

## Fabrication of Electrospun Fibers Containing Ternary Eutectic Fatty Acids Mixture as Phase-Change Materials for Application in Textiles

Alireza Khajeh-Amiri\* and Ramin Zibaseresht

Biomaterial and Medicinal Laboratory, Toxin Research Institute, AJA University of Medical Sciences,  
Postal Code 1411718541, Tehran, Iran

Received: 18 August 2018, accepted: 16 April 2019

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Phase-change materials (PCMs) are utilized in energy conservation systems due to their outstanding merits including high energy storage capacity and small temperature variation in the phase transition interval. Fatty acids are the preferable kind of organic PCMs due to their features such as high latent heat capacity, environmental friendly, chemical resistance and non-corrosive properties. For practical applications, fatty acid PCM suffers from leakage during frequent storage/retrieval process. This flaw can be mitigated by encapsulation of PCM in a micro/nano-sized supporting matrix. Although PCM encapsulation can be accomplished in various ways, the polymeric holding structures are efficient methods. Electrospinning is a novel flexible technique which facilitates the fabrication of ultrafine polymeric fibers in large scale and wide range of diameters.

**Methods:** Electrospinning of ternary eutectic fatty acids mixture was carried out to fabricate nanofibers with appropriate thermal properties. The phase-change materials (PCMs) used including capric acid (CA), palmitic acid (PA), lauric acid (LA) and their ternary eutectics were supported by polymeric matrix of polylactic acid (PLA) in production of nanofibers through the electrospinning technique.

**Findings:** The fabricated composites have undergone various characterization tests including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) to study their chemical, morphological and thermal properties. The FTIR analyses showed that no chemical reaction occurred by composite constituents. The SEM analysis showed that the fibers were formed smoothly and without beads. In addition, the formation of hydrogen bond between PLA and ternary eutectic fatty acid mixture (C-L-P) showed the capability to encapsulate PCMs into the PLA polymer matrix. It was also observed that the composite fibers have an appropriate phase transition temperature range of about 12°C and are suitable fibers which contain PCM having capability in energy storage/retrieval systems (e.g. textiles) to operate at low temperatures.

#### Keywords:

phase-change material,  
electrospinning,  
composite fibers,  
thermal energy storage/  
retrieval,  
textiles

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a\_khajehamiri@yahoo.com

#### Please cite this article using:

Khajeh-Amiri A. and Zibaseresht R., Fabrication of Electrospun Fibers Containing Ternary Eutectic Fatty Acids Mixture as Phase-Change Materials for Application in Textiles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 135-143, 2019.

# ساخت الیاف الکتروریسی شده دارای مخلوط اسیدهای چرب سه تایی اوکتیک به عنوان مواد تغییر فاز برای کاربرد در منسوجات

علیرضا خواجه امیری\*، رامین زیباسرشت

آزمایشگاه بیومتریال و شیمی دارویی، مرکز تحقیقاتی توکسین، دانشگاه علوم پزشکی آجا، کد پستی ۱۴۱۱۷۱۸۵۴۱، تهران، ایران

دریافت: ۹۷/۵/۲۷، پذیرش: ۹۸/۱/۲۷

## چکیده

**فرضیه:** مواد تغییر فاز (PCM) به دلیل مزایای ویژه‌ای از قبیل چگالی ذخیره انرژی زیاد و نوسان‌های دمایی کم حین تغییر فاز در سامانه‌های ذخیره انرژی استفاده می‌شوند. اسیدهای چرب نیز با دارا بودن ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت گرمایی نهان زیاد، دوستدار محیط زیست بودن، مقاومت شیمیایی و خوردنده نبودن، از مهم‌ترین انواع PCM‌های آلی هستند. از مشکلات عمده اسیدهای چرب، ایجاد ناشی در فرایندهای مکرر ذخیره-بازیابی انرژی است. این مشکل را می‌توان با کپسولی کردن PCM‌ها در ماتریس پلیمری در مقیاس ماکرو-نانو برطرف کرد. اگرچه کپسولی کردن PCM‌ها به روش‌های مختلف انجام‌شده بوده، اما استفاده از ساختارهای پلیمری از روش‌های کارآمد است. الکتروریسی روش انعطاف‌پذیر نوینی است که ساخت الیاف پلیمری فرانرم را با ابعاد گسترده امکان‌پذیر می‌سازد. روش‌ها: در این مطالعه، الکتروریسی مخلوط اسیدهای چرب سه تایی اوکتیک برای ساخت نانوالیاف با خواص گرمایی مناسب انجام شد. بدین منظور مواد تغییر فاز شامل کاپریک اسید (CA)، لائوریک اسید (LA) و پالمیتیک اسید (PA) و مخلوط سه تایی اوکتیک آن‌ها به عنوان PCM و پلی لاکتیک اسید (PLA) به عنوان ماتریس نگه‌دارنده به کار گرفته شدند. از روش الکتروریسی نیز برای تولید الیاف استفاده شد. یافته‌ها: برای بررسی و شناسایی خواص شیمیایی، شکل‌شناسی و گرمایی کامپوزیت‌های تولیدشده، آزمون‌های مختلف از جمله طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن‌سنجی (TGA) به کار گرفته شدند. نتایج آزمون FTIR نشان داد، هیچ واکنش شیمیایی بین مواد انجام نشده است. نتایج آزمون SEM نشان داد، الیاف به درستی و بدون دانه تشکیل شدند و تشکیل پیوند هیدروژنی بین PLA و مخلوط اوکتیک اسید چرب (C-L-P) امکان کپسولی شدن PCM‌ها را در ماتریس پلیمری تقویت می‌کند. همچنین دیده شد، الیاف کامپوزیتی تولیدشده دارای محدوده تغییر فاز مناسبی حدود ۱۲°C بودند و نمونه‌هایی مناسب از الیاف PCM دارند که می‌توانند در سامانه‌های ذخیره-بازیابی انرژی مانند منسوجات به کار روند.

