

W-VO₂@聚多巴胺改性聚氨酯固-固相变材料及其调温织物

周建华^{1,2}, 李昕悦^{1,2}, 刘庚^{1,2}

[1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021]

摘要: 采用原位聚合法, 以聚乙二醇(PEG)为相变软段, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为硬段, 聚多巴胺包覆的钨掺杂二氧化钒(W-VO₂@PDA)为填料, 制备了钨掺杂二氧化钒@聚多巴胺改性聚氨酯固-固相变材料(W-VO₂@PDA/PUPCM)。考察了PEG相对分子质量(简称分子量)对W-VO₂@PDA/PUPCM乳液稳定性和整理织物调温性的影响。通过FTIR、TEM、POM、XRD、DSC和TG对材料的化学结构、结晶性能、相变性能和热稳定性进行了测试和表征。结果表明, PEG分子量对W-VO₂@PDA/PUPCM的储热性能和相变性能有很大的影响, 当PEG分子量为8000时, W-VO₂@PDA/PUPCM具有良好的形状稳定性和热稳定性, 熔融温度和熔融焓最高, 分别为51.52 °C和144.82 J/g, 与未经整理织物相比, 经W-VO₂@PDA/PUPCM整理后织物升温 and 降温最大温差分别为7.8和5.3 °C。

关键词: 固-固相变材料; 聚氨酯; 钨掺杂二氧化钒; 相变调温; 织物; 功能材料

中图分类号: TB34; TS106 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)06-1270-07

Engineering of W-VO₂@polydopamine modified polyurethane solid-solid phase change materials towards smart thermal fabrics

ZHOU Jianhua^{1,2}, LI Xinyue^{1,2}, LIU Geng^{1,2}

[1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education (Shaanxi University of Science & Technology), Xi'an 710021, Shaanxi, China]

Abstract: Tungsten-doped vanadium dioxide@poly(dopamine) modified polyurethane solid-solid phase change materials (W-VO₂@PDA/PUPCM) were prepared from *in situ* polymerization of soft segment polyethylene glycol (PEG) and hard segment isophorone diisocyanate (IPDI) with polydopamine-coated tungsten-doped vanadium dioxide (W-VO₂@PDA) as filler. The effects of PEG relative molecular mass (molecular mass for short) on the stability of W-VO₂@PDA/PUPCM emulsions and the temperature regulation of its finished fabrics were investigated. The chemical structure, crystallization properties, phase change properties and thermal stability of W-VO₂@PDA/PUPCM were characterized and analyzed by FTIR, TEM, POM, XRD, DSC and TG. The results showed that the PEG molecular mass had a significant influence on the thermal storage and phase change properties of W-VO₂@PDA/PUPCM. W-VO₂@PDA/PUPCM prepared from PEG with molecular mass of 8000 exhibited good shape and thermal stability, with the highest melting temperature and phase change enthalpy of 51.52 °C and 144.82 J/g, respectively. The maximum temperature difference during the heating and cooling process between fabric finished with W-VO₂@PDA/PUPCM and no finishing was 7.8 and 5.3 °C, respectively.

Key words: solid-solid phase change materials; polyurethane; tungsten-doped vanadium dioxide; phase change temperature regulation; fabrics; functional materials

收稿日期: 2023-06-04; 定用日期: 2023-09-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230447

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978162); 西安市科技计划项目(22GXFW0003); 咸阳市重点研发计划项目(2021ZDYF-GY-0037)

作者简介: 周建华(1973—), 女, 博士, 教授, E-mail: zhoujianh@21cn.com。

相变材料(PCM)是一种在相变过程中吸收或释放潜热,从而产生升温或冷却效果的热能储存材料^[1-2]。经过PCM功能化的织物能在皮肤周围产生稳定的小气候,从而达到热调节的功能^[3-4]。因此,PCM在智能织物领域具有广阔的应用前景。聚乙二醇基聚氨酯相变材料(PUPCM)是一种固-固相变材料,其中,聚乙二醇(PEG)作为相变组分(软段),异氰酸酯作为硬段,可将熔化后的PEG固定在分子链中,防止PEG的泄漏。PUPCM具有热化学稳定性好、无泄漏等显著优点^[5-6]。但PUPCM相变焓和导热系数较低,限制了其广泛应用。

