

# 可逆热致变色竹塑复合材料的温度与光响应及热学性能

吴秋宁, 宋剑斌, 余方兵, 陈丽红, 杨文斌\*

(福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

**摘 要:** 为更进一步了解可逆热致变色竹塑复合材料所具有的特性, 该论文对可逆变色竹塑复合材料的温度与光响应及热学性能进行研究, 主要包括: 环境温度对变色时间的影响、变色复合材料的曝晒试验(测试环境温度与曝晒装置内的温度)、试样表面的反射率、导热系数等。研究结果表明: 变色竹塑复合材料在较高的环境温度下竹塑复合材料的变色响应时间较短, 如 WTB1 在 45、50、55、60、65℃ 的变色时间分别为 256.11、146.18、82.78、69.16、45.06 s; 曝晒试验的结果表明颜色影响试验箱内温度, 添加钛白粉可降低曝晒装置内的温度; 在 12:00 时, WTB1、WTB2、WTB3、WTB4、WTR1、WTR2 与环境的温差分别为 14.3、12.8、15.3、11.3、15.3、11.3℃。可逆变色竹塑材料的导热系数随着温度的升高而增大, WTB2 在 15、30、45、60℃ 下的导热系数分别为 0.098、0.099、0.103、0.107 W/(m·K), WTB1(未添加钛白粉)表面自由能和接触角分别为 67.3°、41.50 MJ/m<sup>2</sup>, 而 WTB2(添加钛白粉)的表面自由能和接触角分别为 74.6°、37.52 MJ/m<sup>2</sup>; 各种试样的反射率存在差异, 添加钛白粉提高了材料的表面反射率, 颜色是影响太阳反射率的重要因素之一。研究结果为该材料的实际应用提供数据支持。

**关键词:** 复合材料, 导热系数, 光, 曝晒试验, 表面自由能, 反射率

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2013.14.035

中图分类号: S38; TQ317; TS959.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2013)-14-0277-07

吴秋宁, 宋剑斌, 余方兵, 等. 可逆热致变色竹塑复合材料的温度与光响应及热学性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(14): 277—283.

Wu Qiuning, Song Jianbin, Yu Fangbing, et al. Response to temperature and light and thermal property of reversibly thermochromic bamboo/plastic composite[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(14): 277—283. (in Chinese with English abstract)

## 0 引 言

木塑复合材料是以木屑、锯末、竹屑、稻壳、麦秸、大豆皮、花生壳、甘蔗渣、棉秸秆等低值生物质纤维为主原料, 与塑料合成所谓的经济复合材料(eco-composites)<sup>[1-2]</sup>。它同时具备植物纤维和塑料的性能优点, 已成为国内外研究学者的研究重点。但是, 现已开展的研究主要集中于界面改性<sup>[3]</sup>、成型工艺<sup>[4]</sup>、复合机理<sup>[5]</sup>、力学行为<sup>[6]</sup>以及复合材料耐候性<sup>[7]</sup>等方面, 在功能化方面的研究则很少, 目前的木塑复合材料并不具备可逆热致变色的功能。可逆热致变色材料是指在一定温度范围内, 材料因受热或冷却, 颜色随温度发生转变的一种智能型材料<sup>[8-9]</sup>, 其在热敏防伪纸<sup>[10]</sup>、热敏水泥<sup>[11]</sup>、可逆热致变色纺织纤维<sup>[12]</sup>、可逆热致变色涂料<sup>[13]</sup>已得到广

泛应用, 在普通的竹塑复合材料加工过程中引入可逆变色材料并使之与基体材料成为有机的复合体系, 从而使竹塑复合材料的表面颜色会随着环境温度的改变而进行调整, 提高了竹塑复合材料的附加值, 满足了消费市场对材料功能性方面的需求。笔者在以前研究基础上, 为更进一步了解可逆热致变色竹塑复合材料所具有的特性, 本文重点研究环境温度对可逆热致变色竹塑复合材料变色时间的影响、变色复合材料的曝晒试验、变色复合材料的导热系数以及其表面自由能、太阳反射率等, 为可逆热致变色竹塑复合材料的实际应用提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料及仪器设备

试验材料: 竹粉: ≥80 目(浙江临安明珠竹木有限公司); DM8920 高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE), 密度 0.954 g/cm<sup>3</sup>, 熔融指数(melt flow index, MFI)为 20g/10 min(在 190℃/2.16 kg 条件下测定)(中国石油兰州石化公司); 变色微胶囊(红色微胶囊变色温度为 30℃、蓝色微胶囊的变色温度为 40℃, 由电子转移型有机化合物体系经微胶囊化制备而成, 呈圆球状, 平均

收稿日期: 2013-02-17 修订日期: 2013-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(项目编号: 30771683; 31170535)

