http://pmse.scu.edu.cn

聚乙二醇@聚乙烯醇同轴相变纤维的储热特性

徐 瑾，陈 龙，王金玉，何 燕
（青岛科技大学 机电工程学院，山东 青岛 266061）

摘要：以具有高相变焓的聚乙二醇（PEG 4000）为核层相变材料（PCM）、聚乙烯醇（PVA）为壳层支撑材料、绿色溶剂水为壳层和核层材料溶剂，通过同轴静电纺丝制备出不同核层纺丝液浓度、进液速度的核-壳相变纤维。扫描电镜和透射电镜照片显示，在PEG质量分数为45%、进液速度为0.06 mL/h时，PEG@PVA具有良好的形貌及较高含量的PEG，相变纤维核壳分界面明显。红外光谱分析显示，PEG与PVA化学相容性良好；差示扫描量热分析和热重分析表明，PEG@PVA熔融温度为62.8 ℃，熔融焓为86.40 J/g，封装效率为42.2%，并且相变纤维膜起始热分解温度较高，在经过500次热循环实验后，熔融焓约损失3.1%，仍能保持绝大部分相变能力；导热测试表明，PEG@PVA膜的热导率介于壳层PVA与核层PEG之间；模拟PEG@PVA膜在工作环境中的温度变化得到温度-时间曲线，结果表明，相变纤维膜可以有效地调节微环境的温度。

关键词：静电纺丝；同轴纤维；相变材料；储热性能
中图分类号：TQ340.64 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0134-10

随着世界经济的快速发展以及人口数量的持续增长，社会对于能源的需求量与日巨增。而煤、石油及天然气为代表的常规化石能源生成周期长，并且在使用过程中会向大气排放大量二氧化碳，造成温室效应及严重的环境污染[1,2]。因此，提高现有能源利用效率以及大力发展新型环保能源是解决能源问题及由此引起的环境问题的必要手段。当前，太阳能、地热能、风能、水能及生物质能等可再生能源在发展过程中面临着季节性、间歇性以及时空不匹配等问题。因此，大力发展清洁的能源存储材料及高效、科学的储能技术对解决能源利用过程中不匹配问题显得至关重要[3,4]。

热能存储技术作为一种重要的储能技术，通过对热量的储存和释放可以有效地解决能源利用过程中供需不平衡的矛盾。其中，热能存储方式主要包括显热存储、化学热存储及潜热存储3种[5,6]。潜热存储技术是利用相变材料介质在相变温度范围内发生相变进行热量的存储及释放，已广泛应用于工业余热回收、太阳能存储、智能纺织品、电子器件散热及建筑节能等领域[7,8]。

相变材料（PCM）具有能量存储密度大、相变过程接近恒温、化学稳定性好及成本较低等优点，是材料及能源科学领域中的研究热点[9,10]，是储能技术中最有效、最有前景的研究领域之一，其中有机PCM由于具有低腐蚀性、低过冷度、相变温度可调、化学稳定性好等优点而备受关注。然而，由于其固有的热导率低、相变过程中易泄露等问题限制了其在储能系统中的应用。PCM封装技术通过将PCM封装在支撑基体内，来限制PCM在发生固-液相变时运动空间，是一种防止PCM泄露、提高PCM热物理特性的有效策略。目前，较常用的PCM封装技术主要包括微胶囊法、多孔材料封装法、静电纺丝法[11]。

静电纺丝法是将PCM和支撑材料溶解在溶剂中，并将纺丝液注入特定溶液通道，在高压的作用

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0092
收稿日期：2023-07-10
基金项目：山东省泰山学者项目（ts20190937）
通讯联系人：徐瑾，主要从事碳纳米材料及分离膜研究，E-mail: lancyxu2013@163.com

下，喷丝口处的圆形纺丝液滴会逐渐演变成圆锥状，最终发出射流，纤维被拉伸的同时溶剂快速蒸发，最终固化在收集装置表面。目前，最常用的相变纤维制备技术主要包括单轴和同轴静电纺丝[12]。通过将PCM、支撑材料同时溶解在溶剂中进行混合静电纺丝是一种通用且方便的相变纤维制备方法。但在实际应用中，存在摩擦现象极易导致表面存在的PCM损耗。同轴纺丝通过将PCM溶解作为核层纺丝液、支撑材料溶解作为壳层纺丝液制备出核-壳结构相变纤维，对PCM具有更好的封装效果[13~15]。Yilmaz等[16]分别将聚乙二醇（PEG）和PA6溶解在甲酸和乙酸($V_{甲酸}$: $V_{乙酸}$=4:1)的混合溶液中，通过同轴纺丝制备了PEG@PA6核-壳相变纤维，并探究了埃洛石纳米管(HNTs)和改性HNTs负载到纤维核层对相变纤维性能的影响。Lu等[17]通过同轴纺丝制备了PW为核、PAN为支撑壳层的相变纤维，并研究了核层PW溶液进液速度对相变纤维形貌和储热性能的影响。

PEG作为一种常用的固-液有机相变储热材料，具有储热密度高、无毒性、无腐蚀性、相变温度可选范围广等优点。然而，液相泄漏和导热性差等问题限制了其实际应用。聚乙烯醇（PVA）具有较好的水溶性和成膜性，作为相变支撑层无需使用有毒有机溶剂。且2种材料都是水溶性的，纺丝过程绿色、环保。本文以具有高相变焓的PEG为核层相变材料、PVA为壳层支撑材料、水为壳层和核层材料溶剂，通过同轴静电纺丝制备出不同核层纺丝液浓度、进液速度的核-壳相变纤维，并对相变纤维的微观形貌、化学结构、热学性能进行了研究。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

