

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.003

芦苇秸秆/聚乙二醇/高密度聚乙烯复合相变材料的制备与性能

董天泰¹, 朱硕楠¹, 王鑫蕊¹, 孙占英^{1,2}

(1.河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2.河北省柔性功能材料重点实验室, 石家庄 050018)

摘要:木塑复合材料具有突出的性能,在建筑材料领域有着广泛应用。芦苇秸秆作为一种可再生纤维材料,具有丰富的微孔结构。而有机相变材料在多孔材料中存在负载率低、与基体相容性不佳、力学、热性能差等问题。为解决这些问题,本研究采用聚乙二醇(PEG1000)作为相变材料,芦苇秸秆作为生物质多孔吸附剂,高密度聚乙烯(PE-HD)作为树脂基体,采用双螺杆挤出机挤出并注射成型的方式制备了一种具有高负载率及良好热性能和力学性能的相变储热木塑复合材料。再利用氢氧化钠对芦苇秸秆进行了改性处理,并制备样条与未改性芦苇秸秆制备的样条进行对比,以探究碱处理对复合材料性能的影响。结果表明,碱处理去除了芦苇秸秆中大部分的半纤维素和木质素,增加了介孔的含量,并使PEG1000的负载量从68.0%提升至78.5%。且吸附后PEG1000与芦苇秸秆未发生化学反应。经碱处理后的芦苇秸秆与PE-HD基体和PEG1000的相容性更优。所制备木塑复合材料的相变组分完全熔融后,在25℃下可持续释放热量达16 min。木塑复合材料的熔融焓和凝固焓分别为36.2 J/g和34.3 J/g,同时有着13.6 MPa的拉伸强度和14.7 MPa的弯曲强度。这些性能满足了建筑节能对材料储热性能和力学性能的要求。

关键词:相变材料;聚乙二醇;芦苇秸秆;纤维素;热稳定性;比表面积

中图分类号:TQ322 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0021-10

Preparation and properties of reed straw/polyethylene glycol/high-density polyethylene composite phase change materials

DONG Tiantai¹, ZHU Shuonan¹, WANG Xinrui¹, SUN Zhanying^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Wood-plastic composites exhibit outstanding performance and have been widely used in the field of building materials. Reed straw, as a renewable fibrous material, possesses abundant porous structures. However, organic phase change materials suffer from several problems in porous materials, such as low loading rate, poor compatibility with the matrix and inferior thermal and mechanical properties. To address these issues, a novel phase change thermal storage wood-plastic composite with high loading rate and balanced thermal and mechanical properties was developed by using polyethylene glycol (PEG1000) as the phase change material, reed straw as the biomass porous adsorbent, and high-density polyethylene (PE-HD) as the resin matrix via twin-screw extrusion and injection molding. Furthermore, reed straw was modified with sodium hydroxide (NaOH), and the specimens were prepared and compared with those made from untreated reed straw to investigate the effects of alkali treatment on the properties of composites. The results show that alkali treatment remove most of the hemicellulose and lignin in reed straw, increase the content of mesopores, and enhance the loading capacity of PEG1000 from 68.0% to 78.5%. No chemical reaction occur between PEG1000 and reed straw after adsorption. The alkali-treated reed straw exhibit better compatibility with both PE-HD matrix and PEG1000. After the phase change components of the prepared wood-plastic composites are completely melted, the specimens could continuously release heat for 16 min at 25 °C. The melting enthalpy and solidification enthalpy of wood-plastic composites reach 36.2 J/g and 34.3 J/g, respectively, while the tensile strength and flexural strength are 13.6 MPa and 14.7 MPa, respectively. These properties meet the requirements of building energy efficiency for heat storage and mechanical performance of composites.

Keywords: phase change materials ; polyethylene glycol ; reed straw ; cellulose ; thermal stability ; specific surface area

通信作者: 孙占英, 副教授, 研究方向为天然纤维复合材料高性能化及功能化

收稿日期: 2026-02-08

引用格式: 董天泰, 朱硕楠, 王鑫蕊, 等. 芦苇秸秆/聚乙二醇/高密度聚乙烯复合相变材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 21-30.

DONG Tiantai, ZHU Shuonan, WANG Xinrui, et al. Preparation and properties of reed straw/polyethylene glycol/high-density polyethylene composite phase change materials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 21-30.

近些年,科技发展越来越需要各种能源的开发与利用,人们对资源的需求和消耗也愈加严重,发展新型节能环保材料迫在眉睫。相变储热材料是一种在一定的温度范围内,能够通过自身的相态变化来储存或释放大量潜热的材料^[1],因其储能密度高、从储热到回收的温度变化小等优点成为最具吸引力的储能材料之一^[2],是一种可以拓宽可再生资源范围,减少对化石能源依赖的理想材料。

聚乙二醇(PEG)作为常见的相变储热材料(PCM),广泛应用在医疗、军事、航空航天、建筑节能等领域,其相变温度和相变潜热可以通过改变分子量来调节,具有较高的储能密度和良好的热稳定性、无腐蚀、可生物降解、价格低廉等优势^[3-6]。但其本身作为相变材料存在固-液转换时容易泄漏的问题,限制了在建筑节能领域的应用。

为了解决易泄漏的问题,常用的方式是利用多孔材料吸附、微胶囊化以及与聚合物共混^[7-11]。天然纤维具有天然的孔隙结构,有利于相变材料的固定,将相变材料与天然纤维进行复合,所制复合材料具有成本低、复合相容性良好等优势,天然纤维是理想的有机相变材料的载体材料^[12-16]。我国生物质资源丰富,但利用率低,秸秆是一种丰富的可再生资源,主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。天然纤维固有的可生物降解、质轻、成本低、可再生、来源广泛等优点,使其非常适合在现代工业领域中应用,充分符合环境友好型材料的要求和理念^[17-20]。