作者简介: 吴秋宁(1987—), 女, 福建泉州人, 从事智能型木塑复合材料方面的研究。福州 福建农林大学材料工程学院, 350002。

Email: Wqnafu@163.com

\*通信作者, 杨文斌(1966—), 男, 福建福州人, 博导, 教授, 从事木塑复合材料的研究。福州 福建农林大学材料工程学院, 350002。

Email: fafuywb@163.com

直径分别为 5.0~21.0 和 5.8~17.0  $\mu\text{m}$ , 分别以热敏玫红和结晶紫内酯为芯材, 外部是一层厚约 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  既不能溶解也不会融化的透明外壳, 加工温度应控制在 200℃ 以下, 最高不能超过 230℃ (深圳市千色变有限公司); PE-G-1 型马来酸酐接枝聚乙烯 (methyl acrylate polyethelene, MAPE), 密度 0.922  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 熔融指数 (melt flow index, MFI) 为 1-3g/10min (在 190℃/2.16kg 条件下测定) (南京德巴化工有限公司); N-N'-乙撑双硬脂酸酰胺 (ethylene bis stearamide, EBS), 200 目, 白色至淡黄色粉末 (上海百艳实业有限公司); 金红石型钛白粉 (华安颜料染料公司)。

仪器设备: DHG-9246A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); S (X)-1L-K 密炼机 (常州苏研科技有限公司); TTI-140 注塑成型机 (东华机械有限公司); Color i7 测色配色系统, (美国爱色丽公司); SL200B 接触仪 (上海梭伦信息科技有限公司); HH-2 数显恒温水浴锅 (上海梅香仪器有限公司); 250B 数显生化培养箱 (金坛市江南仪器厂); HFM436 导热系数仪 (德国耐驰公司); UV-3600 型紫外可见分光光度计 (日本岛津); Lambda 900 型紫外/可见/近红外分光光度计 (美国 PerkinElmer 公司)。

曝晒试验装置如图 1 所示, 其中木箱尺寸为 300 mm×300 mm×300 mm, 木板厚度约为 10 mm, 木箱四周及底部用 40 mm 厚的泡沫塑料板包覆, 在泡沫的表层用黑色的纸张覆盖, 顶部用厚约为 4 mm 的竹塑复合材料覆盖, 在其中一个侧面中心处打一个直径约 8 mm 的小孔, 以便温度计插入空间中心处。

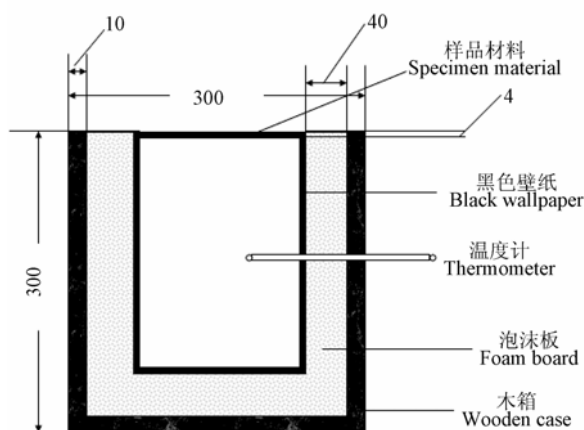


图 1 曝晒试验装置示意图  
Fig.1 Sketch map of insolation device

## 1.2 试验方法与性能测试

### 1.2.1 试样的制备

称取竹粉: HDPE=3:7 (质量比) 的原材料,

EBS 润滑剂和 PE-G-1 型马来酸酐接枝聚乙烯 (methyl acrylate polyethelene, MAPE) 的用量分别为 0.04% (相对 HDPE 的质量) 和 6.34% (相对竹粉的质量), 钛白粉的用量为总质量的 1%, 在高速混合机中初步混合后加入 S (X)-1L-K 密炼机中高温混合 10 min, 温度控制在 180~185℃, 转速控制在 40 r/min; 待塑料熔融后加入 1% (质量分数) 的变色微胶囊, 经过密炼的混合料用粉碎机粉碎成粒料, 在相同的温度、压力下用 HY-500 塑料注射成型机注塑成型, 试样的尺寸为 150 mm×150 mm×4 mm。注塑成型主要工艺参数为: 料筒射嘴温度 185℃, 一段温度 180℃, 二段温度 178℃; 注射压力: 50~60 MPa, 保压压力: 30 MPa。总共制备 6 种不同试样, 具体如表 1 所示。

表 1 试样编号  
Table 1 Identifier of samples

| 编号<br>No. | 组成成分<br>Composition  |
|-----------|--|
| WTB1      | BPC+蓝色微胶囊<br>BPC and Blue thermochromic microcapsules                          |
| WTB2      | BPC+蓝色微胶囊+钛白粉<br>BPC and Blue thermochromic microcapsules and titanium dioxide |
| WTB3      | BPC  |
| WTB4      | BPC+钛白粉<br>BPC and titanium dioxide  |
| WTR1      | BPC+红色微胶囊<br>BPC and Red thermochromic microcapsules                           |
| WTR2      | BPC+红色微胶囊+钛白粉<br>BPC and Red thermochromic microcapsules and titanium dioxide  |

注: 竹塑复合材料由竹粉与塑料复合而成的材料。

Note: Bamboo/plastic composite (BPC) was made up of bamboo powder and plastic.

