manufactured with different vacuum assisted impregnation techniques[J]. Composites Part B: Eng, 2016, 104: 35–43.
- [18] 孔葆青, 魏丽芬. 植物纤维的化学组成与纸浆性能[J]. 湖北造纸, 2004(2): 6–7.
KONG Baoqing, WEI Lifan. Hubei Pap(in Chinese), 2004(2): 6–7.
- [19] ALI A, SHAKER K, NAWAB Y, et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review[J]. J Ind Text, 2018, 47(8): 2153–2183.
- [20] 韩宁宁, 王训道, 陈琦, 等. 植物纤维改性方法及其增强复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 9–13.
HAN Ningning, WANG Xunqiu, CHEN Qi, et al. New Chem Mater(in Chinese), 2020, 48(3): 9–13.
- [21] ROWELL R M, HAN J S, ROWELL J S. Characterization and factors effecting fiber properties[J]. Nat Polym Agrofibers Based Compos, 2000: 115–34.
- [22] SORIEUL M, DICKSON A, HILL S J, et al. Plant fibre: molecular structure and biomechanical properties, of a complex living material, influencing its deconstruction towards a biobased composite[J]. Materials, 2016, 9(8): 618.
- [23] 李雄彪, 张金忠. 半纤维素的化学结构和生理功能[J]. 植物学通报, 1994(1): 27–33, 42.
LI Xiongbiao, ZHANG Jinzhong. Chin Bull Bot(in Chinese), 1994(1): 27–33, 42.
- [24] FUQUA M A, HUO S, ULVEN C A. Natural fiber reinforced composites[J]. Polym Rev, 2012, 52(3): 259–320.
- [25] MUKESH, GODARA S S. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review[J]. Mater Today: Proc, 2019, 18: 3428–3434.
- [26] 杨倩, 刘贵锋, 吴国民, 等. 木质素化学降解及其在聚合物材料中应用的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(2): 40–50.
YANG Qian, LIU Guifeng, WU Guomin, et al. Biomass Chem Eng(in Chinese), 2020, 54(2): 40–50.
- [27] WANG S, RU B, DAI G, et al. Mechanism study on the pyrolysis of a synthetic β -O-4 dimer as lignin model compound[J]. Proc Combust Inst, 2017, 36(2): 2225–2233.
- [28] DAI G, WANG K, WANG G, et al. Initial pyrolysis mechanism of cellulose revealed by in-situ DRIFT analysis and theoretical calculation[J]. Combust Flame, 2019, 208: 273–280.
- [29] MA Z, WANG J, ZHOU H, et al. Relationship of thermal degradation behavior and chemical structure of lignin isolated from palm kernel shell under different process severities[J]. Fuel Proc Technol, 2018, 181: 142–156.
- [30] 付伟, 廖祥儒, 王俊峰, 等. 植物体内的木质素[J]. 生物学通报, 2004, 39(2): 12–14.
FU Wei, LIAO Xiangru, WANG Junfeng, et al. Bull Biol(in Chinese), 2004, 39(2): 12–14.
- [31] 邱学青, 欧阳新平, 杨东杰. 工业木质素高效利用的改性理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 1–3.
- [32] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1–4.
- [33] TONOLI G H D, BELGACEM M N, SIQUEIRA G, et al. Processing and dimensional changes of cement based composites reinforced with

- surface-treated cellulose fibres[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 37: 68–75.
- [34] TOLEDO F R D, GHAVAMI K, SANJUÁN M A, et al. Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibres[J]. *Cem Concr Compos*, 2005, 27(5): 537–546.
- [35] ABIOLA O S. *Natural Fibre Cement Composites*[M]. London: Woodhead Publishing, 2017: 205–214.
- [36] SELLAMI A, MERZOUD M, AMZIANE S. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 1117–1124.
- [37] PICKERING K L, EFENDY M G A, LE T M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance[J]. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 2016, 83: 98–112.
- [38] 张龙飞, 陈志林. 绿色纤维增强水泥基复合材料研究[J]. *建筑技术*, 2016, 47(4): 349–352.
