功能材料

结构色调温涂层的构筑及性能

杨徐佩,艾欣艳,张 淋,姚玉元,王文涛*

(浙江理工大学 材料科学与工程学院,浙江 杭州 310018)

摘要: 以结构色中空二氧化硅纳米微球(H-SiO₂)为生色组分、硬脂酸(SA)为相变组分,制备了彩色相变涂 料(H-SiO₂@SA);然后,以水性丙烯酸乳液(WA)为黏合剂,通过在基质上依次刷涂WA、H-SiO₂@SA、WA 制备了非虹彩结构色调温涂层(WA/H-SiO2@SA/WA)。采用 SEM、XRD、TGA、DSC 对样品进行了表征,通 过光纤光谱仪考察了 H-SiO₂粒径和涂层颜色、反射光谱的关系,通过酸碱浸泡、摩擦、水冲洗和温度调变实验 考察了 H-SiO2@SA 中 SA 质量分数对涂层性能的影响。结果表明, 粒径为 316、342、402 nm 的 H-SiO2微球分 别呈现紫色、蓝色、绿色,H-SiO2具有的非虹彩结构色赋予涂层颜色无角度依赖性的光学特性;SA质量分数为 65%的 H-SiO2@SA 所制备的绿色调温涂层 WA/H-SiO2@SA/WA-65%熔融相变焓和结晶相变焓分别为-70.01 和 67.57 J/g,在100 ℃内具有良好的定形效果;在20~100 ℃下具有稳定的光学性能,可经100 次加热-冷却循环使 用,且经过强酸(pH=1)、强碱(pH=14)溶液处理、100次摩擦及水流冲洗等环境作用,涂层颜色仍维持稳定, 具有良好的颜色稳定性;涂层 WA/H-SiO2@SA/WA-65%在 150 ℃以内不发生热失重,具有良好的热稳定性,其 相变焓和相变温度经100次热循环后均无明显变化;涂层WA/H-SiO2@SA/WA-65%具有良好的相变调温能力, 在加热(65.2~70.1 ℃)和冷却(57.5~62.4 ℃)过程中均表现出明显控温平台。 关键词:相变材料;结构色;二氧化硅;涂层;调温;功能材料 中图分类号: TO630.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0753-09

Construction and properties of thermoregulation coatings with structural color

YANG Xupei, AI Xinyan, ZHANG Lin, YAO Yuyuan, WANG Wentao^{*}

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: Colored thermoregulation paint (H-SiO₂@SA) was prepared using hollow silica nanospheres (H-SiO₂) as chromogenic component and stearic acid (SA) as phase change component. Using waterborne acrylic emulsion (WA) as binder, the non-iridescent structural color thermoregulating coatings (WA/H- $SiO_2(a)SA/WA$) were fabricated by brushing WA, H-SiO_2(a)SA, and WA subsequently on the substrate. The samples were characterized by SEM, XRD, TGA and DSC. The relationship between particle size of H-SiO₂ and color as well as reflection spectrum of coating was analyzed through fiber optic spectrometer. The effect of SA mass fraction in H-SiO₂@SA on the properties of coating was evaluated based on acid-base soaking, friction, water washing, and temperature modulation experiments. The results showed that H-SiO₂ microspheres with particle sizes of 316, 342, and 402 nm presented color purple, blue, and green, respectively, and the non-iridescent structural color possessed by H-SiO₂ endowed the coating with optical characteristics of color without angular dependence. The green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% prepared from H-SiO₂@SA with a SA mass fraction of 65% displayed a enthalpy of melting and crystallization of -70.01 and 67.57 J/g respectively, with a good shaping effect at 100 °C. The coating also exhibited stable optical properties at $20 \sim 100$ °C and was capable of enduring 100 heating-cooling cycles. In addition, after being treated with strong acid (pH=1) and strong alkali (pH=14) solutions, 100 frictions, water washing, and other environmental effects, the coating still maintained original color, indicating good

收稿日期: 2024-04-11; 定用日期: 2024-05-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240297

基金项目:国家自然科学基金项目(22178324);浙江省自然科学基金项目(LY21B060011);浙江理工大学科研业务费专项资金资助项目(23212102-Y)

作者简介:杨徐佩(1998—),女,硕士生,E-mail: 15055455022@163.com。**联系人:**王文涛(1988—),男,副教授,E-mail: wtwang@zstu.edu.cn。

第 42 卷

color stability. The coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% also displayed excellent thermal stability without weight loss within 150 °C, and its enthalpy of phase change and temperature of phase change did not change significantly after 100 thermal cycles. Moreover, the coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% displayed good phase transition thermoregulation capacity, showed obvious temperature control platform within ranges of 65.2~70.1 °C for heating and 57.5~62.4 °C for cooling.