但用纤维吸附相变材料有着热与力学稳定性差、环境敏感性差等问题,为了克服这些局限性。科研人员研究了利用树脂基体再次封装的方法制作木塑复合材料(WPC),赋予其一定的形状稳定性和力学强度。木塑复合材在建筑材料领域,特别是在室内装饰和家具方面的应用日益广泛^[21],其具有较好的力学性能及无毒无害和可回收性等特性,将相变材料引入木塑复合材料,可赋予其保温能力,Li等^[22]以石蜡微胶囊为潜热储能材料,用高密度聚乙烯(PE-HD)/木粉为支撑材料,制作了形状稳定的相变材料,有很好的封装能力和热循环稳定性。Jin等^[23]以石蜡微胶囊为潜热材料,用聚氯乙烯/木粉为支撑材料,制作了有一定弯曲强度、拉伸强度、冲击强度的稳定的相变材料。Xing等^[24]以癸酸和棕榈酸制备二元共晶为相变材料,采用真空浸渍法与木

粉制备复合材料,再以聚乙烯醇为基体制作相变木塑复合材料,制备的木塑复合材料致密、均匀,热循环稳定且表现出优异的热稳定性。Ren等^[25]将PEG和环氧树脂真空浸渍到脱木质素高粱秸秆中,制作了相变复合材料,表现出良好的形状稳定性,在500次加热/冷却循环后仍能保持稳定。因此,如何让相变材料同时具有良好的热学和力学性能,拓宽相变材料的应用场景,对于木塑复合相变材料的研发至关重要。

本文以聚乙二醇1000(PEG1000)作为相变材料,以芦苇秸秆为生物质多孔吸附材料,通过真空吸附法制备高性能相变复合材料,测试芦苇秸秆对PEG的负载能力,以及吸附后复合材料的热性能,再将芦苇秸秆/PEG与PE-HD进行复合,制作木塑复合相变材料,使其具有相变储热性能、形状稳定以及一定的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEG 1000、NaOH:分析纯,天津大茂化学试剂有限公司;

PE-HD、马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)、PE蜡:工业级,东营七真新材料科技有限公司;

芦苇秸秆:工业级,河北省农村;

无水乙醇:纯度99.7%,天津市大茂化学试剂有限公司;

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:ME204,托利多仪器上海有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S,巩义予华仪器有限责任公司;

电热鼓风干燥箱:101-0AB,天津市泰斯特仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-1A,天津市泰斯特仪器有限公司;

旋片式真空泵:2XZ-2,椒江宏兴真空设备厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS5,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:STARe,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q200,美国TA公司;

微机控制电子万能试验机:ETM104C,深圳万测实验设备有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):SU8600,日

本HITACHI公司;

热红外成像仪:UTI-320E,中国中科优泰科学仪器有限公司;

微型双螺杆挤出机:WLGD-10G,上海新硕精密机械有限公司;

微型注射机:WZ-10G,上海新硕精密机械有限公司;

接触角/表面张力测量仪:JY-82C,承德鼎盛试验机检测设备有限公司;

孔径及比表面积分析仪:SSA-7000,北京彼奥德电子技术有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 改性芦苇秸秆的制备

将用去离子水洗涤干净的秸秆粉(50~60目)放入2%的氢氧化钠溶液中,在60℃下加热搅拌4h,再将其用无水乙醇和去离子水洗涤至中性,然后将其放入80℃的电热鼓风干燥箱中干燥至恒重备用,得到干燥的改性后的芦苇秸秆记为QSF。

将用去离子水洗涤干净的秸秆粉干燥至恒重备用,将干燥后的芦苇秸秆记为UQSF。

1.3.2 芦苇秸秆/PEG复合材料的制备

将用去离子水清洗后的芦苇秸秆粉放入电热鼓风干燥箱中,将芦苇秸秆干燥至恒重以去除芦苇秸秆粉中的水分,加入过量的PEG1000与质量为 m_2 的UQSF,将混合物在70℃条件下搅拌1h,再移至真空干燥箱中,在-0.1 kPa、70℃的温度条件下热处理48h,期间重复抽真空三次,保证PEG可以充分吸附进芦苇秸秆的孔隙结构中,将吸附产物放到滤纸上再放入70℃真空干燥箱中,每隔1h称取质量,直至质量损失小于1%,将最终质量记为 m_1 ,获得芦苇秸秆/PEG复合材料。记为UQSF-PEG。将改性处理后芦苇秸秆进行相同处理,记为QSF-PEG,用公式(1)计算两组复合材料的负载率 w 。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (1)$$

式中: m_1 为复合材料吸附完成后最终质量; m_2 为复合材料中芦苇秸秆的质量。

1.3.3 芦苇秸秆/PEG/PE-HD复合材料的制备

为了避免不同填料间的相互排斥造成的应力集中和孔隙缺陷,提升材料的整体致密性和结构稳定性,采用了芦苇秸秆与芦苇秸秆/PEG复配的方式制备样条,将2~3mm的芦苇秸秆用去离子水洗净后与PE-HD、PE-g-MAH、PE蜡分别放入电热鼓风

干燥箱中,干燥至恒重,再与芦苇秸秆/PEG按照表1中质量分数组成混合,使用微型双螺杆挤出机,在160℃、100 r/min混合10 min条件下挤出,用注塑机制作木塑复合材料,记为UQWPC。

表1 UQWPC中各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component in UQWPC

Samples	Reed stalks	UQSF-PEG	PE-HD	PE-g-MAH	PE wax
WPC-0	30	0	60	5	5
UQWPC-5	30	5	55	5	5
UQWPC-10	30	10	50	5	5
UQWPC-15	30	15	45	5	5
UQWPC-20	30	20	40	5	5
UQWPC-25	30	25	35	5	5

将QSF-PEG也进行以上操作,得到的木塑复合材料记为QWPC,根据QWPC中QSF-PEG质量分数5%、10%、15%、20%、25%,分别记为QWPC-5、QWPC-10、QWPC-15、QWPC-20、QWPC-25。

1.4 性能测试与表征

利用FTIR仪对PEG1000、UQSF、QSF以UQSF-PEG、QSF-PEG官能团进行了分析测试,测试的波数范围为550~4 000 cm^{-1} ,分辨率为4 cm^{-1} 。

利用接触角/表面张力测量仪在室温下通过悬滴测量UQSF和QSF的静态水接触角。

利用FESEM对UQSF、QSF、UQSF-PEG、QSF-PEG、UQWPC、QWPC断面的微观形貌进行了分析,裁剪边长为2cm的正方形样品进行制样,喷金处理后进行测试。

利用孔径及比表面积分析仪对UQSF、QSF的比表面积、孔体积、孔径进行分析。测试采用 N_2 吸附-脱附法,按照GB/T 19587-2017进行测试,脱气条件为105℃、3h。

