



## EŞ EKSENLİ ELEKTRO LİF ÇEKİM YÖNTEMİ İLE TERMAL ENERJİ DEPOLAMA ÖZELLİKLİ KOMPOZİT NANOLİF ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Gizem ÖZMEN, Sennur ALAY AKSOY\*

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Yağ Asidi, Polimetil Metakrilat, Kompozit Nanolif, Eş Eksenli Düze, Elektro Lif Çekimi.</i>	Bu çalışmada, katı-sıvı faz değişim maddesi (FDM) olan yağ asitleri eş eksen düzeli (iç içe geçmiş iki düze) elektro lif çekim sistemi kullanılarak polimer kılıf tarafından kapsüllenmiştir. Böylece FDM'nin nanolif yapı içerisine öz madde olarak hapsedilmesi ve öz/kılıf yapısında ısı depolama/yayma özellikli kompozit nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada nanolif üretimi için polimetil metakrilat (PMMA) polimeri, FDM olarak kaprik asit (KA), laurik asit (LA) ve miristik asit (MA) yağ asitleri kullanılmıştır. Üretilen nanoliflerin 19 ile 144 j/g aralığında değişen oranlarda ısı depolama özellikleri ve minimum 195 °C ve üzeri termal bozunma sıcaklıkları sundukları belirlenmiştir. Yağ asidi çözeltisinden ibaret öz madde içerisine iletken grafen ilavesinin homojen çaplı, düzgün yüzeyli ve silindirik şekle sahip nanolif üretimine olanak sunduğu belirlenmiştir. En yüksek enerji depolama kapasitesi laurik asit için elde edilmiş ve özellikle laurik asit/PMMA ve kaprik asit/PMMA içerikli kompozit nanoliflerin yüksek ısı depolama kapasitesine sahip termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## AN INVESTIGATION ON THE PRODUCTION OF COMPOSITE NANOFIBERS HAVING THERMAL ENERGY STORAGE PROPERTY BY CO-AXIAL ELECTROSPINNING METHOD

Keywords	Abstract
<i>Fatty Alcohol, Polymethyl Methacrylate, Composite Nanofiber, Co-Axial Nozzle, Electrospinning.</i>	In this study, fatty acids, which were solid-liquid phase-change material (FDM), were encapsulated by the polymer sheath using a coaxial (two intertwined nozzles) electrospinning system. Thus, FDM was confined in the nanofiber structure as a core material and the composite nanofibers with heat storage/releasing properties in core/sheath structure were produced. In the study, polymethylmethacrylate (PMMA) polymer was used for nanofiber production, capric acid (CA), lauric acid (LA) and myristic acid (MA) fatty acids as FDM were used. The produced nanofibers offered heat storage properties ranging from 19 to 144 j/g, and their thermal decomposition temperature was determined as a minimum of 195 °C. It was concluded that the addition of conductive graphene into the core material consisting of fatty acid solution enabled the production of nanofiber with a homogeneous diameter, smooth surface and cylindrical shape. The highest energy storage capacity was obtained for lauric acid and it was concluded that composite nanofibers containing lauric acid/PMMA and capric acid/PMMA can be used as thermal energy storage material with high heat storage capacity.

### Alıntı / Cite

Özmen, G., Alay Aksoy, S., (2020). Eş Eksenli Elektro Lif Çekim Yöntemi ile Termal Enerji Depolama Özellikli Kompozit Nanolif Üretimi Üzerine Bir Araştırma, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(4), 1248-1259.

### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

G. Özmen, 0000-0002-1680-0737  
S. Alay Aksoy, 0000-0002-5878-6726

### Makale Süreci / Article Process

<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b>	08.11.2020
<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b>	03.12.2020
<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b>	05.12.2020
<b>Yayın Tarihi / Published Date</b>	25.12.2020

\* İlgili yazar / Corresponding author: sennuralay@sdu.edu.tr, +90-246-211-1187

## 1. Giriş (Introduction)

Artan enerji tüketimine karşın azalan enerji kaynakları, enerjinin verimli kullanımını ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının değerlendirilmesi konusunu günümüzün öncelikle araştırılması gereken konuları haline getirmiştir. Ayrıca, daha yenilikçi, koruma ve konfor sunan ürünlere yönelik yeni yaşam tarzı trendleri, gelişmiş ısı yönetim çözümleri sunan alternatif malzemeler yaratmada ana itici güç haline gelmiştir (Noyan vd., 2018). Bir tür termal enerji depolama malzemesi olan faz değişim malzemeleri bu kapsamda pek çok disiplinde araştırılmaktadır. Gizli ısı depolama malzemeleri olarak da bilinen faz değişim malzemeleri faz değişim prosesleri boyunca gizli ısı enerjisi absorblayıp salabilen malzemelerdir. Faz değişim malzemeleri pek çok sektörde, ısıtma, serinletme, ısı düzenleme gibi amaçlar için enerji depolama malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Tekstil sektöründe, başlangıçta giysilerde termal konforu geliştirme amaçlı kullanılıyorken günümüzde ısıtma, serinletme ve özellikle ısı regülasyon amaçlı ev tekstili, koruyucu giysi, medikal ürünler vb. alanlarda FDMler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. FDMler, belirli bir sıcaklıkta eriyen ve katılaştıran ve bu sırada yüksek kapasitede gizli ısı enerjisi depolayan ve yayan maddelerdir (Giro-Paloma, 2016; Genç, 2016). Ortam sıcaklığı erime sıcaklığına ulaştığında, FDM erimeye başlar ve erimesi tamamlanıncaya kadar ortamdan gizli ısı absorbe eder. Sıcaklık katılma sıcaklığına kadar düştüğünde ise FDM katılma süreci tamamlanıncaya kadar depoladığı ısı enerjisini geri verir (Mondal, 2008). Bu maddeler, yüksek ısı depolama kapasiteleri yanında farklı son kullanım alanlarının gereksinimlerine uygun faz geçiş sıcaklıklarına sahip olmaları, ısı alışı- verışı yaparken sıcaklıklarının hemen hemen sabit kalması ve düşük hacim değişikliğine maruz kalmaları nedeniyle termal enerji depolama malzemeleri olarak tercih edilmektedirler (Ceylan vd., 2017; Cai vd., 2012; Günerhan, 2004).

