http://pmse.scu.edu.cn

植物纤维相变透明层合材料的制备及光热性能

王全亮[1], 韩龙鑫[1], 杨鹏岭[1], 夏常磊[2]
(1. 东北林业大学 机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 南京林业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210000)

摘要:在“双碳”战略背景下,利用天然可再生资源开发高性能的透明保温复合材料,已成为建筑、车辆、航空等领域的重大需求。文中以毛竹和稻草秸秆为主要纤维原料,采用甲酸漂白、预压实、碱润胀及偶联剂改性,获得细胞腔密实的润胀型纤维基体,使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)浸渍碱协同偶联剂处理竹纤维基体作为表层,MMA 与聚乙二醇(PEG)共混后浸渍的秸秆纤维基体作为芯层,通过层合工艺制备了植物纤维相变透明复合材料。结果表明,PMMA/PEG 复合秸秆纤维作为芯层,经碱协同偶联剂处理后,550 nm 处透光率可达 78.2%,兼具高透光与光散射特性。PEG 含量为 60% 时,熔融焓与结晶焓分别为 11.7 J/g 和 8.7 J/g,展现优异的储热能力。相比于传统平板玻璃窗,植物纤维透明窗在红外光辐照 50 min 后,其模型屋内温度降低 6 ℃,表现优异的隔热性能。采用竹纤维/PMMA 作为强化层,拉伸强度与弹性模量分别可达 28.1 MPa 和 0.64 GPa,这种夹层结构设计有效防止了芯层相变材料的泄漏,为发展高性能的透光热管理材料提供了理论和技术支撑。

关键词:植物纤维;聚乙二醇;层合工艺;透明材料;相变储能
中图分类号:TB33 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)06-0138-12

“双碳”战略背景下,传统玻璃制造存在消耗能源高的问题。据统计,每吨玻璃耗能约为 4 ~ 17 GJ[1]。同时,玻璃存在比重大、质脆、隔热性差等缺陷。竹纤维作为天然可再生的低碳材料,具有质轻、弹性和韧性强、热导率低等优点。同时,秸秆具有保温隔热、纤维易于解离、可生物降解等特点,是理想的植物纤维原料。以植物纤维为原料制备透明复合材料,保留纤维的微观结构,可有效增强复合材料性能[2,3]。玻璃虽然具有良好的透明性,但通常热导率高,保温性能不佳。因此,开发新型环保的透明隔热材料具有重要意义。

相变储能是实现复合材料保温隔热性能的有效方式,具有储热密度高、储热周期长、储热过程恒温的特点[4~6]。然而,相变储能材料存在力学性能不佳、热稳定性差、易泄露等问题[7~9],限制了相变材料的应用。将植物纤维与相变材料复合,有望改善相变复合材料的力学性能、光调节性及热稳定性。Xia 等[10]将聚乙二醇与环氧树脂复合,浸渍到脱木质素的木材中,制备了新型透光储能木材,通过交联网络结构和氢键结合,表现出良好的相容性,Qiu 等[11]将 1-十八碳烯与单体苯乙烯、丙烯酸丁酯共聚物,浸渍到改性木材中,制备了具有光热转换特性的柔性透明木材,实现了太阳能的高效利用。但植物纤维基体白度的稳定性、结构的完整性及其复合界面的相容性,是开发植物纤维透明光热材料的挑战。此外,相变材料在与纤维基体复合后,能否有效封装,也是纤维相变材料开发的难点。

本文从纤维基体结构调控出发,利用植物纤维制备了选择性密实化的植物纤维板,通过基材改性减少复合材料的界面缺陷。以稻草秸秆和竹材为原

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0090
收稿日期: 2025-06-24
基金项目: 黑龙江省龙江科技英才支持计划项目(RC2025QN008); 东北林业大学 2025 年高教强省专项产教融合研究生联合培养基地建设项目(41502124); 黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(YQ2023C025)
通讯联系人: 王全亮, 从事林业生物质资源的高值化利用, 聚焦重组材料、柔性传感、智能识别研究, E-mail: wqlunt@126.com

料,通过纤维漂白、碱协同偶联剂改性及树脂浸渍工艺,制备了界面相容、树脂充分渗透的透明复合材料基体。在树脂中引入相变储能材料聚乙二醇,构筑了具有高透光率与高效储热能力的透明相变复合材料。采用竹纤维透明复合材料作为层合封装层,防止 PEG 泄露,开发了一种兼具优异光学性能、相变储能特性和高力学强度的透明相变复合材料。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

毛竹和稻草秸秆纤维浆料:化学机械方法制备,山东潍坊德瑞生物科技有限公司;甲酸、氢氧化钠、冰醋酸、过氧化氢、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、聚乙二醇 M_n800(PEG)、偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

标准纤维解离器:ZT16-00 型,兴平市中通试验设备有限公司;纸样成形器:兴平市中通试验设备有限公司;精密型自动压片机:ZG-20T 型,东莞市正工机电设备科技有限公司;扫描电子显微镜:Quanta200 型,美国 FEI 公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet iN10 型,美国赛默飞世尔科技有限公司;X 射线衍射仪:D/Max 2200 型,日本理学公司;万能力学试验机:CMT 5504 型,深圳新三思材料检测有限公司;数显式简支梁冲击试验机:XCJD-5 型,承德金和仪器制造公司;紫外可见光光度计:Cary100 型,美国安捷伦公司;雾度仪:WGT-S 型,申光仪器仪表有限公司;差示扫描量热仪:Q20 型,美国 TA 公司;导热系数测试仪:DRPL-2B 型,湘潭华辰仪器有限公司;热重分析仪:SDT Q600 型,美国 TA 公司;热电偶温度计:AS887 K 型,富兰克科技有限公司。

1.2　纤维基体漂白及其碱协同偶联剂处理

1.2.1　*漂白竹浆和漂白秸秆浆料的制备*:15 g 竹浆和秸秆浆料分别与 250 mL 甲酸溶液(质量分数 70%)装入烧瓶中,水浴锅中 90 ℃加热 4 h。真空过滤,在 90 ℃用过氧化氢溶液(质量分数 10%)洗涤,真空过滤分离,得到漂白竹浆和漂白秸秆浆料。

1.2.2　*漂白竹纤维板和秸秆纤维板的制备*:将竹浆和秸秆浆料放入标准纤维解离器中解离,使用纸样成形器制备湿态纤维板,精密型自动压片机冷压(25 ℃,4 MPa,300 s)和热压(150 ℃,8 MPa,600 s)后得到漂白竹纤维板和秸秆纤维板,漂白秸秆纤维板记为 BFM。

1.2.3　*漂白纤维板的碱处理*:为便于进一步的树脂浸渍,在室温,将漂白纤维板浸入质量分数 4% 的 NaOH 溶液中,处理 3 h 洗涤至中性,干燥至质量恒定。

1.2.4　*漂白纤维板的偶联剂处理*:为提高纤维板与树脂的相容性,配置质量分数 90% 的乙醇水溶液,加入质量分数 5% 的硅烷偶联剂 KH570,超声。在室温,将漂白纤维板浸入偶联剂溶液中真空浸渍 15 min,干燥至质量恒定。