- ZHANG Longfei, CHEN Zhilin. *Archit Technol*(in Chinese), 2016, 47(4): 349–352.
- [39] SEDAN D, PAGNOUX C, CHOTARD T, et al. Effect of calcium rich and alkaline solutions on the chemical behaviour of hemp fibres[J]. *J Mater Sci*, 2007, 42(22): 9336–9342.
- [40] FRYBORT S, MAURITZ R, TEISCHINGER A, et al. Cement bonded composites—A mechanical review[J]. *BioResources*, 2008, 3(2): 602–626.
- [41] WEI Y M, TOMITA B. Effects of five additive materials on mechanical and dimensional properties of wood cement-bonded boards [J]. *J Wood Sci*, 2001, 47(6): 437–444.
- [42] RONG M Z, ZHANG M Q, LIU Y, et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2001, 61(10): 1437–1447.
- [43] LE DUGOU A, BOURMAUD A, BALNOIS E, et al. Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle[J]. *Ind Crop Prod*, 2012, 39: 31–39.
- [44] DING X Y, TIAN G Y, GE A M. Comparative study on properties of different straw fiber cement composites [A] //The 3rd International Conference on New Material and Chemical Industry[C], Sanya, China, 2019: 479.
- [45] BEDERINA M, BELHADJ B, AMMARI M S, et al. Improvement of the properties of a sand concrete containing barley straws—Treatment of the barley straws[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 115: 464–477.
- [46] AMIANDAMHEN S O, IZEKOR D N, BALOGUM A O. Performance characteristics of treated kenaf bast fibre reinforced cement composite[J]. *J Indian Acad Wood Sci*, 2016, 13(2): 156–160.
- [47] SAWSEN C, FOUZIA K, MOHAMED B, et al. Effect of flax fibers treatments on the rheological and the mechanical behavior of a cement composite[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 79: 229–235.
- [48] RABMA S, NARKSITIPAN S, JAITANONG N. Coconut fiber reinforced cement-based composites[J]. *Solid State Phenom*, 2020, 302: 101–106.
- [49] ASASUTJARIT C, HIRUNLABH J, KHEDARI J, et al. Development of coconut coir-based lightweight cement board[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(2): 277–288.
- [50] PAGE J, KHADRAOUI F, GOMINA M, et al. Influence of different surface treatments on the water absorption capacity of flax fibres: Rheology of fresh reinforced-mortars and mechanical properties in the hardened state[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 199: 424–434.
- [51] TOLEDO FILHO R D, de ANDRADE SILVA F, FAIRBAIRN E M R, et al. Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates[J]. *Constr build Mater*, 2009, 23(6): 2409–2420.
- [52] LING T C, POON C S. Feasible use of large volumes of GGBS in 100% recycled glass architectural mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 53: 350–356.
- [53] TOLEDO FILHO R D, SCRIVENER K, ENGLAND G L, et al. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2000, 22(2): 127–143.
- [54] SAWSEN C, GOMINA M, KHADRAOUI F, et al. Dependence of the properties of cementitious composites on the nature of the hydraulic binder coating the reinforcing flax fibers[J]. *J Mech Civ Eng*, 2017, 14(6): 27–33.
- [55] KHAZMA M, GOULLIEUX A, QUENEUDEC M. Valorisation d'Anas de lin dans des composites cimentaires: étude comparative de l'impact des différents traitements sur les performances de la fraction végétale et des composites [A] //Congrès International Francophone NoMaD[C], Toulouse, France, 2012.
- [56] SEDAN D, PAGNOUX C, SMITH A, et al. Propriétés mécaniques de matériaux enchevêtrés à base de fibre de chanvre et matrice cimentaire [A] //18^{ème} Congrès français de mécanique[C]. Grenoble, France, 2007: 27–31.
- [57] SELLAMI A, MERZOUD M, AMZIANE S. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetals fibers[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 47: 1117–1124.