利用DSC仪对PEG1000、UQSF-PEG和QSF-PEG及其木塑复合材料的熔融焓和凝固焓进行了测试分析,称取5~10mg的样品,在 N_2 氛围中以10℃/min的升温速率从15℃升温到80℃,再降温到15℃后开始记录数据,以10℃/min的升温速率从15℃升温到80℃,保温3min后以10℃/min的降温速率从80℃降温到15℃, N_2 的气体流速为50 cm^3/min 。

利用TG分析仪对PEG1000及QSF、UQSF、UQSF-PEG、QSF-PEG及其木塑复合材料的热分解温度、质量保持率进行了测试分析,称取5~10mg的样品,在 N_2 氛围中以10℃/min的升温速率从30℃升

温到 600 °C, N_2 的气体流速为 20 cm^3/min 。

利用电子万能试验机按照 GB/T 24137-2021 对制作的不同相变材料含量的木塑相变复合材料的力学性能进行了测试。每种相变材料含量的木塑相变复合材料各测试五个样品,并计算出五个样品的平均值及方差。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

图 1 为芦苇秸秆碱处理前后的孔径分布图, dV/dD 代表的是孔体积对孔径的微分,图 1 中可以看出,芦苇秸秆中存在微孔和介孔结构,碱处理后的芦苇秸秆出现了介孔含量升高的现象。表 2 为 UQSF 和 QSF 的 BET 分析数据,根据表 2 可以得出,碱处理后芦苇秸秆的比表面积从 4.231 m^2/g 增至 9.672 m^2/g ,总孔容从 0.012 5 cm^3/g 增至 0.028 7 cm^3/g ,介孔比例从 62.3% 提升至 85.1%,微孔比例则显著下降。碱处理脱除了芦苇秸秆表面的半纤维素、木质素及蜡质杂质,疏通了孔隙通道,为 PEG1000 的吸附提供了更多的空间位点,有利于芦苇秸秆对 PEG1000 的吸附以及木塑复合材料的界面相容。

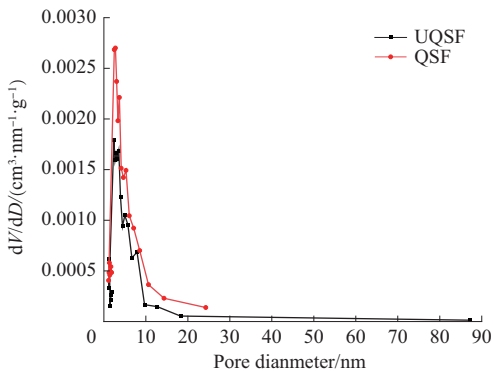


图 1 UQSF、QSF 的孔径分布图

Fig. 1 Pore size distribution graphs of UQSF and QSF

表 2 UQSF 和 QSF 的 BET 分析数据

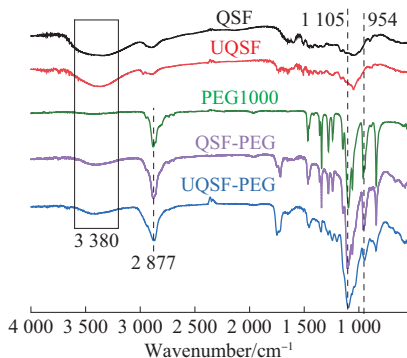
Tab. 2 BET analysis data of UQSF and QSF

Samples	specific surface area/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Total pore volume/ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore size/nm	Mesopore ratio/%
UQSF	4.231	0.012 5	6.76	62.3
QSF	9.672	0.028 7	7.21	85.1

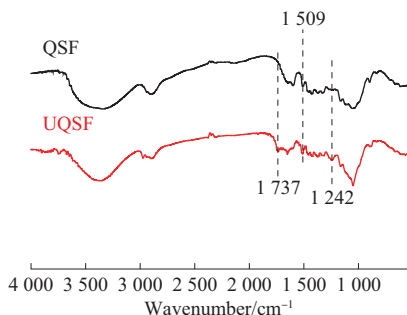
2.2 FTIR 分析

对碱处理前后芦苇秸秆(UQSF、QSF)、PEG1000、芦苇秸秆/PEG 复合相变材料(UQSF-PEG、QSF-PEG)进行 FTIR 分析,如图 2a 所示,PEG1000 在 954、1 105 cm^{-1} 和 2 877 cm^{-1} 处出现了对应的—CH、—C—O—C—和—CH₂—的伸缩振动峰,这些特征峰是

PEG1000 分子链中醚键与亚甲基结构的典型信号。如图 2b 所示,由于碱处理去除芦苇秸秆中半纤维素、木质素和蜡等杂质^[26],对比 QSF 和 UQSF,在 3 380 cm^{-1} 处均出现—OH 的伸缩振动峰,但 QSF 的该峰强度略高于 UQSF,这与碱处理去除秸秆表面蜡质及杂质,暴露更多的羟基有关。相比于 UQSF, QSF 出现了在 1 737 cm^{-1} 处 C=O 的伸缩振动峰消失和 1 509 cm^{-1} 和 1 242 cm^{-1} 处芳香环、CO—OR 的伸缩振动峰减弱的现象,进一步证明碱处理去除了芦苇秸秆中大部分的半纤维素和木质素,在 UQSF、QSF、UQSF-PEG、QSF-PEG 的 FTIR 光谱中,均出现 PEG 与芦苇秸秆的特征峰同时存在且没有出现新的峰的现象,说明芦苇秸秆和 PEG 之间只存在物理结合没有发生化学反应。



(a) FTIR spectra of QSF、UQSF、PEG1000、QSF-PEG and UQSF-PEG



(b) FTIR spectra comparison of QSF and UQSF

图 2 QSF、UQSF、PEG1000、QSF-PEG 和 UQSF-PEG 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of QSF, UQSF, PEG1000, QSF-PEG and UQSF-PEG

2.3 水接触角测试分析

图 3 为 UQSF、QSF 的静态水接触角测量图。从图 3 可以看出,UQSF 表面接触角为 99.4°,呈典型疏水性,归因于原秸秆木质素、蜡质等低表面能物质的覆盖。经碱处理后,QSF 接触角降至 57.3°,转为亲水性,是由于 NaOH 对秸秆木质素、蜡质层的脱除及极性羟基基团的暴露。碱处理有效优化了芦苇秸秆表面化学组成与润湿性。亲水性的提升不仅