1.2.5　*漂白纤维板的碱协同偶联剂处理*:为提高漂白纤维板的孔隙与界面相容性,先后对纤维板进行上述的碱处理和偶联剂处理,实现纤维板的碱协同偶联剂处理。

1.3　相变透明层合复合材料的制备

1.3.1　*表层制备*:选用厚壁的竹纤维作为复合材料 2 侧表层材料的基材。碱协同偶联剂处理后,采用 AIBN(占 MMA 质量 0.3%)作为 MMA 预聚合的引发剂,倒入装有 MMA 烧瓶中,75 ℃水浴加热 15 min。将碱协同偶联剂改性的漂白竹浆纤维基体浸入混合溶液中,室温真空浸渍 45 min。65 ℃鼓风干燥箱内固化 4 h,得到碱协同偶联剂改性的竹纤维透明复合材料。

1.3.2　*芯层制备*:选用薄壁的秸秆纤维作为芯层基材。按照上述方法制备未改性的秸秆复合透明复合材料记为 TCS,碱改性的秸秆透明复合材料记为 TCSN,偶联剂改性的秸秆透明复合材料,记为 TCSK,碱协同偶联剂改性的秸秆透明复合材料记为 TCSNK。将 PEG 在 45 ℃加热熔融,MMA 添加到熔融的 PEG 中搅拌,制备 PEG 与 MMA 质量比为 5∶10,6∶10 和 7∶10 的混合预聚体,将质量分数 0.3% AIBN 加入到混合溶液,预聚合 10 min。纤维基体浸渍到预聚合混合溶液,65 ℃鼓风干燥箱内固化 4 h,分别记为 TCSP50,TCSP60 和 TCSP70。植物纤维透明复合材料的层合,选取 TCSP60 作为芯层,与竹纤维透明复合材料进行层合处理(65 ℃,0.5 MPa,10 min),记为 TCSL。

1.4　测试与表征

1.4.1　*扫描电子显微镜表征*:对样品进行切片,气

干,在测试前进行喷金处理。采用扫描电子显微镜对各样品的微观形貌进行表征。测试加速电压为 5 kV。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱分析:将气干样品裁剪为 20 mm×20 mm 的矩形。通过傅里叶变换红外光谱仪进行测试。扫描累积量为 4,扫描分辨率为 16 cm^{-1},红外光谱扫描范围设定为 600~4000 cm^{-1}。

1.4.3 结晶结构分析:通过 X 射线衍射仪测试漂白纤维板的结晶结构。扫描角度范围为 5°~50°,扫描速率 6 (°)/min。纤维素材料的结晶度指数根据 Segal 法计算,如式(1)所示

$$CrI=\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}} \quad (1)$$

式中:CrI——纤维素的结晶指数,%;I_{002}——2θ = 22.2°的 002 峰强度;I_{am}——2θ = 18°附近,非结晶区的最小强度。结果保留至小数点后第 1 位。

1.4.4 力学性能测试:按照国标 GB/T 1040.3—2006《薄膜和薄片拉伸性能的测定》,使用万能力学试验机测试样品的拉伸强度,样品尺寸为 80 mm×10 mm,拉伸加载速度为 10 mm/min。使用数显式简支梁冲击试验机测试样品的冲击强度,样品尺寸为 80 mm×10 mm×1 mm,样品的冲击强度通过式(2)计算,结果保留至小数点后 2 位,测试前,样品室温静置 24 h。

$$a_k=\frac{E_C}{A} \quad (2)$$

式中:a_k——冲击强度,kJ/m^2;E_C——摆锤冲断试样所消耗的能量,J;A——样品的横截面积,m^2。

1.4.5 透光率和雾度测试:使用紫外可见光光度计测试透明复合材料的透光率,配件选用积分球和硫酸钡白板,测试波长为 200~800 nm。使用雾度仪测试透明复合材料的雾度。

1.4.6 耐水性能测试:将样品放置于室温(25 ℃)的蒸馏水溶液中 24 h 以上,达到吸水饱和点后,记录吸水前后样品的质量,计算质量的变化率,评估样品的吸水性能。样品的吸水率通过式(3)计算

$$W=\frac{m_2-m_1}{m_1} \quad (3)$$

式中:W——吸水率,%;m_2——样品浸水后的质量,g;m_1——样品浸水前的质量,g。样品的吸水厚度膨胀率通过式(4)计算

$$T=\frac{t_2-t_1}{t_1} \quad (4)$$

式中:T——样品的吸水厚度膨胀率,%;t_2——样品浸水后的厚度,mm;t_1——样品浸水前的厚度,mm。每组样品平行选取 3 个有效数据,取算术平均值作为测试结果。结果保留至小数点后第 2 位。

1.4.7 热性能和导热系数测试:采用差示扫描量热仪对复合材料的相变温度和热效应进行测试,质量为 5~10 mg 的样品在氮气流中以 5 ℃/min 的速率从−10 ℃升温至 50 ℃,随后降温至−10 ℃。使用导热系数测试仪测试导热系数.

1.4.8 热重分析:将气干样品裁剪成细小颗粒,每份样品装入氧化铝坩埚中,使用热重分析仪对样品进行测试。在氮气气氛中,以 20 ℃/min 的速率从室温升温至 800 ℃。

1.4.9 隔热性能测试:如 Fig.1 所示,采用厚度为 1.2 mm 的木材搭建房屋模型,其外部尺寸为 50 mm ×40 mm ×45 mm。窗口尺寸为 15 mm ×15 mm,植物纤维相变透明复合材料作为窗口材料。温度计热电偶探头水平置于模型屋内,红外线灯光直射窗口,距离为 200 mm,采用红外线灯模拟太阳辐照,热电偶温度计追踪屋内温度变化,记录 50 min 内模型屋的温度

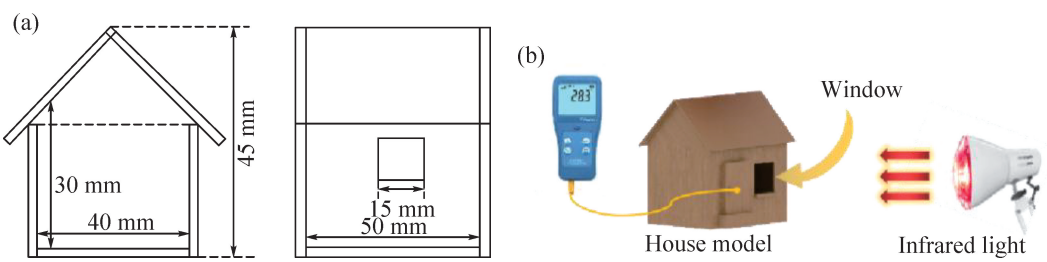


Fig. 1 (a) Schematic diagram of the dimensions of house; (b) schematic diagram of thermal insulation test

变化[12]。

2　结果与讨论

2.1　复合材料结晶结构及微观形貌

如 Fig.2(a, b)所示,设计制备的具有夹层结构的植物纤维相变透明复合材料,表层为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/竹纤维复合材,芯层为聚乙二醇/PMMA/秸秆纤维复合材。由 Fig.2(c)可知,纤维基材在 15.5°和 22.2°附近都显示出相同的特征峰,这归属于纤维素的(101)和(002)晶面,为典型的纤维素 I 晶体结构[13]。甲酸处理后,纤维中部分半纤维素溶出,导致结晶度指数增加。漂白纤维基体经过碱