Key words: phase change materials; structural colors; silica; coatings; thermoregulation; functional materials

相变材料可通过相态可逆转变的吸、放热过程 缓冲外界环境温度的变化,从而广泛应用于热管理 领域^[1-4]。相变涂料是相变材料一种特殊应用形式, 可以适用于各种物体表面,在纺织品调温、建筑节 能等领域展现出巨大应用前景^[5-6]。然而,常用有机 相变材料的固-液相变过程易发生泄漏,需封装后使 用。目前,相变材料的封装方式主要有两种:一种 是利用毛细力作用将相变材料吸附到气凝胶^[7]、泡 沫金属^[8]等多孔介质中;另一种是利用微胶囊化技 术将其包封在脲醛树脂^[9]、二氧化硅^[10]等材料中。 基于封装后材料的形态,仅有相变微胶囊这种形式 能被应用于涂料中^[11-12],因此,拓展相变材料在涂 料中的应用受到了研究者的极大关注。

为了满足涂料在颜色方面的需求,通常会向涂 料中添加无机颜料或有机色素以实现调色的目的^[13-15]。 然而,无机颜料一般含有重金属,具有一定的毒性; 而有机色素耐候性较差,且易发生光氧化褪色。因 此,开发安全环保、颜色稳定的新型彩色相变涂料, 赋予物体调温功能和亮丽色彩具有重要意义。

在众多生色材料中,结构色材料[16-18]的颜色是 由光物理作用产生,无需特定的化学结构,因此具 有化学性质稳定、永不褪色和生态友好等优点,在 高端显示、装饰、涂料、颜料等领域具有广阔应用 前景。目前,人工结构色主要通过构筑光子晶体[19-21] 以及非晶光子晶体^[22-23]来实现。其中,光子晶体通 常是采用水平蒸发诱导法[24]、重力沉积法[25]等将微 纳结构单元自组装成周期性有序阵列结构。而非晶 光子晶体通常是利用混合不同尺寸微纳结构单元[26] 或快速喷涂[27]等方法干扰微纳结构单元自"结晶" 趋势,形成短程有序、长程无序的无定形结构。上 述人工结构色材料的构筑皆需特定的组装过程,且 存在组装后的有序阵列或无定形结构易受外力破坏 导致结构色褪色甚至消失等问题,这为结构色材料 的规模化制备与应用带来了巨大困难。本课题组曾 开发了一种具有无序超表面结构的中空二氧化硅纳 米微球(H-SiO₂)^[28],该微球具有无角度依存的显 色特性,无需组装即可产生亮丽的非虹彩结构色, 这种独特的生色特性极大地拓展了结构色材料在涂 料、颜料等领域的应用范围。

本文拟以具有非虹彩结构色的 H-SiO2 为生色

组分,具有相变调温功能的硬脂酸(SA)为相变组 分,制备彩色相变涂料(H-SiO₂@SA),以水性丙烯 酸乳液(WA)为黏合剂,通过在基质上依次刷涂 WA、H-SiO₂@SA、WA制备非虹彩结构色调温涂层 (WA/H-SiO₂@SA/WA)。希望WA的交联网络结构 可以有效抑制SA的泄漏^[29],使涂层具有良好的定 形效果和较高的相变焓值,从而赋予涂层相变调温功 能。以期为非虹彩结构色调温涂层的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

粒径分别为 202、237 和 302 nm 苯乙烯(PS)、 聚乙烯吡咯烷酮(相对分子质量 58000)、硅酸四乙 酯(质量分数 98%)、无水乙醇,AR,上海麦克林 生物科技股份有限公司;氢氧化钠(质量分数 96%)、 SA(质量分数 98%),阿拉丁试剂(上海)有限公 司;氨水(质量分数 28%),湖州双林化工有限公司; WA(质量分数 32%),工业级,深圳吉田化工公司; 去离子水,自制。

Gemini SEM 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM),德国 Carl Zeiss 公司; DSC1 型差示扫描 量热仪(DSC)、TGA1 型热重分析仪(TGA),瑞 士 Mettler-Toledo 公司; D/Max2400 型全自动 X 射 线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司; VarioCAM hr head 620型红外热成像仪,德国 InfraTec 公司;D7000 型数码相机,日本 Nikon 公司; FX2000 型光纤光谱 仪,上海复享光学有限公司。