二氧化钒(VO₂)是一种特殊的相变金属氧化物,相变温度为68℃。当温度超过68℃后,其晶型结构会由单斜结构[VO₂(M)]转变为金红石结构[VO₂(R)]^[7-8]。VO₂在相变温度以下为半导体相,可透过近红外光,在相变温度以上为金属相,可反射近红外光,从而实现温度的自动调节。近年来,VO₂已被应用于智能热管理织物,能够自动调节不同温度下的太阳辐射。LU等^[9]将聚多巴胺(PDA)改性VO₂与织物结合,制备出具有良好热控温性能的织物,可使织物表面温度降低约17℃。然而,VO₂的相变温度远高于室温,这大大限制了它的应用^[10]。研究表明,掺杂钨可以有效降低VO₂相变温度^[11-20]。目前,将W-VO₂引入聚氨酯相变材料的研究较少。BAO等^[21]将W-VO₂引入聚乙二醇基聚氨酯(PEG-PU)中,与纯PU薄膜相比,PEG-PU/W-VO₂复合薄膜的红外阻隔率提高了59.3%,保温性能提高了15℃。相变组分PEG的相对分子量(简称分子量)会影响聚氨酯相变材料的相变焓,但PEG分子量对W-VO₂/聚氨酯相变材料的相变性能和织物调温性能的影响鲜见报道。

本研究采用原位聚合法制备了钨掺杂二氧化钒@聚多巴胺改性聚氨酯固-固相变材料(W-VO₂@PDA/PUPCM)。其中,PEG作为相变软段,不同分子量的PEG可调节材料的相变性能;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)作为交联剂,可避免相变过程中熔融PEG的泄漏;W-VO₂作为填料可提高PUPCM的相变焓,并调节其相变温度;通过多巴胺(DA)的自聚合形成的聚多巴胺(PDA)可黏附在W-VO₂表面,形成包覆层。聚多巴胺包覆的钨掺杂二氧化钒(W-VO₂@PDA)表面含有大量氨基和羟基,可通过原位聚合连接到聚氨酯分子链中^[21-23]。采用傅里叶变换红外光谱仪、透射电子显微镜、偏振光显微镜、X射线衍射仪、差示扫描量热仪和热重分析仪等对材料的结构、结晶性能、相变性能和热性能进行测试。对W-VO₂@PDA/PUPCM整理织物的调温性能进行

测试,为调温纺织品的开发奠定一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

聚乙二醇[PEG,相对分子质量(简称分子量)分别为4000、6000、8000、10000,在110℃下真空干燥3h,去除水分后使用]、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)和二羟甲基丁酸(DMBA),阿拉丁试剂(上海)有限公司;聚多巴胺包覆的钨掺杂二氧化钒(W-VO₂@PDA)和钨掺杂二氧化钒(W-VO₂),自制^[24];纯棉漂白斜纹织物(14.75 tex×14.75 tex,133根/10 cm×72根/10 cm),陕西华润印染有限公司;N₂(体积分数99.99%),西安北普气体有限责任公司。

TDL-40B型离心机,上海标一仪器有限公司;Tecnai G2 F20型透射电子显微镜,美国FEI公司;Vertex70型傅里叶变换红外光谱分析仪、D8 Advance型X射线衍射仪,德国Bruker公司;Primotech型偏光显微镜,德国Carl Zeiss公司;TGA Q500型热重分析仪、DSC-Q2000型差示扫描量热分析仪,美国TA仪器公司;JR型高精度数显恒温加热台,优利德科技股份有限公司;JHS-2/90型电子恒速搅拌机,杭州仪表电机有限公司;DZ-9075A型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;PL303型电子天平,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;WM2K-01型温度指示控制仪,常州国华电器有限公司。

1.2 W-VO₂@PDA/PUPCM的制备

将2.5 mmol PEG、2.22 g(9.8 mmol) IPDI和0.86 g(2.4 mmol) DMBA加入到三口烧瓶中,体系升温至70℃反应2h。降温至60℃,加入0.04 g(0.8 mmol) W-VO₂@PDA 1h后加入0.78 g(1.9 mmol) TEA中和,最后加入30 mL去离子水1000 r/min搅拌乳化,得到W-VO₂@PDA/PUPCM-x(x=4000、6000、8000、10000)乳液,其固含量(称重法测定)为30%。具体制备过程如图1所示。

1.3 PUPCM的制备

将10.02 g(2.5 mmol) PEG4000、2.22 g(9.8 mmol) IPDI和0.86 g(2.4 mmol) DMBA加入到三口烧瓶中,体系升温至70℃反应2h。降温至60℃,加入0.78 g(1.9 mmol) TEA中和,最后加入30 mL去离子水高速搅拌乳化,得到PUPCM乳液。

1.4 应用

将纯棉织物裁成5 cm×5 cm后完全浸入到稀释后的W-VO₂@PDA/PUPCM乳液(将70 g乳液加入1 L水中稀释后使用)中,室温下完全浸泡30 min,然后使用轧车脱液,并自然晾干24 h。

