

## Thermal Regulating Nanofibers Composite from Polyethylene Glycol, Poly(vinyl alcohol) and Titanium Dioxide Nanoparticles

Sadaf Salimian<sup>1</sup>, Majid Montazer<sup>2\*</sup>, Abu Saeed Rashidi<sup>1</sup>, Neda Soleimani<sup>3</sup>

1. Department of Textile Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 14515-775, Tehran, Iran
2. Department of Textile Engineering, Functional Fibrous Structures and Environmental Enhancement (FFSEE), Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran
3. Department of Microbiology and Microbial Biotechnology, Faculty of Life Sciences and Biotechnology, Shahid Beheshti University, P.O. Box: 16765-1719, Tehran, Iran

Received: 17 March 2019, accepted: 17 December 2019

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Today, the use of modern methods for producing clean and renewable energy such as thermal energy is more requested. One of the most important methods for storing thermal energy is phase change materials (PCMs), which are used as clean and renewable materials in thermal regulating fibres for smart textiles. Polyethylene glycol (PEG), a solid-liquid phase change material, with proper properties, needs to be encapsulated. A single-phase combination electrospinning composed of matrix polymer and PCM is a method of encapsulation. On the other hand, adding metal oxide can increase the thermal conductivity of the phase change materials. This research was conducted with the aim of producing thermal regulating nanofibers from poly(vinyl alcohol) (PVA) and PEG polymers with titanium dioxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2$ ).

**Methods:**  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were added to an optimal combination solution containing PVA and PEG and the resultant solution was electrospun by a single-phase method and its thermal regulating performance was investigated. For this purpose, DSC, DTG, and also FT-IR and XRD tests were used and FE-SEM, EDS and mapping images were obtained from the nanofibers.

**Findings:** Based on the results of DSC test, the enthalpy of melting and crystallization of the produced nanofibers were higher than those of pure PEG powder. Also, according to FE-SEM, EDS and mapping images, the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the mentioned nanofibers was confirmed. Based on the DTG test, the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and PVA increased the degradation temperature of PEG in nanofibers compared to PEG powder. The FTIR spectrum showed the presence of polymers and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The XRD pattern showed a crystalline structure for nanofibers. According to the results, the prepared nanofibers can be used as a form-stable thermo-regulating material in various applications.

#### Keywords:

phase change materials,  
nanofibres,  
poly(vinyl alcohol),  
polyethylene glycol,  
titanium dioxide nanoparticles

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [tex5mm@aut.ac.ir](mailto:tex5mm@aut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Salimian S., Montazer M., Rashidi A.S., Soleimani N., Thermal Regulating Nanofibers Composite from Polyethylene Glycol, Poly(vinyl alcohol) and Titanium Dioxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 32, 385-396, 2020.

# نانوالیاف کامپوزیتی تنظیم‌کننده گرمایی از پلی اتیلن گلیکول، پلی(وینیل الکل) و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید

صدف سلیمیان<sup>۱</sup>، مجید منتظر<sup>۲\*</sup>، ابوسعید رشیدی<sup>۱</sup>، ندا سلیمانی<sup>۳</sup>

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۵

صفحه ۳۹۶-۳۸۵، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1691

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه مهندسی نساجی، تهران، ایران، صندوق پستی ۷۷۵-۱۴۵۱۵  
 ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، قطب علمی سازه‌های الیافی متعامل و بهبود محیط،  
 صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵  
 ۳- تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده علوم زیستی و بیوتکنولوژی، گروه میکروبیولوژی و بیوتکنولوژی میکروبی،  
 صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۱۷۱۹

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۲۶

## چکیده

**فرضیه:** امروزه کاربرد روش‌های نوین برای تهیه انرژی پاک و تجدیدپذیر مانند انرژی گرمایی بیشتر احساس می‌شود. استفاده از مواد تغییر فاز (PCMs) از مهم‌ترین روش‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی است که به‌عنوان مواد پاک و تجدیدپذیر در الیاف تنظیم‌کننده گرمایی برای منسوجات هوشمند به‌کار گرفته می‌شوند. پلی اتیلن گلیکول (PEG) ماده تغییر فاز جامد-مایع با ویژگی‌های مناسب است که به کپسولی‌کردن نیاز دارد. الکتروریسی تک‌فازی ترکیبی شامل پلیمر ماتریس و PCM روشی برای کپسولی‌کردن است. از طرفی، افزودن اکسید فلزی می‌تواند به افزایش رسانندگی گرمایی مواد تغییر فاز منجر شود. این پژوهش با هدف تولید نانوالیاف تنظیم‌کننده گرمایی از پلیمرهای پلی(وینیل الکل) (PVA) و PEG و نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) انجام شده است. روش‌ها: در این پژوهش، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به محلول ترکیبی بهینه شامل PVA و PEG افزوده و محلول حاصل با روش تک‌فازی الکتروریسی شد و سپس عملکرد تنظیم‌کنندگی گرمایی آن بررسی شد. برای دستیابی به این هدف، آزمون‌های DSC، DTG و نیز FT-IR و XRD به‌کار گرفته شد و از نانوالیاف تصاویر FE-SEM، EDS و نگاشت عنصری تهیه شد. یافته‌ها: براساس نتایج آزمون DSC آنتالپی‌های ذوب و تبلور نانوالیاف تولیدشده بیشتر از پودر خالص PEG به‌دست آمد. همچنین طبق تصاویر FE-SEM، EDS و نگاشت عنصری وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در نانوالیاف تأیید شد. براساس آزمون DTG وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و PVA موجب افزایش دمای تخریب PEG در نانوالیاف در مقایسه با پودر PEG شد. طیف FTIR وجود پلیمرها و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  را نشان داد. الگوی XRD نشانگر ساختار بلوری نانوالیاف بود. بنابر نتایج، نانوالیاف تهیه‌شده می‌توانند به‌عنوان ماده تنظیم‌کننده گرمایی شکل پایدار در کاربردهای مختلف استفاده شوند.

## واژه‌های کلیدی

مواد تغییر فاز، نانوالیاف،

پلی(وینیل الکل)،

پلی اتیلن گلیکول،

نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[tex5mm@aut.ac.ir](mailto:tex5mm@aut.ac.ir)

## مقدمه

در عصر حاضر با توجه به آلودگی‌های زیست‌محیطی و تجدیدناپذیری سوخت‌های فسیلی استفاده از روش‌های نوین برای تهیه انرژی پاک و تجدیدپذیر مانند انرژی گرمایی بیشتر احساس می‌شود. استفاده از مواد تغییر فاز (phase change materials, PCMs) از مهم‌ترین روش‌های ذخیره‌سازی انرژی گرمایی (thermal energy storage, TES) است. PCMها موادی هستند که در مواقع نیاز تغییر فاز می‌دهند، انرژی را با شکل‌های مختلف ذخیره کرده و در مواقع نیاز آزاد می‌کنند. مواد تغییر فاز به‌عنوان مواد پاک و تجدیدپذیر در تهیه پارچه‌ها و الیاف تنظیم‌کننده گرمایی برای تهیه پوشاک و منسوجات هوشمند به‌کار گرفته می‌شوند. کاربرد نانوفناوری و نانومواد با قابلیت جذب و ذخیره زیاد انرژی گرمایی از روش‌های نوین فناوری است [۱،۲]. لایه‌های پلیمری نانولیفی خواص بی‌نظیری مانند نسبت مساحت سطح به حجم و تخلخل زیاد دارند [۳]. یکی از کاربردهای PCMهای شکل‌پایدار (form-stable)، تهیه الیاف تنظیم‌کننده گرمایی است که می‌تواند از راه الکتروریسی، ریسندگی کامپوزیتی، ریسندگی میکروکپسول‌ها و پوشش‌دهی تهیه شوند [۴]. الکتروریسی به‌دلیل سادگی و کم‌هزینه‌بودن و تولید نانوالیاف پلیمری با خواص برجسته نظیر مساحت سطح ویژه و تخلخل زیاد بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵]. برای کپسولی کردن PCMها از راه الکتروریسی، دو روش اصلی الکتروریسی هم‌محور به‌شکل الیاف هسته-پوسته و تک‌فازی ترکیبی شامل PCMها و پلیمر وجود دارد [۶].

پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) ماده تغییر فاز جامد-مایع با چگالی ذخیره گرمایی متوسط (حدود ۲۰۰ J/g) است [۷]. PEG دارای مزایای بسیار مناسب نظیر گرمای نهان (latent heat) زیاد، فوق‌تبرید کم، پایداری شیمیایی مناسب، سمی و خورنده‌نبودن و ارزانی است [۸]. Chen و همکاران [۹] نقش وزن مولکولی عددی PEG را در شکل‌شناسی و خواص الیاف کامپوزیتی پلی‌اتیلن‌گلیکول-سلولوز استات الکتروریسی‌شده برای ذخیره انرژی گرمایی را بررسی کرده و نشان دادند، به‌طورکلی قطر متوسط الیاف و آنتالپی‌های الیاف کامپوزیتی با افزایش وزن مولکولی PEG افزایش یافته است. باباپور و همکاران [۱۰] الیاف کامپوزیتی پلی‌اتیلن‌گلیکول-پلی‌آمید ۶ را با روش الکتروریسی هم‌محور تولید کردند که در آن PEG، به‌عنوان هسته (ماده تغییر فاز) و پلی‌آمید ۶، به‌عنوان پوسته (ماده پشتیبان) به‌کار گرفته شد. اثر نرخ شارش محلول هسته و غلظت PEG بر شکل‌شناسی و خواص تغییر فاز الیاف کامپوزیتی بررسی شد. با افزایش نرخ شارش محلول هسته الیاف ضخیم‌تر شد، دمای شروع ذوب کاهش یافت و با افزایش غلظت PEG دمای پیک ذوب و

مقادیر آنتالپی گرمای نهان افزایش یافت. Zhang و همکاران [۱۱] کامپوزیت پلی‌اتیلن‌گلیکول-نقره-گرافن را به‌عنوان مواد تغییر فاز شکل پایدار تولید کردند و ظرفیت جذب نور مرئی و تبدیل نور به گرما را بهبود بخشیدند. رسانندگی گرمایی و چگالی ذخیره انرژی گرمایی کامپوزیت تهیه‌شده به‌ترتیب ۹۵/۳٪-۴۹/۵ و ۱۶۶/۱ J/g و به‌دست آمد. Wang و همکاران [۱۲] کامپوزیت سیلیسیم دی‌اکسید-پلی‌اتیلن‌گلیکول را به‌عنوان PCMهای شکل‌پایدار بررسی کرده و براساس بیشترین مقدار PEG برابر ۸۵٪ وزنی بدون هدررفتگی طی تغییر فاز، حداکثر گرمای نهان را ۱۶۲/۹ J/g گزارش کردند. Fang و همکاران [۱۳] کامپوزیت رزین اپوکسی-پلی‌اتیلن‌گلیکول را به‌عنوان PCM شکل پایدار برای ذخیره انرژی گرمایی تهیه و گرمای نهان را ۱۳۲/۴ J/g گزارش کردند. Karaman و همکاران [۱۴] کامپوزیت دیاتومیت-پلی‌اتیلن‌گلیکول را به‌عنوان PCMهای شکل‌پایدار بررسی کردند و بر اساس ۵۰٪ وزنی PEG درون دیاتومیت متخلخل، دمای تغییر فاز و گرمای نهان را به‌ترتیب ۲۷/۷ C° و ۸۷/۰۹ J/g به‌دست آوردند. Xiong و همکاران [۱۵] روش فیزیکی مؤثر با کمک ریزموج‌ها را برای تهیه PCMهای کامپوزیتی بر پایه PEG به‌کار گرفتند. گرافن اکسید که در محدوده دمایی مدنظر تغییر فازی ندارد، به‌عنوان ماده پشتیبان به‌کار گرفته شد تا پایداری شکلی را حفظ کرده و عملکرد بهتری برای جذب انرژی و تبدیل انرژی نورگرمایی فراهم کند [۱۵].

پلی‌وینیل‌الکل (PVA) نیز پلیمر نیمه‌بلوری آب‌دوست با پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب، زیست‌سازگار [۱۶] و غیرسمی است که به‌آسانی تولید می‌شود. PVA اخیراً به‌طور ویژه در محصولات لیفی و غشایی به‌کار گرفته می‌شود [۵]. Sun و همکاران [۱۷] نانوالیاف کامپوزیتی تغییر فازدهنده شامل PVA و PEG را با نسبت‌های وزنی متفاوت از پلیمرها با روش الکتروریسی تهیه کردند. نتایج نشان داد، با افزایش درصد وزنی PEG، آنتالپی افزایش یافته است. همچنین، در نسبت وزنی PVA/PEG برابر ۴:۶ در مقایسه با سایر نسبت‌های وزنی، ساختار الیاف پیوسته و به‌خوبی شکل گرفته بود و آنتالپی ذوب ۸۷/۸۴ J/g گزارش شد. Fang و همکاران [۶] الیاف پلی‌وینیل‌الکل-ماده تغییر فاز الکتروریسی‌شده را تهیه و شکل‌شناسی و خواص گرمایی آن را بررسی کردند. طبق نتایج، بارگذاری بیشتر PCM در الیاف به افزایش آنتالپی گرمایی، سطح لیف حفره‌دار و سطح مقطع نامنظم منجر شد.

از آنجا که رسانندگی گرمایی بیشتر PCMها برای تأمین سرعت انتقال گرمای لازم میان PCM و ماتریس کم است، برای تقویت آن می‌توان از پرکننده فلزی استفاده کرد [۷]. Agool و همکاران [۱۸] نانوکامپوزیت‌های (پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اتیلن‌گلیکول-پلی‌وینیل‌پیرولیدون-نانوذرات

## دستگاه‌ها

دستگاه الکترونیسی ساخت شرکت ایرانی فناوران نانومقیاس، میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به EDX و نگاشت عنصری (mapping) ساخت شرکت MIRA3- TESCAN-XMU جمهوری چک، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل NEXUS 870 FT-IR ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا و گرانروی‌سنج Stabinger Viscometer مدل SVM 3000 ساخت اتریش به کار گرفته شد. همچنین، برای بررسی خواص گرمایی از گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) مدل DSC 131 ساخت شرکت SETARAM فرانسه استفاده شد. نمونه‌ها در عملیات گرمایش از دمای ۲۵°C تا ۱۰۰°C و در سرمایش از دمای ۱۰۰°C تا ۰°C با سرعت سرمایش-گرمایش ۵°C/min زیر جو نیتروژن قرار گرفتند. دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل Equinox 3000 ساخت شرکت Inel فرانسه با طول موج ۱/۵۴ Å و ولتاژ و جریان کاری به ترتیب ۴۰ kV و ۳۰ mA به کار گرفته شد. درصد بلورینگی نسبی نمونه با استفاده از نرم افزار Arian Prov 400 محاسبه شد. ابتدا، مساحت زیر نمودار XRD نمونه به عنوان A به دست آمد، سپس، مساحت هر یک از مناطق بلوری مثلثی شکل محاسبه و مجموع آن‌ها B نامیده شد. در نهایت، درصد بلورینگی نمونه از معادله (۱) به دست آمد:

$$(1) \quad (B/A) * 100 = \text{درصد بلورینگی}$$

همچنین، اندازه بلورک نمونه با استفاده از معادله Scherrer (معادله ۲) محاسبه شد که در آن  $D$ ،  $\lambda$ ،  $\beta$  و  $\theta$  به ترتیب اندازه بلورک، طول موج پرتو X، پهنای پیک در نیمه شدت بیشینه و زاویه Barrage را نشان می‌دهند:

$$(2) \quad D = (0.9 * \lambda) / (\beta \cos \theta)$$

برای بررسی پایداری گرمایی از گرماوزن‌سنج TGA (مشتق توزین گرمایی DTG) مدل STA504 ساخت شرکت Bahr آلمان استفاده شد و نمونه در جو آرگون تحت گرمادهی از دمای ۵۰-۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min قرار گرفت.