1.2 方法

1.2.1 H-SiO₂ 制备

采用改进的 Stöber 法制备 PS@SiO₂。首先,将 1g不同粒径的 PS 微球超声(200 W)分散在 350 mL 无水乙醇与 20 mL 去离子水的混合溶剂中;然后, 搅拌下加入 20 mL 氨水,随后快速加入 20 mL 硅酸 四乙酯,在室温下搅拌 6 h,得到均匀的 PS@SiO₂白 色乳液;接着,将 PS@SiO₂白色乳液在 10000 r/min 下离心分离后,用无水乙醇洗涤、离心分离 2 次, 每次 7 min;随后,用去离子水洗涤、离心分离 7 min, 最终得到白色固体 PS@SiO₂微球。

首先,向洗涤后的PS@SiO₂微球中加入42.5 mL 去离子水,并在25 ℃下超声(200 W)振荡15 min; 然后,向其中加入5 mL 氢氧化钠水溶液(浓度2.5 mol/L), 室温下搅拌 25 min,将混合溶液在 10000 r/min 下离 心分离后,用去离子水洗涤、离心分离 3 次,每次 7 min,所得固体放至烘箱干燥(60 ℃,8 h);最后, 将干燥后的 PS@SiO₂ 微球置于马弗炉中,在 500 ℃ 煅烧 4 h,得到具有亮丽结构色的 H-SiO₂。通过使 用不同粒径的 PS 微球(202、237、302 nm),制备 得到具有不同粒径的 H-SiO₂(316、342、402 nm)。 1.2.2 H-SiO₂ 微球的亲水改性

将1g的H-SiO₂ 微球加入45 mL 水中并搅拌分 散均匀后,向其中添加氨水调节溶液 pH 为 12。在 25 ℃下超声(200 W)振荡 0.5 h 后,在100 ℃下 搅拌 10 h。待反应结束后,将所得产物在10000 r/min 下离心分离后,用去离子水洗涤、离心分离 3 次, 每次 7 min,所得固体放入 70 ℃烘箱干燥 6 h 后, 备用。

1.2.3 结构色调温涂层制备

将 1.00 g 亲水改性后的 H-SiO₂ 微球加入 10 mL 无水乙醇中并搅拌分散均匀,随后分别加入1.00、1.22、 1.50、1.86、2.34 g 的 SA,在40 ℃下超声(200 W)振 荡 1 h 后制备了 SA 质量分数分别为 50%、55%、60%、 65%、70%(SA 质量占 SA 与 H-SiO₂ 微球质量之和的 百分数,下同)的彩色相变涂料 H-SiO₂@SA,分别记 为 H-SiO₂@SA50%、H-SiO₂@SA55%、H-SiO₂@SA60%、 H-SiO₂@SA65%、H-SiO₂@SA55%、H-SiO₂@SA60%、 H-SiO₂@SA65%、H-SiO₂@SA70%。随后,用黏合剂 WA(质量分数为 32%)将毛刷浸湿充分后,在载玻 片上单次刷涂,并在 80 ℃下烘干形成 WA 涂层。采 用相同方法,将充分浸湿 H-SiO₂@SA50%、 SiO₂@SA55%、H-SiO₂@SA60%、H-SiO₂@SA65%、 H-SiO₂@SA70%的毛刷,在WA 膜层上进行单次刷涂, 待其在 60 ℃烘箱中干燥 2 h 后,再次用浸湿去离子水 稀释后的黏合剂WA (质量分数为 2%)的毛刷进行单 次刷涂,在 80 ℃烘箱中干燥 3 h 后,得到结构色调温 涂层WA/H-SiO₂@SA/WA,分别记为WA/H-SiO₂@ SA/WA-50%、WA/H-SiO₂@SA/WA-55%、WA/H-SiO₂@SA/WA-60%、WA/H-SiO₂@SA/WA-65%、 WA/H-SiO₂@SA/WA-70%。采用相同方法,未加入 SA 的 H-SiO₂涂料制备的涂层,标记为WA/H-SiO₂/WA。

1.3 表征与测试

SEM 测试:在样品表面喷金后,在工作电压 3 kV下进行测试。反射光谱测试:使用光纤光谱仪对 结构色调温涂层进行光学性能测试。光学照片:利 用数码相机拍摄结构色调温涂层的光学照片。XRD 测试:测试波长 0.2 nm,扫描速率 5 (°)/min,扫描 范围 2 θ =5°~80°。TGA 测试:升温范围 25~600 ℃, 升温速率 10 ℃/min,氮气氛围(流量 50 mL/min)。 DSC测试:温度范围 25~100 ℃,升、降温速率 10 ℃/min, 氮气氛围(流量 50 mL/min)。调温性能测试:采用 红外热成像仪测量涂层在加热(25~90 ℃)与冷却 (90~25 ℃)过程中的温度变化,采集间隔为 2 s。