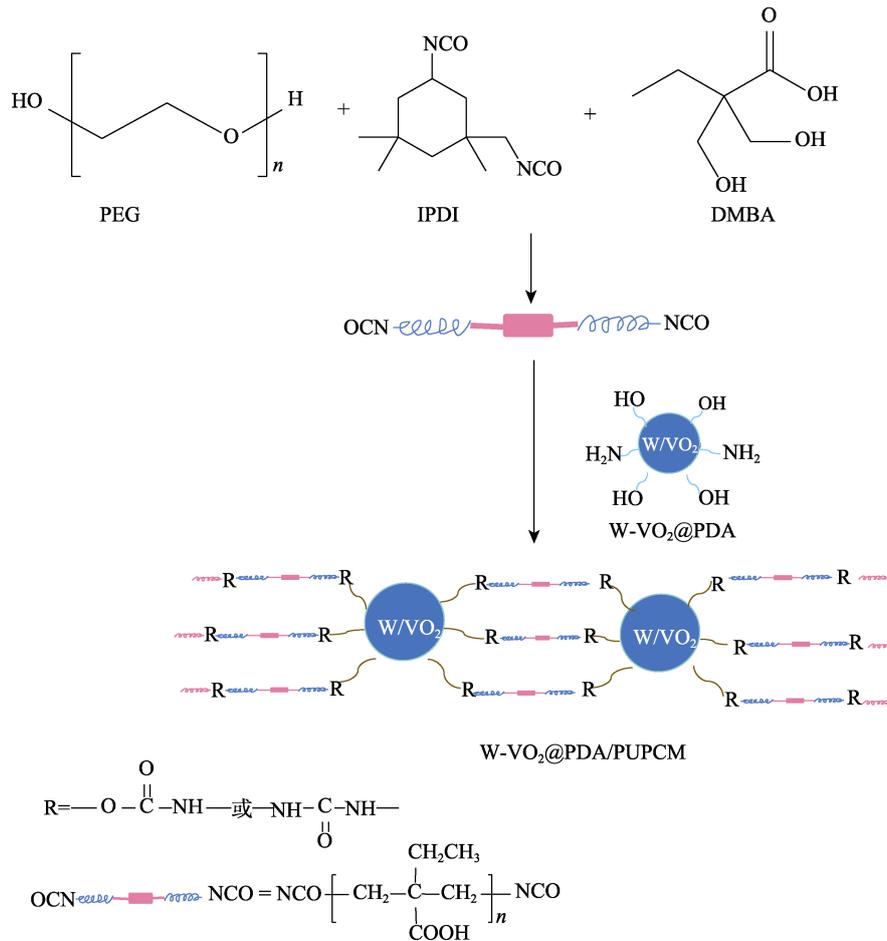


图 1 W-VO₂@PDA/PUPCM 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of W-VO₂@PDA/PUPCM

1.5 表征

乳液外观测试：在 25 °C 下将乳液置于无色透明的塑料瓶中，静置 30 min，观察乳液外观及颜色。

乳液贮存稳定性测试：按照 GB/T 6753.2—1986，将待测乳液置于离心机中以 3000 r/min 离心处理 15 min，若无沉淀产生，则认为乳液有 6 个月以上的贮存稳定期。

TEM 测试：将待测样品用去离子水稀释后，滴于铜网上，用透射电子显微镜观察样品形貌。

FTIR 测试：采用 KBr 压片法，用傅里叶变换红外光谱仪测试样品的红外谱图，测试范围为 4000~500 cm⁻¹。

XRD 测试：将干燥后样品压片，用 X 射线衍射仪测定样品的结晶性，扫描范围为 5°~60°，扫描速率为 3 (°)/min。

POM 测试：将样品旋涂在载玻片上，用偏光显微镜观察样品的结晶行为。

TG 测试：将干燥后样品用热重分析仪进行测试，升温范围为 30~600 °C，升温速率为 10 °C/min，N₂ 流量为 20 mL/min。

DSC 测试：采用差示扫描量热仪对样品的相变

性能进行测试。N₂ 为保护气，流量为 20 mL/min，升温 and 降温范围为 -20~120 °C，升温 and 降温速率为 5 °C/min。

织物的调温性能测试：(1) 升温测试：将织物于室温下平衡 20 min，然后迅速放于 80 °C 的加热台上。每间隔 10 s 测定 1 次织物的表面温度，并绘制升温曲线。(2) 降温测试：将织物置于 80 °C 加热台上平衡 20 min，然后迅速取下，自然降至室温，每间隔 10 s 测定 1 次织物的表面温度，并绘制降温曲线。