FDMler arasında önemli bir yere sahip, organik esaslı katı-sıvı faz değişim malzemeleri pek çok alanda en çok tercih edilen FDM türleridir. Bu maddeler katıdan sıvıya ve tam tersi faz değiştirme prosesleri sırasında gizli ısı enerjisi absorbe edip yayabilmektedirler. Bu yapıları itibari ile akışkan sıvı faza geçtiklerinde katı formda tutulabilmeleri için bir yapı içerisine paketlenmeleri gerekmektedir. Bu paketleme teknikleri arasında şekilsel olarak stabilize edilmiş FDM ürünleri önemli yer tutmaktadırlar. Şekilsel olarak stabilize edilmiş FDM üretiminde FDM materyal uygun bir polimer matriks yapı içerisine hapsedilmekte ve bu yapı içerisinde, dışarıya sızmadan katı-sıvı faz geçişinin tamamlanması sağlanmaktadır. Bu tür malzemelerin üretiminde hazırlanan polimer çözeltisi içerisine FDM karıştırılıp, polimerin çözücüsünün buharlaştırılması ile FDM'nin polimer matriks içerisinde hapsedilmesi sağlanmaktadır (Sarı vd., 2018; Zhang vd., 2018; Wu ve Wang, 2015; Qian vd., 2015; Alkan vd., 2012; Şentürk vd., 2011). Özellikle son yıllarda yapılan araştırmalarda şekilsel olarak stabilize edilmiş FDM üretimi için elektro lif çekim yöntemi kullanılmaktadır. Elektro lif çekim tekniği basit ve çok yönlü bir metot olup, elektrostatik kuvvet ile bir polimer çözeltisinin nanometre ile mikronun altında değişen çapta liflere dönüştürülmesini sağlamaktadır (Cai, vd., 2012; Hu ve Yu, 2014; Zdraveva vd., 2015). Teknik, ultra ince, yüksek yüzey alanına sahip, gelişmiş termal özellikte, hafif ve çeşitli kompozit materyallerle birlikte doğrudan kullanım için uygun yapıda FDM esaslı ürün geliştirme avantajları nedeniyle dikkat çeken bir tekniktir (Cai vd., 2012; Sun vd., 2015; Noyan vd., 2018). FDM-kompozit nanolifler ya tek düze ya da çift düze (eş eksenli, co-axial) elektro lif çekim yöntemleri ile üretilmektedir (Sun vd., 2015).

Günümüzde ısı depolama ve ısı düzenleme özellikli nanolif üretimi için araştırmalar eş eksenli elektro lif çekim yöntemi üzerine odaklanmıştır. Tek düzeli elektro lif çekim yönteminden farklı olarak, eş eksenli elektro lif çekim yöntemi, öz-kılıf yapıları nanolif üretimi için çekirdek (öz) maddenin nanolif oluşturan polimer kılıf içerisine enkapsülasyonunu sağlayan bir teknik olup, geliştirilen lif yapısı itibari ile tek düzeli elektro lif çekim yönteminden farklı ve avantajlı bir tekniktir (Hu ve Yu 2014; Lu vd., 2018). Geliştirilen öz-kılıf yapıları lifin kesitinde öz madde olarak hapsedilen FDM'nin çevresel koşullardan korunması ve kılıf yapıdan dışarıya sızması önlediği için daha stabil şekilsel olarak stabilize edilmiş kompozit yapı üretimine olanak sunmaktadır (Lu vd., 2019). Yöntem hem hidrofilik hem de olefilik FDMlerin enkapsülasyonuna olanak sunar ve FDM kompozit liflerin mekanik özelliklerini geliştirir (Noyan vd., 2018).

Bu çalışmada, eş eksenli elektro lif çekim yöntemi kullanılarak termal enerji depolama özellikli kompozit nanoliflerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, yağ asitleri öz madde, PMMA polimeri kılıf polimeri olarak kullanılmıştır.

## 2. Kaynak Araştırması (Literature Survey)

Bu çalışmada gizli ısı enerjisi depolama/yayma ve ısı düzenleme özellikli FDM nanolif üretimi için eş eksenli elektro lif çekim yönteminin kullanımına odaklanılmıştır. Bu amaca yönelik olarak çalışmada konu ile ilgili yapılan araştırmalar incelenmiştir. Literatürde farklı tür FDMlerin eş eksenli elektro lif çekim sistemi ile kapsülasyonu ve nanolif üretimi konusunda araştırmalar mevcuttur. McCann ve arkadaşları (2006) TiO<sub>2</sub>-poli(vinil prolidon) (PVP) kılıf içerisinde uzun zincirli hidrokarbon içeren nanolifleri eriyikten eş eksenli elektro lif çekim yöntemi ile üretmiştir. Chen ve arkadaşları (2013) eş eksenli elektro lif çekim yöntem ile termal enerji depolama amaçlı