2 结果与讨论

2.1 涂层制备和表征分析

图 1a~c 为 H-SiO₂ 微球的 SEM 图,可以看出, 3 种微球平均粒径分别为 316、342、402 nm,图中 的插图照片显示其颜色分别为紫色、蓝色、绿色。 图 1d~f 为上述 3 种不同粒径 H-SiO₂ 微球的反射光 谱,其反射波峰分别为 424、468、539 nm。



图 1 紫色、蓝色、绿色 H-SiO₂的 SEM 图 (a~c)、实物数码照片(插图)和反射光谱(d~f) Fig. 1 SEM images (a~c), digital photos (insets) and reflection spectrum (d~f) of H-SiO₂ microspheres

图 2 为不同 SA 质量分数的绿色调温涂层在 40、60、80 ℃下的定形效果图。从图 2 可以看出,所用 涂料中 SA 质量分数由 50%增加到 65%时,制得的 涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-50%~WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在 80 ℃下仍然保持固态;随着涂料中 SA 质量 分数继续增加到 70%,制得的涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-70%在 80 ℃发生漏液现象。



图 2 不同 SA 质量分数的绿色相变涂料制备得到的调温 涂层在不同温度下的定形效果

Fig. 2 Shaping effect of coatings prepared from green phase change paints with different mass fractions of SA at different temperatures

图 3 为利用 SA 质量分数为 65%的不同颜色相 变涂料 H-SiO₂@SA 制得的结构色调温涂层的 SEM

图和反射光谱。从图 3 可以看出,在不同结构色调 温涂层的 SEM 图中(图 3a~c),SA 以条状结晶体 嵌在 H-SiO₂ 微球之间,而黏合剂 WA 均匀分布于微 球和 SA 周围,表明涂层的定形性主要来自 WA 的 覆盖黏结作用。紫色、蓝色、绿色结构色调温涂层 的反射波峰分别为 445、479、548 nm(图 3d~f), 相较于 H-SiO₂ 微球的反射光谱的波峰(424、468、 539 nm)发生略微红移。这是因为,黏合剂 WA 将 H-SiO₂ 微球紧密黏结,微球之间的介质由空气变为 WA,从而使体系有效折射率增大。

图 4a 为绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的 截面 SEM 图。从图 4a 可以看出,涂层 WA/H-SiO₂@ SA/WA-65%具有"三明治"结构。其中,底层 WA 层厚度为 30 µm,中间层厚度为 37 µm,表层厚度为 4 µm。图 4b 为图 4a 中的 I 区放大图,其中没有 H-SiO₂微球出现,为纯 WA 层。图 4c 为图 4a 中的 II 区放大图,可以看到,由下到上 H-SiO₂微球逐渐 明晰,H-SiO₂ 微球数量逐渐增加,这是由于部分 H-SiO₂ 微球嵌入底部 WA 层。图 4d 为图 4a 中的III 区放大图,图中的 H-SiO₂微球和 SA 均匀分布。图 4e 为图 4a 中的IV区放大图,可以看出,由下到上 H-SiO₂微球数量逐渐减少直至消失,这是由于顶部 WA 层渗透到 H-SiO₂微球空隙中。



图 3 紫色、蓝色、绿色相变涂料制得的结构色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的 SEM 图(a~c)、实物数码照片(插图)和反射光谱(d~f)

Fig. 3 SEM images (a~c), digital photos (insets) and reflection spectrum (d~f) of structural color thermoregulating coatings WA/H-SiO₂@SA/WA-65% made from purple, blue, and green phase change paints





b—底层 WA 黏合剂(a中 I); c—底层 WA 黏合剂与 H-SiO₂@SA 交界处(a中 II); d—中部 H-SiO₂@SA 层(a中 III); e—H-SiO₂@SA 与顶层 WA 的交界处(a中 IV); f—顶层 WA 黏合剂(a中 V)

图 4 绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的截面(a)及不同部位的 SEM(b~f)图 Fig. 4 Cross-section (a) and different parts (b~f) SEM images of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65%