利于PEG相变材料向多孔秸秆内部的浸润渗透,强化界面结合,也为后续该相变材料用于木塑复合材料增容剂以增强界面创造更好的条件。

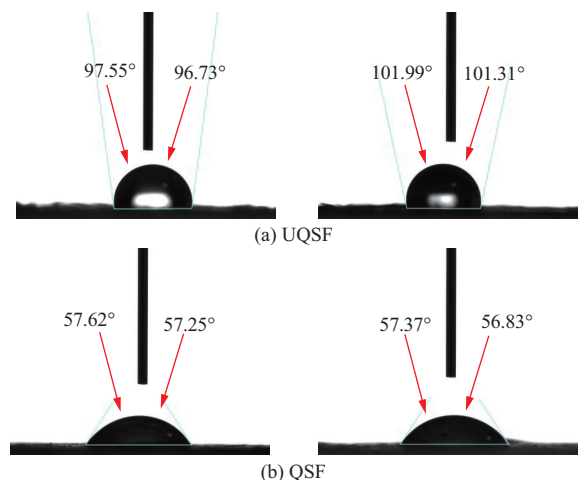


图3 UQSF、QSF的静态水接触角测量图

Fig. 3 Static water contact angle measurement graphs of UQSF and QSF

2.4 SEM分析

采用SEM对碱处理前后芦苇秸秆(UQSF、QSF)、芦苇秸秆/PEG复合相变材料(UQSF-PEG、QSF-PEG)及其木塑复合材料进行了分析,如图4所示。由图4a、图4b可以看出,UQSF孔隙结构被堵塞且连通性较差,而QSF表面杂质被显著去除,暴露出更多连通的微孔与介孔结构,孔隙通道更加通透,这也与上文BET分析中QSF比表面积显著高于UQSF相互印证,计算显示QSF对PEG1000的负载率达78.5%,较UQSF的68.0%提高了10.5%,印证了通透孔隙对吸附容量的增强作用。由图4c和图4d可看出,UQSF-PEG与QSF-PEG表面的孔隙均被PEG1000填充,但QSF-PEG表面更致密、无明显裸露孔隙,这是因为碱处理使QSF表面暴露更多羟基,与PEG1000分子链中的醚键形成较强的氢键作用,强化了PEG1000在孔隙内的吸附,减少了PEG的团聚现象,进一步说明碱处理有利于秸秆的吸附效果。由图4e和图4f可以看出,UQSF和QSF与PE-HD结合处均未发现明显的分层结构,且可以明显看出QSF所制成的木塑复合材料界面结合得更好,这是由于碱处理后的QSF表面粗糙度增加^[27],且活性羟基可与PE-g-MAH的酸酐基团发生更强的相互作用,使PE-g-MAH更充分地发挥“桥梁作用”,提高了芦苇秸秆与PE-HD的界面相容性。

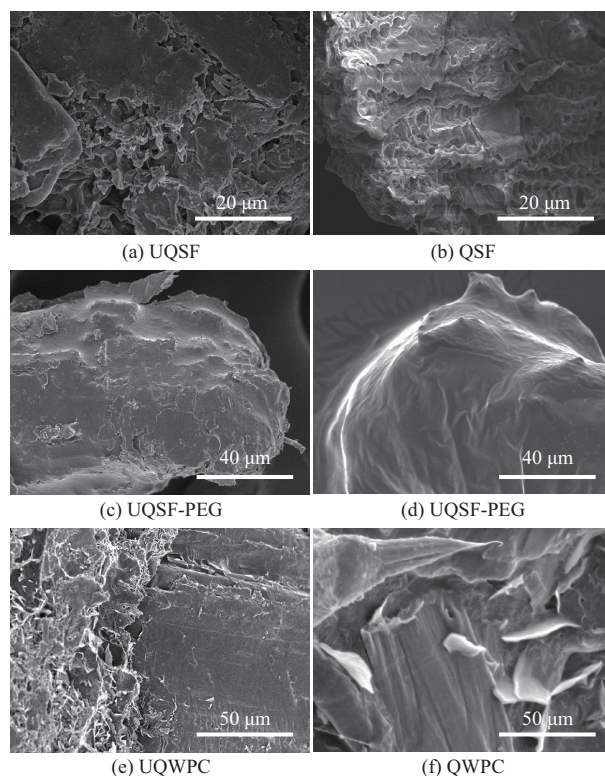


图4 UQSF、QSF、UQSF-PEG、QSF-PEG及其木塑复合材料的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of UQSF, QSF, UQSF-PEG, QSF-PEG and their wood plastic composites

2.5 热红外图像

为了宏观测试QWPC和UQWPC试样对温度的控制能力,将木塑复合材料样条在70℃烘箱中保温30 min使其中的相变材料完全处于熔融状态,后置于25℃室温拍摄红外热成像照片,实验重复三次,如图5所示。由图5可以看出,两组复合相变材料质量分数在5%和10%时,木塑复合材料对温度的保持能力并不突出,在5 min之内有明显的降温,随着相变复合材料含量提升,木塑复合材料保温性

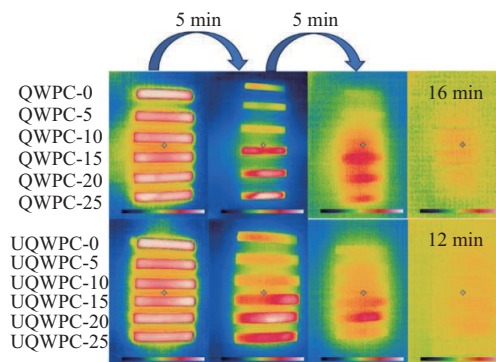


图5 木塑复合材料的热红外成像照片

Fig. 5 Thermal infrared imaging photos of wood-plastic composite

能逐步增强,两组中对热量保持的最久的分别为QWPC-15以及UQWPC-20。当复合材料中相变材料完全熔融后,放置在25℃条件下,QWPC-15可持续放热16 min,UQWPC-20可持续放热12 min,具有良好的保温能力。