- [58] NOZAHIC V, AMZIANE S. Influence of sunflower aggregates surface treatments on physical properties and adhesion with a mineral binder [J]. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 2012, 43(11): 1837–1849.
- [59] MONREAL P, MBOUMBA-MAMBOUNDOU L B, DHEILLY R M, et al. Effects of aggregate coating on the hygral properties of lignocellulosic composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2011, 33(2): 301–308.
- [60] BASTA A H, SAFAIN M Z, EL-REWAINY I. Role of some treatments on enhancing the eco-friendly utilization of lignocellulosic wastes in production of cement-fiber bricks[J]. *BioResources*, 2011, 6(2): 1359–1375.
- [61] JIANG D, AN P, CUI S, et al. Effect of leaf fiber modification methods on mechanical and heat-insulating properties of leaf fiber cement-based composite materials[J]. *J Build Eng*, 2018, 19: 573–583.
- [62] 祝瑜. 预处理对水泥基稻草纤维材料性能影响的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- ZHU Yu. Influence of pretreatment on cement based straw fibre material. Harbin: Harbin Institute Technology, 2008.
- [63] 郭 戈, 谢海泉, 杨亚雷. 利用麦秸纤维制备水泥复合板的研究[J]. *新型建筑材料*, 2005(7): 21–22.
- GUO Yi, XIE Haiquan, YANG Yalei. *New Build Mater*(in Chinese), 2005(7): 21–22.
- [64] AHMAD H, FAN M, et al. Interfacial properties and structural performance of resin-coated natural fibre rebars within cementitious matrices[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 87: 44–52.
- [65] 赵 鑫, 汪殿龙, 孙占英. 天然纤维表面改性及其在复合材料中的应用进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(10): 167–171.
- ZHAO Xin, WANG Dianlong, SUN Zhanying. *Eng Plast Appl*(in Chinese), 2020, 48(10): 167–171.
- [66] VELASQUEZ J A, FERRANDO F, FARRIOL X, et al. Binderless

- fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*[J]. *Wood Sci Technol*, 2003, 37(3): 269–278.
- [67] QUINTANA G, VELASQUEZ J, BETANCOURT S, et al. Binderless fiberboard from steam exploded banana bunch[J]. *Ind Crop Prod*, 2009, 29(1): 60–66.
- [68] XIE X, GOU G, WEI X, et al. Influence of pretreatment of rice straw on hydration of straw fiber filled cement based composites[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 113: 449–455.
- [69] DAS S, SAHA A K, CHOUDHURY P K, et al. Effect of steam pretreatment of jute fiber on dimensional stability of jute composite[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(11): 1652–1661.
- [70] SHAHIDI S, WIENER J, GHORANNEVISS M. Surface modification methods for improving the dyeability of textile fabrics[J]. *Eco-Friendly Text Dyeing Finish*, 2013, 10: 53911.
- [71] 李昶, BLACKMAN B R K, SHI Z S. 纤维增强复合材料胶接前的表面预处理方法综述[J](Eng). *纤维复合材料*, 2020, 37(3): 109–122.
- LI Chang, BLACKMAN B R K, SHI Zhusheng. Fiber Compos(in Chinese), 2020, 37(3): 109–122.
- [72] MACEDO M J P, SILVA G S, FEITOR M C, et al. Surface modification of kapok fibers by cold plasma surface treatment[J]. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(2): 2467–2476.
- [73] BARRA B N, SANTOS S F, BERGO P V A, et al. Residual sisal fibers treated by methane cold plasma discharge for potential application in cement based material[J]. *Ind Crops Prod*, 2015, 77: 691–702.
- [74] BLEDZKI A K, REIHMANE S, GASSAN J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59(8): 1329–1336.
- [75] MOHANTY A K, MISRA M, DRZAL L T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview[J]. *Compos Interfaces*, 2001, 8(5): 313–343.
- [76] AGRAWAL R, SAXENA N S, SREEKALA M S, et al. Effect of treatment on the thermal conductivity and thermal diffusivity of oil-palm-fiber-reinforced phenolformaldehyde composites[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38(7): 916–921.