图 4f 为图 4a 中的 V 区放大图,图中没有 H-SiO₂ 微球存在,为纯 WA 层。这种多层结构由涂层制备 过程中依次刷涂 WA(32%)、H-SiO₂@SA、WA(2%) 所致,可以增强涂层的颜色稳定性。

2.2 涂层光学性能和颜色稳定性分析

图 5a 和 b 分别为紫色、蓝色、绿色结构色调温 涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在 0°、30°、60°角度下 的数码照片和最大反射波长(λ_{max})曲线。图 5c 为不 同温度下结构色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65% 在 0°下的数码照片。图 5d 为利用光纤光谱仪测定的 绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在不同温度下的 反射光谱。

从图 5a 可以看出,在不同角度下观察 3 种涂层 颜色没有明显差异;从图 5b 可以看出,不同角度下 3 种涂层的最大反射波长位置保持一致,表明涂层颜色 具有无角度依赖性,这种光学特性是由生色组分 H-SiO₂具有的非虹彩结构色所赋予的。从图 5c 可以 看出,各涂层颜色具有一定的耐高温稳定性,在 20~100 ℃范围内,涂层颜色未见明显变化,这表明 涂层在 100 ℃内具备良好的定形效果。从图 5d 可以 看出,涂层的反射光谱曲线不随温度发生变化,这一 结果与涂层在不同温度下的颜色光学照片相对应。



图 5 不同颜色的涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在不同角度下的数码图片(a)、反射光谱(b)和不同温度下的数码图片(c);绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在不同温度下的反射光谱(d);不同颜色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65% 经 100 次加热-冷却循环后的反射波长以及反射率变化曲线(e)

Fig. 5 Digital pictures at different angles (a), reflection spectra (b) and digital pictures at different temperatures (c) of different color coatings WA/H-SiO₂@SA/WA-65%; Reflection spectra of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% at different temperatures (d); Reflection wavelenth and reflectivity change curves of different colors coatings WA/H-SiO₂@SA/WA-65% after 100 heating-cooling cycles (e) 为进一步研究涂层颜色在加热-冷却状态下的 循环稳定性,将不同颜色的涂层 WA/H-SiO₂@ SA/WA-65%在热台上(100 ℃)加热5 min 后冷却 至初始温度(20 ℃),循环往复100次,记录每20 次循环冷却后的反射光谱变化,结果如图5e 所示。 从图5e 可以看出,在100次加热-冷却循环中,涂 层的反射波峰和反射率仍保持一致。以上研究表明, 涂层在高温下仍具有稳定的光学性能,可经加热-冷却循环使用。

图 6a 和 b 为绿色 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%涂 层在酸碱溶液(pH=1 和 14)中浸泡 3 d 前后的数 码照片。图 6c 和 d 为涂层经酸碱处理前后的反射 光谱曲线。

从图 6a 和 b 可以看出,涂层经较长时间的强酸、

强碱浸泡,其颜色无明显变化;从图 6c 和 d 可以看 出,经酸、碱处理前后的涂层反射波峰及反射率保 持一致。以上结果表明,涂层具有优异的耐酸碱稳 定性,这主要归因于涂层表层是具有优异耐酸碱性 能的黏合剂 WA^[30],从而避免了涂层内部生色组分 和相变组分与强酸碱溶液的接触,进而可以有效保 持涂层结构及组成稳定。

图 6e 和 f 为采用毛刷对绿色涂层 WA/H-SiO₂@ SA/WA-65%进行 100 次摩擦处理前后的数码照片。 图 6g 为摩擦前后绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的反射光谱。从图 6e 和 f 可以看出,涂层表面 结构和颜色均未受影响。从图 6g 也可以看出,涂层 经摩擦前后的反射光谱几乎重合,表明涂层具有良 好的耐摩擦性能。



- 图 6 绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在酸碱溶液中浸泡(a)及在酸碱中浸泡不同时间后(b)的数码照片;酸(c)、 碱(d)溶液处理前后的绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的反射光谱;绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%毛刷 处理数码照片(e)、处理前后的数码照片(f)和反射光谱(g);绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%水流冲洗的 数码照片(h)、处理前后的数码照片(i)和反射光谱(j)
- Fig. 6 Digital photos of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% immersed in acid-alkali solutions (a) and after being immersed in acid-alkali for different times (b); Reflection spectra of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% before and after treatment with acid (c) and alkali (d) immersion; Digital photos of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% treated by brush (e), digital photos (f) and reflection spectra (g) of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65%; Digital photo of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% treated with water washing (h), digital photos (i) and reflection spectrum (j) of the coating before and after treatment