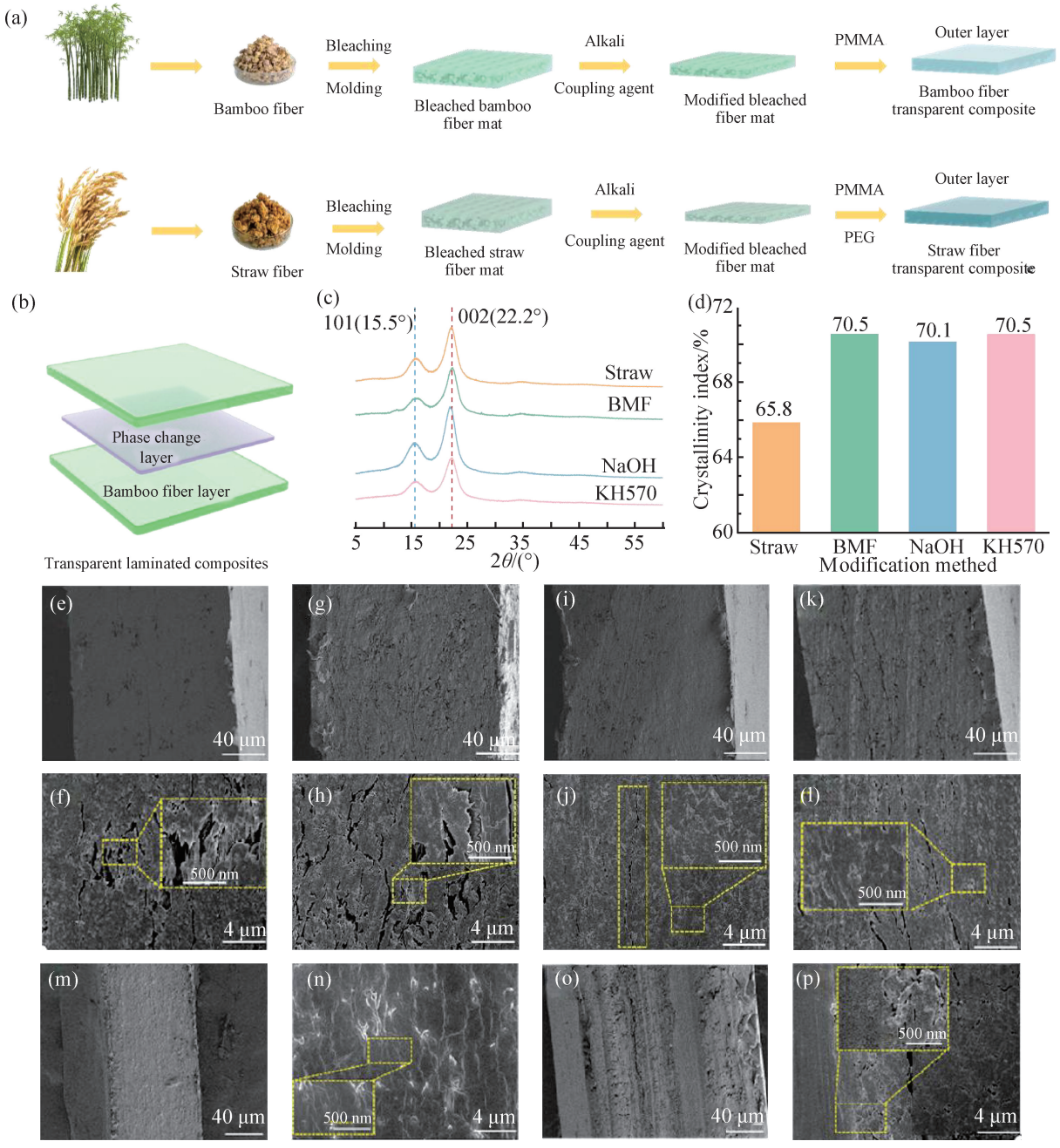


Fig. 2　(a) Schematic diagram of the preparation process; (b) schematic diagram of the phase change transparent laminated composites; (c) XRD patterns and (d) crystallization index of straw fiber mats; SEM images of (e, f) TCS, (g, h) TCSN, (i, j) TCSK, (k, l) TCSNK, (m, n) TCSP60 and (o, p) TCSL

处理后,结晶度指数从 70.5% 下降至 70.1%(Fig.2(d))。硅烷偶联剂处理漂白纤维基体后,结晶峰的位置和形状基本保持不变,结晶指数无明显变化。

Fig.2(e, f)为未改性处理的透明复合材料,表面孔隙较多。由 Fig.2(g, h)可见,碱处理后样品内部孔隙减少,界面结合情况得到改善。由 Fig.2(i, j)可见,偶联剂处理纤维基体后,基体与 PMMA 结合较为紧密,说明偶联剂的添加消除了两者由于收缩变形带来的界面缺陷,但仍可观察到中心细小的裂隙,这是因为漂白纤维板纤维间结合紧密,而甲基丙烯酸甲酯材料的流动性相对较差。如 Fig.2(k, l)所示,与未处理秸秆纤维复合材料相比,碱协同偶联剂处理制备的复合材料截面平滑,PMMA 对纤维基体的孔隙充分填充,并将纤维包覆。这是因为预压实密闭了细胞腔,碱处理促进纤维间形成孔隙,使 PMMA 能顺利浸渍到纤维基材内部,同时偶联剂溶液在纤维表面形成疏水化改性层[14],加强 PMMA 在纤维间的固化结合。由 Fig.2(m,n)可见,引入相变材料后,纤维之间未观察到明显的界面间隙,表明 PEG 成功地浸渍到纤维基体中,并与细胞壁之间具有良好的相容性。随着 PEG 的添加,横截面上的孔隙逐渐消失,说明 PEG 有效改善了 PMMA 在纤维基体内部流动性,利于纤维基体的充分浸渍改性。由 Fig.2(o, p)可见,表层对芯层形成完整包裹与固定,能有效防止 PEG 相变时泄漏。

2.2 相变透明复合材料化学结构

Fig.3(a)为不同纤维基体处理的复合材料 FT-IR 图谱。未改性样品在 1732 cm^{-1} 出现明显的吸收峰,这归因于 PMMA 中羰基(C═O)和半纤维素侧链乙酰基的伸缩振动。经过碱和偶联剂处理,其强度下降,这是因为碱处理过程中乙酰基溶于碱性溶液,部分半纤维素被去除。未改性处理的芯层透明材料在 1190 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 出现 PMMA 酯基的吸收峰,偶联剂改性和碱协同偶联剂处理后,这 2 处的特征吸收峰明显减弱,说明偶联剂活性基团与 PMMA 酯基反应。偶联剂改性材料在 3000 cm^{-1} 处的—OH 吸收峰强度减弱,表明偶联剂与秸秆纤维表面的羟基形成了氢键及共价键[15]。碱处理后—OH 吸收峰强度进一步减弱,表明碱处理促进分丝帚化,促进了偶联剂与纤维表面羟基反应,增强了 PMMA 浸渍相容。