polietilen glikol/selüloz asetat öz-kılıf yapılı nanolif üretmişlerdir. Van Do, Nguyen ve Park (2013) eykosan/poli(vinilindin florür) öz/kılıf yapılı nanolifleri eriyikten eş eksenli elektro lif çekim yöntemi ile üretmişlerdir. Hu ve Yu (2014) eş eksenli elektro lif çekim yöntemi ile doğal vaks içeren poliüretan nanolif esaslı kompozit biyo-FDM üretmişlerdir. Dang ve arkadaşları (2015) tek düzeli ve eş eksenli elektro lif çekim yöntem ile polietilen glikol yüklü poli(vinilindin florür) nanolifler üretmişlerdir. Sun ve arkadaşları (2015) aynı metot ile parafinik oktadekan/polivinil bütiral nanolifler üretmişlerdir. Sarier ve arkadaşları (2016) polietilen glikol polimerini aşıladıkları poliakrilonitril polimerini öz, saf poliakrilonitril polimerini kılıf polimeri olarak kullanarak ısı düzenleme özellikli nano yüzeyleri eş eksenli elektro lif çekim yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Babapoor ve arkadaşları (2017) polietilen glikol polimerini öz, poliamid 6 polimerini kılıf polimeri olarak kullanıp öz/kılıf yapılı nanolif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Wan ve diğerleri (2016), poliakrilonitril polimerinin kılıf, parafin yağlarının öz madde olduğu FDM nanolif üretimi gerçekleştirmişlerdir. Noyan ve arkadaşları (2018) polietilen glikol metil eter ve polietilen glikol polimerlerini FDM, poliakrilonitril polimerini lif oluşturu polimer olarak kullanarak eş eksenli elektro lif çekim sistemi ile öz/kılıf yapıda nanolifli yüzeyler üretmişlerdir. Lu ve arkadaşları (2018) ise polimetil metakrilat kılıf içerisine parafin vaksı aynı yöntem ile kapsülleyecek öz/kılıf yapıda nanolif üretmişlerdir. Başka bir çalışmada Lu ve arkadaşları (2019) parafin vaksı poliakrilonitril kılıf içerisine eş eksenli elektro lif çekim sistemi ile kapsüllemişlerdir.

Literatür araştırmasından da görüldüğü üzere, eş eksenli elektro lif çekim yöntemini kullanarak, hidrofilik ve hidrofobik farklı tür FDMleri, farklı polimerler içerisine enkapsüle edecek şekilde nanolif üretimi ile ilgili araştırmalar özellikle 2010'lu yıllardan itibaren yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda da görüldüğü üzere FDM olarak genellikle polietilen glikol ve parafinler kullanılmıştır. Ancak bu çalışmaya konu olan yağ asitlerinin öz madde olarak kullanıldığı, eş eksenli elektro lif çekim yöntemi ile üretilmiş FDM nanolifler ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Örneğin, Hemmatian ve arkadaşları (2020) yağ asidi ötektik karışımlarını öz madde olarak içeren Naylon 6 polimer kılıflı nanolif ürettikleri çalışmalarında laurik asit/palmitik asit ikili ötektik karışımlarını kullanmışlardır. Literatürde, yağ asidi içerikli nanolif üretimi ile ilgili olarak hazırlanan polimer çözeltisi içerisine yağ asitlerinin karıştırılması ve karışımdan şekilsel olarak stabilize edilmiş FDM nanolif üretimi üzerine araştırmalar da mevcuttur (Chen vd, 2008; Cai vd, 2012). Bu çalışmada, özellikle koruyucu giysi yapılarına, sıcaklık duyarlı madde taşıma ekipmanlarına veya medikal ürünlere dahil edilebilecek nitelikte gizli ısı depolama/yayma özellikli kompozit nanolifli yüzey üretimi amaçlanmıştır. Bu amaçla üç farklı yağ asidinin, eş eksenli elektro lif çekim sistemi ile polimetil metakrilat polimer kılıf içerisine enkapsülasyonu ile ısı depolama ve ısı düzenleme özellikli kompozit nanolif yüzeylerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanoliflerin ısı depolama/yayma özellikleri yanında kimyasal yapıları ve morfolojileri araştırılmıştır. Yapılan bu araştırma üretilen FDM nanoliflerin öz/kılıf madde içerikleri itibari ile literatürden farklıdır.

### 3. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

#### 3.1. Materyal (Material)

Öz/kılıf yapılı gizli ısı depolama özellikli nanoliflerin üretiminde kılıf yapıyı oluşturmak için polimetil metakrilat (Aldrich, molekül ağırlığı 350.000) polimeri kullanılmıştır. Nanoliflerin öz maddesini oluşturan gizli ısı depolama özellikli maddeler olarak ise saflıkları %98 ve üzeri olan kaprik asit (KA;  $C_9H_{19}COOH$ , dekanolik asit, Alfa Aesar), laurik asit (LA;  $C_{11}H_{23}COOH$  dodekanoik asit, Alfa Aesar) ve miristik asit (MA;  $C_{13}H_{27}COOH$  tetradekanoik asit, Aldrich) yağ asitleri kullanılmıştır. Kullanılan yağ asitlerinin erime sıcaklıkları sırasıyla KA için 29-33 °C, LA için 43-45 °C ve MA için 52-54 °C'dir. Sırasıyla erime ve katılma entalpileri LA için 183 ve 184 j/g, KA için 156 ve 154 j/g ve miristik asit için 187 ve 184 j/g'dir.

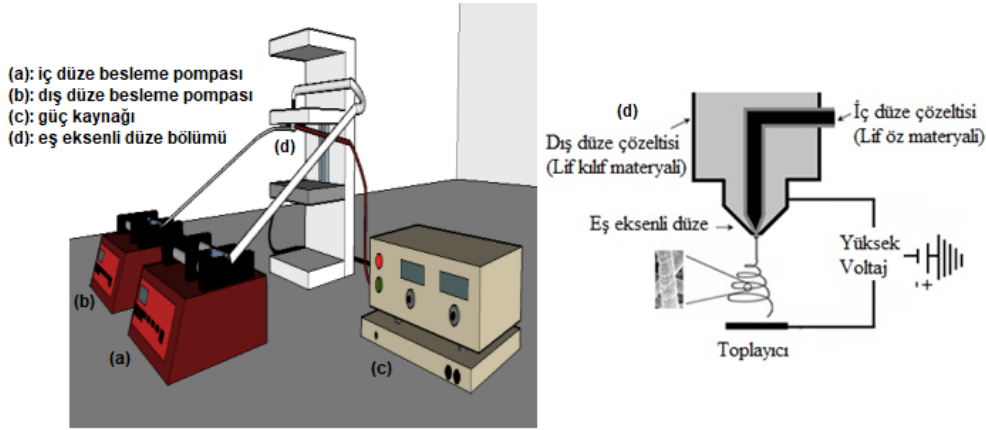
PMMA polimerini çözmek için etanol (Sigma Aldrich) ve kloroform (Sigma Aldrich) çözücü olarak kullanılmıştır. Yağ asidi/kloroform çözeltisinin iletkenliğini artırmak ve elektro statik eğrilebilirliğini geliştirmek için çözelti içerisine grafen nano partikülleri (grafen nano tabakalar, Nanografen) ilave edilmiştir.