## روش‌ها

### تهیه محلول‌ها

برای تهیه محلول‌های پایه، ابتدا پودر PVA به حلال آب در محدوده دمایی ۶۰-۷۰°C روی همزن مغناطیسی آرام آرام اضافه شد تا محلول همگن با غلظت ۱۰٪w/v تهیه شود [۲۲]. همچنین، محلول

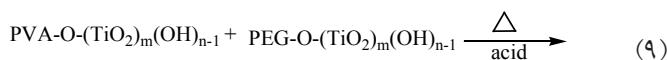
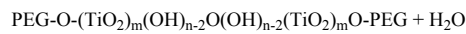
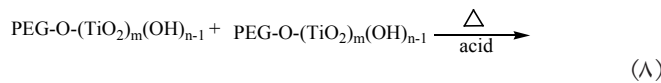
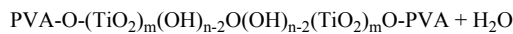
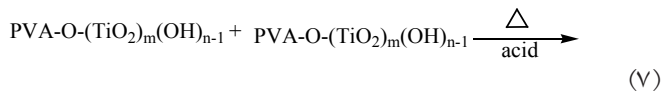
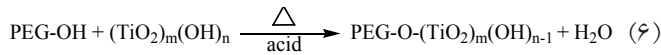
تیتانیم دی‌اکسید) را با روش ریخته‌گری حلال تهیه کردند و با تغییر غلظت تیتانیم دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub>) نشان دادند، با افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> ذخیره و رهایش انرژی نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد. خدادادی جیحون [۱۹] PCM‌های تقویت‌شده با نانوذرات شامل نانوذرات فلزی و اکسید فلزی نظیر TiO<sub>2</sub> را تهیه و اثر نانوذرات را بر افزایش رسانندگی گرمایی بررسی کردند [۱۹]. همچنین، خواجه‌امیری و زیباسرشت [۲۰] مخلوط پلی‌لاکتیک اسید را به عنوان ماتریس نگاه‌دارنده و اسیدهای چرب کاپریک، لوریک و پالمیتیک اسید را به عنوان مواد تغییر فاز با هدف ذخیره انرژی الکترونیسی کردند. الیاف کامپوزیتی تهیه‌شده دارای آنتالپی مناسب در دمای تغییر فاز حدود ۱۲°C بودند که می‌توانند در سامانه‌های ذخیره-بازیابی انرژی استفاده شوند [۲۰]. بشیری رضایی و منتظر [۲۱] نیز کامپوزیت‌های پلی‌استر-نانوذرات مس-اسیدهای چرب شکل پایدار را تولید کردند. در این مطالعه، نانوذرات مس در یک مرحله تولید شدند. مشخص شد، رسانندگی گرمایی PCM بهبود یافته است و حداقل برابر با ۷۷/۵٪ بود.

در پژوهش حاضر، نانوالیاف متشکل از PVA، PEG و TiO<sub>2</sub> با روش الکترونیسی به عنوان ماده تغییر فاز شکل پایدار تهیه شدند و نقش TiO<sub>2</sub> در تهیه نانوالیاف مزبور ارزیابی شد که پیش‌تر گزارش نشده بود (به عنوان ماده تغییر). بنابراین هدف پژوهش حاضر تولید نانوالیاف کامپوزیتی دارای PVA و PEG به همراه نانوذرات TiO<sub>2</sub> به عنوان بهبوددهنده رسانندگی گرمایی بود. در این راستا، از آزمون‌های مختلف گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)، مشتق توزین گرمایی (DTG)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) بهره گرفته شد. همچنین، از نانوالیاف تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)، طیف‌سنجی پراش الکترون (EDS) و تصویر نگاشت عنصری (mapping) تهیه شد.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) با وزن مولکولی ۶۰۰۰ محصول شرکت VWR آمریکا، پلی (وینیل الکل) (PVA) با وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ و درجه آبکافت بیش از ۹۸٪، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ و استیک اسید ۱۰٪ محصول Merck آلمان و تیتانیم ایزوپروپوکسید (TTIP) ۹۹٪ خریداری‌شده از شرکت Sigma-Aldrich و آب مقطر استفاده شد.



گفتنی است، نانوذرات  $\text{TiO}_2$  از پیش ماده تیتانیوم تترایزوپروپوکسید سنتز شدند (واکنش ۳) [۲۳]. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در معرض نور خورشید و رطوبت می‌توانند هیدروکسیل‌دار شوند (واکنش ۴) [۲۴] و با گروه‌های هیدروکسیل PEG و PVA واکنش دهند (واکنش‌های ۵ و ۶) [۲۵]. همچنین، نانوذرات می‌توانند به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده برای PEG و PVA عمل کنند (واکنش‌های ۷ تا ۹) [۲۶].

### بررسی میکروسکوپی الکترونی

در شکل ۱ تصویر FE-SEM، نمودار EDX، مقادیر درصد عنصری و نیز تصاویر نگاشت عنصری نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PEG، PVA و سل شفاف  $\text{TiO}_2$  نشان داده شده است. طبق شکل (a) نانوالیاف با قطر میانگین ۳۸۳ nm (برای تعداد ۳۰ نانوالیاف و انحراف معیار ۱۷۴) استوانه‌ای شکل هستند و سطح آن‌ها تقریباً صاف است، اما نایکنواختی در قطر برخی الیاف در طول هر لیف دیده می‌شود. همچنین، نانوذرات کروی شکل  $\text{TiO}_2$  روی سطح نانوالیاف تشکیل شدند که میانگین اندازه نانوذرات حدود ۴۰ nm (برای تعداد ۱۰ نانوذره روی نانوالیاف و انحراف معیار ۸) بود. در شکل (b) مربوط به طیف EDX نانوالیاف، وجود ذرات تیتانیوم و نیز عناصر کربن، اکسیژن و کلر تأیید شده است. بر اساس شکل (c) مربوط به تصاویر نگاشت عنصری تیتانیوم، کربن، اکسیژن و کلر، توزیع ذرات تیتانیوم روی سطح نانوالیاف یکنواخت بود.

### بررسی پایداری PCM در نانوالیاف پس از عملیات گرمایی با تصویر SEM

شکل ۲ تصویر SEM نانوالیاف کامپوزیتی الکترورسی شده از محلول آبی دارای PEG، PVA و  $\text{TiO}_2$  پس از ۱۰ چرخه گرمایی شامل ۵ min درون گرم‌خانه  $80^\circ\text{C}$  و ۵ min در دمای محیط را نشان می‌دهد. در

۱۴٪ w/v شامل پودر PEG و حلال آب به‌وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط تهیه شد. برای تهیه سل شفاف  $\text{TiO}_2$ ، ۱ mL تیتانیوم تترایزوپروپوکسید ۹۹٪، ۵ mL استیک اسید ۱۰۰٪ و ۱/۴ mL هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به ۱۰۰ mL آب مقطر افزوده شد. سپس، محلول به مدت ۲ h در دمای  $60^\circ\text{C}$  همزده شد [۲۳].

### الکترورسی محلول‌ها

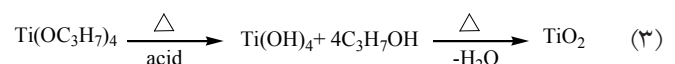
محلول بهینه شامل PVA (۱۰٪ w/v) و PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ و ۱٪ وزنی مجموع پلیمرهای PVA و PEG از  $\text{TiO}_2$  (از سل شفاف ۱٪ v/v) بود که به مدت ۱ h در دمای  $70^\circ\text{C}$ – $60^\circ\text{C}$  همزده شد. محلول با الکترورسی تک‌نازلی افقی در شرایط سرعت تغذیه  $10 \mu\text{L}/\text{min}$ ، ولتاژ ۲۳ kV و فاصله سر سوزن (با گیج ۲۰) تا جمع‌کننده ۱۷ cm به مدت ۱ h در دمای محیط الکترورسی شد.