2 结果与讨论

2.1 PEG 分子量对 W-VO₂@PDA/PUPCM 稳定性的影响

PEG 分子量对 W-VO₂@PDA/PUPCM 的外观和稳定性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出，随着 PEG 分子量的增加，W-VO₂@PDA/PUPCM 的外观由棕黑色透明乳液变为棕黑色不透明乳液。当 PEG 分子量 ≤ 8000 时，稳定性较好，但当 PEG 分子量为 10000 时，稳定性变差。

表 1 PEG 分子量对 W-VO₂@PDA/PUPCM 外观及贮存稳定性的影响

Table 1 Effect of PEG molecular mass on appearance and storage stability of W-VO₂@PDA/PUPCM

PEG 分子量	外观	贮存稳定性
4000	棕黑色透明乳液	无沉淀
6000	棕黑色透明乳液	无沉淀
8000	棕黑色透明乳液	无沉淀
10000	棕黑色不透明乳液	少量沉淀

这是因为, PEG 分子量 ≤ 8000 时, PEG 分子链短, 不易缠结, W-VO₂@PDA 在体系中较容易分散, 使乳液外观呈现棕黑色透明液体, 乳液贮存稳定性较好。当 PEG 分子量为 10000 时, PEG 分子链较长, 体系黏度较高, W-VO₂@PDA 在体系中分散困难, 不易乳化, 导致乳液粒径急剧增大, 分布变宽, 稳定性下降。

2.2 W-VO₂@PDA/PUPCM 的结构表征

W-VO₂ 和 W-VO₂@PDA 的 TEM 图如图 2 所示。从图 2a 可以看出, W-VO₂ 颗粒长约 150~350 nm, 宽约 20~50 nm。从图 2b 可以清晰地观察到, W-VO₂ 被厚度约 10~30 nm 的 PDA 层所包覆。

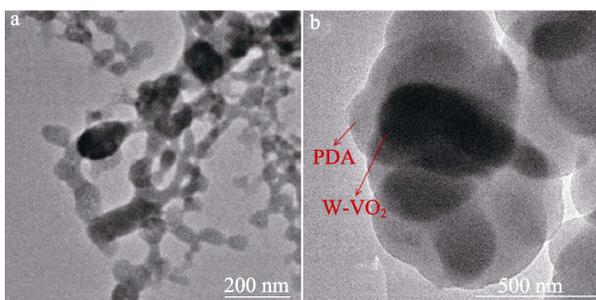


图 2 W-VO₂ (a) 和 W-VO₂@PDA (b) 的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of W-VO₂ (a) and W-VO₂@PDA (b)

W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 和 PEG8000 的 FTIR 谱图如图 3 所示。

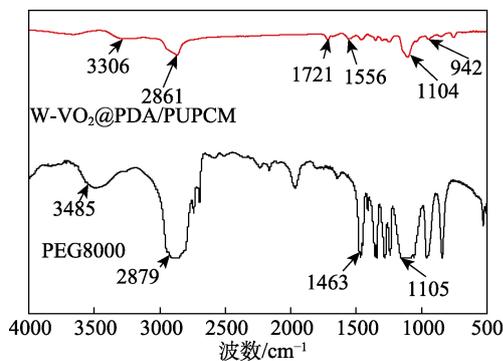


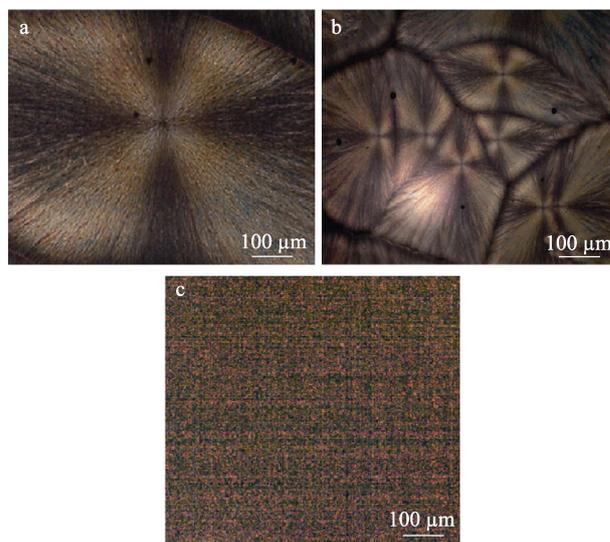
图 3 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of PEG and W-VO₂@PDA/PUPCM