### 1.2.2 性能测试

采用 Color i7 测色配色系统测试复合材料表面的色度  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值 ( $L^*$  表示的是白度,  $a^*$  表示的是红绿轴色品指数,  $b^*$  表示的是黄蓝轴色品指数), 每个试样测试 3 次, 取平均值。将红色和蓝色竹塑复合材料放置在数显生化培养箱中, 并设置不同的温度环境 (45、50、55、60、65℃), 用秒表记录变色竹塑复合材料从有色 (红色和蓝色) 到竹塑本色的所经历时间 (称为变色时间, 即当变色材料的颜色开始褪去时开始计时, 恢复到竹塑本色时结束计时), 试验重复 3 次, 取平均值。曝晒试验前 (2012 年 9 月 29 日), 将其置于室内 1 昼夜; 试验时 (2012 年 9 月 30 日), 将试验装置置于晴朗无风或微风天气室外日光下, 每隔 0.5 h 测量各装置内的温度及环境温度 (测试时间 08:00~20:00)。采用测温范围为 0~100℃ 的普通水银温度计进行测温<sup>[14]</sup>。用 HFM436 导热系数仪测试复合材料在 15、30、45、60℃ 条件下的导热系数, 试验重复 3 次, 取平均值。分别用水和苯作为测量

液,利用 SL200B 接触角仪测量试样表面的初始接触角以及静置 100 s 之后的接触角,并采用 Owens and Wendt 法(二液法)<sup>[15-16]</sup>计算试样的表面自由能。其中,蒸馏水为实验室制备,苯为分析纯。采用 Lambda 900 型紫外/可见/近红外分光光度计(波长范围 200~2 500 nm)测试试样的太阳热反射率<sup>[17]</sup>,在测试之前,先用标准硫酸钡白板 and 标准黑板分别测试 1 次全反射和全吸收。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环境温度对可逆热致变色竹塑复合材料变色时间的影响

表 2 所示的是变色竹塑复合材料的变色时间与环境温度的关系。从中可看出,随着所处环境温度的升高,竹塑复合材料中从有色到竹塑本色所经历的时间逐渐变短。与 65℃ 进行对比发现,环境温度为 45℃ 时材料的变色时间,WTB1、WTB2、WTR1、WTR2 的变色时间分别缩短了 211.05、178.92、55.54、53.47 s,且红色竹塑复合材料的变色时间短于蓝色竹塑复合材料的变色时间。这是由于有机类可逆热致变色材料由发色剂、显色剂、溶剂组成,变色温度由溶剂的熔点所决定<sup>[18]</sup>。本试验所用红色和蓝色微胶囊的变色温度分别为 30 和 40℃,溶剂与发色剂的不同均会影响变色竹塑复合材料对环境温度的响应灵敏性;此外,微胶囊壁材以及壁厚均会影响传热的速度,导致变色时间的差异<sup>[19]</sup>。另外,各材料的变色时间差异随着环境温度的升高而逐渐变小。随着环境温度的升高,材料所吸收的热量逐渐升高,更易达到变色时所需的热量,故变色时间差异越来越小。从表 2 中还可看出添加钛白粉的竹塑复合材料的变色时间短于未添加钛白粉的竹塑复合材料。说明添加钛白粉之后变色竹塑复合材料对环境温度的响应敏锐。钛白粉的加入使得变色微胶囊在竹塑复合材料单位面积内的分布密度降低,在相同温度下,变色微胶囊更易吸收能量,产生变色反应,导致变色竹塑复合材料变色的时间变短<sup>[20]</sup>,因此变色竹塑复合材料的变色时间随着钛白粉的加入而变短。

表 2 可逆热致变色竹塑复合材料在不同温度下的变色时间  
Table 2 Color-change time of thermochromic BPC in different environmental temperatures

| 编号<br>No.  | 变色时间<br>Color-change time/s |        |       |       |       |
|------------|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|
|            | 45℃                         | 50℃    | 55℃   | 60℃   | 65℃   |
| WTB1(Blue) | 256.11                      | 146.18 | 82.78 | 69.16 | 45.06 |
| WTB2(Blue) | 222.09                      | 120.89 | 67.14 | 60.21 | 43.17 |
| WTR1(Red)  | 94.45                       | 66.52  | 46.61 | 42.58 | 38.91 |
| WTR2(Red)  | 81.22                       | 46.14  | 38.75 | 37.53 | 27.75 |

### 2.2 曝晒试验

本试验所研究的变色竹塑复合材料拟用于建筑外墙挂板或建筑的屋顶,降低外墙表面温度和室内温度,降低能耗,试验利用如图 1 所示的装置模拟小型的建筑物,研究这 6 种材料对箱内温度的影响,为此于 2012 年 9 月 30 日对 6 种试样进行曝晒试验研究,试验结果如图 3 所示;采用 Color i7 测色配色系统测试试样材料表面的材色  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ,结果如表 3 所示。由图 2 可见,曝晒过程中,环境温度变化比较平缓,不同材料的装置箱内温度不断上升,在 12:00 时,箱内温度与环境的温差达到最大值。不同材料的升温幅度及其与环境的最大温差不同,WTB1、WTB2、WTB3、WTB4、WTR1、WTR2 与环境的温差分别为 14.3、12.8、15.3、11.3、15.3、11.3℃。6 种复合材料的总体变化趋势一致,随着环境温度升高,箱子内的温度急剧上升,且材料对光照反映敏感。表 3 所示的是,各材料的表面材色。由此可见,在室温下,试样表面明度  $L^*_{WTB3} < L^*_{WTR1} < L^*_{WTB1} < L^*_{WTB2} < L^*_{WTR2} < L^*_{WTB4}$ ,  $a^*_{WTB2} < a^*_{WTB1} < a^*_{WTB4} < a^*_{WTB3} < a^*_{WTR1} < a^*_{WTR2}$ ,  $b^*_{WTB2} < b^*_{WTB1} < b^*_{WTR1} = b^*_{WTB3} < b^*_{WTR2} < b^*_{WTB4}$ ,在高温下的条件下,WTB1、WTB2、WTR1、WTR2 的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  均发生变化,  $L^*_{WTB3} < L^*_{WTB1} < L^*_{WTR1} < L^*_{WTB2} < L^*_{WTR2} < L^*_{WTB4}$ ,  $a^*_{WTB2} < a^*_{WTB4} < a^*_{WTR2} < a^*_{WTB3} < a^*_{WTB1} < a^*_{WTR1}$ ,  $b^*_{WTB3} < b^*_{WTB4} < b^*_{WTB1} < b^*_{WTB2} < b^*_{WTR2} < b^*_{WTR1}$ ,说明不管温度的高低,WTB3 颜色始终最深,而 WTB4 的颜色最浅;加入钛白粉之后,材料表面颜色变浅。由曝晒试验的结果可知,加入钛白粉之后试验箱的温度低于无钛白粉试验箱的温度。若将 WTB2、WTB4、WTR2 用于建筑外墙挂板或建筑的屋顶,可以降低外墙表面温度和室内温度,可以大大降低能耗,实现节约资源、节能减排、生态环保的目标<sup>[21]</sup>。