### نتایج و بحث

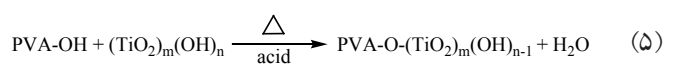
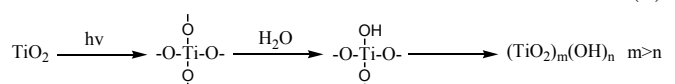
نانوالیاف از محلول شامل PVA، PEG و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با مشخصات فیزیکی شامل گرانیروی سینماتیکی  $97/791 \text{ mm}^2/\text{s}$  و چگالی  $1/005 \text{ g}/\text{mL}$  (در دمای  $22^\circ\text{C}$ ) الکترورسی شد. برای بررسی مشخصات و خواص نانوالیاف به‌ویژه خواص گرمایی، آزمون‌های متفاوت انجام شد. در ادامه، سازوکار شیمیایی پیشنهادی برای واکنش‌های احتمالی میان ترکیبات مختلف شیمیایی و نیز نتایج آزمون‌های مختلف انجام‌شده بحث شدند.

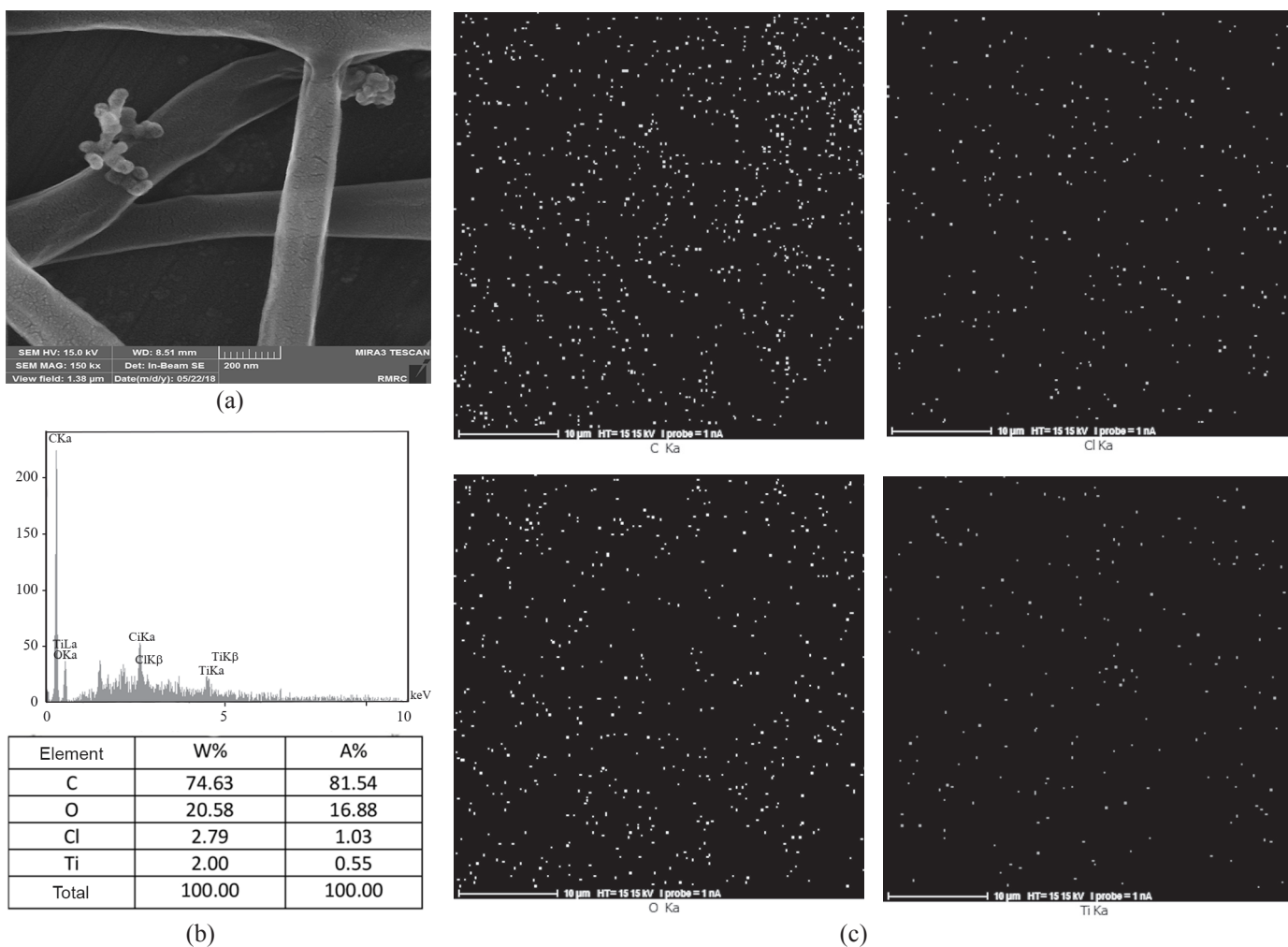
### سازوکارهای پیشنهادی

سازوکارهای پیشنهادی برای نانوالیاف حاصل از محلول شامل PEG، PVA و نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در دمای  $70^\circ\text{C}$ – $60^\circ\text{C}$  و مجاورت استیک اسید و هیدروکلریک اسید افزون بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های عاملی پلیمرها به شکل زیر بوده است:



(۴)





شکل ۱- (a) تصویر FE-SEM، (b) نمودار و مقادیر درصد عنصری EDX و (c) تصاویر نگاشت عنصری نانوالیاف الکتروسی شده از محلول آبی شامل (۱۰٪ w/v) PVA، PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزنی پلیمرها  $TiO_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن.

Fig. 1. (a) FE-SEM image, (b) graphs and quantitative values of EDX, (c) mapping images of electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with w/w ratio 1:1 of polymers, and 1% of polymers total weight  $TiO_2$  from 1 v/v% transparent sol.

### بررسی طیف‌سنجی FTIR

در شکل ۳ طیف FTIR نانوالیاف الکتروسی شده از محلول آبی شامل PVA، PEG و سل شفاف  $TiO_2$  نشان داده شده است. نوارهای جذبی در عدددهای موجی  $3408\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی OH (الکل)،  $2891\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی CH (آلکان)،  $1731\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی C=O (استر)،  $1459\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های خمشی CH (آلکان)،  $1370\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های خمشی CH (آلکان) و  $1107\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی C-O (C-O-C) اتر و C-O-H را نشان می‌دهند. عدددهای موجی ۹۵۴ و  $612\text{ cm}^{-1}$  می‌توانند به ارتعاش‌های نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید نسبت داده شوند [۲۸]. بدین ترتیب نتایج طیف FTIR نانوالیاف مزبور وجود PVA، PEG و  $TiO_2$  را تأیید کرده است.

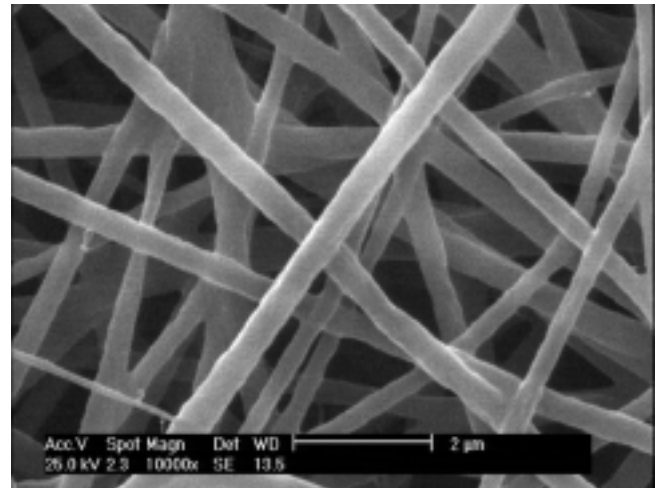
این شکل ساختار نانوالیاف تقریباً به‌خوبی حفظ شده و PVA یا نانوذرات  $TiO_2$  مانع از نشت PEG پس از عملیات گرمایی شدند که به برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل PVA و PEG [۲۷]، پیوند نانوذرات  $TiO_2$  با PEG [۲۵] و احاطه شدن PEG به‌وسیله PVA نسبت داده شده است. در برخی بخش‌ها، مقدار کمی از PEG به سطح نانوالیاف نشت کرده است [۲۷]. در ضمن، قطر نانوالیاف پس از اعمال گرما ۳۶۵ nm (برای تعداد ۳۰ نانوالیاف و انحراف معیار ۱۰۱) به‌دست آمد که کاهش اندک آن نسبت به پیش از گرمادهی می‌تواند به نشت کمی از PEG روی سطح نانوالیاف مربوط باشد.