从图 3 可以看出, 在 PEG8000 的谱图中, 3485

cm⁻¹ 处较宽的吸收峰是由于 O—H 基团的伸缩振动引起的; 2879 cm⁻¹ 处吸收峰归因于 PEG 分子链中的 C—H 键的伸缩振动; 1105 cm⁻¹ 处吸收峰是由 C—O—C 键的伸缩振动引起的; 1463 cm⁻¹ 处吸收峰为 CH₂ 基团中 C—H 键的弯曲振动。在 W-VO₂@PDA/PUPCM 谱图中, 除了可以看到 PEG8000 的特征吸收峰外, 还在 1721 cm⁻¹ 处出现了一NHCOO—中 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 942 cm⁻¹ 处出现与 V—O 振动有关的特征吸收峰, 证明 W-VO₂@PDA/PUPCM 制备成功。

2.3 W-VO₂@PDA/PUPCM 的结晶性能

PEG8000 和 W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 的 POM 图如图 4 所示。



a—25 °C, PEG; b—25 °C, W-VO₂@PDA/PUPCM; c—70 °C, W-VO₂@PDA/PUPCM

图 4 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 POM 图

Fig. 4 POM images of PEG and W-VO₂@PDA/PUPCM

从图 4 可以看出, 25 °C 下 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM (图 4a、b) 都有明显的消光十字, 表明 25 °C 时 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM 都是以结晶态存在, 且结晶形态为球晶。不同的是, W-VO₂@PDA/PUPCM 的球晶尺寸小于 PEG 的球晶尺寸。这是因为, W-VO₂@PDA/PUPCM 中 PEG 分子链两端被硬段固定, 生长空间较小, 从而导致结晶度下降, 球晶尺寸变小。当温度上升为 70 °C (图 4c) 时, W-VO₂@PDA/PUPCM 中软段 PEG 的球晶结构被破坏, 消光十字完全消失, 表明此时 W-VO₂@PDA/PUPCM 中的软段 PEG 已经完全由晶态转变为无定形态。但此时 W-VO₂@PDA/PUPCM 宏观上仍呈现固体状态, 无液体泄漏, 表明 W-VO₂@PDA/PUPCM 具有良好的形状稳定性。

PEG8000 和 W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 的 XRD 谱

图如图 5 所示。由图 5 可知, PEG 在 $2\theta=19.09^\circ$ 和 23.26° 处观察到 2 个典型衍射峰, 分别归属于 (110) 和 (200) 的晶格平面。W-VO₂@PDA/PUPCM 可以观察到 PEG 的所有典型峰, 证明 W-VO₂@PDA/PUPCM 中存在 PEG 结晶, 这些结晶态的 PEG 为其提供了相变储能能力。

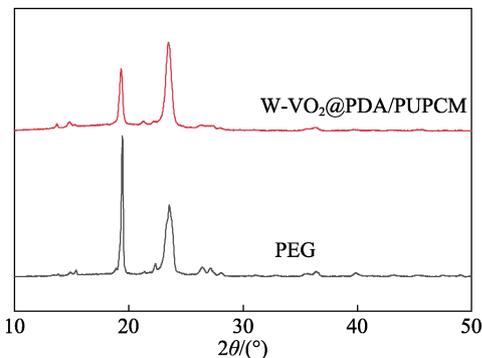
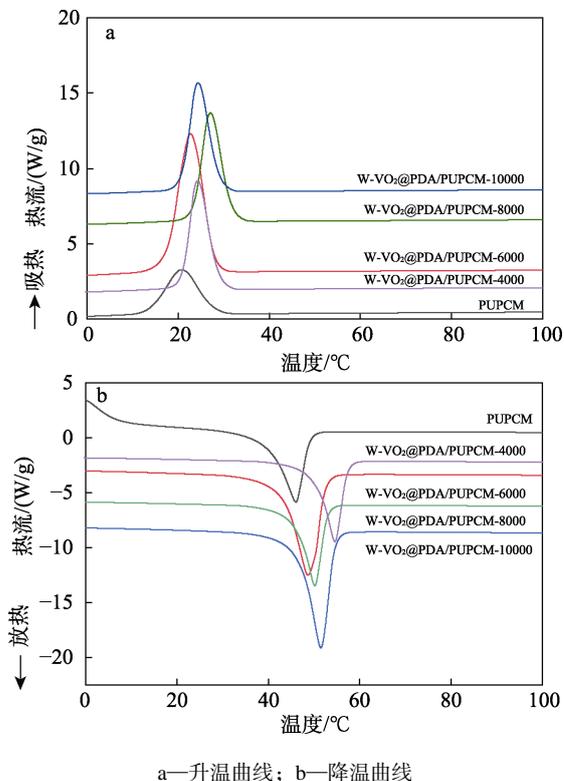


图 5 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of PEG and W-VO₂@PDA/PUPCM