## واژه‌های کلیدی

ماده تغییر فاز،

الکتروریسی،

الیاف کامپوزیتی،

ذخیره - بازیابی انرژی گرمایی،

منسوجات

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a\_khajehamiri@yahoo.com

## مقدمه

پس از بحران انرژی در سال‌های ۱۹۷۴-۱۹۷۳، استفاده از مواد تغییر فاز (PCM) برای ذخیره‌سازی انرژی گرمایی (thermal energy storage, TES) مورد توجه قرار گرفت. امروزه، به دلیل ذخایر محدود انرژی‌های فسیلی و نگرانی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، استفاده بهینه از انرژی مسئله مهم و حیاتی است. استفاده از PCM در ذخیره‌سازی انرژی گرمایی، راه حل مناسبی برای افزایش بازده ذخیره‌سازی و استفاده از انرژی در بسیاری از بخش‌های خانگی و صنعتی است. مواد تغییر فاز آنتالپی ذوب زیادی داشته و این قابلیت را دارند که در حجم نسبتاً کم، مقدار زیادی انرژی به شکل گرمای نهان (هنگام ذوب یا انجماد) آزاد یا ذخیره کنند. روش‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی به دو دسته ذخیره‌سازی انرژی گرمایی گرمای محسوس (sensible heat thermal energy storage, SHTES) و گرمای نهان (latent heat thermal energy storage, LHTES) تقسیم‌بندی می‌شوند. LHTES به قابلیت ماده برای انباشتن چگالی انرژی در شرایط تقریباً دماثابت بستگی دارد. PCMها هنگام تغییر فاز در اثر فرایند گرم شدن، انرژی را جذب می‌کنند و سپس آن را هنگام سرد شدن آزاد می‌کنند [۱].

دسته‌بندی‌های مختلفی از PCMها بر اساس دمای تغییر فاز یا نوع تغییر فاز وجود دارند. دسته‌بندی دوم شامل تغییر فاز گاز-مایع، جامد-گاز، جامد-مایع و جامد-جامد است. با وجود گرمای تغییر فاز کمتر حالت‌های جامد-مایع و جامد-جامد، این دو حالت به دلیل تغییر حجم کمتر آن‌ها نسبت به سایر حالت‌ها، مورد استقبال بیشتری قرار گرفته‌اند و از میان این دو نیز حالت جامد-مایع ویژگی‌های برتری دارد [۲،۳]. از مسائل پرسش‌برانگیز درباره PCMها، چگونگی حمل این مواد است که باید آزادانه به مایع و جامد تبدیل شوند. از روش‌های مناسب تولید الیاف PCM روش الکترورسی بوده که بسیار تطبیق‌پذیر است و محدوده گسترده‌ای از مواد پلیمری و الیاف با قطرهای متفاوت (نانومتر تا چند میکرومتر)، با این روش تولید می‌شوند.

از حالت‌های پرکاربرد این نوع مواد، PCMهای با شکل تثبیت‌شده (shape-stabilized PCMs) هستند. از پلیمرهای مختلفی به‌عنوان ماتریس نگه‌دارنده در PCMهای با شکل تثبیت‌شده استفاده می‌شود که می‌توان به پلی‌اتیلن (PE)، آکرلیک اسید، پلی‌وینیل کلرید (PVC) و پلی‌یورتان (PU) اشاره کرد. پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، از دیگر پلیمرهایی است که می‌توان از آن برای تولید الیاف استفاده کرد. این ماده پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و تجزیه‌پذیر بوده که در سراسر جهان به آن توجه ویژه‌ای شده است.

در چند دهه اخیر، مواد نساجی در ارائه خدمات در حوزه پزشکی

نقش مهمی داشته‌اند، به طوری که عنوان منسوجات پزشکی محدوده مصرف عظیمی را در بر گرفته است. از این میان، ساختارهای نانولیفی به دلیل خواص منحصر به فرد و کاربردهای فراوانی که دارند، در علم پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوالیاف در پزشکی کاربردهای مختلفی دارند. از جمله این کاربردها مهندسی بافت است که از ماتریس‌های نانولیفی به‌عنوان داربست برای رشد سلول استفاده می‌شود. در زخم‌پوش‌ها نیز از این الیاف الکترورسی شده به‌عنوان بستر بهبود زخم استفاده می‌شود. افزون بر این، به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد الیاف الکترورسی شده، تثبیت آنزیم‌ها و سایر زیست‌کاتالیزورها به راحتی به وسیله آن‌ها انجام می‌شود. از دیگر کاربردهای الیاف الکترورسی شده در پزشکی نیز می‌توان به استفاده از آن‌ها در بافت استخوان، داربست‌های عروقی و بافت اعصاب اشاره کرد. PLA به‌طور عمده از گیاهان استخراج می‌شود و از پلیمرهایی است که به‌طور گسترده می‌تواند در بدن انسان استفاده شود. از طرفی، جاگذاری PCMها در این مواد نیز می‌تواند راهکار مناسبی برای استفاده آن‌ها باشد. PCMها نیز در موارد متعدد از جمله صنایع ساختمانی، صنایع الکترونیک و دارویی، تأسیسات انرژی خورشیدی، صنعت خودرو و منسوجات کاربرد دارند [۴-۹، ۲].