聚乙二醇：M_n=4000，国药集团化学试剂有限公司；聚乙烯醇：X_n=1750，国药集团化学试剂有限公司；去离子水：电导率3.25 μS/cm，实验室自制。

1.2　核-壳相变纤维的制备

1.2.1　PEG溶液及PVA溶液的配制：首先，在装有一定质量的PEG中加入去离子水，密封后在室温条件下磁力搅拌2 h得到不同质量分数的PEG水溶液(30%，35%，40%，45%，50%)。在装有一定质量的PVA中加入去离子水，在室温下磁力搅拌1 h使PVA充分溶胀，随后将烧杯移入水浴锅中，将水浴温度从室温升至90 ℃并保温2 h，制备出质量分数10%的PVA水溶液。静置一段时间，待溶液中气泡消除后备用。

1.2.2　PEG@PVA核-壳相变纤维的制备：将配置好的PEG水溶液及PVA水溶液分别注入10 mL的注射器中，倒置注射器，使注射器口向上，缓慢地向上推进芯杆使注射器内的气泡排出。随后，将2支注射器连接至同轴喷头，并装入静电纺丝装置，不锈钢同轴喷头作为喷丝头连接到高压电源的正极。同轴喷头外针内径与外径分别为1.4 mm和1.8 mm，内针内径与外径为0.51 mm和0.82 mm。然后，在接地的滚动收集器上包裹一层锡纸作为纳米纤维收集装置。纺丝电压设定为20 kV，针尖和滚动收集器之间的距离为12 cm，壳层纺丝液进液速度设定为0.3 mL/h，核层纺丝液进液速度分别设定为0.02 mL/h，0.04 mL/h和0.06 mL/h。收集器转速设定为300 r/min，环境温度为25 ℃，相对湿度保持在45%~50%之间。最后，将制备的纳米纤维膜在室温真空干燥，去除残余溶剂。

1.3　测试与表征

1.3.1　形貌分析：裁剪0.5 cm×0.5 cm大小的纤维膜附在导电胶带上，喷金处理1 min。采用SEM（SU8010，日本日立公司）对纤维的表面形貌进行表征。加速电压5 kV，随机选取100根纤维，后采用Image J测量纤维平均直径。借助TEM（HT7800，日本日立公司）对复合纤维的结构形貌进行表征，加速电压设定为80 kV。

1.3.2　化学基团和物相分析：使用FT-IR（NICOLET iS50，赛默飞世尔科技有限公司）对纤维化学结构进行分析，采用衰减全反射(ATR)模式，扫描波数设定为500~4000 cm^{-1}。使用XRD（Rigaku MinFlex600，日本理学株式会社）对各样品的物相进行分析。扫描范围设定为2θ=5°~90°，扫描速率设定为10(°)/min，工作电压设定为40 kV，工作电流设定为200 mA。

1.3.3　储热性能分析：使用差示扫描量热仪（DSC1，梅特勒-托利多有限公司）对相变纤维膜的储热性能进行分析。温度范围0~60 ℃，加热和冷却速率5 ℃/min，氮气流量设定为50 mL/min。