2.4 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变性能

PUPCM 和不同 PEG 分子量的 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 DSC 曲线和相变性能如图 6 和表 2 所示。由图 6 可知, W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变性能比 PUPCM 有所提高, 这是因为, W-VO₂@PDA 可以作为异相成核剂, 提高了 PUPCM 软段的结晶能力。随着 PEG 分子量的增加, W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变焓和相变温度呈现先增加后减小的趋势。当 PEG 分子量为 8000 时相变性能最好, 熔融焓和结晶焓分别为 144.82 和 138.51 J/g, 熔融温度和结晶温度分别为 51.52 和 26.21 °C。这是因为, 随着 PEG

分子量的增加, PEG 端基数目减少, 软段结晶缺陷减少, 结晶度增加, 使得 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变性能提高。但当分子量为 10000 时, PEG 链过长容易缠结, 阻碍软段形成规整的结晶, 造成结晶度的下降, 使得 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变性能降低。



a—升温曲线; b—降温曲线
图 6 不同 PEG 分子量的 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of W-VO₂@PDA/PUPCM with different PEG molecular mass

表 2 不同 PEG 分子量的 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变性能

Table 2 Phase transition properties of W-VO₂@PDA/PUPCM with different PEG molecular mass

样品	熔融焓/(J/g)	熔融温度/°C	结晶焓/(J/g)	结晶温度/°C
PUPCM	109.15	45.83	99.84	20.73
W-VO ₂ @PDA/PUPCM-4000	132.42	46.96	101.32	23.04
W-VO ₂ @PDA/PUPCM-6000	136.41	48.56	102.82	24.85
W-VO ₂ @PDA/PUPCM-8000	144.82	51.52	138.51	26.21
W-VO ₂ @PDA/PUPCM-10000	137.51	50.21	103.75	24.39

2.5 W-VO₂@PDA/PUPCM 的热稳定性

PEG8000 和 W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 的 TG 曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出, PEG 的热分解只有 1 个阶段, 而 W-VO₂@PDA/PUPCM 的热分解有 3 个阶段, 分解温度范围分别为 241~311 °C、311~367 °C 和 367~435 °C。第 1 个分解阶段, 氨基甲酸酯键断裂硬段分解; 第 2 个分解阶段, W-VO₂@PDA/PUPCM 的分解速率比 PEG 快, 这是由于硬段和软段同时分解所致; 第 3 个分解阶段, W-VO₂@PDA/PUPCM 与 PEG 的分解速率基本一

致, 这是由于该阶段硬段已完全分解, 为软段分解所致。

在相变区域内 (29~54 °C), W-VO₂@PDA/PUPCM 无失重现象, 表明 W-VO₂@PDA/PUPCM 在相变温度范围内不易分解, 是一种热稳定性良好的聚氨酯固-固相变材料。

2.6 W-VO₂@PDA/PUPCM 的调温性能

不同 PEG 分子量的 W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物的升温、降温曲线如图 8 所示。

由图 8a 的升温曲线可知, 未整理织物升温速率

最快, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物升温速率较慢, 且随 PEG 分子量的增大, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物升温速率先减小后增大。当 PEG 分子量为 8000 时, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物升温速率最慢, 调温效果最好, 在 400 s 达到平衡后与未整理织物相比温差 7.8 °C。