تنش‌های گرمایی از آلاینده‌های فیزیکی زیان‌آور محیط کار است. افرادی که در معرض تنش گرمایی بیش از حد قرار می‌گیرند، ممکن است دچار آسیب‌های مرتبط با گرما از قبیل گرگرفتگی، گرم‌زدگی و سکنه ناشی از گرما شوند. مقدار قرارگیری در معرض تنش گرمایی به محیط، نوع کار و نوع پوشش افراد بستگی دارد. اثر فیزیولوژی عوامل تنش گرمایی مرتبط با محیط به‌خوبی می‌تواند به‌وسیله پوشش‌دهی کنترل شود [۱۰، ۱۱]. خنک‌سازی مداوم حین انجام کار بر اساس سامانه‌های قابل حمل انجام می‌شود تا بتوان محیط کوچکی در داخل پوشش‌های محافظتی ایجاد کرده و به‌وسیله آن تعادل گرمایی را در این محیط برقرار کرد. خنک‌سازی این محیط کوچک معمولاً با گردش هوا یا مایعات به منبع گرما و بر عکس انجام می‌شود. همچنین، استفاده از PCMها نیز از روش‌های خنک‌سازی است. مورد اول فرایند سرماسازی فعال و مورد دوم فرایند غیرفعال است [۱۲]. از میان سامانه‌های خنک‌کننده محیطی، لباس‌های دارای PCMها به‌عنوان ارزان‌ترین و ساده‌ترین منسوجات به‌شمار می‌آیند که قابلیت تحرک بیشتری نیز نسبت به سایر نمونه‌ها دارند [۱۳-۱۵].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری درباره ساخت الیاف دارای PCMها انجام شده است. Zdraveva و همکاران [۱۶] با استفاده از مخلوطی از روغن‌های گیاهی به‌عنوان PCMها و پلی‌وینیل الکل (PVA)، به تولید الیاف پرداختند و اثر مقدار PCM و PVA را بر

می تواند در فرایند الکترورسی استفاده شود. PLA استفاده شده دارای قطری برابر با ۱/۷۵ mm بود و از شرکت M.G. Chemicals. Ltd کانادا خریداری شد. برای حل کردن پلیمر PLA از دو حلال تری فلئورواستیک اسید (TFA) و دی کلرومتان (DCM) استفاده شد. هر دو حلال از شرکت Scharlau تهیه شدند.

### دستگاهها

در این پژوهش، میکروسکوپ الکترونی مدل JSM6400 ساخت شرکت JEOL، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل Spectrum GX، گرماسنج پویشی تفاضلی مدل Diamond و گرماوزن سنج مدل PYvis-1 هر سه ساخت شرکت Perkin Elmer به کار گرفته شدند.

### روشها

#### تهیه مخلوط اسیدهای چرب سه تایی اوتکتیک

بر اساس نظریه کمترین نقطه اوتکتیک، اسیدهای چرب با نسبت اوتکتیک با هم مخلوط می شوند تا مخلوط اوتکتیک دارای دمای ذوب کمتر از دمای ذوب هر یک از اسیدهای چرب تهیه شود. نسبت اوتکتیک مخلوط اسید چرب می تواند توسط معادله Schrader محاسبه شود [۲۰-۲۲]. از آنجا که در این پژوهش، هدف تهیه اوتکتیک سه تایی CA-LA-PA بوده این مقدار برای مخلوط نامبرده CA:LA:PA به ترتیب برابر با ۶۱/۷:۳۱:۹/۱ است [۲۱، ۲۳]. مقادیر مشخص شده از اسیدهای چرب درون ظرف شیشه ای ریخته شد، سپس مخلوط به دست آمده به مدت ۲ h درون گرم خانه با دمای ۷۰°C قرار گرفت تا کاملاً ذوب شود. سپس، محلول ذوب شده به مدت ۲۰ min در دمای ۷۰°C درون حمام فراصوت قرار گرفت. در مرحله آخر نیز مخلوط به دست آمده در دمای محیط نگه داشته شد تا در مراحل بعدی استفاده شود.

#### تهیه محلول فرایند الکترورسی

در این مرحله، محلول مدنظر برای فرایند الکترورسی تهیه شد. بدین منظور، از محلول ۱۲ v/w% پلیمر PLA استفاده و سپس به مقدار مدنظر، مخلوط PCM به مخلوط اضافه شد. مراحل انجام این فرایند به طور مختصر به شرح زیر است:

مقدار ۱/۲ g پلیمر PLA درون بالن ۱۰ mL ریخته شد. سپس کمی از مخلوط حلال DCM/TFA به آن اضافه و با نسبت حجمی ۲:۱ مخلوط شد. این مخلوط روی همزن قرار گرفت تا تمام پلیمر در حلال حل شود و محلول همگنی به دست آید. آنگاه مخلوط PCM ساخته شده در مراحل قبل به درون بالن منتقل و پس از آن، بالن

شکل شناسی و خواص گرمایی الیاف تولیدی بررسی کردند. نتایج نشان داد، الیاف تولید شده طی حداقل ۱۰۰ چرخه تغییر فاز، همچنان عملکرد گرمایی مناسبی نشان می دهند. رضایی و همکاران [۱۷] نیز PCM های با شکل تثبیت شده تولید کردند که دارای ظرفیت ذخیره انرژی گرمایی شایان توجهی بودند.

در این پژوهش، الیاف به شکل پوسته-هسته تولید شد که در آن پلی اتیلن گلیکول (PEG) به عنوان PCM درون هسته الیاف و سلولوز استات (CA) به عنوان ماده نگه دارنده در پوسته الیاف قرار گرفتند. باقرصاد و همکاران [۱۸] از پارچه ابریشمی در تولید زخم پوش های پلیمری ضدباکتری برای کنترل زخم های عفونی استفاده کردند و آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با پوشش دهی نانوالیاف الکترورسی شده سیپروفلوکساسین-پلی (وینیل الکل) به سطح پارچه اضافه شد. نتایج نشان داد، ابریشم های صمغ گیری شده و نشده خاصیت ضدباکتری ندارند. اما نمونه های پوشش یافته با PVA-سیپروفلوکساسین خاصیت ضدباکتری دارند. Ke [۱۹] نیز در یکی از پژوهش های سال های اخیر، عملکرد گرمایی و مکانیکی الیاف دارای پلی آکریلونیتریل (PAN) و اوتکتیک اسید چرب و نیز نانوگرافیت را بررسی کرد. از نتایج مهم پژوهش وی این بود که اضافه کردن نانوگرافیت به طور شایان توجهی سرعت انتقال گرما را بهبود می بخشد.