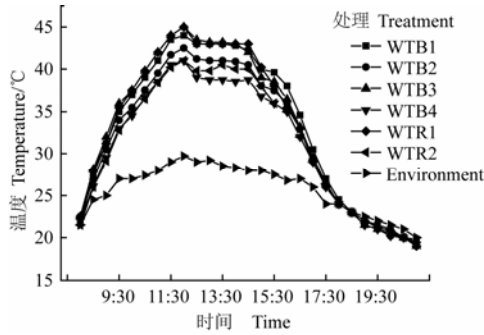
表 3 竹塑复合材料的表面颜色

Table 3 Facial color of BPC

| 试样<br>Samples                    | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| WTB1-室温 (WTB1-Room temperature)  | 43.42 | 1.10  | 7.99  |
| WTB2-室温 (WTB2-Room temperature)  | 56.73 | -1.08 | 7.47  |
| WTB3-室温 (Room temperature)       | 39.21 | 6.21  | 11.71 |
| WTB4-室温 (Room temperature)       | 65.88 | 4.45  | 16.43 |
| WTR1-室温 (WTR1-Room temperature)  | 39.29 | 6.94  | 11.71 |
| WTR2 室温 (WTR2-Room temperature)  | 64.63 | 10.51 | 12.80 |
| WTB1-高温 (WTB1-High temperature)  | 48.06 | 6.45  | 15.28 |
| WTB2-高温 (WTB2- High temperature) | 62.16 | 4.14  | 15.61 |
| WTR1-高温 (WTR1-High temperature)  | 49.24 | 8.02  | 16.62 |
| WTR2-高温 (WTR2-Hightemperature)   | 64.83 | 5.10  | 16.12 |

注: 室温: 25℃; 高温: 60℃;  $L^*$ 表示的是白度;  $a^*$ 表示的是红绿轴色品指数;  $b^*$ 表示的是黄蓝轴色品指数。

Note: Room temperature: 25℃; High temperature: 60℃.  $L^*$  expresses lightness,  $a^*$  expresses red and green chromaticity index,  $b^*$  expresses yellow and blue chromaticity index.



注：测试时间 2012 年 9 月 30 日，8:00~21:00。  
Note: Test time:8:00~21:00, Semperber 30, 2012.

图 2 竹塑复合材料曝晒试验结果  
Fig.2 Insolation result of BPC

### 2.3 变色竹塑复合材料的导热系数

表 4 所示的是在不同温度下 6 种竹塑复合材料的导热系数,其反映材料导热难易程度,用 $\lambda$ 表示<sup>[22]</sup>。本次试验重复 3 次,取平均值。从中可看出这 6 种材料的导热系数随着温度的升高而增大,比较 WTB1、WTB2、WTB3 发现,当环境温度为 15、30、45℃时,变色微胶囊提高了材料的导热系数,而当环境温度为 60℃时,WTB3 的导热系数反而更高,且红色竹塑复合材料的导热系数低于蓝色竹塑复合材料。比较 WTB2、WTB4、WTR2 发现,在 15℃时 $\lambda_{WTB4}>\lambda_{WTB2}>\lambda_{WTR2}$ ,随着温度升高,导热系数变为 $\lambda_{WTB2}>\lambda_{WTB4}>\lambda_{WTR2}$ ;根据有机型可逆热致变色材料的变色机理可知,本次试验所用的变色微胶囊的发色剂与溶剂不同,针对这 2 种微胶囊而言,温度变化时,红色微胶囊所吸收热量比较集中地用于变色材料的变色反应,减少了热量的传递,导致这 2 种变色竹塑复合材料在不同温度下的导热系数有所差异。同时变色微胶囊的壁材、壁厚以及其在竹塑复合材料内的分散性等都会影响热量的吸收与传递。将 WTB1 与 WTB2, WTB3 与 WTB4, WTR1 与 WTR2 两两比较后发现,钛白粉的加入使得复合材料的导热系数降低,钛白粉的导热系数远低于竹材和塑料的导热系数,导致竹塑复合材料的导热系数降低,具体如表 5 所示。