Fig.3(b)为相变材料引入和层合处理获得样品的 FT-IR 图谱,纤维基体和 PMMA 的光谱中,2876 cm^{-1} 对应 C—H 的伸缩振动,1343 cm^{-1} 和 1457 cm^{-1} 吸收峰归属于 C—H 弯曲振动,1061 cm^{-1} 为 PEG 中 C—O 的伸缩振动峰。而 3327 cm^{-1},3286 cm^{-1} 和 3357 cm^{-1} 的吸收峰归因于—OH 的伸缩振动,随着 PEG 的加入,—OH 的峰强度降低,表明 PEG、PMMA 和纤维基体之间生成强氢键,促成紧密的三元共聚物网络。芯层光谱没有出现新的吸收峰,表明 PEG、PMMA 和纤维基体之间存在分子间相互作用,保留了纤维基材和 PEG 的特性,确保相变材料能够充分发挥其储能性质。

2.3 相变透明复合材料的力学性能

Fig.4(a, c)为相变透明层合材料的拉伸强度。碱处理后透明材料拉伸强度由 68.9 MPa 降至 57.6 MPa,

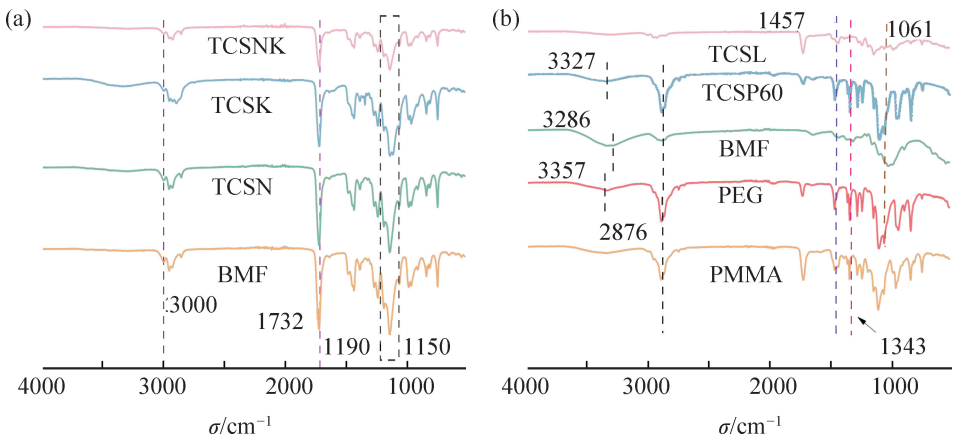


Fig. 3 (a) FT-IR spectra of samples modified with alkali synergistic coupling agents; (b) FT-IR spectra of core layer and laminated materials

这是因为碱处理导致纤维间的孔隙增大,产生了潜在裂纹,力学强度下降。偶联剂处理后,拉伸强度降低至 60.5 MPa,这是因为纤维基体浸泡和干燥处理使得纤维基体自身的拉伸强度下降。碱协同偶联剂处理后,拉伸强度降低至 42.5 MPa,这是因为纤维结晶区被破坏,纤维基体结构传递应力能力降低。随着 PEG 含量的增加,拉伸强度由 42.5 MPa 降低至 12.5 MPa,这是因为相变材料 PEG 降低了大分子链之间的内聚力,导致芯层拉伸强度降低[16]。由 Fig.4 (b, d)可知,碱处理后,透明材料的弹性模量由 1.36 GPa 降低至 0.96 GPa。偶联剂处理后,透明材料的弹性模量提高至 2.02 GPa,这是因为偶联剂处理减少

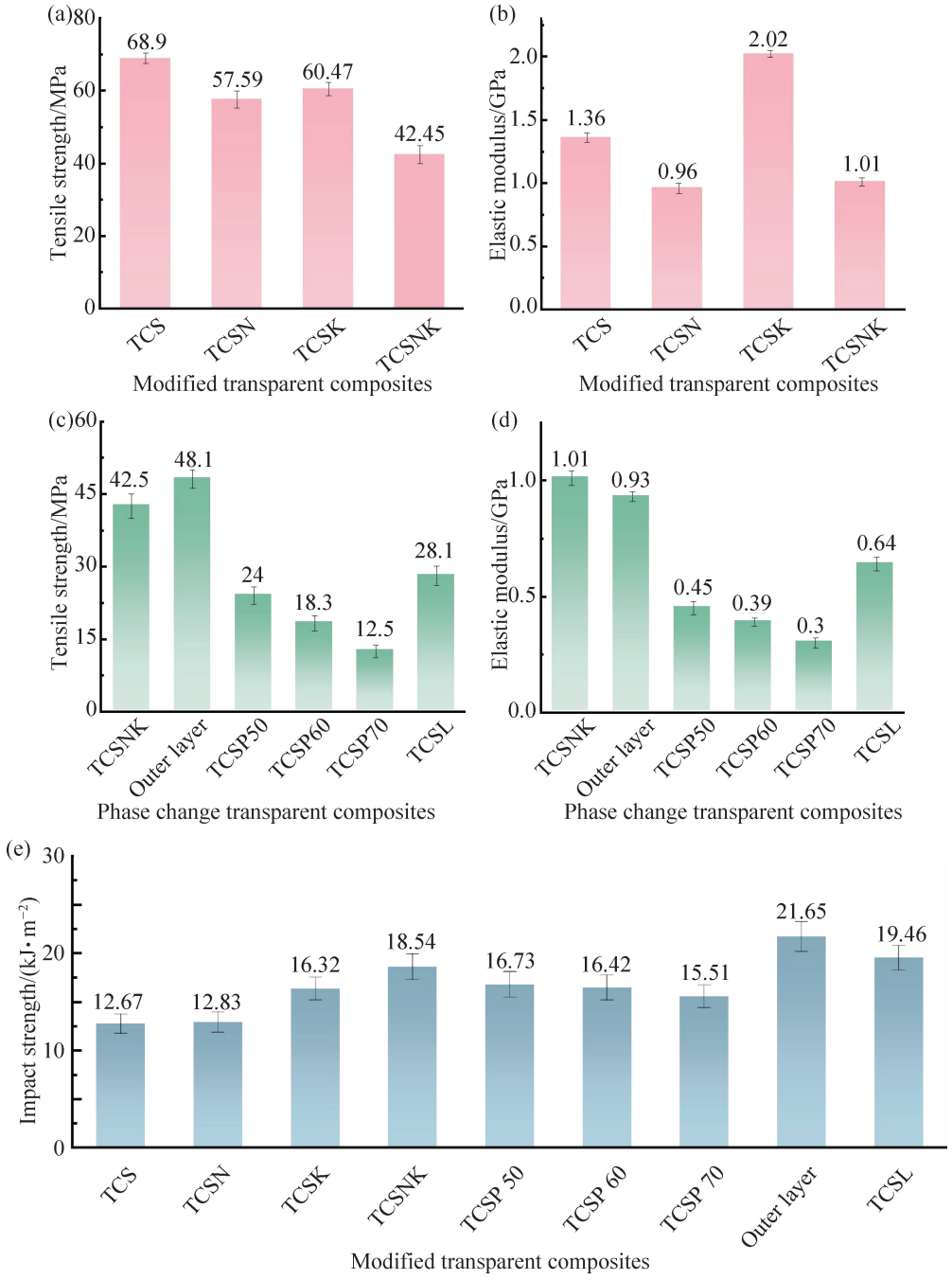


Fig. 4　(a, c) Effect of alkali synergistic coupling agent modification on tensile strength and elastic modulus; (b, d) effects of PEG content and lamination on tensile strength and elastic modulus; (e) impact strength of different transparent materials