#### 3.2. Metotlar (Methods)

##### 3.2.1. Nanolif Üretimi (Production of nanofiber)

Öz malzeme olarak yağ asidi, kılıf (kabuk) olarak polimetil metakrilat içeren nanolifler eş eksenli elektro lif çekim yöntemi ile üretilmiştir. Yöntemde, iki bileşenli öz/kılıf (bikomponent) veya içi boş nanolif yapı üretmek mümkündür. Bu sistemde dış düzenin içine eş eksenli ikinci bir iç düzeye yerleştirilmiştir. Şekil 1'de eş eksenli düze elektro lif çekim düzeneğine ait şematik görüntü ve fotoğraf verilmiştir. Eş eksenli (koaksiyel) elektro lif çekim işlemi, pratik olarak tek düzeli üretime benzerdir. Uygulanan voltaj ile birlikte duvar polimer çözelti damlası koni şeklini alır, itici kuvvetlerden dolayı uzar ve artan voltaj koninin ince lifler şeklinde uzamasını sağlar. Sonuçta, duvar çözeltisinde oluşan gerilimin yayılmasından dolayı öz yapıyı oluşturacak çözelti de koni şeklini alır. Böylece

koninin ucunda eş eksenli öz/kılıf yapıları nanolifler oluşur. Oluşan liflerin yapısındaki çözeltilerin buharlaşması sonucu katı halde nanolifler elde edilir (Özkayalar, 2019).



**Şekil 1.** Eş eksenli elektro lif çekim sistemine ait şematik görüntüler (Özkayalar, 2019) (Schematic representations of the coaxial electrospinning system)

Çalışmada, nanoliflerin öz maddesi olarak kaprik asit, laurik asit veya miristik asit, kılıf olarak ise PMMA (polimetil metakrilat) polimeri kullanılmıştır. PMMA polimeri 40 ml etanol ve 60 ml kloroform içeren çözücü karışımında çözülmüş ve polimer çözeltisinin konsantrasyonu % 16 (w/v) olacak şekilde ayarlanmıştır. Nanoliflerin öz maddesi olarak kullanılan kaprik asit, laurik asit ve miristik asit ise kloroform içinde çözünerek hazırlanmıştır. 30 ml kloroform içerisine 10 g yağ asidi ilave edilmiş ve karışım eş eksenli düzenin merkezindeki iç düzeden beslenmiştir. Bu çözeltinin iletkenliğini artırarak elektro eğrilebilirliğini geliştirmek için içerisine 0,4 g grafen ilave edilmiştir. Tablo 1’de nanoliflere ait üretim parametreleri ve koşulları verilmiştir. Üretimlerde elektrotlar arası mesafe, güç ve besleme hızı gibi parametreler denemeler yapılarak belirlenmiş ve lifin çekilebildiği koşullar tabloda belirtilmiştir. Nanolif tanımlamada % 16 konsantrasyonda PMMA çözeltisi PMMA16 kodu, grafen ise GA olarak gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Öz/kılıf yapıları nanolif üretim parametreleri (Core/sheath structured nanofiber production parameters)

Numune	Kılıf/öz maddesi	Düze	İçerik	Elektrotlar arası mesafe (cm)	Besleme hızı ml/saat	Güç Kw
PMMA16	PMMA	Tek Düze	% 16 PMMA	11	4,90	1,71
PMMA16/MA	PMMA	Dış	% 16 PMMA	11	5	1,90
	MA	İç	Kloroform+MA (30 ml kloroform+ 10 gr MA)		5	
PMMA16/LA/GA	PMMA	Dış	% 16 PMMA	11	5	1,92
	LA+Grafen	İç	Kloroform+LA (30 ml kloroform+ 10 gr LA+0,4 g grafen)		5	
PMMA16/KA/GA	PMMA	Dış	% 16 PMMA	11	10	1,84
	KA+Grafen	İç	Kloroform+KA (30 ml kloroform+ 10 gr KA+0,4 g grafen)		5	
PMMA16/MA/GA	PMMA	Dış	% 16 PMMA	16	7,5	1,50
	MA+Grafen	İç	Kloroform+MA (30 ml kloroform+ 10 gr MA+ 0,4 grafen)		3,75	

### 3.2.2. Nanolif Karakterizasyonu (Characterization of Nanofiber)

Üretilen nanoliflerin morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Quanta FEG 250 marka cihaz) analizi uygulanmıştır. Analizler öncesi nanoliflerin yüzeyi altın ile kaplanarak iletken yüzeyler elde edilmiştir. FT-IR analizi ile nanoliflerin kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Numunelerin FT-IR spektrumları KBr pellet tekniği ile hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum BX cihazı kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  orta infrared

bölgesinde 2 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmiştir. Analiz sırasında tarama sayısı 16, çözünürlük 4 cm<sup>-1</sup> olarak ayarlanmıştır. DSC analizi ile nanoliflerin gizli ısı depolama ve yayma sıcaklık ve entalpi (enerji depolama kapasitesi) değerleri ölçülmüştür. DSC Perkin Elmer Fronter DSC cihazı kullanılarak 0 °C - +80 °C sıcaklıkları arasında 5 °C/d ısıtma/soğutma oranında azot (N<sub>2</sub>) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizi sonuçlarına göre, üretilen nanoliflerin kapsülasyon oranı ve kapsülasyon verimliliği değerleri sırasıyla Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kapsülasyon oranı (\%)} = \frac{\Delta H_m - \text{Nanolif}}{\Delta H_m - \text{FDM}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 1})$$