表 6 竹塑复合材料表面的接触角以及表面极性

Table 6 Contact angles and surface polarity of bamboo/plastic composites

| 试样<br>Samples | 接触角 (水)<br>Contact angles(water)/(°) |                          | 接触角 (苯)<br>Contact<br>angles(benzene)/(°) | 接触角下<br>降百分比<br>Descend<br>percentage<br>of contact<br>angles/% | 色散力<br>Dispersion force<br>/(MJ m <sup>-2</sup> ) | 极性力<br>Polar force<br>(MJ m <sup>-2</sup> ) | 表面自由能<br>Surface free energy<br>(MJ m <sup>-2</sup> ) |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------|---|---|---|---|---|
|               | 初始值<br>Initial value                 | 平衡值<br>Equilibrium value |   |   |   |   |   |
| WTB1          | 67.3                                 | 65.38                    | 0   | 2.85  | 28.9  | 12.60                                       | 41.50   |
| WTB2          | 74.6                                 | 72.02                    | 0   | 3.45  | 28.9  | 8.62  | 37.52   |
| WTB3          | 67.31                                | 64.67                    | 0   | 3.92  | 28.9  | 12.59                                       | 41.49   |

注：接触角为蓝色竹塑复合材料和普通竹塑复合材料的表面接触角；接触角下降百分比为初始接触角到平衡接触角的差值与初始值的百分比。  
Note: Contact angles(CA) means the surface water contact angles of blue BPC and ordinary BPC, descend percentage of contact angles was the ratio of difference between initial CA and equilibrium CA to the initial CA.

表 4 竹塑复合材料在不同温度下的导热系数

Table 4 Thermal conductivity of BPC in different temperatures

| 温度<br>Temperature/°C | 导热系数 Thermal conductivity/(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |                  |                  |                  |                  |                  |
|----------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                      | $\lambda_{WTB1}$   | $\lambda_{WTB2}$ | $\lambda_{WTB3}$ | $\lambda_{WTB4}$ | $\lambda_{WTR1}$ | $\lambda_{WTR2}$ |
| 15                   | 0.131  | 0.098            | 0.112            | 0.0855           | 0.122            | 0.102            |
| 30                   | 0.133  | 0.099            | 0.116            | 0.0905           | 0.123            | 0.105            |
| 45                   | 0.138  | 0.103            | 0.13             | 0.112            | 0.132            | 0.109            |
| 60                   | 0.14   | 0.107            | 0.143            | 0.119            | 0.139            | 0.114            |

表 5 原料的导热系数

Table 5 Thermal conductivity of raw materials

| 原料<br>Raw material                        | 导热系数<br>Thermal conductivity/(W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|---|---|
| 高密度聚乙烯<br>High density polyethylene, HDPE | 0.48  |
| 竹材<br>Bamboo                              | 0.3   |
| 钛白粉 (金红石型)<br>Titanium dioxide rutile     | $1.0809 \times 10^{-3}$   |

注：数据来源于文献[23]与[24]

Note: Data were obtained from reference [23] and [24].

### 2.4 变色竹塑复合材料表面润湿性

润湿性是材料表面的重要特征之一,竹塑复合材料在实际应用过程中离不开涂饰、贴面等 2 次加工处理,因此,有必要对竹塑复合材料表面的润湿性以及表面自由能进行研究。表 6 所示的是竹塑复合材料表面的接触角以及表面极性。

从表 6 可知,蓝色竹塑复合材料和普通竹塑复合材料的表面接触角、极性力以及表面自由能基本不变。其接触角分别为 67.30°、67.31°,极性力分别为 12.60、12.59 MJ/m<sup>2</sup>,表面自由能分别为 41.49、41.50 MJ/m<sup>2</sup>,钛白粉提高了试样表面的接触角,提高了 10.85%,即降低了材料的极性力与表面自由能。但是,对以上 3 种材料进行比较发现普通竹塑复合材料的接触角下降百分率最大,说明添加微胶囊之后,接触角下降百分率降低。钛白粉粒子的粒径远远小于竹纤维的粒径,在低掺量时,较细的钛白粉粒子正好填充了竹纤维粒子间的间隙,使得材料的密实度提高,它能在一定程度上提高竹塑复合材料的疏水性<sup>[25]</sup>。

## 2.5 变色竹塑复合材料的反射率

当太阳辐射至物体表面时,物体对太阳辐射的响应主要分为 3 类:吸收、透射和反射<sup>[26]</sup>。其吸收率  $A$ 、透射率  $T$  和反射率  $R$  之间根据能量守恒定律有如下的关系:  $T+R+A=100\%$ 。阳光辐射中主要是波长 380~780 nm 的可见光和 300 nm 以下的紫外光,对木材表面的贯透深度分别为 200 和 75  $\mu\text{m}$ <sup>[27]</sup>,红外线在木材中的穿透深度只有 0.05 mm<sup>[28]</sup>,另外,试样的厚度较大且不透明,因此可以近似地认为透射率近似为 0,即  $A+R=100\%$ <sup>[29]</sup>。