- [77] AZEVEDO A R G, MARVILA M T, TAYEH B A, et al. Technological performance of açai natural fibre reinforced cement-based mortars[J]. *J Build Eng*, 2021, 33: 101675.
- [78] LE TROEDER M, DALMAY P, PATAPY C, et al. Mechanical properties of hemp-lime reinforced mortars: influence of the chemical treatment of fibers[J]. *J Compos Mater*, 2011, 45(22): 2347–2357.
- [79] BONNET-MASIMBERT P A, GAUVIN F, BROUWERS H J H, et al. Study of modifications on the chemical and mechanical compatibility between cement matrix and oil palm fibres[J]. *Results Eng*, 2020, 7: 100150.
- [80] PASCA S A, HARTLEY I D, REID M E, et al. Evaluation of Compatibility between Beetle-Killed Lodgepole Pine (*Pinus contorta* var. *latifolia*) wood with Portland Cement[J]. *Materials*, 2010, 3(12): 5311–5319.
- [81] REIS J M L. Sisal fiber polymer mortar composites: Introductory fracture mechanics approach[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 37: 177–180.
- [82] FIORE V, BELLA G D, VALENZA A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites[J]. *Composites Part B: Eng*, 2015, 68: 14–21.
- [83] SYMINGTON M C, DAVID-WEST O S, BANKS W M, et al. The effect of alkanisation on the mechanical properties of natural fibres [A]// 13th European Conference on Composite Materials[C]. Stockholm, Sweden, 2008.
- [84] OZERKAN N G, AHSAN B, MANSOUR S, et al. Mechanical performance and durability of treated palm fiber reinforced mortars[J]. *Int J Sustain Build Environ*, 2013, 2(2): 131–142.
- [85] WEI J, MEYER C. Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 289: 511–523.
- [86] AGRAWAL R, SAXENA N S, SHARMA K B, et al. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites[J]. *Mater Sci Eng: A*, 2000, 277(1-2): 77–82.
- [87] YU T, REN J, LI S, et al. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites[J]. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 2010, 41(4): 499–505.
- [88] VALADEZ-GONZALEZ A, CERVANTES-UC J M, OLAYO R, et al. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites[J]. *Composites Part B: Eng*, 1999, 30(3): 309–320.
- [89] FUQUA M A, HUO S, ULVEN C A. Natural fiber reinforced composites[J]. *Polym Rev*, 2012, 52(3): 259–320.
- [90] BLANKENHORN P R, BLANKENHORN B D, SILSBEE M R, et al. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of wood fiber–cement composites[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(7): 1049–1055.
- [91] 段焱侠, 董 莪, 李发平, 等. 改性剑麻纤维对水泥砂浆的性能研究[J]. *武汉轻工大学学报*, 2018, 37(3): 60–63.
- DUAN Yanxia, DONG E, LI Faping, et al. *J Wuhan Polytech Univ*(in Chinese), 2018, 37(3): 60–63.
- [92] 韩福芹, 邵博, 王清文, 等. 羧甲基纤维素接枝甲基丙烯酸甲酯对稻壳水泥复合材料的增强作用[J]. *东北林业大学学报*, 2009, 37(2): 40–43.
- HAN Fuqin, SHAO Bo, WANG Qingwen, et al. *J Northeast Forest Univ*(in Chinese), 2009, 37(2): 40–43.
- [93] BILBA K, ARSENE M A. Silane treatment of bagasse fiber for reinforcement of cementitious composites[J]. *Composites Part A: Appl Sci Manuf*, 2008, 39(9): 1488–1495.
- [94] AKINYEMI A B, OMONIYI E T, ONUZULIKE G. Effect of microwave assisted alkali pretreatment and other pretreatment methods on some properties of bamboo fibre reinforced cement composites[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 245: 118405.
- [95] GHAFAR S H, FAN M. Differential behaviour of nodes and internodes of wheat straw with various pre-treatments[J]. *Biomass Bioenerg*, 2015, 83: 373–382.