در پژوهش حاضر، تولید الیاف دارای PCM ها به روش الکترورسی در دستور کار قرار گرفت. PCM ها شامل اوتکتیک سه تایی از اسیدهای چرب کاپریک، لائوریک و پالمیتیک اسید انتخاب شدند تا از مخلوط آن ها، دمای تغییر فاز مناسب برای به کارگیری در محیط به دست آید و استفاده از آن را مطلوب تر سازد. آزمون های مختلف نیز روی نمونه های ساخته شده انجام شد. برای شناسایی و بررسی ویژگی های مختلف نمونه های تولید شده آزمون هایی نظیر طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن سنجی (TGA) به کار گرفته شدند.

### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، از کاپریک اسید (CA)، لائوریک اسید (LA) و پالمیتیک اسید (PA) ساخت شرکت Merck آلمان به عنوان PCM استفاده شد. پلی لاکتیک اسید (PLA) یکی از انواع پلیمرهاست که

## نتایج و بحث

### بررسی ساختار شیمیایی الیاف

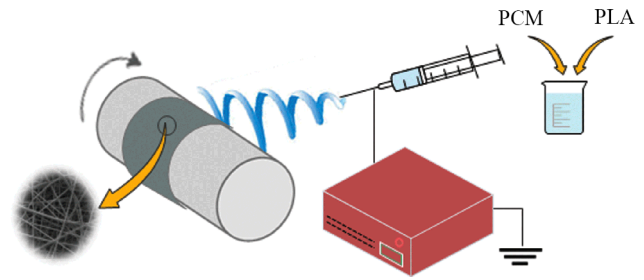
برای تشخیص پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی مختلف روی مواد و کامپوزیت تشکیل شده، از آزمون FTIR استفاده شد. طیف‌های FTIR مربوط در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در طیف‌های اسیدهای چرب CA، LA و PA پیک موجود در محدوده  $2840-3000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن C-H است. در این مواد پیک پهن مربوط به ارتعاش کششی O-H که در محدوده  $2500-3500\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد، معمولاً با ارتعاش کششی C-H هم‌پوشانی دارد. در این طیف‌ها، پیک‌های دیگری در  $1703$ ،  $1701$  و  $1701\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به پیوند کششی C=O در PA، LA و CA است. پیک موجود در  $1470\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  و پیک  $1280\text{ cm}^{-1}$  نمایانگر ارتعاش خمشی C-H و C-C است. پیک‌های موجود در اعداد موجی کوچک بین  $700\text{ cm}^{-1}$  تا  $1000\text{ cm}^{-1}$  نیز مشخصه زنجیرهای آلیفاتیک CA-LA-PA هستند [۲۴].

برای پلیمر PLA نیز پیک بلند و باریکی در  $1758\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O در پلیمر است. همچنین، پیک پهن موجود در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  مختص ارتعاش کششی O-H است. پیک‌های شناسایی شده در محدوده  $1000\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$ ، مربوط به ارتعاش کششی C-O در گروه عاملی استر است. دو پیک در محدوده  $2990$  و  $1460\text{ cm}^{-1}$  نیز به ترتیب مشخصه جذب ارتعاش‌های کششی و خمشی پیوند C-H هستند [۲۵].

در طیف کامپوزیت PLA-PCM دیده می‌شود، هیچ پیک جدیدی ایجاد نشده است. این نتیجه مبین آن بوده که هیچ واکنش شیمیایی در فرایند رخ نداده است و اسیدهای چرب و پلیمر به‌طور فیزیکی با هم مخلوط شده‌اند. همچنین می‌توان به این نکته توجه داشت، شدت پیک‌های پیوندهای C=O و C-O در کامپوزیت کاهش یافته‌اند که این موضوع به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی میان اسیدهای چرب و PLA است. این پیوندها عامل مهمی برای جلوگیری از نشت PCMها هستند [۲۶]. نتایج بیانگر آن است که PLA و اوتکتیک اسید چرب سازگاری خوبی با هم دارند و مواد به‌کار گرفته شده در این پژوهش به‌درستی انتخاب شده‌اند.

### بررسی شکل‌شناسی الیاف کامپوزیتی

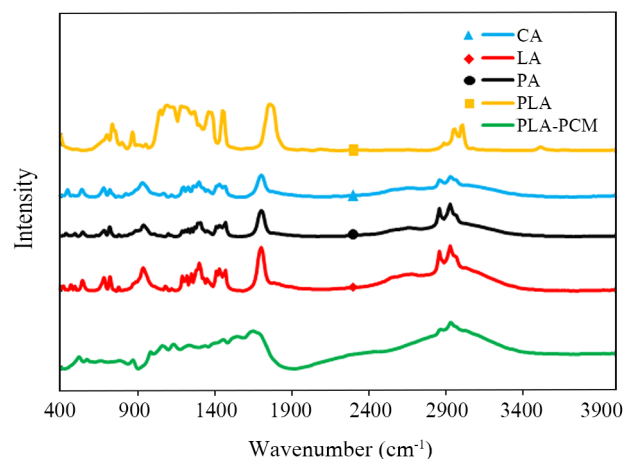
بررسی ساختاری الیاف کامپوزیتی باعث درک عمیقی از شکل‌شناسی سطح الیاف و بررسی کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های مختلف مهندسی



شکل ۱- طرحی از فرایند الکترورسی.