图 3 所示的是各试样的紫外光谱反射率谱图。从中可见,各种试样的反射率存在差异。总体而言,加入钛白粉提高了材料的表面反射率。在紫外光区域(200~380 nm),各试样的反射率基本相同。在可见光区域(380~780 nm),各试样在不同波段下的反射率存在差异,在红外区域(780~2 500 nm)的反射率的变化趋势不统一,当  $\lambda < 2\ 250\text{ nm}$  时,  $R_{\text{WTR1}} \approx R_{\text{WTB1}} \approx R_{\text{WTB3}} < R_{\text{WTB2}} \approx R_{\text{WTR2}} \approx R_{\text{WTB4}}$ ; 当  $\lambda > 2\ 250\text{ nm}$  时,各试样的反射率基本相同。从表 7 可见,试验材料的表面明度  $L^*_{\text{WTB1}} < L^*_{\text{WTR1}} < L^*_{\text{WTB3}} < L^*_{\text{WTB2}} < L^*_{\text{WTR2}} < L^*_{\text{WTB4}}$ ,其值越大表明试样表面颜色越白;试样材料的红绿指数  $a^*_{\text{WTB2}} < a^*_{\text{WTB1}} < a^*_{\text{WTB4}} < a^*_{\text{WTB3}} < a^*_{\text{WTR2}} < a^*_{\text{WTR1}}$ ,其值越大表示试样表面颜色越靠近红色;试样的黄蓝指数  $b^*_{\text{WTB2}} < b^*_{\text{WTB1}} < b^*_{\text{WTR2}} < b^*_{\text{WTR1}} < b^*_{\text{WTB4}} < b^*_{\text{WTB3}}$ ,其值越大表明试样表面颜色越靠近黄色;表明颜色是影响太阳反射率的重要因素之一,颜色浅的反射率高于颜色深的反射率<sup>[30-31]</sup>。另外一个原因是由于金红石型钛白粉反射系数 $\geq 80\%$ ,折光指数 2.8,能够起到光热反射作用,并且它具有良好的遮盖率和着色率<sup>[32]</sup>。因此,若在炎热地区的建筑物使用如 WTB2、WTB4、WTR2 材料,就可以有效阻止建筑物对太阳光的吸收,控制建筑物的升温,达到降低制冷能耗的目的;若在寒冷地区,使用如 WTB1、WTB3、WTR1 太阳吸收率较高的材料,则可在阳光充足的白天尽量多地吸收太阳能,实现建筑物内的升温<sup>[33]</sup>。这种升温不消耗任何矿物能源,能极大地降低取暖能耗<sup>[13]</sup>。

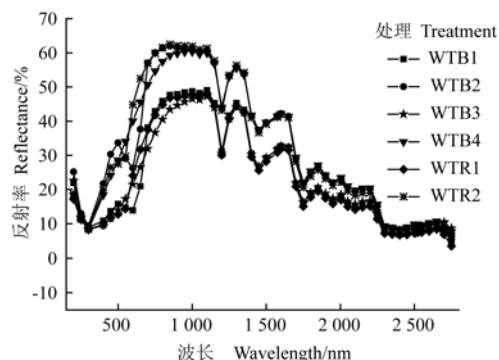


图 3 不同试样的表面光谱反射率

Fig.3 Spectral reflectance of thermochromic sample

表 7 竹塑复合材料的表面颜色

Table 7 Facial color of BPC

| 试样<br>Samples | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ |
|---------------|-------|-------|-------|
| WTB1          | 40.73 | -1.68 | 4.41  |
| WTB2          | 59.97 | -4.65 | 0.16  |
| WTB3          | 50.02 | 8.10  | 18.29 |
| WTB4          | 67.60 | 4.90  | 17.40 |
| WTR1          | 47.34 | 15.91 | 14.84 |
| WTR2          | 64.47 | 14.12 | 12.49 |

注:测试温度 25℃。

Note: Testing temperature 25℃.

## 3 结 论

1) 随着所处环境温度的升高,竹塑复合材料中从有色到竹塑本色所经历的时间逐渐变短,各材料的变色时间差异逐渐变小,如 WTB1 在 45、50、55、60、65℃的变色时间分别为 256.11、146.18、82.78、69.16、45.06 s;钛白粉会缩短变色复合材料的变色时间,如 WTB2 在 45、50、55、60、65℃的变色时间分别为 146.18、120.89、66.52、46.14 s。

2) 由曝晒试验的结果可知,6 种复合材料的总体变化趋势一致,随着环境温度升高,箱子内的温度急剧上升,且材料对光照反映敏感。钛白粉降低曝晒装置内的温度;在 12:00 时,WTB1、WTB2、WTB3、WTB4、WTR1、WTR2 与环境的温差分别为 14.3、12.8、15.3、11.3、15.3、11.3℃。

3) 材料的导热系数随着温度的升高而增大,WTB1 在 15、30、45、60℃下的导热系数分别为 0.131、0.133、0.138、0.140;钛白粉使得材料的导热系数降低,WTB2 在 15、30、45、60℃下的导热系数分别为 0.098、0.099、0.103、0.107;蓝色竹塑复合材料和普通竹塑复合材料的表面接触角以及表面自由能基本不变,WTB1、WTB3 的接触角分别为 67.30°、67.31°,钛白粉提高了试样表面的接触角(WTB2: 74.6°)。

4) 各种试样的反射率存在差异,颜色是影响太阳反射率的重要因素之一,颜色浅的反射率高于颜色深的反射率,钛白粉提高了材料的表面反射率。

## [参 考 文 献]

- [1] Morris P I, Cooper P A. Recycled plastic-wood Composite lumber attacked by fungi[J]. Forest Products Journal, 1998, 48(1): 86-88.
  - [2] Alireza Ashori. Wood-plastic Composites as promising green-composites for automotive industries[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11): 4661-4667.
  - [3] 于旻, 何春霞, 刘军军, 等. 不同表面处理麦秸秆对木塑复合材料性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9): 171-177.
- Yu Min, He Chunxia, Liu Junjun, et al. Effects of different surface treatment for wheat straw on performances of wood-plastic composites[J].

- Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(9): 171—177. (in Chinese with English abstract)
- [4] 何春霞, 侯人鸾, 薛娇. 不同模压成型条件下聚丙烯木塑复合材料性能[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 145—150. He Chunxia, Hou Renluan, Xue Jiao, et al. Performances of PP wood-plastic composites with different processing methods[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(15): 145—150. (in Chinese with English abstract)
  - [5] Livia Danyadi, Janos Moczo, Bela Pukanszky. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(2): 199—206.
  - [6] 杨文斌, 章耀林, 陈恩惠, 等. 竹粉/高密度聚乙烯复合材料动态流变特性[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 288—292. Yang Wenbin, Zhang Yaolin, Chen Enhui, et al. Dynamic rheological properties of bamboo flour/high density polyethylene(HDPE)composite[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(7): 288—292. (in Chinese with English abstract)
  - [7] 程羽, 郭成, 景成芳, 等. 木塑复合材料疲劳性能的研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 119—122. Cheng Yu, Guo Cheng, Jing Chengfang, et al. Fatigue properties of wood plastic composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 119—122. (in Chinese with English abstract)
  - [8] Marcin Rubacha. Thermochromic cellulose fibers[J]. Polymer for Advance Technology, 2007, 18(4): 323—328.
  - [9] Dong-Chan Lee, Sangrama K Sahoo, Askok L Cholli, et al. Structural aspects of the thermochromic transition in urethane-substituted polydiacetylenes[J]. Macromolecules, 2002, 35(11): 4347—4355.
  - [10] 李辉, 李友明. 特种技术纸—热敏纸[J]. 纸和造纸, 2003(5): 60—61. Li Hui, Li Youming. Special technology paper-thermofax[J]. Paper and Paper Making, 2003(5): 60—61. (in Chinese with English abstract)
  - [11] Yiping Ma, Beirong Zhu. Research on the preparation of reversibly thermochromic cement based materials at normal temperature[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(2): 90—94.
  - [12] Marcin Rubacha. Thermochromic cellulose fibers[J]. Polymer Advance Technology, 2007, 18(4): 323—328.
  - [13] Karlessi T, Santamouris M, Apostolakis K, et al. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures[J]. Solar Energy, 2009, 83(4): 538—551.
  - [14] 马一平, 赵彪, 李远珊. 建筑材料日间曝晒和夜间辐射致冷热效果的研究[J]. 材料导报, 2009, 23(6): 58—63. Ma Yiping, Zhao Biao, Li Yuanshan. Investigation on thermal effect of daytime insolation and night radiative cooling of building materials[J]. Materials Review, 2009, 23(6): 58—63. (in Chinese with English abstract)
  - [15] American Society for Testing and Materials. ASTM E 424-71-2001 Standard test method for solar energy transmittance and reflectance (terrestrial) of sheet materials[S]. United States: American Society for Testing and Materials International, 2001.
  - [16] 尤鹏, 吕新莲, 吴海鹏. 涂布纸涂层表面自由能的 Owens 二液法测定[J]. 陕西科技大学学报, 2011, 29(2): 36—39. You Peng, Lü Xinlian, Wu Haipeng. Surface free energy of coated paper measured by Owens method[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2011, 29(2): 36—39. (in Chinese with English abstract)
  - [17] Liu Zhijia, Fu Feng, Bao Fucheng. Study on surface free energy of thermochromic wood[J]. Chinese Forestry Science and Technology, 2010, 9(1): 60—66.
  - [18] Sun Qunhui, Deng Yulin. In situ synthesis of temperature-sensitive hollow microspheres via interfacial polymerization[J]. American Chemical Society, 2005, 127(23): 8274—8275.
  - [19] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, et al. In situ poly(urea-formaldehyde)microencapsulation of dicyclopentadiene[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(6): 719—730.
  - [20] 乔吉超. CC/PE-EC 可逆示温微胶囊的制备及性能研究[D]. 西安: 西北工业大学理学院, 2007. Qiao Jichao. Preparation and Properties Characterization of CC/PE-EC Thermochromic Microcapsule[D]. Xi'an: School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, 2007. (in Chinese with English abstract)
  - [21] 季敏. 浅议建筑屋面节能措施[J]. 职业圈, 2007(9): 160—161. Ji Min. Discussion of roof building energy saving measures[J]. Zhiye Quan, 2007(9): 160—161. (in Chinese with English abstract)
  - [22] 刘加平, 杨柳. 室内热环境设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
  - [23] <http://www.taosuw.com/TVView.aspx?id=6649>
  - [24] 赵方, 徐正东, 张亚卓, 等. 竹结构材料在建筑领域的应用前景[J]. 建设科技, 2012(3): 47—49. Zhao Fang, Xu Zhengdong, Zhang Yazhuo, et al. Application prospect of Bamboo Reconstituted Engineering Materials in the building field[J]. Construction Science and Technology, 2012(3): 47—49. (in Chinese with English abstract)
  - [25] 高巧春, 赵剑英, 蔡红珍. 相容剂对木塑复合材料润湿性及力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2011, 39(9): 95—98. Gao Qiaochun, Zhao Jianying, Cai Hongzhen. Effect of compatibilizer on wet tability and mechanical properties of wood-plastic composites[J]. Plastic Technology, 2011, 39(9): 95—98. (in Chinese with English abstract)
  - [26] 罗为, 苏达根, 钟明峰. 纳米掺锑二氧化锡/水性聚氨酯复合窗膜的制备与性能[J]. 新型建筑材料, 2011, 11(3): 87—93. Luo Wei, Su Dagen, Zhong Mingfeng. Preparation and properties of nano-ATO/WPU composite window films[J]. New Building Materials, 2011, 11(3): 87—93. (in Chinese with English abstract)
  - [27] Ivan Simkovic. Free Radicals in Wood Chemistry[J]. Macromol. CHEM PHYS, 1986, 26(1): 67—80.
  - [28] 王德安. 红外线干燥木材机理的研究(II)红外线对木材的穿透深度[J]. 红外技术, 1983, 5(2): 22—24. Wang De'an. Study on the mechanism of drying wood using infrared(II) penetration depth of the infrared for wood[J]. Infrared Technology, 1983, 5(2): 22—24. (in Chinese with English abstract)
  - [29] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigment-Part I: survey of common colorants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(4): 46—49.
  - [30] 叶峰. 深色太阳热反射颜料制备及应用研究[D]. 广州: 华南理工大学材料科学与工程学院, 2011. Ye Feng. Preparation of Application of Dark Solar Heart