了纤维表面羟基含量,增强了 PMMA 与纤维的界面相容性。芯层的弹性模量随着 PEG 含量的增加而降低,这是因为 PEG/PMMA 形成的复合体系填充了纤维间孔隙,降低了材料的脆性。由 Fig.4(e)可知,碱处理后透明材料的冲击强度未发生明显变化,偶联剂处理后冲击强度由 12.67 kJ/m^2 提高至 16.32 kJ/m^2,碱协同偶联剂处理后冲击强度进一步提高至 18.54 kJ/m^2,这是由于经过改性处理后,纤维和 MMA 的界面结合孔隙减少,减少了冲击载荷下的界面开裂。加入 PEG 后,冲击强度随着 PEG 含量的增加而降低,由 16.73 kJ/m^2 降低至 15.51 kJ/m^2。

采用 PMMA/竹纤维复合作为表层(拉伸强度 48.1 MPa,冲击强度 21.65 kJ/m^2),与芯层(拉伸强度 18.3 MPa,冲击强度 16.42 kJ/m^2)复合,层合材料拉伸强度提高至 28.1 MPa,弹性模量由 0.39 GPa 提高至 0.64 GPa,冲击强度提高至 19.46 kJ/m^2,这是由于其内部 PEG/PMMA 与纤维间具有良好的相容性,实现树脂的充分浸渍强化。同时有效地解决了相变组分泄露的问题。

2.4 相变透明复合材料的光学性能

采用界面改性处理、PEG 含量调控的方法,解决传统相变材料光学不透明的问题。由 Fig.5(a)和 Tab.1 可知,碱处理后,复合材料在 550 nm 的透光率由 63.2%提升至 72%。偶联剂处理后,透光率提升至到 75.1%,这是由于硅烷分子中存在双官能团,可以分别与纤维基体和 PMMA 反应,成为连接纤维基体和 PMMA 之间的纽带,削弱纤维基体致密化和界面不相容对光学性能的影响。碱协同偶联剂处理,透光率提高至 78.2%。改性处理后,雾度均高于 90%,这归因于微米级和亚微米级纤维孔隙结构导致的透射光发生强烈散射。从 Fig.5(b)和 Tab.1 可知,当 PEG 含量从 50% 增加到 70% 时,透光率从 77.8%下降到 76.6%,这是由于 PEG 和 PMMA 之间出现相分离,导致透明度降低[17]。进行层合处理后,透光率降低至 70.5%,表明样品厚度增加,可透射的光占比减少,材料透光率降低。

Tab.1 Optical properties of alkali modification, coupling agent modification, change transparent composites with different PEG contents

Sample	550 nm transmittance/%	Haze/%
TCS	63.2	92.9
TCSN	72.0	92.1
TCSK	75.1	92.8
TCSNK	78.2	92.4
TCSP50	77.8	92.4
TCSP60	77.3	93.1
TCSP70	76.6	93.4
TCSL	70.5	89.4

2.5 相变透明复合材料耐水性能

相变材料长期暴露潮湿环境中,水分会渗入纤维复合材料导致失效。为此,利用 PEG/PMMA 之间良好的相容性,抑制水分渗透导致的界面脱黏。Fig.6(b)为不同透明复合材料的吸水厚度膨胀率与吸水率,与漂白纤维基体对比,吸水厚度膨胀率和吸

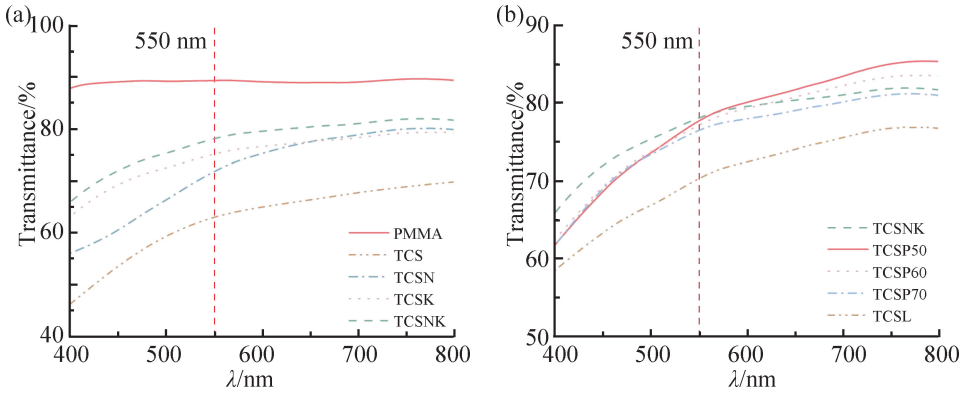


Fig. 5 (a) Effect of alkali synergistic coupling agent modification on transmittance; (b) effect of PEG content and lamination treatment on light transmittance

水率分别由 64.5% 和 100.2% 降低至 22.2% 和 24.1%,由于浸渍处理后的纤维基体表面被 PMMA 完全包覆,提高了材料的尺寸稳定性。碱溶液处理后,吸水厚度膨胀率和吸水率分别为 11.3% 和 28.4%,纤维基体经过润胀、干燥及 PMMA 浸渍处理,其内部存在稳定的孔隙网络结构。经过偶联剂处理,吸水厚度膨胀率和吸水率仅有 13.6% 和 17.8%,这是因为偶联剂与纤维表面的羟基结合,同时和 PMMA 反应,减少水分吸收。协同处理后,吸水厚度膨胀率和吸水率仅为 8.9% 和 20.3%,这是因为碱液使纤维细胞壁润胀,部分溶解半纤维素,纤维反应点位增多,偶联剂处理后复合材料表面形成疏水改性层,极大地限制了纤维本身的移动和润胀。吸水率略高于仅偶联剂处理,但其吸水厚度膨胀率显著降低,表明材料尺寸稳定性更好。低膨胀率说明水分吸收对结构破坏更小,整体耐水性能优异。

Fig.6(c)可见,芯层的耐水性能随着 PEG 质量分数增加而提高,相较于未添加 PEG 的透明材料,TCSP70 的 24 h 吸水厚度膨胀率与吸水率分别由 8.9% 和 20.3% 降低至 2.9% 与 8.0%,这归因于固化的 PEG/PMMA 具有疏水性,形成保护屏障,阻隔了水分渗入[18]。相变透明层合材料的层间结合仅为树脂结合,层间处存在缝隙,其吸水厚度膨胀率与吸水率分别为 10.9% 与 24.7%,耐水性能有所下降。