图 6h 和 i 分别为绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%置于快速流动的水流中冲洗 3 min 及干燥前后的数码照片。图 6j 为冲洗前后绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的反射光谱。从图 6h 和 i 可以看出,涂层表面结构和颜色均未受影响。从图 6j 也可以看出,涂层经冲洗前后的反射光谱未发生变化,表明涂层在基质上具有良好的附着性。上述研究表

明,所得结构色调温涂层具有良好的颜色稳定性。

2.3 涂层热性能分析

图 7a 为绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65% 的 XRD 谱图。从图 7a 可以看出,涂层在 2*θ*=6.5°、 21.4°及 24.0°附近出现与 SA 相似的特征衍射峰^[31], 表明 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%与 SA 具有相似的结 晶特性。



图 7 SA、绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的 XRD 谱图(a)及 TG 曲线(b);绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA 的 DSC 曲线(c)及 $\Delta H_m \pi \Delta H_c$ (d);绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的热循环 DSC 曲线(e)和相变焓(f)

Fig. 7 XRD patterns (a) and TG curves (b) of SA and green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65%; DSC curves (c) as well as $\Delta H_{\rm m}$ and $\Delta H_{\rm c}$ (d) of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA; Thermal cycle DSC curves (e) and phase change enthalpies (f) of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65%

图 7b 为绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65% 的 TG 曲线。从图 7b 可以看出,涂层具有两个分解 过程,发生在 150~290 和 310~420 ℃,分别对应于 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%中相变材料 SA^[32]和黏合 剂 WA^[33]的热分解。此外,涂层在 150 ℃以内不发 生热失重,表明涂层具有良好的热稳定性。

图 7c 和 d 为绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的 DSC 曲线及相变焓,其相变温度〔熔融温度 (ΔT_{m})、结晶温度(ΔT_{c})〕及相应的相变焓〔熔融 相变焓(ΔH_{m})、结晶相变焓(ΔH_{c})〕列于表 1。

- 表 1 SA 和绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA 的相变温 度和相变焓
- Table 1 Phase change temperature and phase change enthalpy of SA and green thermoregulating coatings WA/H-SiO₂@SA/WA

样品	$\Delta T_{\rm m}/{}^{\rm o}{\rm C}$	$\Delta H_{\rm m}/({\rm J/g})$	$\Delta T_{\rm c}/^{\circ}{\rm C}$	$\Delta H_{\rm c}/({\rm J/g})$
SA	71.18	-236.93	67.8	235.05
WA/H-SiO2@SA/WA-50%	67.96	-39.11	57.34	36.89
WA/H-SiO2@SA/WA-55%	67.25	-51.16	58.94	48.64
WA/H-SiO2@SA/WA-60%	67.91	-61.09	60.08	60.54
WA/H-SiO2@SA/WA-65%	69.92	-70.01	60.76	67.57

从图 7d 和表 1 可以看出,随着涂料中 SA 质量 分数的增加,涂层相变焓的绝对值逐渐变大。当 SA 质量分数为 65%时,所制备绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%的 ΔH_m 、 ΔH_c 分别为–70.01 和 67.57 J/g,较高的相变焓可以确保其具有良好的双 向调温功能。

为探究结构色调温涂层调温能力的稳定性,将 绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在 25~100 ℃ 之间进行 100 次加热-冷却循环过程,并采用 DSC 测试其相变参数,结果如图 7e 和 f 所示。从图 7e 和 f 可以看出,在加热-冷却循环过程中,DSC 曲线 未发生明显变化(图 7e),且相变温度和相变焓也 与循环前基本一致(图 7f)。这说明经过热循环,涂 层的相变调温能力基本没有变化,在热管理应用中 具有重复使用性。

2.4 涂层调温性能分析

图 8a 为红外热成像仪记录的绿色调温涂层加热 和冷却过程的温度变化。从图 8a 可以看出,相较于 不含 SA 的涂层 WA/H-SiO₂/WA,绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在加热和自然冷却过程中 温度变化更缓慢。这是因为,涂层中的 SA 在加热 和冷却过程中分别发生熔融吸热和结晶放热现象, 有效延缓了温度的变化。