### بررسی پراش پرتو X

در شکل ۴ الگوهای XRD پودر PEG، پودر PVA، نانوذرات  $TiO_2$  و نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA، PEG و سل شفاف  $TiO_2$  نشان داده شده است. براساس شکل ۴ (a) و (b)، PEG، بلوری و نیمه‌بلوری است. مطابق شکل ۴ (d) پیک‌های پراش متناظر با زاویه‌های  $19/32^\circ$ ،  $21/1^\circ$ ،  $23/47^\circ$ ،  $26/86^\circ$ ،  $36/45^\circ$ ،  $40/03^\circ$  و  $43/70^\circ$  هستند که زاویه‌های  $19/32^\circ$ ،  $23/47^\circ$  و  $26/86^\circ$  به PEG،  $21/1^\circ$  به PVA و  $26/86^\circ$ ،  $36/45^\circ$ ،  $40/03^\circ$  و  $43/70^\circ$  مطابق با مرجع ICDD file no:00-001-1292 به نانوذرات  $TiO_2$  نسبت داده شدند. البته در حالت ترکیبی اندکی زاویه‌ها جابه‌جا شدند. درصد بلورینگی نسبی نانوالیاف شامل PVA، PEG و نانوذرات  $TiO_2$ ،  $14/59\%$  محاسبه شد که نسبت به پودر PEG به مقدار  $30/14\%$  کمتر است. افزودن PVA و  $TiO_2$  به کاهش درصد بلورینگی (مربوط به PEG) در نانوالیاف نسبت به پودر PEG خالص منجر شد. براساس رابطه Debye-Scherrer اندازه بلورک پودر PEG خالص  $23/1$  nm و اندازه بلورک PEG در نانوالیاف شامل PVA،  $TiO_2$  برابر  $14/14$  nm محاسبه شد. همچنین، اندازه بلورک نانوذرات  $TiO_2$  براساس Debye-Scherrer،  $6/86$  nm به دست آمد.

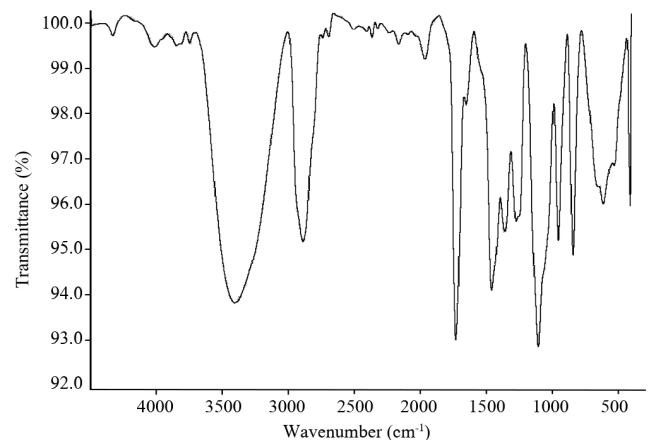
### بررسی گرماسنجی پویایی تفاضلی

برای اندازه‌گیری دما و آنتالپی‌های ذوب و تبلور از آزمون DSC استفاده شد. در شکل ۵ گرمانگاشت‌های DSC پودر PEG و نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA، PEG و سل شفاف  $TiO_2$  نشان داده شده است. براساس جدول ۱ آنتالپی‌های ذوب و تبلور پودر PEG برابر با  $218/24$  و  $112/86$  J/g - و دماهای شروع و پیک ذوب و تبلور به ترتیب برابر با  $58/68$ ،  $66/12$ ،  $27/75$  و  $24/74^\circ C$  به دست آمد. مقادیر دماهای شروع و پیک ذوب، تبلور و آنتالپی‌های ذوب و تبلور نانوالیاف نیز به ترتیب  $57/82$ ،  $45/04$ ،  $42/50^\circ C$  و  $229/66$  و  $129/55$  J/g - به دست آمد. دماهای شروع و پیک ذوب این نانوالیاف از پودر PEG کمتر و دماهای شروع و پیک تبلور نانوالیاف از PEG بیشتر بودند. آنتالپی‌های ذوب و تبلور نانوالیاف مزبور از پودر PEG نیز بیشتر بود که دلیل افزایش آن را می‌توان به افزایش نظم زنجیرها نسبت داد. همچنین، نانوذرات  $TiO_2$  می‌توانند به عنوان عوامل هسته‌زا عمل کنند و به بلورینگی بیشتر PEG منجر شوند. گفتنی است، با وجود اینکه درصد بلورینگی نانوالیاف نسبت به پودر PEG کمتر بود، اما چون  $TiO_2$  می‌تواند میان زنجیرهای PEG و PVA پیوند کووالانسی -O- برقرار کند، می‌تواند به افزایش استحکام میان زنجیرها و بلور و در نتیجه افزایش آنتالپی ذوب منجر



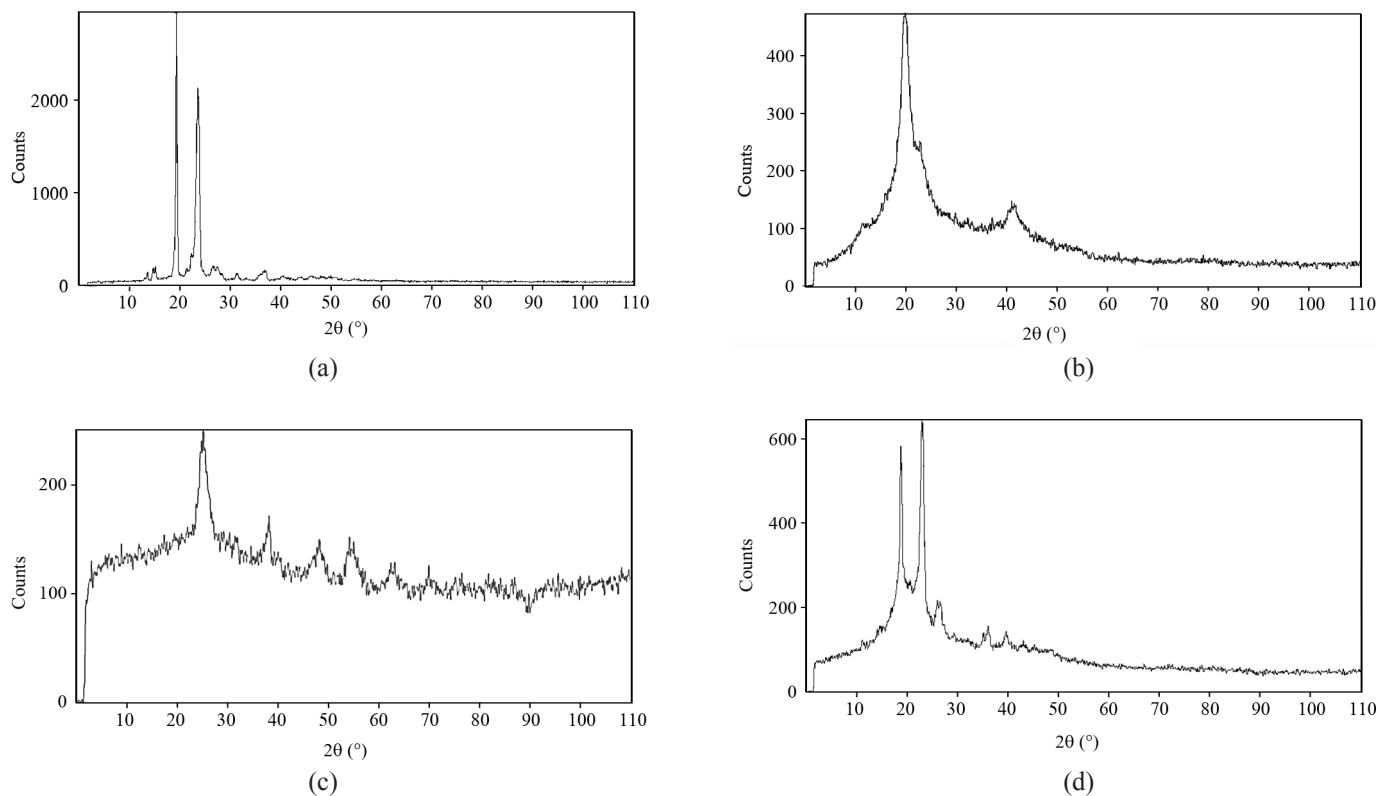
شکل ۲- تصویر SEM نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل (۱۰٪ v/v) PVA، PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $TiO_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن پس از اعمال ۱۰ چرخه گرمایی (هر چرخه معادل ۵ min درون گرم‌خانه  $80^\circ C$ ، ۵ min در دمای محیط).