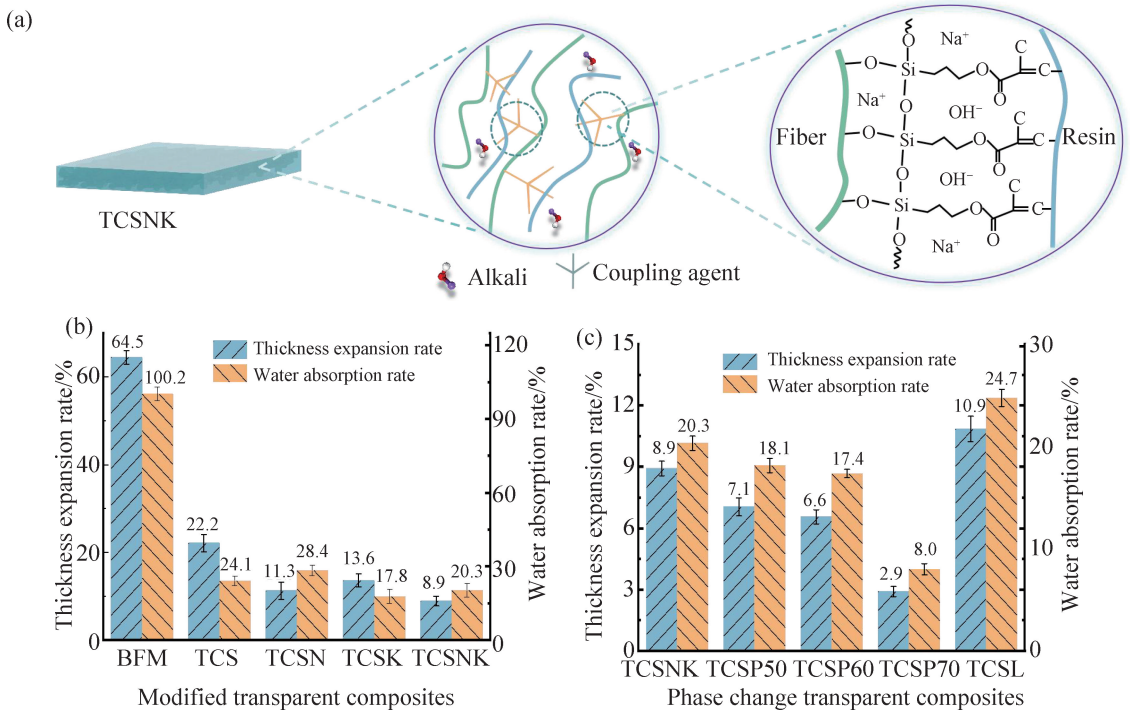


Fig. 6　(a) Mechanism of water resistance in alkaline synergistic coupling agent-modified transparent materials; (b) effect of alkali synergistic coupling agent modification on expansion rate of thickness expansion rate; (c) effect of PEG content and lamination treatment on thickness expansion rate and water absorption rate

2.6　相变透明复合物材料的热性能

采用 PEG/PMMA/植物纤维多元复合体系,通过相变材料吸放热过程,提高隔热能力。Fig.7(a)为不同相变材料的 DSC 曲线,Tab.2 为相变透明复合材料熔融及结晶过程的潜热。相变潜热是相变储能材料的关键指标,纯 PEG 易结晶,熔融和结晶焓分别为 75.5 J/g 和 101.2 J/g,相变潜热大。将 PEG 加入到芯层秸秆纤维复合材料,芯层由秸秆纤维、聚甲基丙烯酸甲酯与聚乙二醇三类组分构成。加入 PEG 后,复合材料熔融峰温度从 30.3 ℃降至 28.2 ℃,这主要由于 PEG 与 PMMA 均匀浸渍于纤维基体内,加速了 PEG 的熔融过程。复合材料在储能循环的过程中出现 2 个峰,温度上升至 19.4 ℃时,PEG 开始熔化吸收热量,在 28.2 ℃出现 1 个吸热峰,当温度降低至

21.1 ℃,融化的 PEG 开始结晶并释放潜热,14 ℃出现 1 个放热峰。PEG 含量由 50% 提高至 70%,相变潜热先由 5.8 J/g 增加至 11.7 J/g 后降低至 11.4 J/g,这是因为 PEG 含量增加,交联网络结构影响 PEG 的相变行为。芯层相变焓与结晶焓分别为 11.7 J/g 和 8.7 J/g,这是由于 PEG 与秸秆纤维间形成的氢键限制了其结晶与熔融过程中的分子运动自由度,在目标相变温度区间内,该复合材料仍能凭借其相变潜热实现有效的温度调节功能。封装层合处理后,熔融温度由 21.1 ℃提高至 26.3 ℃,熔融峰温度由 28.2 ℃提高至 29.2 ℃,表明表层材料具备一定的隔热能力,芯层内部的 PEG 在熔化吸收热量需要更高的外界温度。

Fig.7(b)为玻璃、PMMA、PEG 和植物纤维相变透明复合材料的导热系数。可见,PMMA,PEG 和 BFM 的导热系数在 0.13~0.20 W/(m·K)之间,芯层纤维基体复合 PMMA 后导热系数为 0.16 W/(m·K)。加入 50% PEG 后,复合材料导热系数提高至 0.28 W/(m·K),这是由于浸渍后基体内部的孔隙减少,PMMA 和 PEG 均匀分散在纤维基体内部,形成稳定的传热结构网络,促进热量传导。随着 PEG 含量增加,密实程度随之增加,单位质量的复合材料能够传递更多热量,导热系数由 0.28 W/(m·K)提高至 0.35 W/(m·K)。相较于普通玻璃导热系数 1.36 W/(m·K),封装后植物纤维复合材料的导热系数仅为 0.23 W/(m·K),表明其优异的隔热性能。

Fig.8(a, c)为不同植物纤维复合材料的 DTG 曲线。在 0~100 ℃时,水分开始蒸发,在 200~350 ℃,对应半纤维素和纤维素的降解[19],310~450 ℃时,PMMA 和 PEG 组分降解,且在 415 ℃出现质量损失速率峰值[20]。由 Fig.8(b, d)可知,加入 PEG 后,芯层的质量损失率降低,这是因为 PEG/PMMA/纤维基体之间的氢键作用,利于提高热稳定性。表层不含 PEG,层合后质量损失率略低于芯层。在不同

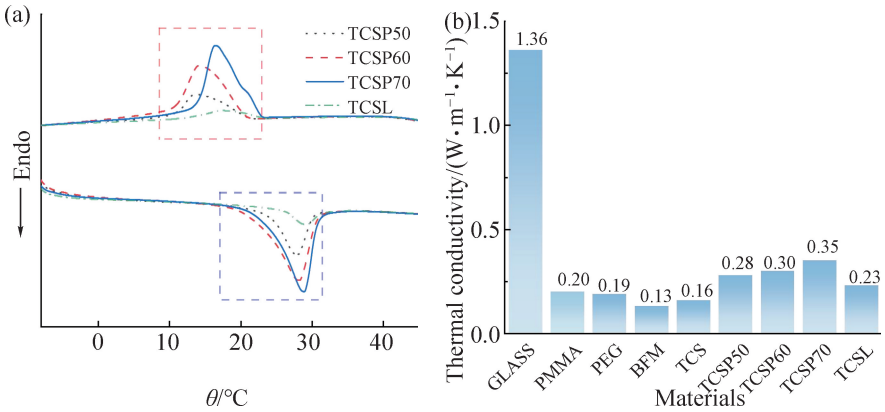


Fig. 7 (a) DSC curves of phase change transparent composites with different PEG contents and TCSL; (b) thermal conductivity of glass, PMMA, PEG and bamboo fiber transparent materials