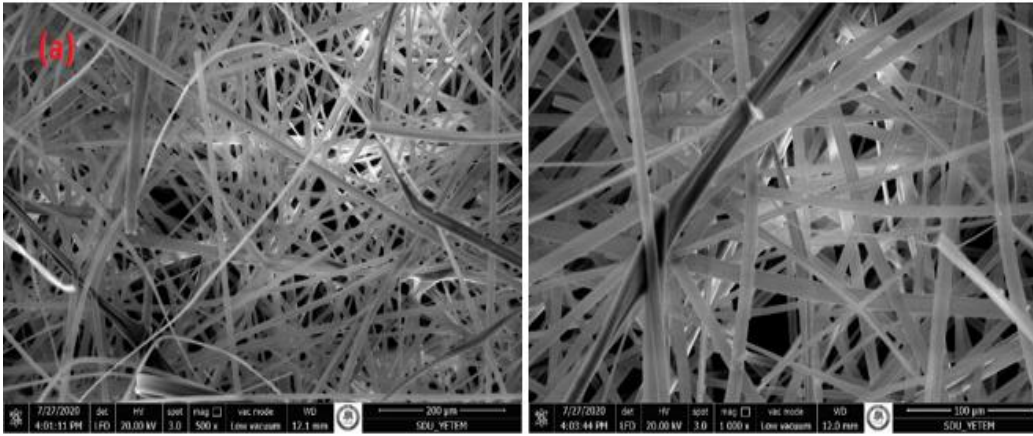
$$\text{Kapsülasyon verimliliği (\%)} = \frac{\Delta H_m - \text{Nanolif} + \Delta H_c - \text{Nanolif}}{\Delta H_m - \text{FDM} + \Delta H_c - \text{FDM}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Nanoliflerin termal kararlılığını belirlemek için TGA (Termal gravimetrik analiz) yapılmıştır. Analizler, Perkin Elmer TGA7 cihazı kullanılarak 25-500 °C sıcaklık aralığında, argon gazı atmosferinde 10 °C/d ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

#### 4. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

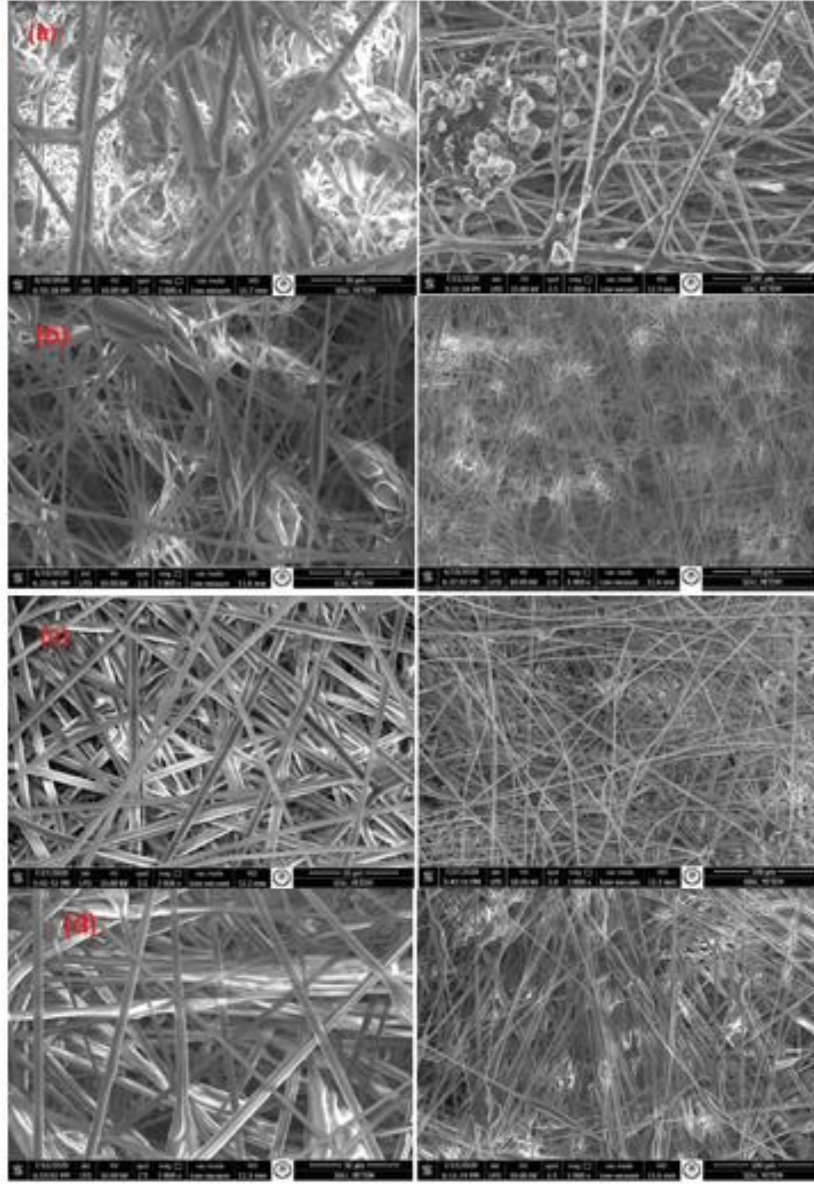
##### 4.1. SEM Analizi Sonuçları (SEM Analysis Results)

Üretilen nanoliflerin morfolojilerini incelemek için SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de %16 konsantrasyonda saf PMMA çözeltisinden üretilen nanoliflere ait SEM görüntüleri (500X ve 1000X) verilmiştir. Görüntülerden nanoliflerin pürüzsüz yüzeye ve üniform çap dağılımına sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 2. Saf PMMA nanoliflerine ait SEM görüntüleri (a: PMMA16) (SEM images of the pure PMMA nanofibers)