2.6 泄漏测试分析

将PEG、UQSF-PEG等样品放在滤纸上放入70℃烘箱中30 min后取出,观察样品泄露情况,得到图6,由图6可以看出,纯PEG在熔融后完全流失,滤纸上残留明显痕迹,表现出典型的固-液相变材料易泄漏特性,UQSF-PEG周围出现较明显的PEG渗出痕迹,表明原生秸秆的孔隙结构疏松且木质素阻隔性弱,仅依靠简单的物理吸附难以在高温下有效束缚熔融态PEG。相比之下,QSF-PEG滤纸表面的泄漏现象得到显著抑制,仅在样品下观察

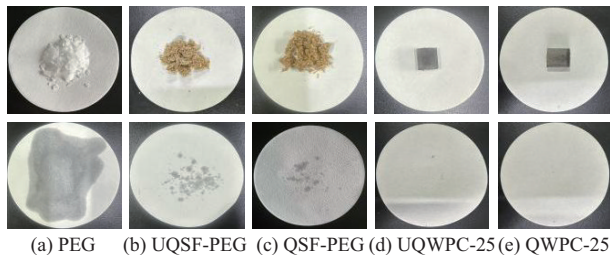
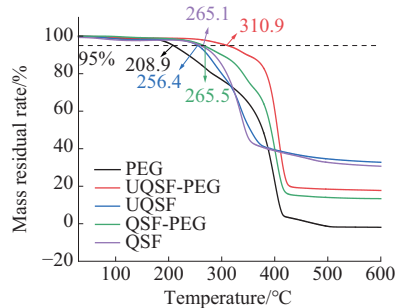
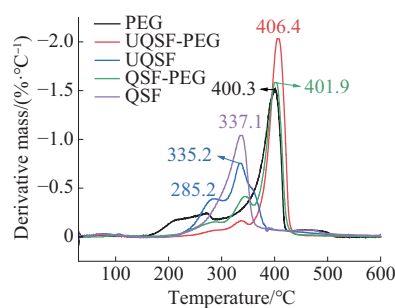


图6 样品加热前后泄露情况

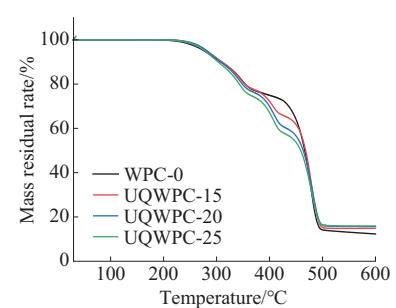
Fig. 6 Leakage conditions of samples before and after heating



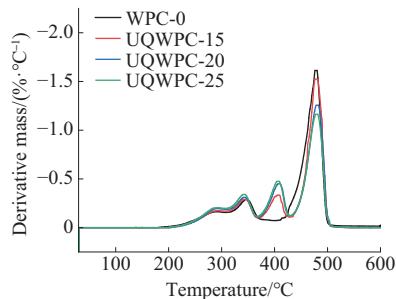
(a) TG curves of QSF, UQSF, PEG1000, QSF-PEG and UQSF-PEG



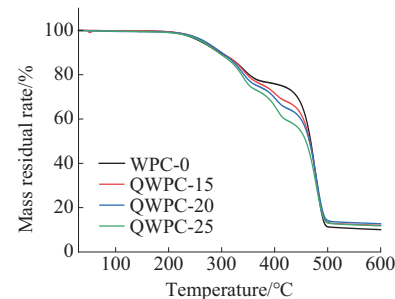
(b) DTG curves of QSF, UQSF, PEG1000, QSF-PEG and UQSF-PEG



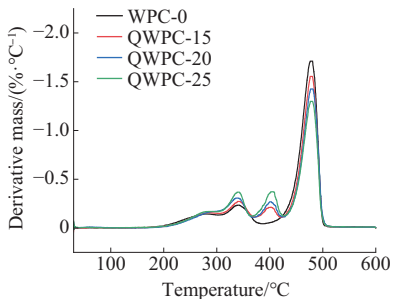
(c) TG curves of WPC-0, UQWPC-15, UQWPC-20 and UQWPC-25



(d) DTG curves of WPC-0, UQWPC-15, UQWPC-20 and UQWPC-25



(e) TG curves of WPC-0, QWPC-15, QWPC-20 and QWPC-25



(f) DTG curves of WPC-0, QWPC-15, QWPC-20 and QWPC-25

图7 试样的TG分析图

Fig. 7 TG analysis diagrams of samples

到轻微的湿润痕迹。这归因于碱处理过程有效脱除了秸秆中的木质素与半纤维素,形成了更丰富的多级孔隙结构,通过增强毛细作用力与表面浸润性,显著提升了对PEG的包封能力。以芦苇秸秆吸附PEG1000为功能相制备的木塑复合材料,在测试后其表面及周边滤纸均保持洁净,未出现PEG泄漏迹象。这一结果证实,木塑基体的致密界面结合与秸秆多孔骨架的协同作用,构建了双重防漏机制,解决了PEG在相变过程中的泄漏问题,为该复合材料的实际应用提供了关键的形状稳定性基础。

2.7 TG分析

图7为试样的TG分析图。由图7a和图7b可知,UQSF在285.2℃与335.2℃处分别存在半纤维素和纤维素的最大热失重峰;QSF仅在337.1℃处出现单一的纤维素分解峰。此外,QSF的残炭率为30.5%,相比于UQSF的残炭率为33.1%降低了2.6%;且复合材料QSF-PEG的起始分解温度为172.4℃,较UQSF-PEG的起始分解温度192.9℃降低了20.5℃。上述热学特征的变化共同证实了碱处理有效脱除了芦苇秸秆中的部分半纤维素与木质素。另一方面,由于PEG1000与秸秆之间形成了强氢键,且秸秆的三维孔道结构限制了PEG分子链的运动,使得复合材料中PEG的最大热分解温度有

所升高。在 200 °C 以下时,复合相变材料的失重率均小于 2%,表明其具有良好的热稳定性。图 7d 至图 7f 为木塑复合相变材料的 TG 曲线和 DTG 曲线,分析可知,木塑复合材料主要分为三个阶段:第一阶段:180~350 °C 为芦苇秸秆的热分解,第二阶段 350~430 °C 为木塑复合材料中 PEG1000 的热分解,第三阶段:430~500 °C 为 PE-HD 的热分解,随着 UQSF-PEG/QSF-PEG 含量的增加,复合材料初始分解温度有略微下降,但失重率 5% 对应温度均高于 200 °C,表明所制木塑复合材料仍保持良好的热稳定性。