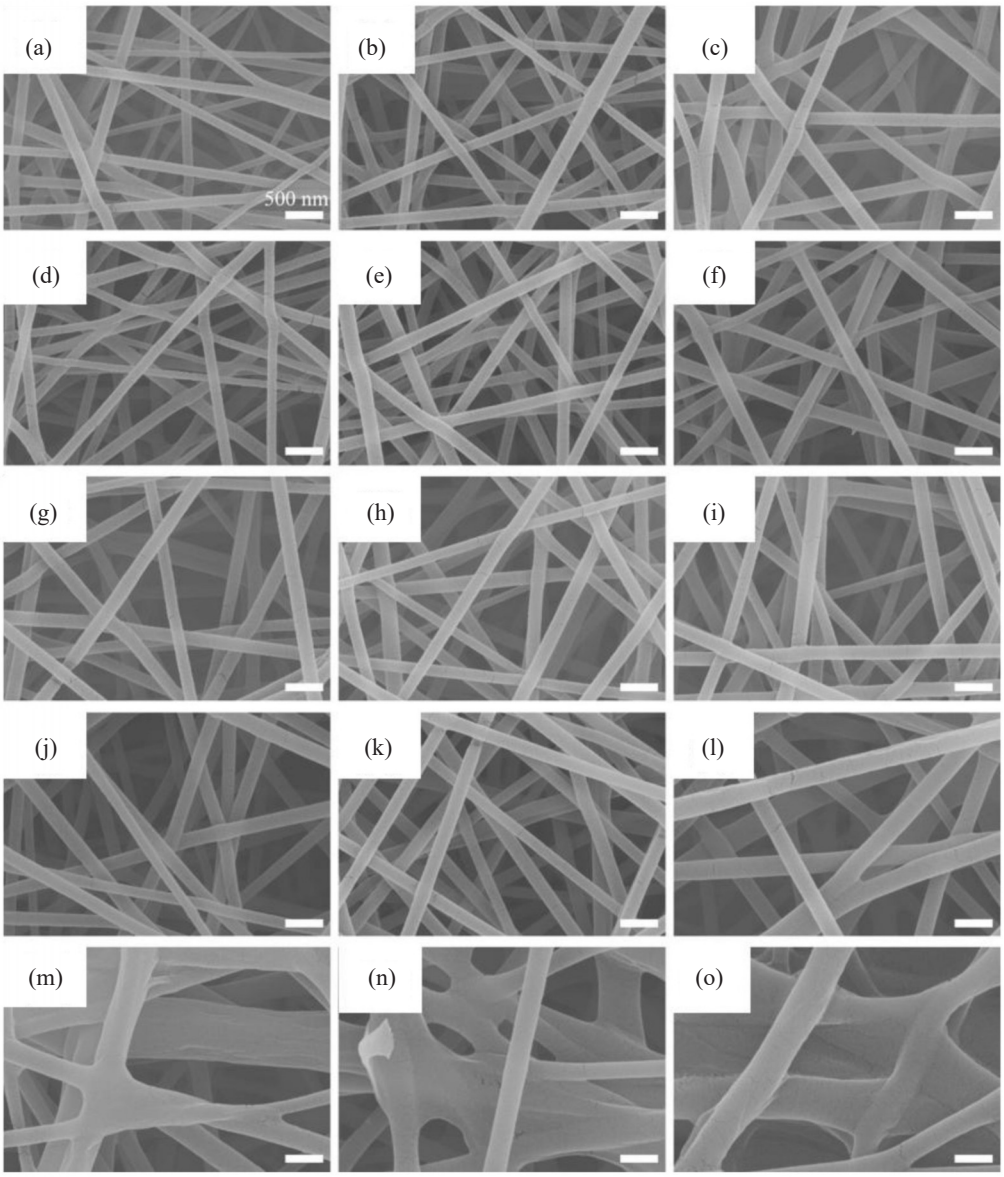


Fig. 1 SEM images of core-shell phase change fibers with PEG mass fractions of (a~c) 30%, (d~f) 35%, (g~i) 40%, (j~l) 45%, and (m~o) 50%, and PEG flow rates of (a, d, g, j, m) 0.02 mL/h, (b, e, h, k, n) 0.04 mL/h, (c, f, i, l, o) 0.06 mL/h

1.3.4 热稳定性分析：采用热重分析仪（TG 209F3，德国NETZSCH公司）在氮气氛围下(40 mL/min)对复合纤维膜的热稳定性进行分析。温度范围为50~600 ℃，加热速率为20 ℃/min。

1.3.5 热循环可靠性分析：使用DSC测试纤维膜的热循环稳定性，加热和冷却速率20 ℃/min，温度范围0~60 ℃。分别记录热循环100次、200次、300次、400次和500次后相变纤维的热性能数据。

1.3.6 热导率测试：利用导热系数测试仪（TC 3000，西安夏溪公司）对各个样品在30 ℃进行导热系数测试。

1.3.7 调温特性分析：调整高低温箱温度，使样品在10~70 ℃之间进行加热-冷却循环，通过数据记录仪（安捷伦34970温度记录仪、34908A数据采集卡）记录下夹在纤维膜中的热电偶温度得到温度-时间热响应曲线，时间间隔为10 s。

2 结果与讨论

2.1 PEG@PVA核-壳相变纤维的形貌分析

Fig.1中，在PEG质量分数为30%，35%，40%和45%的条件下，纤维都能保持表面光滑、轴向直径分布均匀、无珠状纤维的良好形貌。当核层进液速度

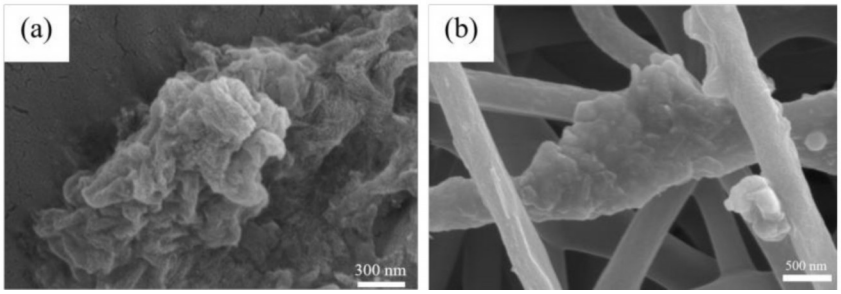


Fig. 2 SEM images of (a) PEG and (b) core-shell phase change fibers with the PEG concentration of 50% and PEG flow rate of 0.04 mL/h

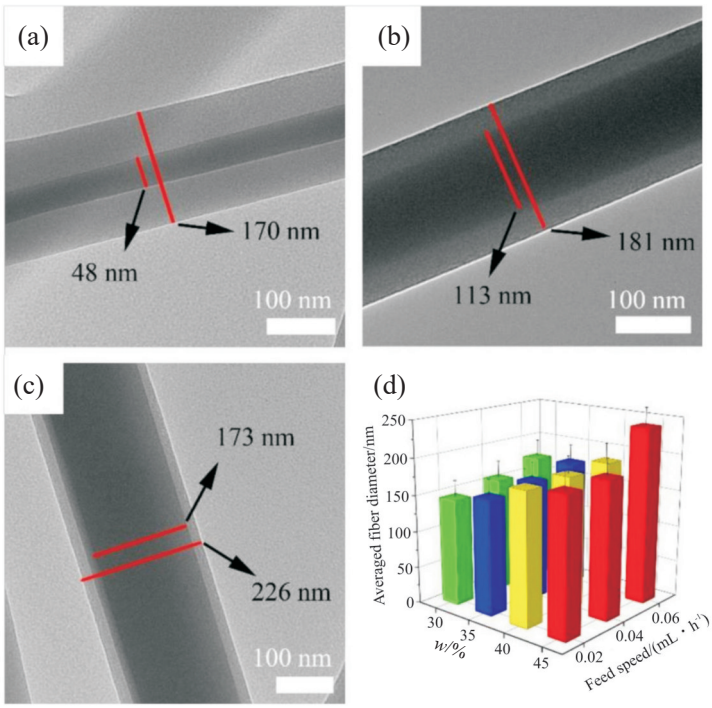


Fig. 3 TEM images of core-shell phase change fibers with the PEG concentration of 45% and flow rates of (a) 0.02 mL/h, (b) 0.04 mL/h, and (c) 0.06 mL/h; (d) diameter distributions