图 8b、c 为绿色调温涂层和未加入 SA 的涂层加 热与冷却过程中的温度变化曲线。从图 8b、c 可以看 出,绿色调温涂层 WA/H- SiO₂@SA/WA-65%在加热和 冷却过程中均表现出明显控温平台,其中,加热过程 的平台区范围为 65.2~70.1 ℃,冷却过程的平台区范围 为 57.5~62.4 ℃,这分别与涂层的熔融温度(69.92 ℃) 和结晶温度(60.76 ℃)吻合(表1),证实绿色调温 涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在加热和冷却过程中发 生熔融和结晶相变。而涂层 WA/H-SiO₂/WA 在加热与 冷却过程中均未出现控温平台,这是由该涂层不含相 变组分(SA)所致。上述分析表明,结构色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%具有双向调节温度的能力。



图 8 绿色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%和涂层 WA/H-SiO₂/WA 在加热和冷却过程的红外热成像图(a)、加热温 度变化曲线(b)和冷却温度变化曲线(c)

Fig. 8 Representative infrared heat map (a), heating temperature variation curves (b), and cooling temperature variation curves (c) of green coating WA/H-SiO₂@SA/WA-65% and coating WA/H-SiO₂/WA during the heating and cooling process

3 结论

通过将非虹彩结构色材料 H-SiO₂ 与相变材料 SA 结合,调制彩色相变涂料,引入高黏性黏合剂 WA 构筑了一种非虹彩结构色调温涂层。

(1)当涂料 H-SiO₂@SA 中 SA 质量分数≤65%
时,所制得的结构色调温涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA
在 100 ℃内具有良好的定形效果;涂层 WA/H-SiO₂@
SA/WA-65%的 ΔH_m、ΔH_c分别达到–70.01 和 67.57 J/g。

(2)3 种颜色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在

20~100 ℃下具有稳定的光学性能,可经 100 次加热-冷却循环使用,且经过强酸(pH=1)、强碱(pH=14) 溶液处理、100 次摩擦及水流冲洗等环境作用,涂 层颜色仍维持稳定,具有良好的颜色稳定性。

(3)绿色涂层 WA/H-SiO₂@SA/WA-65%在150 ℃ 以内不发生热失重,具有良好的热稳定性,其相变 焓和相变温度经 100 次热循环后均不发生明显变化。

本文制备的结构色调温涂层 WA/H-SiO₂@ SA/WA-65%具有相变调温功能,在热管理领域中具 有潜在应用价值,它可以赋予物体亮丽结构色和调

温功能,这为新型智能调温结构色材料的构筑提供 了新思路。

参考文献:

- AFTAB W, HUANG X Y, WU W H, *et al.* Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(6): 1392-1424.
- [2] LIU D Y, LEI C X, WU K, et al. A multidirectionally thermoconductive phase change material enables high and durable electricity via real-environment solar-thermal-electric conversion[J]. ACS Nano, 2020, 14(11): 15738-15747.
- [3] WANG X (王旋), LI Z C (李在超), WU Y N (吴亚楠), et al. Preparation and application of Na₂CO₃•10H₂O-Na₂HPO₄•12H₂O/SiO₂ composite shape-stabilized phase change materials[J]. Fine Chemicals (精 细化工), 2024, 41(3): 623-629.
- [4] WANG W T (王文涛), GENG W W (耿伟纬), GUO X L (郭小龙), et al. Preparation and properties of flexible phase change composite films with photo/electric-thermal conversion[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2023, 81(6): 595-603.
- [5] CUI J S, LI W K, WANG Y J, et al. Ultra-stable phase change coatings by self-cross-linkable reactive poly(ethylene glycol) and MWCNTs[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 32(10): 2108000.
- [6] TAN S J, YU S J, XU G Y, et al. Preparation and properties studies of paraffin/high density polyethylene composites and phase-change coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(12): 1761-1764.
- [7] WANG B L, LI G Y, XU L, et al. Nanoporous boron nitride aerogel film and its smart composite with phase change materials[J]. ACS Nano, 2020, 14(12): 16590-16599.
- [8] MIRSHEKAR A, GOODARZI M R, MOHEBBI-KALHORI D, et al. Experimental study of heat transfer enhancement using metal foam partially filled with phase change material in a heat sink[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106496.
- [9] HUO J H, PENG Z G, FENG Q. Synthesis and properties of microencapsulated phase change material with a urea-formaldehyde resin shell and paraffin wax core[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137(16): 48578.
- [10] YANG X, LIU Y, LYU Z H, et al. Synthesis of high latent heat lauric acid/silica microcapsules by interfacial polymerization method for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 33: 102059.
- [11] CHEN M Z, LIU H, ZHANG H Z, et al. Development of BaSO₄@n-eicosane phase-change microcapsules with high corrosion resistance for thermal regulation application in architectural coatings[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 57: 106232.
- [12] CHEN K L, ZHOU J L, CHE X G, et al. One-step synthesis of core shell cellulose-silica/n-octadecane microcapsules and their application in waterborne self-healing multiple protective fabric coatings[J]. Journal Colloid Interface Science, 2020, 566: 401-410.
- [13] DENG C X, DONG H S, SUN K Y, *et al.* Synchronous visual/infrared stealth using an intrinsically flexible self-healing phase change film[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(13): 2212259.
- [14] SOUDIAN S, BERARDI U, LASCHUK N. Development and thermal-optical characterization of a cementitious plaster with phase change materials and thermochromic paint[J]. Solar Energy, 2020, 205: 282-291.
- [15] MA E, WEI Z H, LIAN C, *et al.* Preparation of colored microcapsule phase change materials with colored SiO₂ shell for thermal energy storage and their application in latex paint coating[J]. Materials(Basel), 2021, 14(14): 4012.
- [16] TADEPALLI S, SLOCIK J M, GUPTA M K, et al. Bio-optics and