Tab. 2 Thermal properties of phase change transparent composites and phase change transparent laminates

Sample	Melting temperature /℃	Peak melt temperature /℃	Enthalpy of fusion /(J·g^{-1})	Crystallization temperature /℃	Crystallization peak temperature /℃	Enthalpy of crystallization /(J·g^{-1})
PEG	21.0	30.3	75.5	24.9	22.5	101.2
TCSP50	21.1	27.8	5.8	20.2	13.5	4.3
TCSP60	19.4	28.2	11.7	21.1	14.0	8.7
TCSP70	18.5	28.9	11.4	23.0	16.6	9.8
TCSL	26.3	29.2	1.9	21.2	17.3	1.6

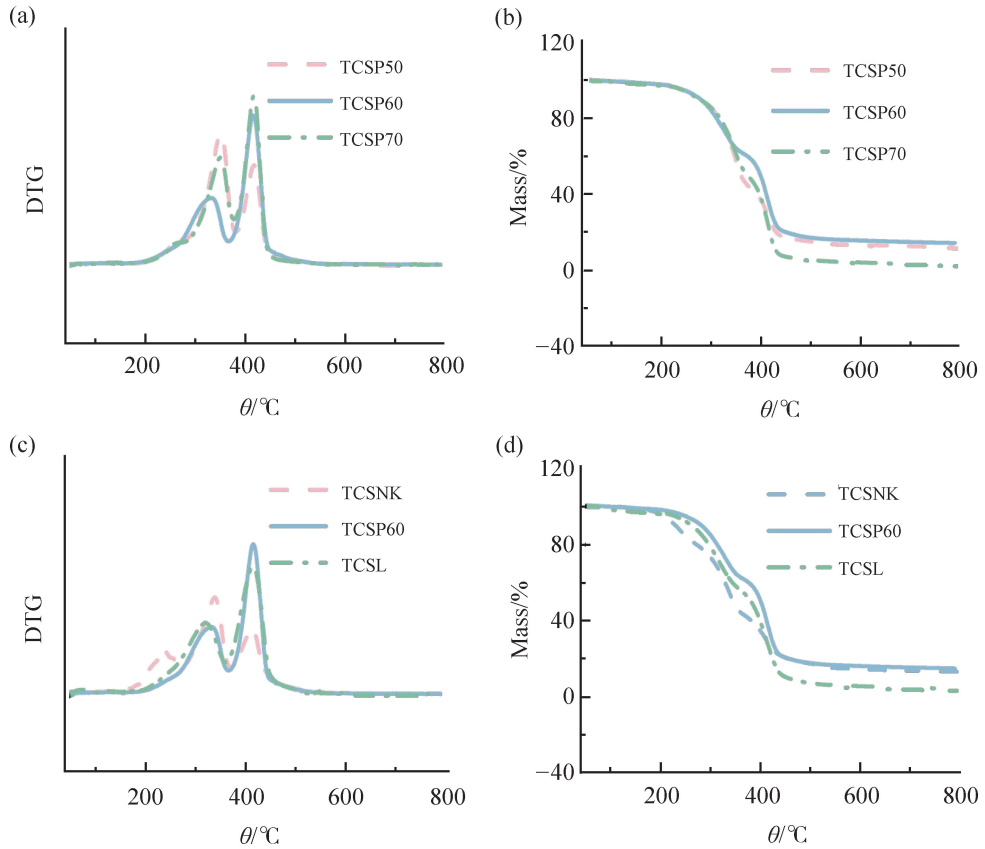


Fig. 8　(a) DTG and (b) TGA curves of core layers with different PEG contents; (c) DTG and (d) TGA curves of core layers and laminated material

PEG 质量分数的芯层材料中,PEG 质量分数为 60% 时质量损失率最低,热稳定性最高。

2.7　相变透明复合物材料的隔热性能

利用植物纤维相变透明层合材料,作为模型屋窗口材料,其模型屋内温度与时间的关系曲线如 Fig.9 所示。由 Fig.9(a)可以看出,在相同时间内,芯层的升温速率远小于玻璃和纯 PMMA。随着模型屋内温度升高,芯材纤维基体中的 PEG 开始融化,逐渐变为熔融状态,芯层的温度在 30 ℃下降,温度略低于未加入 PEG 的透明复合材料。如 Fig.9(b)所示,PEG 含量增加,温度曲线上升缓慢,其储能和隔热效果明显提升。

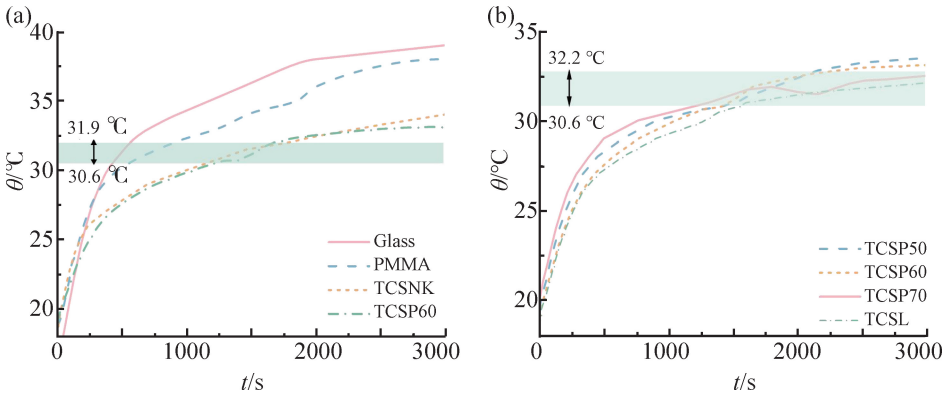


Fig. 9　(a) Temperature-time curves of glass, PMMA and core layer; (b) temperature-time curves of core layers with different PEG contents and laminated composites

封装层合处理后,样品同样具有这一特性,复合材料低的导热系数导致其升温速率较慢,呈现良好的的隔热性能[21]。红外灯连续辐照 50 min 后,相变透明层合材料作为采光窗的房屋模型最终温度比玻璃和 PMMA 分别降低了 6 ℃和 5 ℃,证明相变透明层合材料作为采光窗具有良好的隔热效果。

3 结论

本文提出了一种基于竹纤维与秸秆纤维的相变透明层合材料制备方法,通过碱协同偶联剂处理纤维基体,结合 PMMA/PEG 共混浸渍与层合工艺,构建了具有夹层结构的复合材料,解决了 PEG 在相变过程中的泄漏问题。

(1)所制备的相变透明层合材料具备优异的光热综合性能。经碱协同偶联剂改性后,材料在 550 nm 处透光率达 78.2%,雾度高于 90%,兼具高透光与高散射特性;当 PEG 含量为 60%时,材料的熔融焓与结晶焓分别为 11.7 J/g 和 8.7 J/g,表现出良好的相变储热能力。此外,材料导热系数仅为 0.23 W/(m·K),较传统玻璃(1.36 W/(m·K))显著降低,在模拟太阳辐照实验中可使模型室内温度降低 6 ℃,显示出优异的隔热性能。

(2)植物纤维相变透明材料的夹层结构设计,使拉伸强度与弹性模量分别提升至 28.1 MPa 和 0.64 GPa,吸水厚度膨胀率与吸水率明显降低,在绿色节能建筑领域具有较好的应用潜力。

参考文献:

[1] Michael Z, Peter S, Leander K. *et al*. A review of decarbonization options for the glass industry[J]. Energy Conversion and Management: X, 2021, 10: 100083.