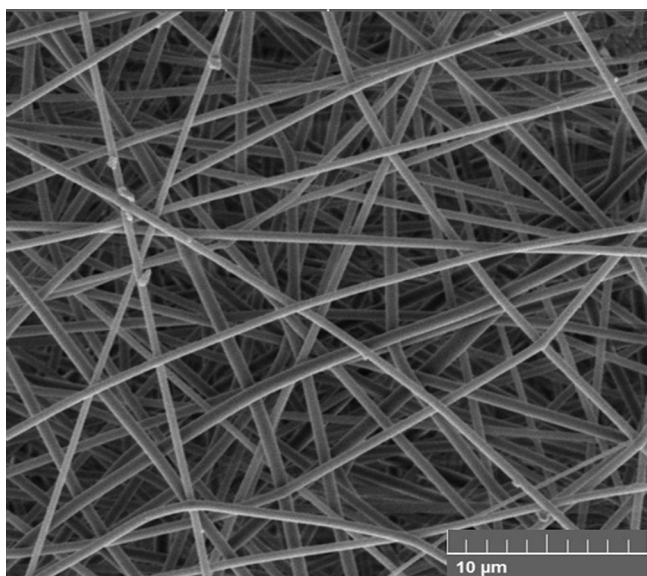
Fig. 1. Schematic view of the electrospinning process.

۱۰ mL با حلال DCM/TFA به حجم رسانده شد. این محلول در نهایت، به مدت ۵ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول کاملاً یکنواخت شده و برای فرایند الکترورسی مهیا شود. پس از آماده‌سازی، محلول به سرنگ پلاستیکی ۵ mL منتقل شد و روی پمپ سرنگی قرار گرفت. در این آزمون از جمع‌کننده چرخان استفاده شد. همچنین، از پمپ سرنگی برای تزریق محلول پلیمری استفاده شد. در شکل ۱ طرحی از مراحل انجام واکنش نشان داده شده است. در این آزمون، محلول با سرعت  $0.5\text{ mL/h}$  تزریق شده و فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده  $15\text{ cm}$  تنظیم شد. از سوزن با شماره ۱۸ برای تزریق استفاده شد و ولتاژ اعمالی نیز  $15\text{ kV}$  بود. پس از اتمام فرایند، الیاف از روی فویل آلومینیمی که روی جمع‌کننده قرار داشت، جمع‌آوری شده و برای انجام آزمون‌های شناسایی نگه‌داری شد.

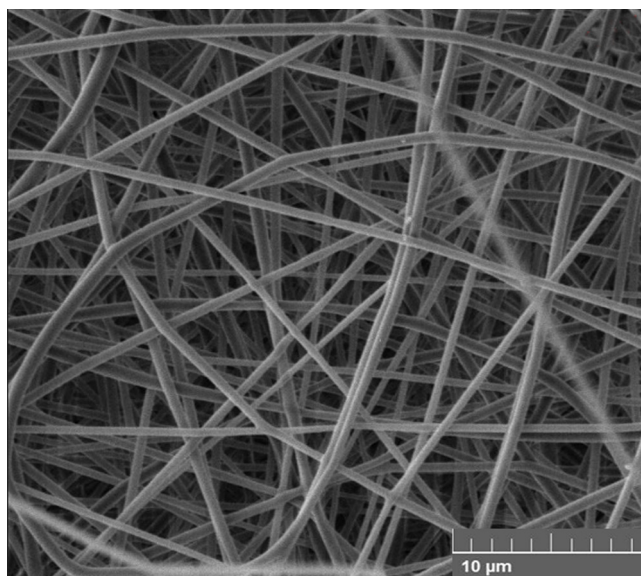


شکل ۲- طیف FTIR اسیدهای چرب، PLA و الیاف دارای PCM. Fig. 2. FTIR spectrum of fatty acids, PLA and fibers containing PCM.





(a)

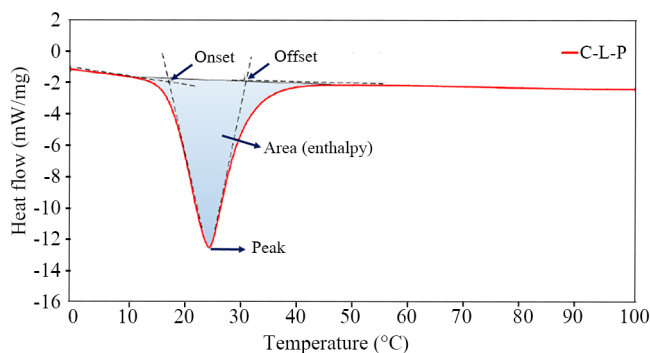


(b)

شکل ۳- تصاویر SEM الیاف: (a) PLA و (b) PLA-PCM.

Fig. 3. SEM images of: (a) PLA fibers and (b) PLA-PCM fibers.

شروع (onset)، پایان (offset) و اوج (peak) و نیز چگونگی تعیین آن‌ها نیز در شکل مشخص شده است. منحنی نشان داده شده مربوط به فرایند ذوب است که طی آن PCM انرژی گرمایی را جذب-ذخیره می‌کند. این آزمون برای سایر نمونه‌ها نیز انجام شده که در ادامه شرح داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش وزن مولکولی اسیدهای چرب، دمای تغییر فاز آن‌ها نیز زیاد می‌شود (به ترتیب برای CA، LA و PA). با ترکیب این سه اسید چرب، دمای تغییر فاز اوتکتیک تولید شده به دمایی کمتر از دمای تغییر فاز هر یک از اسیدهای چرب منتقل می‌شود که مطابق با نظریه کمترین نقطه اوتکتیک است. مقدار دمای تغییر فاز در کامپوزیت PLA-PCM نسبت به اوتکتیک اسیدهای چرب سه تایی، به دمای کمتری منتقل



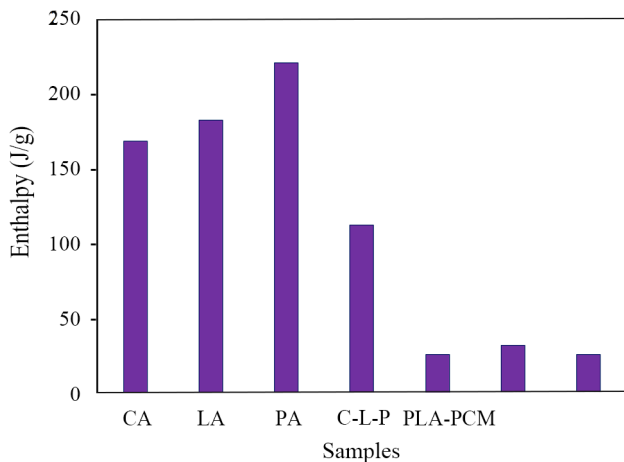
شکل ۴- گرمانگاشت DSC برای اوتکتیک C-L-P و فرایند ذوب.