Fig. 2. SEM image of electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG 14 w/v% with w/w ratio of 1:1 of polymers, 1% of polymers total weight  $TiO_2$  from 1 v/v% transparent sol after applying 10 thermal cycles (each cycle equals to 5 min at  $80^\circ C$  and 5 min at room temperature).



شکل ۳- طیف FTIR نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل (۱۰٪ v/v) PVA، PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $TiO_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن.

Fig. 3. FTIR spectrum of electrospun nanofibers of aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with 1:1 w/w polymers, 1% of polymers total weight  $TiO_2$  from 1 v/v% transparent sol.



شکل ۴- الگوهای XRD: (a) پودر PEG، (b) پودر PVA، (c) نانوذرات  $TiO_2$  و (d) نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PEG (۱۰٪ w/v)، PVA (۱۴٪ w/v)، با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $TiO_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن.

Fig. 4. XRD patterns of : (a) PEG powder , (b) PVA powder, (c)  $TiO_2$  nanoparticles, and (d) electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with 1:1 w/w of polymers, 1% of polymers total weight  $TiO_2$  from 1 v/v% transparent sol.

**بررسی پایداری PCM در نانوالیاف پس از عملیات گرمایی با DSC**  
 برای بررسی پایداری PCM در نمونه نانولیفی، ۱۰ چرخه گرمایی شامل ۵ min درون گرم‌خانه با دمای  $80^{\circ}C$  و ۵ min در دمای محیط اعمال شد. در شکل ۶ گرمانگاشت DSC نانوالیاف کامپوزیتی الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA، PEG و  $TiO_2$  پس از ۱۰ چرخه گرمایی نشان داده شده و خواص گرمایی آن در جدول ۱ آمده است. مطابق با جدول ۱ آنتالپی و دماهای شروع و پیک ذوب و

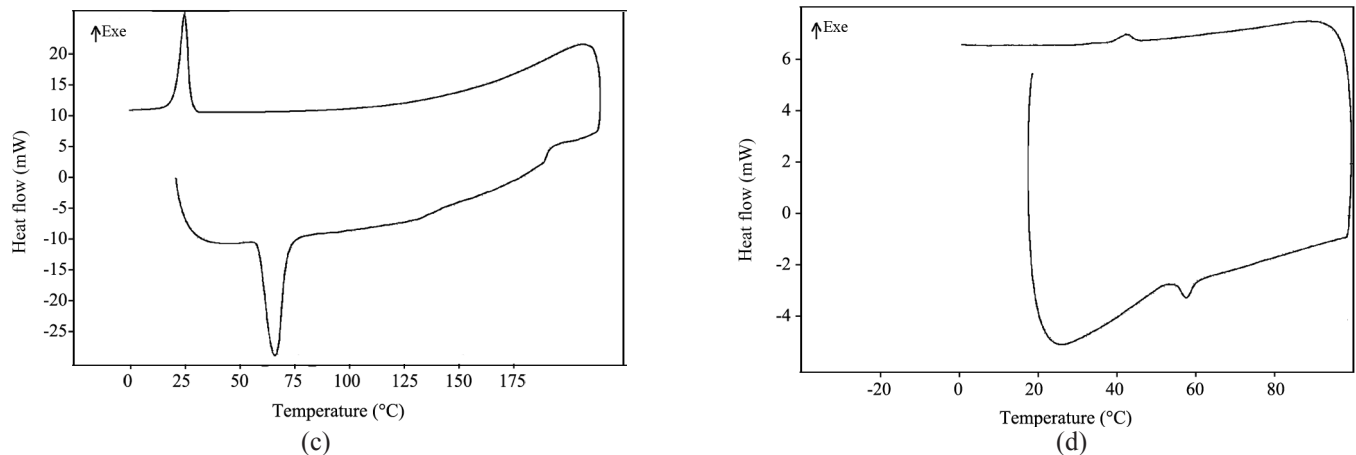
شود. زیرا، در بلورینگی پلیمر دو عامل مهم مؤثر است: اول اینکه ساختار پلیمر باید به گونه‌ای منظم باشد که زنجیرها به راحتی درون بلور قرار گیرند. دوم اینکه نیروهای بین‌مولکولی هر چقدر قوی‌تر باشند، به بلور استحکام می‌بخشند. بنابراین نوع پیوندهای بین‌مولکولی مهم است [۲۹]. افزون بر این استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  رسانندگی گرمایی و انتقال گرما را بهبود می‌بخشد [۱۸].

جدول ۱- خواص گرمایی پودر PEG و نانوالیاف.

Table 1. Nanofibers and PEG powder thermal properties.

Sample	$T_{om}(^{\circ}C)$	$T_m(^{\circ}C)$	$T_{oc}(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	$\Delta H_m (J/g)$	$\Delta H_c (J/g)$
PEG powder	58.68	66.12	27.75	24.74	218.24	-112.86
PVA/PEG/ $TiO_2$ nanofibers	55.41	57.82	45.04	42.50	229.66	-129.55
Heated PVA/PEG/ $TiO_2$ nanofibers	55.99	57.94	48.50	46.39	102.90	-84.41





شکل ۵- گرمانگاشت‌های DSC: (a) پودر PEG و (b) نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA (۱۰٪ w/v) و PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $\text{TiO}_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن.

Fig. 5. DSC thermograms of: (a) PEG powder, (b) electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with 1:1 w/w of polymers, 1% of polymers total weight  $\text{TiO}_2$  from 1 v/v% transparent sol.

گرمایی نانوالیاف پیش از گرمادهی مقادیر دماهای شروع و پیک ذوب و به‌ویژه تبلور افزایش یافته در حالی که آنتالپی‌های ذوب و تبلور به‌طور شایان توجهی کاهش یافته است. دلیل کاهش آنتالپی می‌تواند به اکسایش گرمایی [۲۷] و کاهش نظم به دلیل تحرک زنجیرها در اثر گرما یا شکستن برخی پیوندهای هیدروژنی در اثر گرما مربوط باشد.