设定为0.02 mL/h时，将PEG质量分数从30%增大到45%，纤维平均直径从(145±23) nm增加到(186±27) nm，这意味着随着PEG浓度的增大，相变纤维中含有更高含量的PEG。然而，进一步增大PEG质量分数至50%，纤维直径大幅增加，相变纤维表面开始变得褶皱，并出现大面积粘连现象。Fig.2可以明显看出PEG裸露在纤维表面，这是由于PEG不具备可纺性，在PEG浓度过高的情况下，纺丝液滴在喷丝口处无法充分拉伸，PVA无法将PEG有效地封装在纤维核层。因此，50%的PEG不适合制备核-壳相变纤维。

此外，在核层纺丝液质量分数为30%，35%和40%时，随着进液速度的增加，纤维保持表面光滑、轴向直径均匀的良好形貌，纤维的平均直径略有增加，表明在相同PEG浓度下，PEG进液速度对纤维形貌的影响较小。当核层纺丝液质量分数为45%时，进液速度从0.02 mL/h增加到0.06 mL/h，纤维平均直径从(186±27) nm增加到(240±50) nm。这是由于随着进液速度的增大，更多的PEG被封装在PVA壳层内。直径标准差的大幅增加说明较高PEG含量会对纤维直径均匀性产生不利影响。

Fig.3(a~c)显示了PEG质量分数为45%时的核-壳相变纤维的TEM图，进一步印证了更高的进液速度可以使相变纤维获得更高的PEG含量。由于在

PEG质量分数为45%、进液速度为0.06 mL/h时制备的相变纤维具有较高的PCM含量和良好的表面形貌，因此用作后续进一步研究。

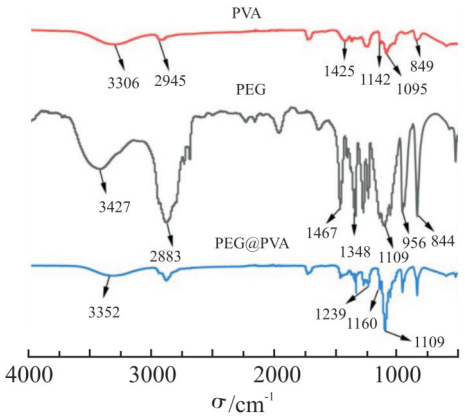


Fig. 4 Infrared spectra of the samples

2.2 相变纤维化学结构分析

为探究PVA壳层与PEG核层之间的结合方式，采用FT-IR对PVA，PEG及PEG@PVA纤维膜进行了表征。从Fig.4中可以看出，PVA在波数为3306 cm^{-1}处存在较宽的特征吸收峰，对应PVA分子中的—OH的伸缩振动，2945 cm^{-1}处的特征吸收峰对应C—H键的伸缩振动，1425 cm^{-1}为CH_2的弯曲振动峰，1142 cm^{-1}为C—C键的伸缩振动峰，1095 cm^{-1}为C—O键伸缩振动引起的羟基特征峰，849 cm^{-1}为C—C键伸缩振动引起的碳链特征峰。在PEG的红外曲线中，3427 cm^{-1}处的特征吸收峰对应于O—H基团的伸缩振动。2883 cm^{-1}为-CH_2基团的伸缩振动峰，1467 cm^{-1}和1348 cm^{-1}为—CH_2基团的弯曲振动峰。1109 cm^{-1}，956 cm^{-1}和844 cm^{-1}为C—O—C的伸缩振动吸收峰。对于PEG@PVA来说，—OH的吸收峰发生位移，3306 cm^{-1}到3352 cm^{-1}，这是由于PEG与PVA之间的氢键作用。此外，PEG@PVA中的C—O的伸缩振动峰也发生了位移，这也表明了PEG和PVA之间存在氢键。在PEG@PVA核-壳相变纤维膜的红外光谱中，可以发现存在PEG和PVA所有的特征峰，表明PVA有效地将PEG封装在相变纤维中。此外，PEG@PVA的FT-IR曲线中除PVA和PEG特征峰外无新的特征峰产生，意味着PVA与PEG之间为物理结合。

为进一步验证相变纤维成分，采用XRD对制备的相变纤维膜的结构进行表征，结果如Fig.5所示。在PVA曲线中，2θ为19.8°出现的强衍射峰对应PVA的(101)晶面。在PEG曲线中，2θ为19.3°和23.5°处存在2个狭窄尖锐的特征结晶峰，表明纯PEG的结晶度很高。在PEG@PVA曲线中，衍射峰位置与PEG和PVA衍射峰位置相匹配，并且没有新的峰出现。说明在静电纺丝过程中，PEG与PVA没有发生化学反应，与FT-IR结论一致。此外，PEG@PVA复合膜中PEG的结晶峰较弱，一方面是复合膜中PEG含量较纯PEG少，另一方面是PVA对PEG的限域作用及PVA与PEG分子之间的氢键作用限制了PEG的晶体生长。