bio-inspired optical materials[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(20): 12705-12763.

- [17] XIAO M, HU Z Y, WANG Z, et al. Bioinspired bright noniridescent photonic melanin supraballs[J]. Science Advances, 2017, 3(9): e1701151.
- [18] WANG X H, LIANG X H, LI Y C, et al. Chameleon-inspired structural coloration of textiles with non-close-packed photonic crystals for high color saturation and color fastness[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149053.
- [19] YANG L (杨柳), ZHOU Y C (周意诚), YAO Y Y (姚玉元), et al. Mechanochromic modulation and anti-counterfeiting application of transparent photonic crystal film[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(9): 1813-1819.
- [20] WANG W T, ZHOU Y C, YANG L, et al. Stimulus-responsive photonic crystals for advanced security[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(40): 2204744.
- [21] WANG W T (王文涛), ZHAO G C (赵高崇), YANG L (杨柳), et al. Study on multimodal color-switching anti-counterfeiting based on magnetically responsive photonic crystals and quantum dots[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2022, 80(12): 1576-1582.
- [22] SHI L, ZHANG Y F, DONG B Q, et al. Amorphous photonic crystals with only short-range order[J]. Advanced Materials, 2013, 25(37): 5314-5320.
- [23] MENG F T, WANG Z Z, ZHANG S F, et al. Bioinspired quasi-amorphous structural color materials toward architectural designs[J]. Cell Reports Physical Science, 2021, 2(7): 100499.
- [24] LI F H, TANG B T, WU S L, et al. Facile synthesis of monodispersed polysulfide spheres for building structural colors with high color visibility and broad viewing angle[J]. Small, 2017, 13(3): 1602565.
- [25] WANG X H, LI Y C, ZHENG J Y, *et al.* Polystyrene@poly(methyl methacrylate-butyl acrylate) core-shell nanoparticles for fabricating multifunctional photonic crystal films as mechanochromic and solvatochromic sensors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(1): 729-736.
- [26] ZHANG Y F, DONG B Q, CHEN A, et al. Using cuttlefish ink as an additive to produce-non-iridescent structural colors of high color visibility[J]. Advanced Materials, 2015, 27(32): 4719-4724.
- [27] MENG Y, TANG B T, CUI J H, et al. Biomimetic construction of non-iridescent structural color films with high hydrophobicity and good mechanical stability induced by chaotic convective coassembly method[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(19): 1600374.
- [28] WANG W T (王文涛), ZHOU Y C (周意诚), YANG L (杨柳), et al. Preparation of an inorganic structural colour pigment: CN113548670 A[P]. 2021-10-26.
- [29] ALKAN C, SARI A. Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2008, 82(2): 118-124.
- [30] CAI M, LIN Q L, LI W, et al. Phen@TiO₂ modified epoxy resin/polyacrylate IPN composite coating towards wear/corrosion resistance and intelligent self-repairing/diagnosis[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 173: 107207.
- [31] YUAN H M, BAI H, ZHANG X, et al. Synthesis and characterization of stearic acid/silicon dioxide nanoencapsules for solar energy storage[J]. Solar Energy, 2018, 173: 42-52.
- [32] ZHAO X B, LI C C, BAI K H, et al. Multiple structure graphite stabilized stearic acid as composite phase change materials for thermal energy storage[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(6): 1419-1428.
- [33] MENG D, ZHAO K, WANG A Q, et al. Preparation and properties of paraffin/PMMA shape-stabilized phase change material for building thermal energy storage[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2020, 35(1): 231-239.