- Reflective Pigment[D]. Guangzhou: School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [31] 杨光付, 张光智, 左禹. 几种典型舰船涂料太阳反射率测试对比分析[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(4): 38—40. Yang Guangfu, Zhang Guangzhi, Zuo Yu. The testing and comparative analysis of solar reflectance to several typical ships and war ships coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2010, 13(4): 38—40. (in Chinese with English abstract)
- [32] Hassid S, Santamouris M, Papanikolaou N, et al. The effect of the Athens heat island on air conditioning load[J]. Energy and Buildings, 2000, 32(2): 131—141.
- [33] 邱丽媛. 深色系反射型外墙隔热涂料的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 2011. Qiu Liyuan. Preparation and Performance Study of Brunet Reflective Exterior Insulation Coating[D]. Shenyang: School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, 2011. (in Chinese with English abstract)

## Response to temperature and light and thermal property of reversibly thermochromic bamboo/plastic composite

Wu Qiuning, Song Jianbin, Yu Fangbing, Chen Lihong, Yang Wenbin\*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** In order to understand more features about reversibly thermochromic bamboo/plastic composites(BPC), we focused on its response to the temperature, light and thermal property, which included that, the effect of environment temperature on discoloration time, insolation experiment (test temperature of outside environment and inside of insolation device), reflectance and thermal conductivity of reversibly thermochromic bamboo/plastic composites and so on. The results showed that, the higher the environment temperature was, the shorter the discoloration time of the reversibly thermochromic BPC was. Taking WTB1 (BPC and blue thermochromic microcapsules) as an example, the color-changing time were 256.11, 146.18, 82.78, 69.16, 45.06 s accordingly to that the temperature were 45, 50, 55, 60, 65°C respectively. And the differences of discoloration time among all the samples gradually diminished as the increasing of the environment temperature. The results of the insolation experiment indicated that the variation of environment temperature was verging to placid, but the temperature inside the insolation device was increased quickly and then decreased sharply. The color of samples would influence inside temperature of insolation boxes and the addition of titanium dioxide to composites could reduce it. Differences of temperature at 12:00 am between inside insolation boxes with the test specimen of WTB1, WTB2, WTB3, WTB4, WTR1, WTR2 covered respectively and outside environment were 14.3, 12.8, 15.3, 11.3, 15.3, 11.3°C. The thermal conductivity of the reversibly thermochromic BPC was increased as the increasing of the testing temperature. The thermal conductivity of WTB2 were 0.098, 0.099, 0.103, 0.107 W/(m K) correspondently to that the test temperature were 15, 30, 45, 60°C respectively. Comparing the thermal conductivities of WTB1, WTB2, WTB3, the reversibly thermochromic microcapsules increased thermal conductivity of samples when the test temperature were 15, 30, 45°C. While comparing the thermal conductivity of WTB2, WTB4, WTR2, the thermal conductivity of WTB4 was the highest, followed by WTB2, the smallest was that of WTR2 at test temperature of 15°C. But as the increasing of temperature, the size sequency of the thermal conductivity was WTB2 (biggest), WTB4 and WTR2 (smallest). The surface free energy and the contact angles of WTB1 without titanium dioxide were 41.50 MJ/m<sup>2</sup> and 67.3° respectively, while surface free energy and contact angles of WTB2 with titanium dioxide were 37.52 MJ/m<sup>2</sup> and 74.6° respectively. Contact angles, polar force and surface free energy of blue bamboo/plastic composites and ordinary bamboo/plastic composites were nearly equal. The reflectance of test specimen was different. Titanium dioxide added to the reversibly thermochromic BPC enhanced the surface reflectance of composite materials, the color was one of the important factors which would influence the reflectance of composite materials. The research results in this paper will provide data support for the practical application of the reversibly thermochromic BPC.

**Key words:** composite materials, thermal conductivity, light, insolation experiment, surface free energy, reflectance

(责任编辑: 刘丽英)