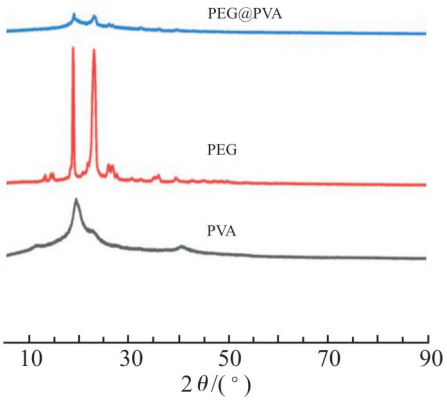


Fig. 5 XRD patterns of the samples

2.3 相变纤维的储热性能

从Fig.6和Tab.1中可以看出，在测定温度范围内纯PVA纤维DSC曲线在升温及降温过程中没有出现熔融峰及结晶峰，意味着PVA作为PEG的封装外壳对相变纤维的焓值没有贡献。纯PEG在升温过程中出现1个吸热峰，降温过程中出现1个放热峰，PEG@PVA相变纤维在升降温过程中具有与之相似的吸放热特性，是一种可逆的纤维材料。PEG@PVA相变纤维的熔融温度为62.8 ℃，比纯PEG高1.9 ℃，结晶温度为31.7 ℃，比纯PEG低3.4 ℃，这意味着PEG在相变纤维中熔融及结晶过程的延迟。主要有两方面原因：一方面为在PEG熔融过程中，PEG被PVA封装在核层，热量需穿过PVA壳层才能被PEG吸收发生相变，PVA起到阻碍热量传递的作用，结晶过程亦是如此；另一方面，PEG被PVA壳层限域在纤维内部及PVA分子与PEG分子间存在的氢键作用，都会对PEG分子链的运动起到限制作用，阻碍PEG的结晶。并且部分处于无定形态的PEG由于运动受

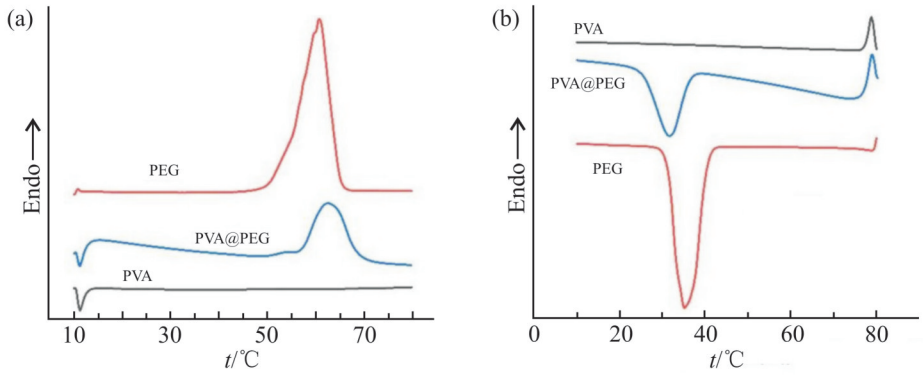


Fig. 6 DSC curves of PVA, PEG and PEG@PVA

Tab. 1 Thermophysical parameters of PVA, PEG and PEG@PVA

Samples	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c /(J·g^{-1})
PVA				
PEG	60.9	204.6	35.1	187.9
PEG@PVA	62.8	86.4	31.7	86.0

限，不能自由发生相变，失去储热能力。PEG@PVA相变纤维的封装效率（R）可以通过计算样品的熔融焓得到，如式(1)[18]

$$R=\frac{\Delta H_{\mathrm{m,composite}}}{\Delta H_{\mathrm{m,PEG}}} \tag{1}$$

式中：$\Delta H_{\mathrm{m,composite}}$和$\Delta H_{\mathrm{m,PEG}}$——分别为PEG@PVA相变纤维的熔融焓值和PEG的熔融焓值。制备的PEG@PVA相变纤维的熔融焓为86.40 J/g，计算得PEG在相变纤维中的封装效率约为42.2%。Fig.7是本文制备的相变纤维与现有文献报道的相变纤维的熔融焓值对比，通过对比可以发现，本文制备的相变纤维具有更高的熔融焓值，储热性能更好。

2.4 相变纤维的热稳定性

从Fig.8中PVA的热降解曲线可以看出，在温度升到150 ℃时，PVA纤维膜约有4%的质量损失，这对应着PVA纤维膜在空气中吸附的水蒸气及自由水的失去。PVA纤维膜的热降解过程主要包括2个阶段：第1阶段为270~350 ℃之间，PVA分子中碳链的分解(C—C键主链和C—O键的断裂分解)；第2阶段为350~550 ℃之间对应着PVA分子中剩余—OH的热分解。PEG的起始热分解温度为353.2 ℃，结合