Şekil 3'te, farklı tür yağ asidini öz madde olarak içeren, % 16 konsantrasyonda PMMA çözeltisinden çekilmiş kılıf yapıları kompozit nanoliflere ait görüntülere (3000 X ve 1000X) yer verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, grafen nano parçacıkları ilave edilmeden hazırlanan öz madde çözeltisinin (MA/kloroform) lif çekimi sırasında damlamaya neden olduğu, kesintisiz lif üretiminin gerçekleştirilemediği ve lifli yapı içerisinde çözelti kalıntılarının bulunduğu görülmektedir (Şekil 3a). Ancak, nanoliflerin öz maddesini oluşturan yağ asidi/kloroform çözeltisinin içerisine ilave edilen grafen nano parçacıklarının lif çekimini geliştirdiği ve düzgün yüzeyli, silindirik şekle sahip nanoliflerin üretilebildiği belirlenmiştir. SEM görüntülerinden, üretilen nanolifli yüzeyde yer yer boncuk oluşumunun gerçekleştiği de görülmektedir. Ayrıca lif çap dağılımlarının da homojen olduğu SEM görüntülerinden belirlenmiştir (Şekil 3b-d).

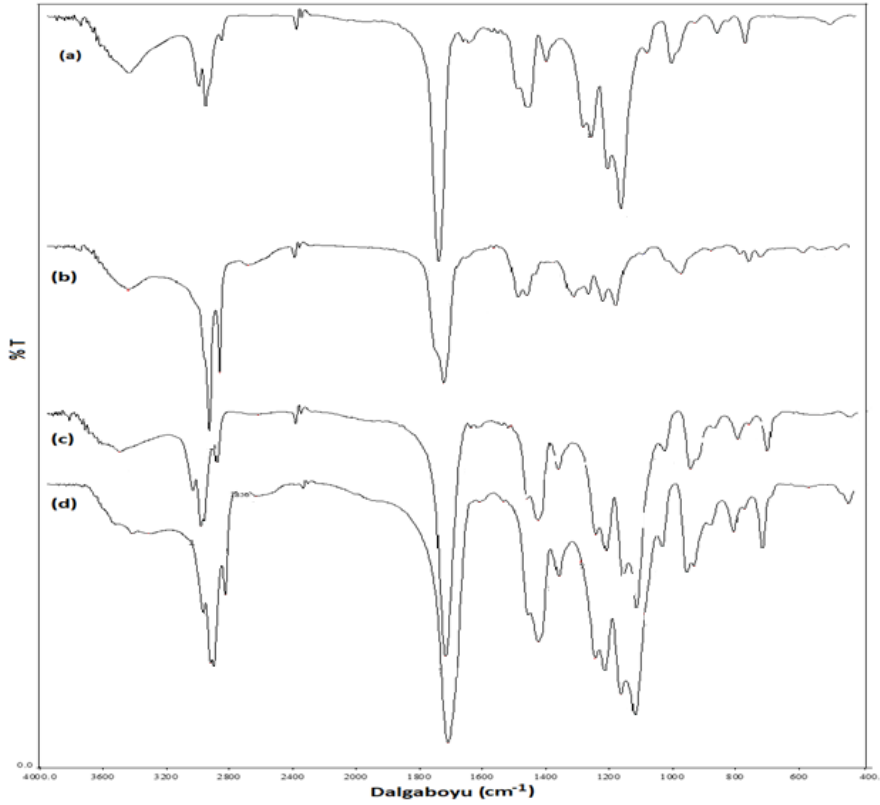


**Şekil 3.** PMMA/yağ asidi kompozit nanoliflere ait SEM görüntüleri (a: PMMA16/MA); b: PMMA16/LA/GA; c: PMMA16/KA/GA; d: PMMA16/MA/GA) (SEM images of PMMA/fatty acid composite nanofibers)

#### 4.2. FT-IR spektroskopisi Analiz Sonuçları (FT-IR Spectroscopy Analysis Results)

PMMA duvarlı, yağ asidi özlü nanoliflerin kimyasal yapılarını analiz etmek için FT-IR spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'te nanoliflere ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Yağ asitlerinin FT-IR analizine göre 2840-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki pikler simetrik ve asimetrik C-H gerilme pikleridir. Yaklaşık 1701  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ortaya çıkan pik karbonil (C=O) grubuna ait gerilme pikidir. Ayrıca, 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ortaya çıkan pikler C-O gerilme pikleridir (Golestane vd., 2018; Sarı vd., 2019). Saf PMMA polimerinden üretilen nanoliflere ait FT-IR analizi bulgularına göre, 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ortaya çıkan pikler  $\text{CH}_3$  grubundaki C-H gerilme piklerini temsil etmektedir. Yaklaşık 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$  civarında (genellikle 1730  $\text{cm}^{-1}$  civarında) ortaya çıkan keskin pik polimerin yapısındaki karbonil (C=O) grubuna ait gerilme pikidir. Ayrıca 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında ortaya çıkan pikler C-O-C bağına ait karakteristik gerilme pikleridir (Hong vd., 2006; Lee ve Jan, 1996). Şekil 4'te verilen, nanoliflere ait IR spektrumları incelendiğinde, PMMA16/LA/GA kodlu nanolif spektrumunda C=O grubuna ait gerilme pikinin 1702  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu durum, nanolif yapısında PMMA polimeri içerisine hapsedilmiş yüksek miktardaki laurik asit varlığı nedeniyle PMMA polimerine ait etkileşim piklerinin yağ asidi pikleri tarafından absorbe edilmesinden kaynaklanmaktadır (Alkan ve Sarı, 2008). Öte yandan PMMA16/KA/GA ve PMMA16/MA/GA liflerine ait spektrumda C=O grubu gerilme piki 1733  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmıştır. Bu durumun nanolif yapısı içerisinde hapsedilmiş yağ asitlerinin (KA ve MA) kütle fraksiyonlarının düşük olmasından kaynaklanabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte, saf PMMA nanoliflere ait spektrum ile kıyaslandığında, kompozit nanoliflere ait spektrumlarında yağ asidi varlığından kaynaklı