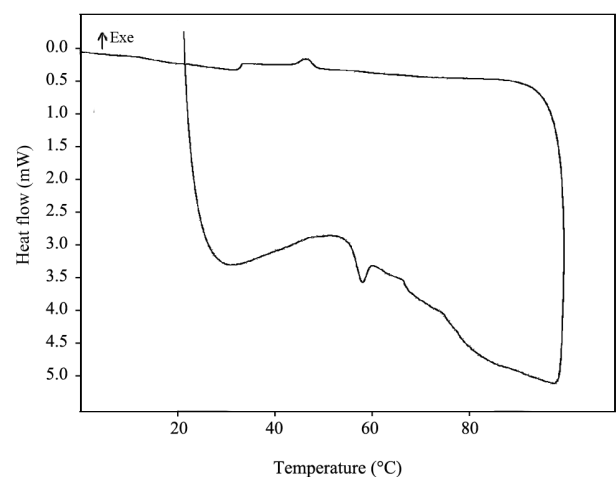
#### بررسی نشت PCM

در شکل ۷ تصویر عکس برداری شده با دوربین رقمی از پودر PEG و نانوالیاف شامل PVA، PEG و  $\text{TiO}_2$  در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) و پس از گذشت ۵ min در دمای  $80^\circ\text{C}$  آمده است. بر اساس تصویر، پودر PEG پس از اعمال گرما (بیش از دمای ذوب PEG) جاری شده و به حالت مایع نشت کرده است، در حالی که نانوالیاف دارای ماده تغییر فاز PEG همچنان جامد باقی مانده و شکل ثابت خود را حفظ کردند. این موضوع می‌تواند به برهم‌کنش بین مولکولی PEG با PVA و  $\text{TiO}_2$  مربوط باشد [۳۰].

#### نتایج آزمون DTG

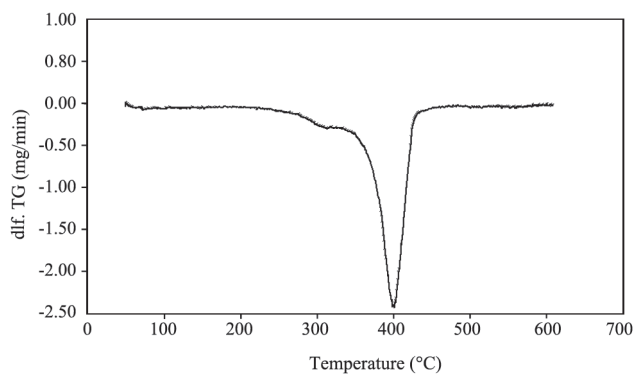
برای بررسی پایداری گرمایی نمونه، آزمون DTG به کار گرفته شد. در شکل ۸، گرمانگاشت‌های DTG پودر PEG و نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA، PEG و سل شفاف  $\text{TiO}_2$  نشان داده شده است. مطابق این شکل، پودر PEG در یک مرحله در دمای  $398/3^\circ\text{C}$  تخریب شد و سطح تخریب PEG در منحنی تخریب پودر PEG، تخریب نانوالیاف متشکل از PVA، PEG و  $\text{TiO}_2$  بود.  $94/49 \text{ mg}/^\circ\text{C}\cdot\text{min}$

تبلور این نانوالیاف به ترتیب برابر با  $102/90$  و  $84/41 \text{ J/g}$  و  $55/99$  و  $57/94$  و  $48/50$  و  $46/39^\circ\text{C}$  به دست آمد که در مقایسه با خواص

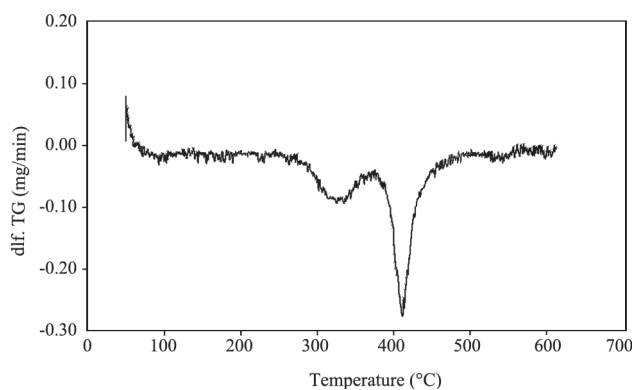


شکل ۶- گرمانگاشت DSC نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA (۱۰٪ w/v) و PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی-وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $\text{TiO}_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن پس از اعمال ۱۰ چرخه گرمایی (هر چرخه معادل ۵ min درون گرم‌خانه  $80^\circ\text{C}$  و ۵ min در دمای محیط).

Fig. 6. DSC thermogram of electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with 1:1 w/w of polymers, 1% of polymers total weight  $\text{TiO}_2$  from 1 v/v% transparent sol after applying 10 thermal cycles (each cycle equals to 5 min at  $80^\circ\text{C}$  and 5 min at room temperature).



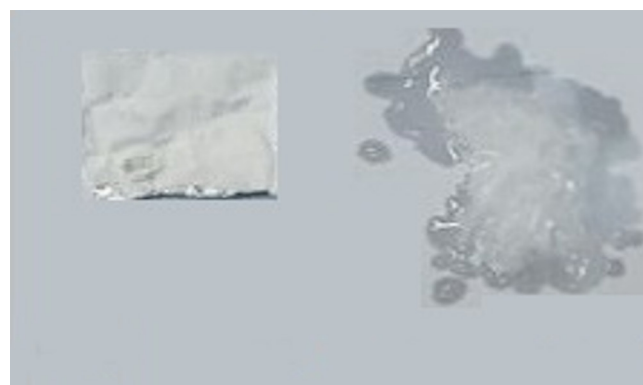
(a)



(b)



(a)



(b)

شکل ۷- تصویر عکس برداری شده با دوربین رقمی از پودر PEG و نانوالیاف شامل PVA، PEG و  $\text{TiO}_2$ : (a) در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) و (b) پس از ۵ min در دمای  $80^\circ\text{C}$ .

Fig. 7. Digital camera image of PEG powder and nanofibers including PVA, PEG and  $\text{TiO}_2$ : (a) at ambient temperature ( $25^\circ\text{C}$ ) and (b) after 5 min at  $80^\circ\text{C}$ .

شکل ۸- گرمانگاشت‌های DTG: (a) پودر PEG و (b) نانوالیاف الکترورسی شده از محلول آبی شامل PVA (۱۰٪ w/v) و PEG (۱۴٪ w/v) با نسبت وزنی- وزنی ۱:۱ پلیمرها و ۱٪ وزن پلیمرها  $\text{TiO}_2$  از سل شفاف ۱٪ v/v آن.

Fig. 8. DTG thermograms of: (a) PEG powder and (b) electrospun nanofibers from aqueous solution containing PVA (10 w/v%), PEG (14 w/v%) with 1:1 w/w of polymers, 1% of polymers total weight  $\text{TiO}_2$  from 1 v/v% transparent sol.

همراه نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با روش الکترورسی تک‌فازی با هدف ذخیره انرژی گرمایی تهیه شدند. نانوالیاف به‌طور کلی استوانه‌ای شکل با سطح تقریباً صاف بودند و در برخی نواحی نانوذرات کروی شکل  $\text{TiO}_2$  روی سطح آن‌ها تشکیل شدند. براساس نتایج آزمون DSC، مقادیر آنتالپی‌های ذوب و تبلور نانوالیاف به ترتیب  $229/66$  و  $-129/55$  J/g - به دست آمد که نشان داد، نمونه نانولیفی دارای آنتالپی‌های ذوب و تبلور مناسبی بوده و حتی از پودر PEG نیز بیشتر است. افزون بر این طبق نتایج، دمای تجزیه PEG در نانوالیاف مزبور به دلیل وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و PVA و برقراری پیوندهای عرضی با PEG نسبت به پودر فقط اندکی افزایش یافت. بنابراین نانوالیاف تهیه شده می‌توانند به‌عنوان ماده تنظیم‌کننده گرمایی شکل پایدار به‌کار گرفته شوند.