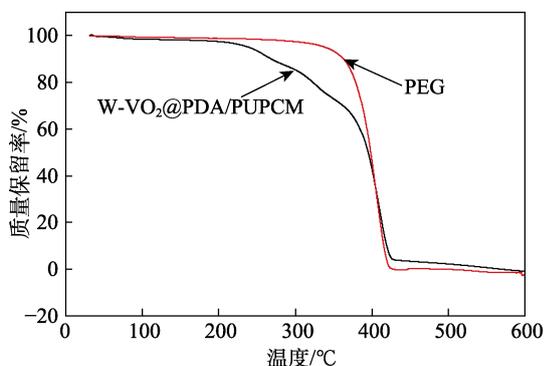


图 7 PEG 和 W-VO₂@PDA/PUPCM 的 TG 曲线
Fig. 7 TG curves of PEG and W-VO₂@PDA/PUPCM

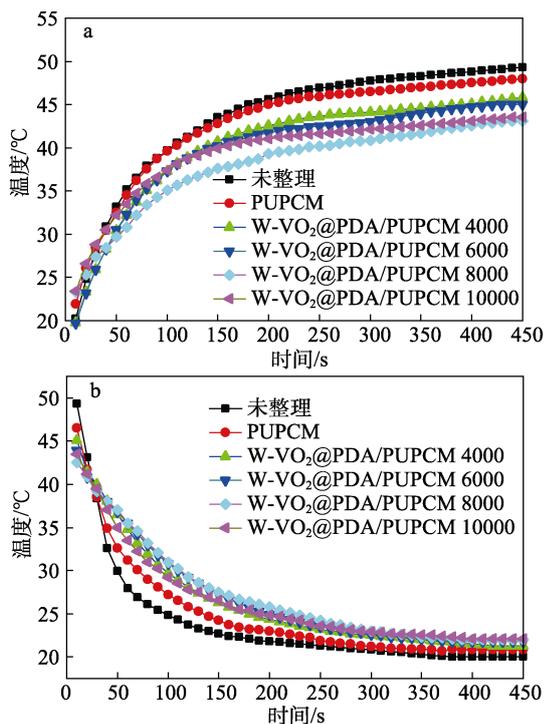


图 8 不同 PEG 分子量的 W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物的升温曲线 (a) 和降温曲线 (b)

Fig. 8 Heating curves (a) and cooling curves (b) of W-VO₂@PDA/PUPCM finished fabrics with different PEG molecular mass

由图 8b 的降温曲线可知, 未整理织物降温速率最快, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物降温速率较慢, 且随 PEG 分子量的增大, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物降温速率先减小后增大。当 PEG 分子量为 8000 时, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物降温速率

最慢, 保温效果最好, 在 400 s 达到平衡后与未整理织物相比温差为 5.3 °C。这是因为, 随着 PEG 分子量的增大, W-VO₂@PDA/PUPCM 中的软段分子链增长, PEG 端基数目减少, 导致软段晶体缺陷减少, 结晶性能增加, 使 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变焓增加, 因此, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物的升温 and 降温速率降低, 调温效果变好。但当 PEG 分子量为 10000 时, 由于结晶过程中熔体黏度增大, 软段的运动能力降低, 其向晶核方向的扩散和排列受到限制, 导致 W-VO₂@PDA/PUPCM 中软段结晶性能下降, 使 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变焓减小, 因此整理织物的升温 and 降温速率较大, 与 W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 相比调温效果变差。同时, 由于 W-VO₂ 在相变温度以上会反射近红外光, 最终使 W-VO₂@PDA/PUPCM 整理的织物在升温阶段表面温度明显低于未整理织物和 PUPCM 整理织物的表面温度。结果说明, 相比未整理织物和 PUPCM 整理织物, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物具更明显的调温性能。

将 W-VO₂@PDA/PUPCM 整理棉织物的调温性能与其他文献报道的同类型产品进行了比较, 结果见表 3。从表 3 可以看出, W-VO₂@PDA/PUPCM 整理织物的调温效果可以达到甚至好于其他文献数据。

表 3 W-VO₂@PDA/PUPCM 与同类型产品的调温性能比较
Table 3 Comparison of thermoregulation performance of W-VO₂@PDA/PUPCM with its counterparts

相变复合材料	整理织物相比		参考文献
	未整理织物的 升温温差/°C	未整理织物的 降温温差/°C	
W-VO ₂ @PDA/PUPCM	7.8	5.3	本研究
含羊毛角蛋白的聚 氨酯相变微胶囊	4.5	—	[25]
聚氨酯网状相变微 胶囊	5.7	4.5	[26]
交联水性聚氨酯固- 固相变材料	7.2	5.0	[27]

注: “—”代表未测。

3 结论

采用原位聚合法, 将经过 PDA 改性 W-VO₂ 键接到聚氨酯分子链中, 成功地制备了 W-VO₂@PDA/PUPCM。结果表明, PEG 分子量对 W-VO₂@PDA/PUPCM 的相变温度和相变焓有很大的影响, 其中 PEG 分子量为 8000 时, W-VO₂@PDA/PUPCM-8000 的熔融温度和熔融焓最高, 分别为 51.52 °C 和 144.82 J/g, 具有良好的相变性能。经 W-VO₂@PDA/PUPCM 整理的织物具有优良的调温性能, 在智能调