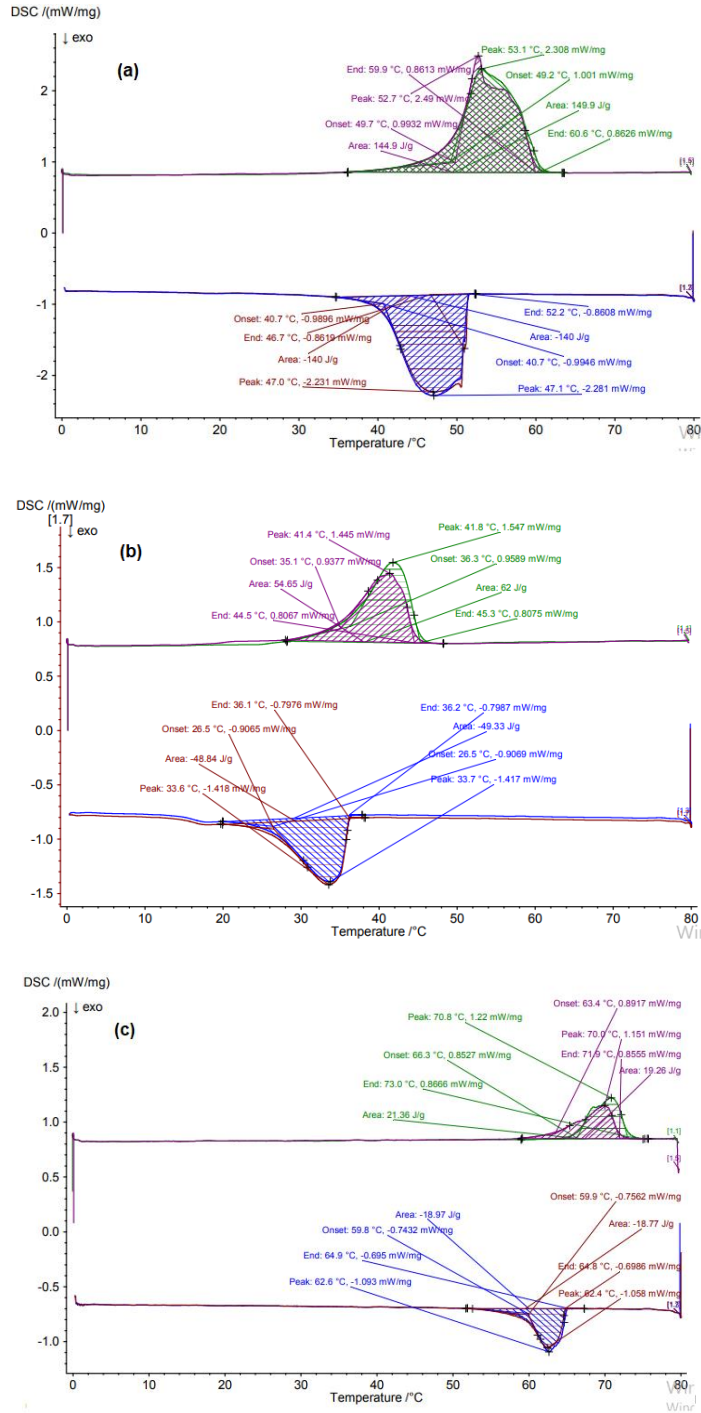
olarak 2840-3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki piklerin şiddetinin arttığı, bunun hem polimer hem de yağ asitlerinin yapısındaki C-H gerilme piklerinin birleşmesinden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmıştır.



**Şekil 4.** Nanoliflere ait FT-IR spektrumları (a: PMMA16; b: PMMA16/LA/GA; c: PMMA16/KA/GA; d: PMMA16/MA/GA) (FT-IR spectra of the nanofibers)

#### 4.3. DSC Analizi Sonuçları (DSC Analysis Results)

FDM özlü PMMA kılıflı nanoliflerin gizli ısı enerjisi depolama ve yayma sıcaklık ve kapasiteleri DSC analizi ile belirlenmiştir. DSC analizinden elde edilen eğriler Şekil 5'te ve bu eğrilerden alınan faz değişim sıcaklık ve entalpi değerleri ise Tablo 2'de verilmiştir. Tabloda gösterildiği gibi, öz madde içerisine iletken grafen ilave edilmeden üretilen, PMMA16/MA kodlu nanoliflerin ısı depolama/yayma özelliği sergilemedikleri belirlenmiştir. Bunun nedeni, elektro lif çekimine olanak sunacak düzeyde iletkenliğe sahip olmayan öz madde çözeltisinin lif çekimi sırasında damlaması sonucu öz/kılıf yapılı nanolif üretiminin gerçekleştirilememiş olmasıdır. Söz konusu liflere ait SEM görüntülerinde de görüleceği gibi nanolif yapılar içerisinde öz madde damlaları görülmektedir. DSC analizi sonucuna göre de lifli yapı içerisinde alınan örnekler için gizli ısı depolama özelliği tespit edilememiş olup, öz maddenin PMMA kılıf içerisine hapsedilemediği sonucuna varılmıştır. Öte yandan öz maddeyi oluşturan yağ asidi/kloroform çözeltisi içerisine iletken grafen ilavesi sonucu kesintisiz olarak lif üretiminin gerçekleştirilebildiği ve bu liflerin DSC analizi sonucu ısı depolama/yayma özelliği sergiledikleri belirlenmiştir. Tabloda verilen sonuçlara göre, laurik asit içeren PMMA16/LA/GA nanolifleri 144,9 j/g ısı depolama kapasitesine ve 140 j/g ısı yayma kapasitesine sahiptir ve ısı depolama ve yayma sıcaklıkları sırasıyla 49,7 °C ve 52,2 °C'dir. PMMA16/KA/GA kodlu kaprik asit içerikli lifler 35,1 °C'de 54,65 j/g ısı depolarken, 36,1 °C'de 48,8 j/g ısı yaymaktadır. Miristik asit içeren, PMMA16/MA/GA kodlu lifler ise 63,4 °C'de 19,26 j/g ısı depolama ve 64,8 °C'de 18,7 j/g ısı yayma kapasitesine sahiptir. Literatürde mevcut, farklı FDM ve polimer yapılı öz/kılıf yapılı nanolif termal özellikleri ile kıyaslandığında üretilen nanolifli yapıların termal enerji depolama kapasitelerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir (McCann vd., 2006; Chen vd., 2013; Wan vd., 2016; Haghight vd., 2018). Nanoliflere ait kapsülasyon oranı ve verimliliği değerleri sırasıyla PMMA16/LA/GA nanolifleri için % 79,1 ve % 77,6, PMMA16/KA/GA nanolifleri için %35 ve %33,3 ve PMMA16/MA/GA nanolifleri için %10,2 ve % 10,1 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, yüksek enerji depolama kapasitesi esas alındığında PMMA duvar içerisine en iyi laurik asidin kapsülendiği ve PMMA16/LA/GA ile PMMA16/KA/GA nanolifli yapının etkili termal enerji depolama malzemeleri olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.