Fig. 4. DSC thermogram for C-L-P eutectic and melting process.

می‌شود. آزمون SEM روی نمونه‌های تولید شده در شکل ۳ آمده است. در شکل ۳ (a) مربوط به الیاف PLA بدون PCM، دیده می‌شود که الیاف سطحی صاف و استوانه‌ای دارند و تعداد دانه‌ها (beads) در سطح آن‌ها بسیار اندک است. این تصویر بیانگر آن است که محلول پلیمری برای فرایند الکترورسی به خوبی تهیه شده است و پارامترهای الکترورسی نیز مقادیر مناسبی دارند که به تولید الیاف مناسبی منجر شده است. در ضمن کاملاً مشخص است، الیاف تولیدی تخلخل بسیار زیادی دارند که باعث به وجود آمدن سطح تماس بسیار زیادی می‌شود. در شکل ۳ (b) نیز تصویر الیاف دارای PCM نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اوتکتیک اسید چرب سه تایی (C-L-P) به خوبی درون ماتریس پلیمری PLA پراکنده شده است. از طرفی، در این حالت نیز الیاف شکل خود را حفظ کرده‌اند و همان‌طور که اشاره شد، تخلخل زیادی دارند. از آنجا که رسانندگی گرمایی PCM و پلیمر بسیار اندک است، در نتیجه این سطح تماس بسیار زیاد به انتقال گرما سرعت بیشتری می‌بخشد.

### بررسی رفتار و خواص گرمایی الیاف کامپوزیتی

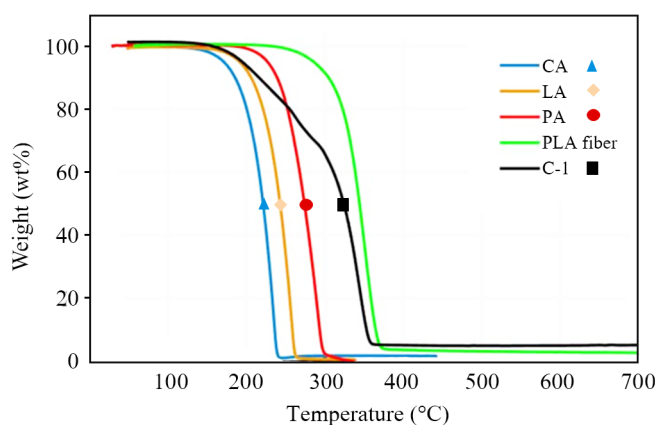
در این پژوهش، آزمون DSC برای نمونه‌های اسید چرب CA، LA، PA، اوتکتیک اسید چرب (C-L-P) و الیاف PLA/PCM برای دست‌یابی به مقادیر آنتالپی و دمای تغییر فاز انجام شده است. نمونه‌ای از نتایج آزمون DSC برای مخلوط اوتکتیک C-L-P در شکل ۴ و در محدوده دمایی ۰-۱۰۰°C نشان داده شده است. دماهای



شکل ۶- مقادیر آنتالپی نمونه‌های کامپوزیتی طی فرایند ذوب.

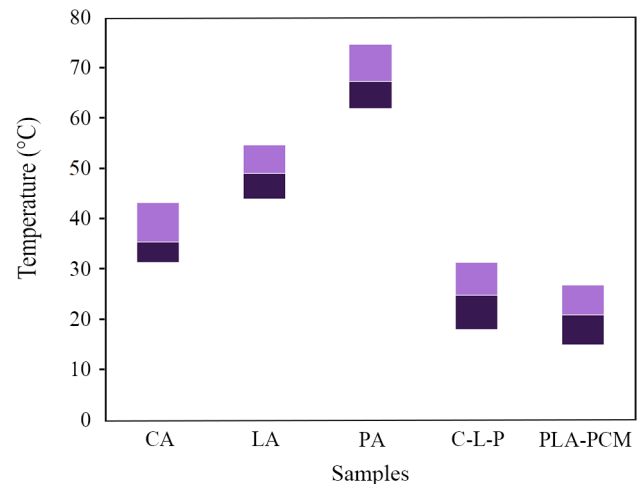
Fig. 6. Enthalpy values of composite samples during melting process.

پایداری کامپوزیت‌های دارای PCM، آزمون TGA است. آزمون TGA برای تشخیص مقدار پایداری گرمایی اسیدهای چرب و نمونه کامپوزیت تولیدی انجام شده است. گرمانگاشت‌های این آزمون برای اسیدهای چرب CA، LA، PA، الیاف PLA و کامپوزیت PLA-PCM در شکل ۷ نشان داده شده است. این شکل چگونگی تجزیه شدن نمونه‌های مختلف را با افزایش دما نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، تخریب هر یک از اسیدهای چرب (CA، LA و PA) در یک مرحله نسبتاً تیز (دماهای  $110^{\circ}\text{C}$ – $240^{\circ}\text{C}$ ،  $160^{\circ}\text{C}$ – $260^{\circ}\text{C}$  و  $195^{\circ}\text{C}$ – $295^{\circ}\text{C}$ ) انجام می‌شود. همان‌طور که انتظار می‌رود، اسیدهای چرب گوناگون با افزایش وزن مولکولی در دمای بیشتری تخریب می‌شوند. همچنین نتایج TGA نشان می‌دهد، الیاف



شکل ۷- گرمانگاشت‌های TGA نمونه‌های کامپوزیتی.