[2] Wu J, Fu R, Xiao M, *et al*. Synergetic construction of color and multifunction for sustainable lyocell fabric by microbial nano pigment[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 481: 148453.

[3] 王全亮, 杨鹏岭, 郭正深, 等. 透明植物纤维基复合材料的制备技术及前沿应用[J]. 复合材料学报, 2025, 42(2): 704-722.
Wang Q L, Yang P L, Guo Z S, *et al*. Preparation technologies and advanced applications of transparent plant fiber-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(2): 704-722.

[4] 赵中国, 王筹萱, 王开源, 等. 高稳定性相变储能复合材料的制备及其光电转换性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(7): 123-135.
Zhao Z G, Wang C X, Wang K Y, *et al*. Preparation and photoelectric conversion performance of high stability phase change energy storage composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(7): 123-135.

[5] Ghosh D, Ghose J, Datta P, *et al*. Strategies for phase change material application in latent heat thermal energy storage enhancement: status and prospect[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 53: 105179.

[6] Chai Z, Fang M, Min X. Composite phase-change materials for photo-thermal conversion and energy storage: a review[J]. Nano Energy, 2024, 124: 109437.

[7] Berdja M, Hu J, Hamid A, *et al*. Investigation on the anti-supercooling effect of sodium polyacrylate as an additive in phase change materials for the applications of latent heat thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 36: 102397.

[8] Huang Q, Li X, Zhang G, *et al*. Innovative thermal management and thermal runaway suppression for battery module with flame retardant flexible composite phase change material[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 330: 129718.

[9] Li W, Zheng Z, Qian Z, *et al*. Phase change material boosting electricity output and freshwater production through hierarchical-structured 3D solar evaporator[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2316504.

[10] Xia R, Zhang W, Yang Y, *et al*. Transparent wood with phase change heat storage as novel green energy storage composites for building energy conservation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126598.

[11] Qiu Z, Wang S, Wang Y, *et al*. Transparent wood with thermo-reversible optical properties based on phase-change material[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108407.

[12] Liu B, Yang Y, Huang D, *et al*. An innovative MXene modified melamine foam shape-stabilized hydrated salt-based composite PCM for indoor thermal comfort and energy saving in buildings[J]. Construction and Building Materials, 2025, 466: 140289.

[13] Tengsuthiwat J, Vinod A, Vijay R, *et al*. Characterization of novel natural cellulose fiber from Ficus macrocarpa bark for lightweight structural composite application and its effect on chemical treatment[J]. Heliyon, 2024, 10: 9.

[14] Zhou J, Xu W. Toward interface optimization of transparent wood with wood color and texture by silane coupling agent[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 5825-5838.

[15] Liu Y, Lv Z, Zhou J, *et al*. Muscle-inspired formable wood-based phase change materials[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 39.

[16] Liu C, Yuan W, Ma W, *et al*. Influence of carboxy-terminated hyperbranched polyester and polyethylene glycol on the mechanical and thermal properties of polylactic acid/straw flour composites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279: 135226.

[17] Yao K, Meng Q, Bulone V, *et al*. Flexible and responsive chiral nematic cellulose nanocrystal/poly (ethylene glycol) composite films with uniform and tunable structural color[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 170123.

[18] Sun Z, Xu Y, Bao M, *et al*. Effect of resin content on the water-resistant, mechanical, and thermal properties of scrimber made from radiata pine wood[J]. Wood Material Science & Engineering, 2024, 19: 1217-1225.

[19] 魏利萍, 李翔宇, 刘英俊, 等. 不同种类低共熔溶剂改性木质纤维素制备阻燃复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(12): 35-44.
Wei L P, Li X Y, Liu Y J, *et al*. Different kinds of deep eutectic solvents modified lignocellulose to prepare flame retardant composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(12): 35-44.

[20] Deng X, Li C, Sun X, *et al*. Flame-retardant wood-based composite phase change materials based on DMS/expanded graphite coating for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2024, 368: 123454.

[21] Liu B, Wang Y, Rabczuk T, *et al*. Multi-scale modeling in thermal conductivity of polyurethane incorporated with phase change materials using physics-informed neural networks[J]. Renewable Energy, 2024, 220: 119565.

Preparation and Light-Heat Properties of Phase Change Transparent Laminates for Plant Fibers

Quanliang Wang[1], Longxin Han[1], Pengling Yang[1], Changlei Xia[2]

(*1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China*)

ABSTRACT: Under the strategic backdrop of "Dual Carbon" goals, the development of high-performance transparent thermal insulation composites utilizing natural renewable resources has become a critical demand in fields such as construction, transportation, and aerospace. In this study, bamboo fibers and straw fibers were primarily used as raw materials. The fibers were bleached with formic acid, pre-compacted, alkali-swollen, and modified with a coupling agent to obtain a cell cavity-sealed swollen fiber matrix. A plant fiber-based phase-change transparent composite material was fabricated through lamination process, using bamboo fiber matrix impregnated with methyl methacrylate (MMA) after alkali and coupling agent co-treatment as the out layer, and straw fiber matrix impregnated with a blend of MMA and polyethylene glycol (PEG) as the core layer. Experimental results demonstrate that when the PMMA/PEG-composited straw fiber served as the core layer and was subjected to the alkali-coordinated coupling agent treatment, the material achieves a transmittance of 78.2% at 550 nm, combining high transparency with effective light scattering. At a PEG content of 60%, the melting enthalpy and crystallization enthalpy are 11.7 J/g and 8.7 J/g, respectively, demonstrating excellent heat storage capacity. Compared to a traditional flat glass window, the model room equipped with the plant fiber transparent composite window exhibits a 6 ℃ reduction in interior temperature after 50 min of infrared irradiation, highlighting its superior thermal insulation performance. The use of bamboo fiber/PMMA as the reinforcement layer results in a tensile strength and elastic modulus of up to 28.1 MPa and 0.64 GPa, respectively. This sandwich structure design also effectively prevents the leakage of phase change materials from the core layer. This work provides both theoretical insight and technical support for the development of high-performance transparent materials for thermal management applications.

Keywords: plant fiber; polyethylene glycol; laminated process; transparent materials; phase change energy storage