2.8 DSC 分析

图 8 为 PEG1000、UQSF-PEG 和 QSF-PEG 的 DSC 测试曲线,由图 8 可以看出,三者均只出现一个熔融和结晶的温峰,说明吸附效果良好,芦苇秸秆的引入未破坏 PEG1000 的结晶能力。PCMs 的理论焓值计算公式见式(2)。

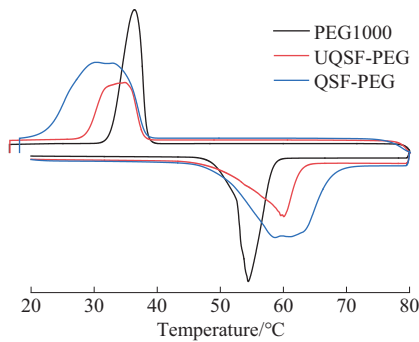


图8 PEG1000、UQSF-PEG 和 QSF-PEG 的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of PEG1000, UQSF-PEG and QSF-PEG

$$\Delta H_{\text{theo}} = \Delta H_{\text{PEG}} \times \eta \quad (2)$$

式中: ΔH_{theo} 为复合材料的理论焓值; ΔH_{PEG} 为 PEG 的测试所得焓值; η 为复合材料中 PEG 的质量分数。

表 3 为 PEG1000、UQSF-PEG 和 QSF-PEG 的 DSC 数据。从表 3 可以看出,UQSF-PEG 和 QSF-PEG 的熔融焓(ΔH_m)和凝固焓(ΔH_f)相对于 PEG1000 均有所降低,是 UQSF 和 QSF 的存在使 PEG1000 的相对含量下降导致的。QSF 吸收了更多的 PEG1000,显现出更高的熔融焓和凝固焓。计算所得 UQSF-PEG 的理论熔融焓值为 108.1 J/g,测试熔融焓值为 104.8 J/g,为理论熔融焓值的 96.9%。QSF-PEG 理论熔融焓值为 124.7 J/g,测试熔融焓值为 122.1 J/g 为理论熔融焓值的 97.9%。说明碱处理前后芦苇秸秆能够有效地封装 PEG^[29]。UQSF-PEG 的

过冷度为 5.1 °C,QSF-PEG 的过冷度为 4.2 °C,由于 PEG1000 填充到芦苇秸秆的孔隙中,增强了传热效率,且 PEG 负载率的增加,造成分子链缠结,削弱了过冷现象^[30],同时芦苇秸秆的孔隙结构与氢键作用对 PEG1000 的结晶过程起到调控作用,所制的复合材料有较好的热性能。

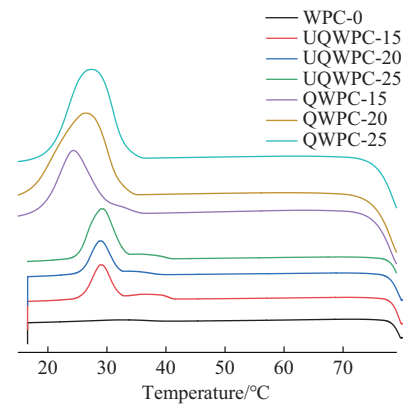
表3 PEG1000、UQSF-PEG 和 QSF-PEG 的 DSC 数据

Tab. 3 DSC data of PEG1000, UQSF-PEG and QSF-PEG

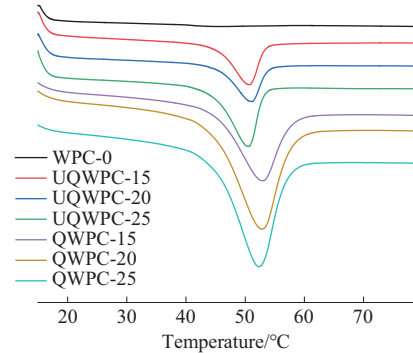
Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	Super cooling/ $^\circ\text{C}$
PEG1000	45.5	158.9	40.1	145.4	5.4
UQSF-PEG	44.3	104.8	39.2	99.8	5.1
QSF-PEG	43.8	122.1	39.6	117.5	4.2

Notes: T_m and T_f represent melting and freezing temperature; respectively; ΔH_m and ΔH_f represent melting and freezing enthalpy, respectively.

图 9 为不同相变复合材料含量 UQWPC 和 QWPC 的熔融吸热过程和凝固放热的 DSC 曲线,表 4 为 UQWPC 和 QWPC 的 DSC 数据。



(a) DSC image of the solidification process



(b) DSC image of the melting process

图9 WPC 的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of WPC

通过图 9 和表 4 可以看出,所制的木塑复合材料中均出现一个吸热峰和一个放热峰,说明封装效果良好,且相对于 UQSF-PEG 和 QSF-PEG,过冷度

减小,是由于芦苇秸秆在WPC中形成有效的导热环节,且提供更多的异相成核位点^[31]。同时制作的WPC中 ΔH_m 均大于 ΔH_f 。随着相变复合材料占比的增加,凝固焓与熔融焓的比值增大,是由于游离的PEG1000含量增加,PEG1000结晶过程不受秸秆限制,结晶完整性提升。

表4 UQWPC和QWPC的DSC数据

Tab. 4 DSC data of UQWPC, QWPC

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	Super cooling/ $^\circ\text{C}$
WPC-0	—	0	—	0	—
UQWPC-15	39.4	10.7	38.9	8.7	0.5
UQWPC-20	39.1	11.6	38.2	9.9	0.4
UQWPC-25	38.5	17.4	37.2	15.8	1.3
QWPC-15	36.7	36.2	36.1	34.3	0.6
QWPC-20	36.3	42.2	35.8	39.6	0.5
QWPC-25	35.2	45.2	35.1	42.3	0.1

Notes: T_m and T_f represent melting and freezing temperature, respectively; ΔH_m and ΔH_f represent melting and freezing enthalpy, respectively.