Fig. 7. TGA thermograms of composites samples.



شکل ۵- محدوده‌های دمای انتقال فاز برای نمونه‌های کامپوزیتی طی فرایند ذوب.

Fig. 5. Phase transition temperature ranges for composite samples during melting process.

شده است. این کاهش به دلیل نیروی کشش ضعیف بین مولکول‌های اسید چرب و پلیمر PLA است و به کاهش دمای انتقال فاز در ساختار متخلخل الیاف منجر می‌شود. برای الیاف تولیدشده در این پژوهش، محدوده دمای تغییر فاز بین دماهای  $14/8^{\circ}\text{C}$  و  $26/7^{\circ}\text{C}$  است. دامنه دمای تغییر فاز کامپوزیت‌ها و مقدار آنتالپی آن‌ها اهمیت ویژه‌ای در کاربردهای عملی دارد. در برخی کاربردها، اختلاف زیاد بین دو دمای شروع و پایان اهمیت دارد، درحالی‌که در بعضی دیگر مقدار آنتالپی بیشتر مطلوب است.

مقادیر آنتالپی تغییر فاز حاصل از آزمون DSC، در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، هر یک از اسیدهای چرب آنتالپی نسبتاً زیادی دارند، درحالی‌که آنتالپی مخلوط اوتکتیک آن‌ها به‌طور شایان توجهی کاهش یافته است. همچنین، وقتی که مخلوط اوتکتیک درون الیاف قرار می‌گیرد، مقدار آنتالپی از حالت قبل هم کمتر می‌شود. این کاهش آنتالپی می‌تواند ناشی از کم شدن سهم PCM در کامپوزیت، کاهش سرعت فرایند بلوری شدن و اثر محبوس شدن در PCMs در شبکه سه‌بعدی الیاف باشد. همچنین، تولید الیاف با الکترورسی فرایند سریعی است، در نتیجه اسیدهای چرب فرصت لازم را برای ظاهر شدن در الیاف به‌شکل همان ساختار موجود در محلول ندارند [۲۷].

### بررسی پایداری گرمایی الیاف کامپوزیتی

یکی دیگر از آزمون‌های گرمایی کلیدی برای بررسی خواص و

کاپریک، لائوریک و پالمیتیک اسید برای تولید الیاف کامپوزیتی استفاده شد. نبود واکنش شیمیایی بین اجزای کامپوزیت با آزمون FTIR تأیید شد. با توجه به تشکیل پیوند هیدروژنی می توان به این نتیجه رسید که کپسولی شدن اسیدهای چرب در ساختار پلیمری به خوبی انجام شده است. آزمون SEM نیز نشان داد، الیاف تولیدی دارای شکل شناسی مناسب و بدون دانه بوده و با افزودن PCM نیز مشکل عمده ای در ساختار آن ها به وجود نمی آید. آزمون های مختلف گرمایی نیز روی نمونه ها انجام شد. دمای تغییر فاز کامپوزیت تولید شده در محدوده دمای محیط بود که این نتیجه موجب می شود تا بتوان از آن ها در کاربردهای مختلفی از جمله منسوجات بهره برد. درباره ظرفیت ذخیره سازی انرژی نیز اگر چه آنتالپی کامپوزیت تولید شده نسبت به حالت های خالص PCM ها کمتر است، اما همچنان دارای مقدار آنتالپی شایان توجهی است که می تواند عملکرد منسوجات را در برابر محیط بیرون بهبود بخشد. پایداری الیاف تولید شده با آزمون TGA بررسی شد که نتایج نشان داد، الیاف تولید شده پایداری بسیار مناسبی دارند و در دمای محیط و حتی بیشتر از آن نیز به راحتی قابل استفاده هستند.

PLA فاقد PCM، در یک مرحله و از دمای  $30^{\circ}\text{C}$  تا  $37^{\circ}\text{C}$  تجزیه می شوند. با وجود این، الیاف کامپوزیت دارای PCM (PLA-PCM) دو مرحله متمایز تخریب گرمایی را نشان می دهند که مرحله اول در محدوده دمایی  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد. مرحله دوم نیز در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  تا  $350^{\circ}\text{C}$  اتفاق می افتد. اولین مرحله تخریب به علت آثار ترکیبی تبخیر حلال باقی مانده در کامپوزیت ها، تخلیه آب و تجزیه زنجیرهای مولکولی اسید چرب است. مرحله دوم نیز به تجزیه پلیمر PLA موجود در کامپوزیت نسبت داده می شود [21]. به طور کلی می توان بدین نتیجه دست یافت که پایداری گرمایی پلیمر نگه دارنده بسیار بیشتر از اسیدهای چرب است و این امکان را فراهم می کند که در دماهای زیاد نیز این الیاف پایداری مناسبی داشته باشند، بدون اینکه تخریب و تجزیه شوند.