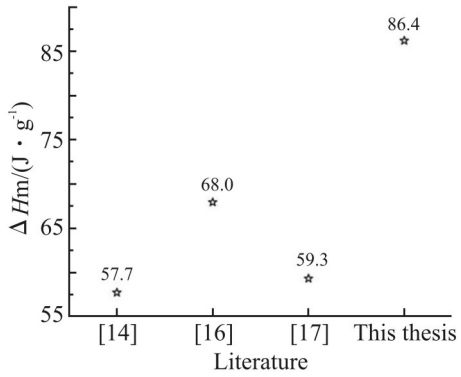


Fig. 7 Comparison of ΔH_m of fibers reported in other literatures

TG与DTG曲线，可得PEG热分解过程由1步完成，在433.5 ℃分解结束。此外，PEG@PVA纤维膜与PVA有相似的TG及DTG曲线，在第1阶段最大分解速率处温度与PVA相近，但最大分解速率较PVA低，这是由于纤维中存在的PEG的热起始分解温度比PVA约高80 ℃，且由于PVA对PEG的限域封装，对PEG热分解起到了延缓作用。在第2阶段热分解对应着PEG分子的热解及剩余PVA的热分解。相变纤维在实际工作中的温度一般不会超过100 ℃，而PEG@PVA纤维膜在100 ℃下只有部分水蒸气的蒸发。因此，制备的PEG@PVA相变纤维具有良好的

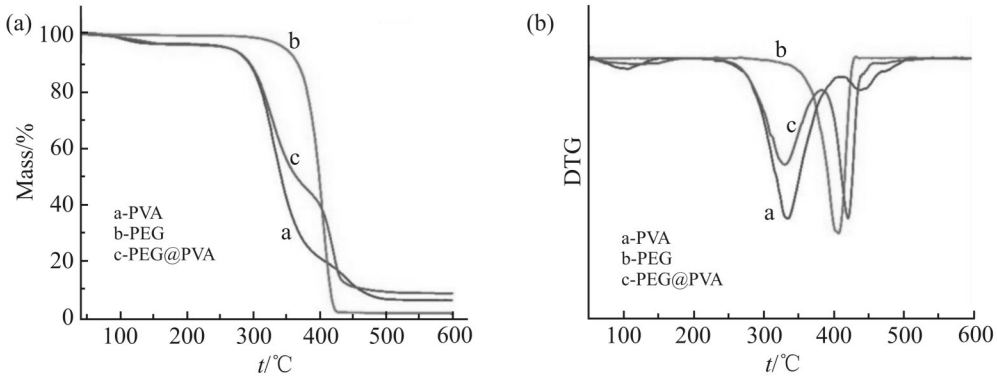


Fig. 8 (a)TG and (b)DTG curves of PVA, PEG, and PEG@PVA

Tab. 2 Thermal degradation parameters of PVA, PEG and PEG@PVA

Samples	T_{on}/℃	T_{d1}(℃, %·min^{-1})	T_{d2}(℃, %·min^{-1})	T_{off}/℃
PVA	274.5	(334.2, -23.24)	(440.1, -4.65)	538.3
PEG	353.2	(405.4, -25.11)		433.5
PEG@PVA	275.3	(330.4, -15.33)	(420.9, -23.01)	534.9

T_{on}: onset of thermal decomposition temperature; T_{d1} and T_{d2}: coordinates at the maximum thermal decomposition rate at the first and second stage of thermal decomposition; T_{off}: ending thermal decomposition temperature

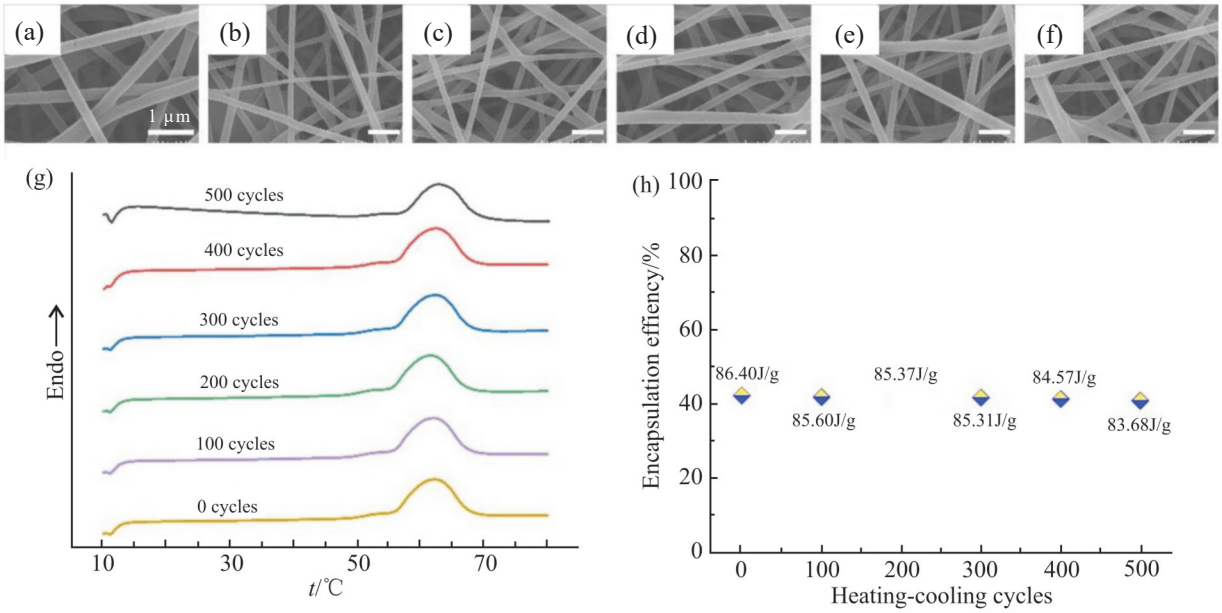


Fig. 9 Thermal cycling test of PEG@PVA: (a~f) SEM images after 0, 100, 200, 300, 400, 500 thermal cycles; (g) DSC ramp-up curve; (h) melt enthalpy and encapsulation efficiency