نانوذرات  $\text{TiO}_2$  طی دو مرحله در دماهای  $333/6$  و  $409/2$   $^\circ\text{C}$  اتفاق افتاد. دماهای  $333/6$  و  $409/2$   $^\circ\text{C}$  به ترتیب به تخریب PVA و PEG نسبت داده شدند. دمای تجزیه PEG در نانوالیاف مزبور به دلیل وجود نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و PVA و برقراری پیوندهای عرضی با PEG نسبت به پودر PEG اندکی افزایش یافت. سطح تخریب مربوط به PEG در منحنی تخریب نانوالیاف مزبور در دمای  $409/2$   $^\circ\text{C}$   $8/59$   $\text{mg}/^\circ\text{C}\cdot\text{min}$  بوده که نسبت به سطح تخریب پودر PEG ( $94/49$   $\text{mg}/^\circ\text{C}\cdot\text{min}$ ) بسیار کمتر بود.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوالیاف تنظیم‌کننده گرمایی شامل PVA و PEG به

## مراجع

- Masoudi Reihan M. and Babapour A., Review of Phase Change Materials as a Costly Source of Energy, 6<sup>th</sup> Conference on Efficient Clean Renewable Energies, Tehran, 2015.
- Chen C., Wang L., and Huang Y., Crosslinking of the Electrospun Polyethylene Glycol/Cellulose Acetate Composite Fibers as Shape-Stabilized Phase Change Materials, *Mater. Lett.*, **63**, 569-57, 2009.
- Jin W., Jeon H.J., kim J.H., and Youk J.H., A Study on the Preparation of Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles, *Synth. Metal.*, **157**, 454-459, 2007.
- Zhang H., Fang Y., Guo P., Wang Q., Guo J., and Gong Y., Research of Thermo-Regulating Fibers Based on the Crosslinked Composite Phase Change Materials of PEGA, *Adv. Mater. Res.*, **821-822**, 107-110, 2013.
- Park J.H., Karim M.R., Kim I.K., Cheong I.W., Kim J.W., Bae D.G., Cho J.W., and Yeum J.H., Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/ Montmorillonite/ Silver Hybrid Nanofibers for Antibacterial Applications, *Colloid Polym. Sci.*, **288**, 115-121, 2010.
- Zdraveva E., Fang J., Mijovic B., and Lin T., Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Phase Change Material Fibers: Morphology, Heat Properties, and Stability, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8706-8712, 2015.
- Seifpour M., Nouri M., and Mokhtari J., Phase Change Materials and Their Application in Textiles, *J. Text. Sci. Technol.*, **1**, 11-19, 2011.
- Liu Z., Zhang Y., Hu K., Xiao Y., Wang J., Zhou Ch., and Lei J., Preparation and Properties of Polyethylene Glycol Based Semi-Interpenetrating Polymer Network as Novel Form-Stable Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Energy Build.*, **127**, 327-336, 2016.
- Chen C., Wang L., and Huang Y., Role of  $M_n$  of PEG in the Morphology and Properties of Electrospun PEG/CA Composite Fibers for Thermal Energy Storage, *AIChE J.*, **55**, 820-827, 2009.
- Babapoor A., Karimi G., Golestaneh S., and Mezjin M., Coaxial Electro-Spun PEG/PA6 Composite Fibers: Fabrication and Characterization, *Appl. Therm. Eng.*, **118**, 398-407, 2017.
- Zhang Y., Wang J., Qiu J., Jin X., Umair M., Lu R., Zhang Sh., and Tang B., Ag-Graphene/PEG Composite Phase Change Materials for Enhancing Solar Thermal Energy Conversion and Storage Capacity, *Appl. Energy*, **237**, 83-90, 2019.
- Wang W., Yang X., Fang Y., and Ding J., Preparation and Performance of Form-Stable Polyethylene Glycol/Silicon Dioxide Composites as Solid-Liquid Phase Change Materials, *Appl. Energy*, **86**, 170-174, 2009.
- Fang Y., Kang H., Wang W., Liu H., and Gao X., Study on Polyethylene Glycol/Epoxy Resin Composite as a Form-stable Phase Change Material, *Energ. Convers. Manage.*, **51**, 2757-2761, 2010.
- Karaman S., Karaipekli A., Sarl A., and Biçer A., Polyethylene Glycol (PEG)/Diatomite Composite as a Novel Form-stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, **95**, 1647-1653, 2011.
- Xiong W., Chen Y., Hao M., Zhang L., Mei T., Wang J., Li J., and Wang X., Facile Synthesis of PEG Based Shape-stabilized Phase Change Materials and Their Photo-thermal Energy Conversion, *Appl. Therm. Eng.*, **91**, 630-637, 2015.
- Madaeni S., Semsarzadeh M., Pour-Moghaddasi S., and Neamani H., Study of the Effect of Acetic Acid and Polyethylene Glycol on Morphology and Performance of Poly(vinyl alcohol) Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **1**, 13-20, 2003.
- Sun D., Xu T., Liu Y., and Zhang M., Preparation of PVA/PEG Phase Change Composite Nanofibers by Electrospinning, *Adv. Mater. Res.*, **306-307**, 37-40, 2011.
- Agool I.R., Kadhim K.J., and Hashim A., Preparation of (Polyvinyl Alcohol-Polyethylene Glycol- Polyvinylpyrrolidone-Titanium oxide Nanoparticles) Nanocomposites: Electrical Properties for Energy Storage and Release, *Int. J. Plast. Technol.*, **6**, 206-209, 2016.
- Khodadadi Jeyhoon M., Nanoparticle-enhanced Phase Change Materials (NEPCM) with Improved Thermal Energy Storage, *US Pat.*, 9,027,633 B2, 2009.
- Khajeh-Amiri A. and Zibaseresht R., Fabrication of Electrospun Fibers Containing Ternary Eutectic Fatty Acid Mixture as Phase Change Materials for Application in Textiles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 135-143, 2019.
- Bashiri-Rezaie A. and Montazer M., One-step Fabrication of Fatty Acids/Nano Copper/Polyester Shape-stable Composite

- Phase Change Material for Thermal Energy Management and Storage, *Appl. Energy*, **228**, 1911-1920, 2018.
22. Uslu I., Keskin S., Gül A., Ceren Karabulut T., and Levent Aksu M., Preparation and Properties of Electrospun Poly(vinyl Alcohol) Blended Hybrid Polymer with Aloe vera and HPMC as Wound Dressing, *Hacettepe J. Biol. Chem.*, **38**, 19-25, 2010.
23. Pakdel E., Daoud W.A., Sun L., and Wang X., Photo Stability of Wool Fabrics Coated with Pure and Modified TiO<sub>2</sub> Colloids, *J. Colloid Interface Sci.*, **440**, 299-309, 2015.
24. Zhang F., Cheng Z., Cui L., Duan T., Anan A., Zhang Ch., and Kang L., Controllable Synthesis of Ag@TiO<sub>2</sub> Hetero Structures with Enhanced Photocatalytic Activities under UV and Visible Excitation, *RSC Adv.*, **6**, 1844-1850, 2016.
25. Pakdel E., Daoud W.A., and Wang X., Assimilating the Photo-induced Functions of TiO<sub>2</sub>-based Compounds in Textiles: Emphasis on the Sol-gel Process, *Text. Res. J.*, **85**, 1404-1428, 2015.
26. Montazer M. and Harifi T., *Nanofinishing of Textile Materials*, Elsevier, UK, 09-128, 2018.
27. Chen C., Wang L., and Huang Y., Electrospinning of Thermo-regulating Ultrafine Fibers Based on Polyethylene Glycol/Cellulose Acetate Composite, *Polymer*, **48**, 5202-5207, 2007.
28. Khanna P.K., Singh N., and Charan Sh., Synthesis of Nanoparticles of Anatase-TiO<sub>2</sub> and Preparation of Its Optically Transparent Film in PVA, *Mater. Lett.*, **61**, 4725-4730, 2007.
29. Mohammadi N., *Physical Chemistry of Polymers*, Amirkabir University of Technology, Tehran, 1-284, 2015.
30. Umair M.M., Zhang Y., Iqbal K., Zhang Sh., and Tang B., Novel Strategies and Supporting Materials Applied to Shape-stabilize Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage-A Review, *Appl. Energy*, **235**, 846-873, 2019.