温织物领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] YAN D, ZHAO S, GE C, *et al.* PBT/adipic acid modified PEG solid-solid phase change composites[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104753.
- [2] ALI S, DESHMUKH S P. An overview: Applications of thermal energy storage using phase change materials[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 26: 1231-1237.
- [3] PRAJAPATI D G, KANDASUBRAMANIAN B. A review on polymeric-based phase change material for thermo-regulating fabric application[J]. *Polymer Reviews*, 2020, 60(3): 389-419.
- [4] MAUGHAN R J. Impact of mild dehydration on wellness and on exercise performance[J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 2003, 57(2): S19-S23.
- [5] ZHAO Y, MIN X, HUANG Z, *et al.* Honeycomb-like structured biological porous carbon encapsulating PEG: A shape-stable phase change material with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 158: 1049-1062.
- [6] SHI J, LI M. Synthesis and characterization of polyethylene glycol/modified attapulgite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2020, 205: 62-73.
- [7] LARCIPRETE M C, CENTINI M, PAOLONI S, *et al.* Effect of heating/cooling dynamics in the hysteresis loop and tunable IR emissivity of VO₂ thin films[J]. *Optics Express*, 2020, 28(26): 39203-39215.
- [8] GURUNATHA K L, SATHASIVAM S, LI J, *et al.* Combined effect of temperature induced strain and oxygen vacancy on metal-insulator transition of VO₂ colloidal particles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(49): 2005311.
- [9] LU X, SUN Y, CHEN Z, *et al.* A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO₂-based temperature-responsive thermoregulating[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 102-111.
- [10] SONG Q, PANG H, GONG W, *et al.* Enhancing phase-transition sensitivity of tungsten-doped vanadium dioxide by high-temperature annealing[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 244-247.
- [11] LI S Y, MLYUKA N R, PRIMETZHOFFER D, *et al.* Bandgap widening in thermochromic Mg-doped VO₂ thin films: Quantitative data based on optical absorption[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(16): 161907.
- [12] LIANG Z, ZHAO L, MENG W, *et al.* Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 124-131.
- [13] HAO C, LI J, ZHANG Z, *et al.* Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 17-26.
- [14] ABDELLAOUI I, MERAD G, MAAZA M, *et al.* Electronic and optical properties of Mg-F-doped and Mg/F-codoped M₁-VO₂ via hybrid density functional calculations[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 569-575.
- [15] ZHOU T Z (周天滋), ZHOU Q T (周倩婷), HUA Y (华悦), *et al.* Preparation and properties of tungsten-doped vanadium dioxide/graphene composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1574-1579.
- [16] MAO Z, WANG W, LIU Y, *et al.* Infrared stealth property based on semiconductor (M)-to-metallic (R) phase transition characteristics of W-doped VO₂ thin films coated on cotton fabrics[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 558: 208-214.
- [17] SALAMATI M, KAMYABJOU G, MOHAMADI M, *et al.* Preparation of TiO₂@W-VO₂ thermochromic thin film for the application of energy efficient smart windows and energy modeling studies of the produced glass[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218: 477-482.
- [18] SALAMATI M, MATHUR P, KAMYABJOU G, *et al.* Daylight performance analysis of TiO₂@W-VO₂ thermochromic smart glazing in office buildings[J]. *Building and Environment*, 2020, 186: 107351.
- [19] HHUANG Z, CHEN C, LV C, *et al.* Tungsten-doped vanadium dioxide thin films on borosilicate glass for smart window application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 564: 158-161.
- [20] LI M, MOU J, ZHONG L, *et al.* Porous ultrathin W-doped VO₂ nanosheets enable boosted Zn²⁺ (De) intercalation kinetics in VO₂ for high-performance aqueous Zn-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(42): 14193-14201.
- [21] BAO Y, GUO R, GE X, *et al.* Enhanced thermal insulation performance of polyethylene glycol-based polyurethane/W-doped VO₂ composite phase change coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 180: 107574.
- [22] DU X, QIU J, DENG S, *et al.* Flame-retardant and solid-solid phase change composites based on dopamine-decorated BP nanosheets/Polyurethane for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2021, 164: 1-10.
- [23] LI H, JIN Z, CHO S, *et al.* Folate-receptor-targeted NIR-sensitive polydopamine nanoparticles for chemo-photothermal cancer therapy [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(42): 425101.
- [24] ZHOU J H (周建华), LI X Y (李昕悦), LIU G (刘庚). Preparation and application of tungsten-doped vanadium dioxide@polydopamine [J]. *Dyeing & Finishing (印染)*, 2022, 48(12): 39-42.
- [25] ZHANG T (张涛), HONG W (宏伟), ZHANG M (张梅), *et al.* Synthesis of microencapsulated phase change materials containing keratin and its application on cotton fabrics[J]. *Wool Textile Journal (毛纺科技)*, 2018, 46(9): 36-41.
- [26] XIN C (辛成), LU S F (陆少锋), SHEN T W (申天伟), *et al.* Preparation of polyurethane-based netlike phase change microcapsule and its application on cotton fabrics[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2018, 38(8): 126-129, 131.
- [27] LU S F (陆少锋), CUI S S (崔杉杉), SHI W Z (师文钊), *et al.* Preparation and properties of cross-linked waterborne polyurethane solid-solid phase change material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(5): 2574-2581.