热稳定性。

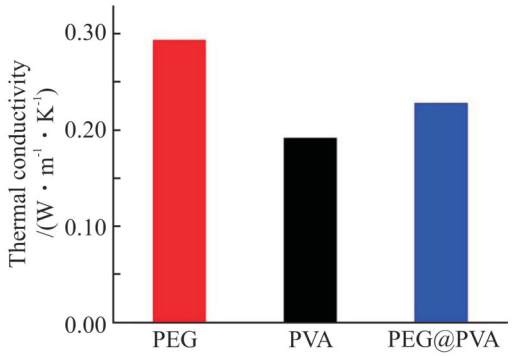


Fig. 10 Thermal conductivity of PVA, PEG and PEG@PVA

2.5 相变纤维的热可靠性

在实际工作中,相变纤维的热可靠性和长期重复使用性非常重要。因此,对PEG@PVA相变纤维在10~80 ℃之间进行了100,200,300,400和500次加热-冷却循环,并对热循环前后相变纤维的形貌及DSC曲线进行记录。如Fig.9(a~f)所示,经过500次热循环测试后,相变纤维仍能保持表面光滑的圆柱状形态,这意味着PVA作为纤维壳层有效的将PEG封装在纤维内部,多次热循环后PEG未从纤维内泄露。此外,从Fig.9(g, h)可以看出,经过多次热循环后,PEG@PVA相变纤维在熔融过程中仍能保持一致的熔融行为,熔融温度基本不变,DSC曲线无明显变化。在500次热循环后,相变纤维的熔融焓只有轻微减少,由86.40 J/g减少到83.68 J/g,约损失3.1%,封装效率由42.2%降至40.9%。表明PEG@PVA相变纤维在经历多次吸放热过程后,仍能保持大部分蓄热能力,可在工作环境中长期使用。

2.6 相变纤维的热导率

热导率是衡量复合PCM在实际工作中储热及放热效率的一个重要指标。利用导热仪测试了PVA,PEG和PEG@PVA纤维的热导率,测试结果如Fig.10所示。纯PEG的热导率为0.292 W/(m·K),PVA纤维膜的热导率为0.191 W/(m·K),PEG@PVA纤维膜的热导率为0.227 W/(m·K),介于PVA与PEG之间,符合复合材料的热导率规律,这与DSC测试结果一致,PVA将PEG有效封装在纤维核层,阻碍了相变纤维相变过程中热量的传递,导致PEG熔融及结晶过程的延迟。

2.7 相变纤维的调温性能

PEG@PVA相变纤维膜的调温特性通过测试纤维膜在熔融及结晶过程中的温度-时间曲线来表征。通过设定高低温箱温度从10 ℃升至80 ℃并保温几分钟后降至10 ℃来模拟相变纤维膜在工作环境中温度变化。

PVA膜和PEG@PVA膜的温度-时间曲线如Fig.11所示,在升降温过程中,PVA表现出了单一的温度变化速率,没有出现吸放热温度平台,这是由于PVA在此温度区间不发生相变进行潜热的存储与释放。而PEG@PVA纤维膜在升降温过程中均出现了温度平台,意味着在温度平台处纤维中的PEG发生相变进行潜热的存储与释放,在升温过程中温度平台出现在60 ℃左右,持续时间约120 s,降温过程温度平台出现在45 ℃左右,持续时间约300 s。当PEG相变过程完成后,升降温速率开始变大,相变调温过程结束。相比于升温过程,降温过程较缓慢,且温度

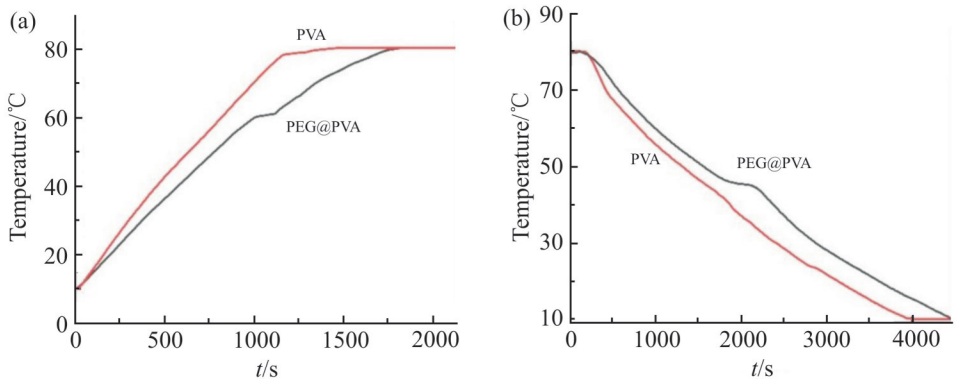


Fig. 11 Thermoregulation curves of PVA, PEG@PVA: (a) warming up process; (b) cooling down process

平台出现时间也较长，这是由于高低温箱内升降温速率不同导致。因此，PEG@PVA相变纤维膜具有温度调节功能，在环境温度高于相变温度时吸收热量，当温度降低时释放吸收的热量，来实现对微环境温度的调节。

3 结论

本文采用同轴静电纺丝法制备了PEG@PVA核-壳相变纤维膜，解决了单轴静电纺丝表面相变材料易损失的问题，并且避免了纺丝过程中有机溶剂挥发对环境的污染问题。对制得的PEG@PVA相变纤维膜的形貌、结构及热特性进行了表征。结果表明，在PEG溶液质量分数为45%、进液速度为0.06 mL/h时，PEG与PVA之间属于物理结合，纤维形貌良好，核壳分界面明显。PEG@PVA相变纤维膜的储热能力和热稳定性良好，具有86.40 J/g的熔融焓以及275.3 ℃的起始热分解温度。PEG@PVA相变纤维膜还具有优异的热可靠性及温度调节能力，在热管理系统、智能纺织物、余热回收以及电子器件散热等领域具有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] Yu Y, He L F, Lu P, *et al*. Preparation, performances and applications of multi-functional photoluminescence form-stable phase change materials[J]. Polymer, 2020, 189: 122211.