## نتیجه گیری

در این مطالعه، از مخلوط پلیمر PLA و اوتکتیک اسید چرب شامل

## مراجع

1. Kenisarin M.M. and Kenisarina K.M., Form-Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **16**, 1999-2040, 2012.
2. Pielichowska K. and Pielichowski K., Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Prog. Mater. Sci.*, **65**, 67-123, 2014.
3. Anu Bhushani J. and Anandharamakrishnan C., Electrospinning and Electrospraying Techniques: Potential Food Based Applications, *Trends, Food Sci. Technol.*, **38**, 21-33, 2014.
4. Li M., Kao H., Wu Z., and Tan J., Study on Preparation and Thermal Property of Binary Fatty Acid and the Binary Fatty Acids/Diatomite Composite Phase Change Materials, *Appl. Energy*, **88**, 1606-1612, 2011.
5. Haider A., Haider S., and Kang I.K., A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology, *Arab. J. Chem.*, **11**, 1165-1188, 2018.
6. Wang T., Ji X., Jin L., Feng Z., Wu J., Zheng J., Wang H., Xu Z.W., Guo L., and He N., Fabrication and Characterization of Heparin-grafted Poly-L-Lactic Acid-Chitosan Core-Shell Nanofibers Scaffold for Vascular Gasket, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3757-3763, 2013.
7. Murugan R. and Ramakrishna S., Design Strategies of Tissue Engineering Scaffolds with Controlled Fiber Orientation, *Tissue Eng.*, **13**, 1845-1866, 2007.
8. Perán M., García M.A., Lopez-Ruiz E., Jiménez G., and Marchal J.A., How Can Nanotechnology Help to Repair the Body? Advances in Cardiac, Skin, Bone, Cartilage and Nerve Tissue Regeneration, *Materials (Basel)*, **6**, 1333-1359, 2013.
9. Ravi S. and Chaikof E.L., Biomaterials for Vascular Tissue Engineering, *Regen. Med.*, **5**, 107-120, 2010.
10. Færevik H. and Reinertsen R.E., Effects of Wearing Aircrew Protective Clothing on Physiological and Cognitive Responses under Various Ambient Conditions, *Ergonomics*, **46**, 780-799, 2003.
11. Montain S.J., Sawka M.N., Cadarette B.S., Quigley M.D., and McKay J.M. Physiological Tolerance to Uncompensable Heat Stress: Effects of Exercise Intensity, Protective Clothing, and Climate, *J. Appl. Physiol.*, **77**, 216-222, 1994.



12. O'Brien C., Blanchard L.A., Cadarette B.S., Endrusick T.L., Xu X., Berglund L.G., Sawka M.N., and Hoyt R.W., Methods of Evaluating Protective Clothing Relative to Heat and Cold Stress: Thermal Manikin, Biomedical Modeling, and Human Testing, *J. Occup. Environ. Hyg.*, **8**, 588-599, 2011.
13. Kamon E., Kenney W.L., Deno N.S., Soto K.I., and Carpenter A.J., Readdressing Personal Cooling with Ice, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **47**, 293-298, 1986.
14. Kenny G.P., Schissler A.R., Stapleton J., Piamonte M., Binder K., Lynn A., Lan C.Q., and Hardcastle S.G., Ice Cooling Vest on Tolerance for Exercise under Uncompensable Heat Stress, *J. Occup. Environ. Hyg.*, **8**, 484-491, 2011.
15. Coleman S.R., Heat Storage Capacity of Gelled Coolants in Ice Vests, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **50**, 325-329, 1989.
16. Zdraveva E., Fang J., Mijovic B., and Lin T., Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Phase Change Material Fibers: Morphology, Heat Properties, and Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8706-8712, 2015.
17. Rezaei B., Ghani M., Askari M., Shoushtari A.M., and Malek R.M.A., Fabrication of Thermal Intelligent Core/Shell Nanofibers by the Solution Coaxial Electrospinning Process, *Adv. Polym. Technol.*, **35**, 2016.
18. Baghersad S., Mansurnezhad R., Ghasemi-Mobarakeh L., Molahosseini H., and Morshed M., Coating of Silk Fabrics by PVA/Ciprofloxacin HCl Nanofibers for Biomedical Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 171-184, 2016.
19. Ke H., Investigation of the Effects of Nano-graphite on Morphological Structure and Thermal Performances of Fatty Acid Ternary Eutectics/Polyacrylonitrile/Nano-Graphite Form-Stable Phase Change Composite Fibrous Membranes for Thermal Energy Storage, *Sol. Energy*, **173**, 1197-1206, 2018.
20. Yuan Y., Zhang N., Tao W., Cao X., and He Y., Fatty Acids as Phase Change Materials: A Review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **29**, 482-498, 2014.
21. Ke H., Phase Diagrams, Eutectic Mass Ratios and Thermal Energy Storage Properties of Multiple Fatty Acid Eutectics as Novel Solid-Liquid Phase Change Materials for Storage and Retrieval of Thermal Energy, *Appl. Therm. Eng.*, **113**, 1319-1331, 2017.
22. Zhang H., Gao X., Chen C., Xu T., Fang Y., and Zhang Z., Composites. Part A: A Capric-Palmitic-Stearic Acid Ternary Eutectic Mixture/Expanded Graphite Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Composites, Part A*, **87**, 138-145, 2016.
23. Cai Y.B., Sun G.Y., Liu M.M., Zhang J., Wang Q.Q., and Wei Q.F., Fabrication and Characterization of Capric Lauric Palmitic Acid/Electrospun SiO<sub>2</sub> Nanofibers Composite as Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage/Retrieval, *Sol. Energy*, **118**, 87-95, 2015.
24. Zhang N., Yuan Y., and Wang X., Preparation and Characterization of Lauric-Myristic-Palmitic Acid Ternary Eutectic Mixtures/Expanded Graphite Composite Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Chem. Eng. J.*, **231**, 214-219, 2013.
25. Chen C., Liu K., Wang H., Liu W., and Zhang H., Morphology and Performances of Electrospun Polyethylene Glycol/Poly(D,L-lactide) Phase Change Ultrafine Fibers for Thermal Energy Storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 372-381, 2013.
26. Ke H., Li D., Zhang H., Wang X., Cai Y., Huang F., and Wei Q., Electrospun Form-Stable Phase Change Composite Nanofibers Consisting of Capric Acid-Based Binary Fatty Acid Eutectics and Polyethylene Terephthalate, *Fibers Polym.*, **14**, 89-99, 2013.
27. Cai Y., Xu X., Gao C., Bian T., Qiao H., and Wei Q., Structural Morphology and Thermal Performance of Composite Phase Change Materials Consisting of Capric Acid Series Fatty Acid Eutectics and Electrospun Polyamide 6 Nanofibers for Thermal Energy Storage, *Mater. Lett.*, **89**, 43-46, 2012.