2.9 力学性能分析

图10a和图10b分别为不同相变复合材料含量的UQWPC与QWPC的拉伸强度和弯曲强度测试结果,相同相变复合材料含量下,QWPC的拉伸强度均高于UQWPC,而弯曲强度略低于UQWPC。这是因为碱处理有效去除了芦苇秸秆表面的半纤维素、木质素及蜡质杂质,增大了纤维表面粗糙度并暴露更多活性羟基,这些羟基与PE-g-MAH的极性基团形成强相互作用,强化了PE-g-MAH在芦苇秸秆与PE-HD基体间的界面桥接效应,提升了界面结合强度,进而优化了拉伸性能;而弯曲强度的轻微下降,可能与碱处理过程中秸秆纤维内部部分氢键被破坏、纤维自身韧性略有降低相关^[32]。同时,随着UQSF-PEG或QSF-PEG质量分数从0%增至25%,UQWPC和QWPC的拉伸强度、弯曲强度均呈持续下降趋势,力学性能稳定性也逐渐变差。这主要是因为PE-HD作为复合材料的连续相,其质量分数随相变复合材料含量增加从60%降至35%,导致PE-HD难以充分包裹芦苇秸秆纤维与相变复合材料颗粒,基体对分散相的支撑和黏结作用减弱,受力时易出现应力集中。且相变复合材料中PEG1000具有柔性,其存在会削弱复合材料内部结构致密性,含量越高削弱越显著。综合来看,QWPC-15试样展现出最优综合性能,其拉伸强度达13.6 MPa、弯曲强度达14.7 MPa,可满足建筑轻型结

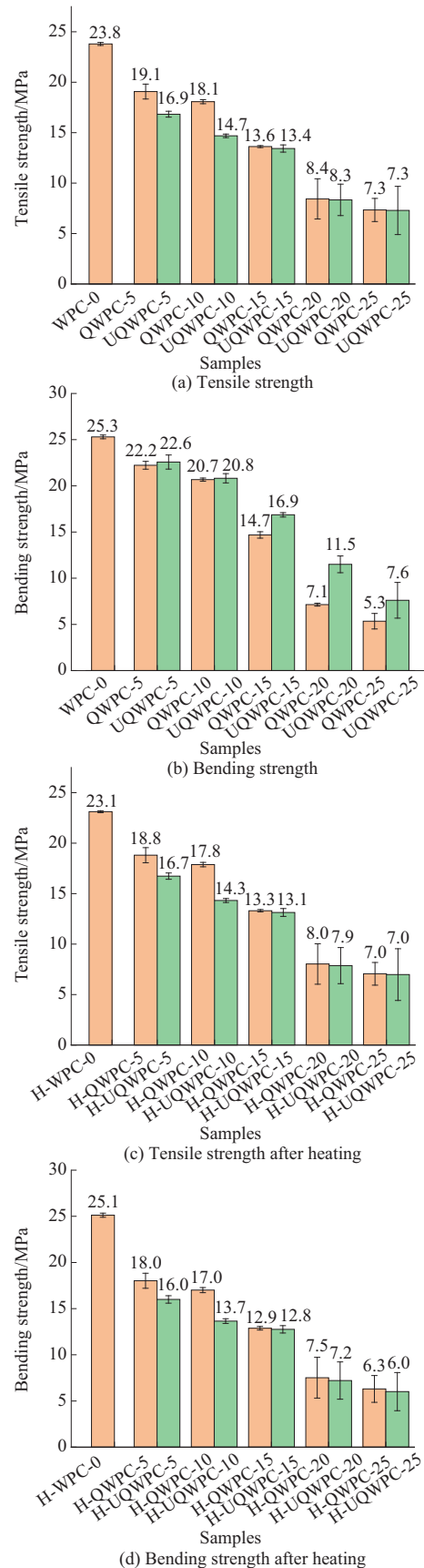


图10 WPC的力学性能

Fig. 10 Mechanical properties of WPC

构件等场景的力学性能要求,同时具备优异的储热性能,实现了力学性能与储热性能的良好平衡。

70 °C下对各组样条进行拉伸和弯曲测试,所得结果如图 10c 和图 10d 所示。由图可知,与室温下的力学性能相比,70°C加热后复合材料的力学性能略有下降,无显著衰减。是由于 PEG1000 被芦苇秸秆的多孔结构物理吸附并通过氢键固定,同时 PE-HD 基体形成连续的聚合物结构,紧密包裹相变复合材料颗粒,即使 PEG1000 处于熔融液态,也不会破坏材料的整体结构完整性,高分子链段运动性增加只导致力学性能出现轻微下降,完全满足建筑材料在使用温度范围内的力学性能要求。

3 结论

(1)通过对芦苇秸秆进行碱处理,使芦苇秸秆孔隙含量以及比表面积显著提升,对 PEG1000 的负载率从 68.0% 提升到 78.5%。

(2)所制复合相变材料封装效果良好,QSF-PEG 的熔融焓(122.1 J/g)和凝固焓(117.5 J/g)高于 UQSF-PEG,过冷度更低(4.2 °C),热性能更优异。

(3)制备的木塑复合材料中,QWPC-15 为最优样品,其熔融焓为 36.2 J/g、凝固焓为 34.3 J/g,25 °C 下完全熔融状态可持续放热 16 min,同时拉伸强度 13.6 MPa、弯曲强度 14.7 MPa,实现储热与力学性能的平衡。

(4)相变复合材料含量增加会提升木塑复合材料的储热性能,但降低力学性能,实际应用中可根据需求调控 QSF-PEG 添加量,该材料为绿色建筑节能储热材料提供了新选择。