[2] Huang H, Shi T Y, He R, *et al.* Phase-changing microcapsules incorporated with black phosphorus for efficient solar energy storage[J]. Advanced Science, 2020, 7: 2000602.

[3] Tan Y Z, Xiao Y, Chen R, *et al.* High latent heat and recyclable form-stable phase change materials prepared via a facile self-template method[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125265.

[4] Chen T, Liu C, Mu P, *et al*. Fatty amines/graphene sponge form-stable phase change material composites with exceptionally high loading rates and energy density for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 382: 122831.

[5] Sheng N, Zhu R, Dong K X, *et al.* Vertically aligned carbon fibers as supporting scaffolds for phase change composites with anisotropic thermal conductivity and good shape stability[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 4934-4940.

[6] Yang H Y, Wang S Y, Wang X, *et al*. Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2020, 261: 114481.

[7] Cai Z D, Liu J, Zhou Y X, *et al*. Flexible phase change materials with enhanced tensile strength, thermal conductivity and photo-thermal performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 219: 110728.

[8] 马素德, 宋国林, 樊鹏飞, 等. 相变储能材料的应用及研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 161-164.
Ma S D, Song G L, Fan P F, *et al.* The application and development of phase change materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(8): 161-164.

[9] Kou Y, Sun K Y, Luo J P, *et al*. An intrinsically flexible phase change film for wearable thermal managements[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 508-514.

[10] 王中立, 郭晨忱, 胡先海, 等. 阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 96-103.
Wang Z L, Guo C C, Hu X H, *et al.* Preparation and properties of phase change energy storage microcapsules with silicon-containing anionic waterborne polyurethane as shell material[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 96-103.

[11] Abdeali G, Bahramian A R, Abdollahi M. Review on nanostructure supporting material strategies in shape-stabilized phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 29: 101299.

[12] Wu Y, Chen C Z, Jia Y F, *et al.* Review on electrospun ultrafine phase change fibers (PCFs) for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2018, 210: 167-181.

[13] Hemmatian B, Heidarzadeh N, Fard G C, *et al*. Fabrication of phase-change core/shell nanofibers based on a eutectic fatty acid mixture to control body temperature fluctuations[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 245: 122738.

[14] Lu Y, Xiao X D, Zhan Y J, *et al.* Core-sheath paraffin-wax-loaded nanofibers by electrospinning for heat storage[J]. ACS

Applied Materials & Interfaces, 2018, 10: 12759-12767.

[15] Nguyen T T T, Lee J G, Park J S. Fabrication and characterization of coaxial electrospun polyethylene glycol/polyvinylidene fluoride (core/sheath) composite non-woven mats [J]. Macromolecular Research, 2011, 19: 370-378.

[16] Yilmaz R B, Bayram G, Yilmazer U. Effect of halloysite nanotubes on multifunctional properties of coaxially electrospun poly(ethylene glycol)/polyamide-6 nanofibrous thermal energy storage materials[J]. Thermochimica Acta, 2020, 690: 178673.

[17] Lu Y, Xiao X D, Fu J, *et al.* Novel smart textile with phase change materials encapsulated core-sheath structure fabricated by coaxial electrospinning[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 532-539.

[18] 祝业林. SiO_2基复合壁材相变纳米胶囊的制备与性能研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院,2019.

Zhu Y L. Preparation and properties of phase change nanocapsules for SiO_2-based composite wall materials[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.

Thermal Storage Properties of Poly(ethylene glycol)@Poly (vinyl alcohol) Coaxial Phase Change Fibers

Jin Xu, Long Chen, Jinyu Wang, Yan He

(*College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China*)

ABSTRACT: PEG 4000 with high phase change enthalpy was used as core layer PCM, PVA as shell layer support material, and green solvent water as solvent for the shell and core layer materials, and the core-shell phase change fibers with different core layer spinning solution concentrations and feed rates were prepared by coaxial electrostatic spinning. SEM and TEM photographs show that at a PEG concentration of 45% and an inlet rate of 0.06 mL/h, PEG@PVA has a good morphology and high content of PEG, and the core-shell partitioning interface of the phase change fibers is obvious. FT-IR spectra show that the chemical compatibility between PEG and PVA is good. The results of DSC and TG display that the melting temperature of PEG@PVA is 62.81 ℃, the melting enthalpy is 86.40 J/g, and the encapsulation efficiency is 42.2%. The thermal onset decomposition temperature of the phase change fibers is high, and the melt enthalpy loss is about 3.1% after 500 thermal cycles of the experiment, which can still maintain most of the phase change ability. Thermal conductivity tests show that the thermal conductivity of the PEG@PVA membrane is between that of the shell layer PVA and core layer PEG. Temperature-time curves were obtained by simulating the temperature changes of the PEG@PVA membrane in working environment, and the results show that the phase change fiber membrane can effectively regulate the temperature of microenvironment.

Keywords: electrostatic spinning; coaxial fibers; phase change materials; thermal storage properties