参考文献

- [1] XU B, LI P W, CHAN C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments[J]. *Applied Energy*, 2015, 160:286–307.
- [2] AMIN M, PUTRA N, KOSASIH E A, et al. Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 112: 273–280.
- [3] WIJESENA R N, TISSERA N D, RATHNAYAKA V W S G, et al. Shape-stabilization of polyethylene glycol phase change materials with chitin nanofibers for applications in “smart” windows[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 237. DOI: 10.1016/j.carbpol. 2020. 116132.
- [4] ZHAO J Q, SUN J M, LI Y C, et al. Wood-plastic materials with organic – inorganic hybrid phase change thermal storage as novel green energy storage composites for building energy conservation [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(5):3 629–3 644.
- [5] LIU S, WU H, DU Y, et al. Shape-stable composite phase change materials encapsulated by bio-based balsa wood for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 230. DOI: 10.1016/j.solmat.2021.111187.
- [6] 李伟,王旭,张铁督,等. 基于同轴静电纺丝的核壳相变纤维膜制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(6):72–78.
LI Wei, WANG Xu, ZHANG Yidu, et al. Preparation and properties of phase change fiber membranes with core-shell structure based on coaxial electrospinning[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(6):72–78.
- [7] 陈立贵,贾仕奎,付蕾,等. 聚乙二醇定形相变材料的热稳定性 [J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(10):94–97.
CHEN Ligui, JIA Shikui, FU Lei, et al. Thermal stability of PEG-based shape-stability phase change material[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(10):94–97.
- [8] 陈立贵,王忠,付蕾,等. PEG/活性炭颗粒相变材料的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(2):31–33.
CHEN Ligui, WANG Zhong, FU Lei, et al. Preparation and properties of peg/active carbon granule phase change materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(2):31–33.
- [9] 张儒,姜宁,徐家川,等. 植物纤维增强聚合物基复合材料湿热老化研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(2):241–248.
ZHANG Ru, JIANG Ning, XU Jiachuan, et al. Research progress on hygrothermal aging of plant fiber reinforced polymer composites [J]. *Materials Reports*, 2024, 38(2):241–248.
- [10] 钟邦超,梁旭昀,陈柳静,等. 导热增强型 PEG 基固-固相变复合材料的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(9):1–9.
ZHONG Bangchao, LIANG Xuyun, CHEN Liujing, et al. Preparation and properties of thermal conductivity-enhanced PEG-based solid-solid phase change composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(9):1–9.
- [11] ZHANG D, CHEN M Z, CHEN Z W, et al. Hydrogen-bonded PEG/functionalized expanded graphite composite phase change material (PEG/FEG CPCM) for pavement thermal regulation: Fabrication and performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 491. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2025.142695.
- [12] TRIGUI A, BEN ARIBIA W, AKROUTI A, et al. Latent heat storage bio-composites from egg-shell/PE/PEG as feasible eco-friendly building materials[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(12): 11 416–11 433.
- [13] 梁克科. 木塑复合材料热稳定性与机械性能的调控机制研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2024.
LIANG Keke. Study on regulation mechanism of thermal stability and mechanical properties of wood-plastic composites[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2024.
- [14] DONMEZ CAVDAR A, MENGELOĞLU F, KARAKUS K. Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene compos-

- ites[J]. *Measurement*, 2015, 60:6–12.
- [15] UGOLEV B N. Wood as a natural smart material[J]. *Wood Science and Technology*, 2014, 48(3):553–568.
- [16] LI A, YANG Y, REN Y, et al. Bio-based composite phase change material utilizing wood fiber and coconut oil for thermal management in building envelopes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 469. DOI:10.1016/j.jclepro.2024.143177.
- [17] BHAT A R, KUMAR R, MURAL P K S. Natural fiber reinforced polymer composites: A comprehensive review of tribo-mechanical properties[J]. *Tribology International*, 2023, 189. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108978.
- [18] CABANE E, KEPLINGER T, MERK V, et al. Renewable and functional wood materials by grafting polymerization within cell walls[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(4):1 020–1 025.
- [19] YANG H Y, WANG Y Z, YU Q Q, et al. Composite phase change materials with good reversible thermochromic ability in delignified wood substrate for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2018, 212:455–464.
- [20] MA L Y, GUO C G, OU R X, et al. Preparation and characterization of modified porous wood flour/lauric-myristic acid eutectic mixture as a form-stable phase change material[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(4):5 453–5 461.
- [21] GURUNATHAN T, MOHANTY S, NAYAK S K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 77:1–25.
- [22] LI J L, XUE P, DING W Y, et al. Micro-encapsulated paraffin/high-density polyethylene/wood flour composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(10):1 761–1 767.
- [23] JIN X M, LI J L, XUE P, et al. Preparation and characterization of PVC-based form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 130:435–441.
- [24] XING Jingchen, YANG Keyan, ZHOU Yucheng, et al. Form-stable phase change material based on fatty acid/wood flour composite and PVC used for thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2020, 209. DOI:10.1016/j.enbuild.2019.109663.
- [25] REN J C, JIANG X Y, HAN X S, et al. Delignified sorghum straw/PEG/EP phase change composites: Combining biomass source, form-stabilities, and high performances[J]. *Materials Letters*, 2023, 349. DOI:10.1016/j.matlet.2023.134799.
- [26] OLHAN S, ANTIL B, KHATKAR V, et al. Mechanical, thermal, and viscoelastic behavior of sisal fibre-based structural composites for automotive applications: Experimental and FEM analysis [J]. *Composite Structures*, 2023, 322. DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.117427.
- [27] YANG J Q, ZHANG K P, CHEN D S, et al. Effect of alkali treatment on water absorption deterioration and mechanism of wheat straw/PVC composites[J]. *Polymer Testing*, 2024, 131. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2024.108348.
- [28] SANTHANA KRISHNAN G, NAVEEN S, SHAHNAWAZ M, et al. Pyrolysis and thermal degradation studies of silane-carbosilane transformation using hyphenated thermal analysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 164. DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105535.
- [29] HAN S H, XIONG F, QIN M L, et al. Polyethylene glycol/poly-pyrrole aerogel shape-stabilized phase change material for solar-thermal energy storage and thermoelectric power generation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 268. DOI:10.1016/j.solmat.2024.112745.
- [30] SUN J M, ZHAO J Q, ZHANG W Y, et al. Composites with a novel core-shell structural expanded perlite/polyethylene glycol composite PCM as novel green energy storage composites for building energy conservation[J]. *Applied Energy*, 2023, 330. DOI: 10.1016/j.apenergy.2022.120363.
- [31] WANG Y, ZHANG W L, CAO J Z. Wood-framed binary eutectic polyethylene glycol (BEPEG) as phase change materials for thermal storage[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(5):2 710–2 722.
- [32] SOITONG T. Mechanical and thermal properties of hemp fiber reinforced high density polyethylene composites[J]. *Key Engineering Materials*, 2015, 659:441–445.