Şekil 5. Nanolif DSC eğrileri (a: PMMA16/LA/GA, b: PMMA16/KA/GA ve c: PMMA16/MA/GA) (DSC curves of the nanofibers)

Tablo 2. DSC analizi sonuçları (DSC analysis results)

Nanolif	Erime Sıcaklığı (°C)	Erime Entalpisi (J/g)	Katılma Sıcaklığı (°C)	Katılma Entalpisi (J/g)	Kapsülasyon oranı (%)	Kapsülasyon verimliliği (%)
PMMA16	-	-	-	-	-	-
PMMA16/MA	-	-	-	-	-	-
PMMA16/LA/GA	49,7	144,9	52,2	140,0	79,1	77,6
PMMA16/KA/GA	35,1	54,65	36,1	48,8	35,0	33,3
PMMA16/MA/GA	63,4	19,26	64,8	18,7	10,2	10,1



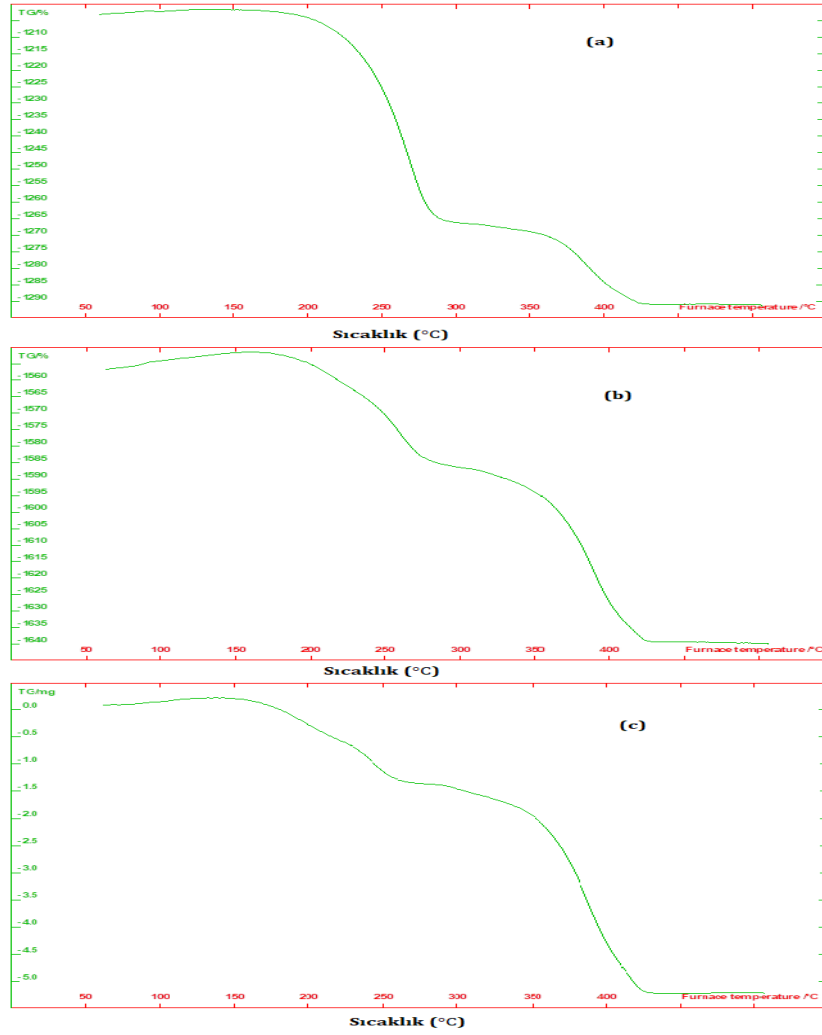
#### 4.4. TG Analizi Sonuçları (TG Analysis Results)

Üretilen nanoliflerin ısıl kararlılıklarını belirlemek için termal gravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen TG eğrileri Şekil 6'da verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, nanoliflerin iki basamaklı termal bozunmaya maruz kaldıkları görülmektedir. Tablo 3'de TG analizinden elde edilen veriler özetlenmiştir. Tablo ve eğrilere göre, PMMA16/LA/GA kodlu laurik asit içeren lif 236,2 °C'de bozunmaya başlamış ve ilk bozunma basamağında % 65,3 kütle kaybetmiştir. İkinci bozunma 363,8 °C'de başlamış ve bu basamakta toplam kütle kaybı % 23,7 olarak belirlenmiştir. PMMA16/KA/GA kodlu kaprik asit içeren kompozit nanolif için ilk bozunma 219,9 °C'de başlamış ve %34,9'luk kütle kaybı meydana gelmiştir. Aynı lifin ikinci basamak bozunması 357,6 °C'de başlamış ve %52,8 kütle kaybı ile sonlanmıştır. PMMA16/MA/GA kodlu miristik asit içeren kompozit nanolif için ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 195,8 °C iken ikinci basamak bozunmanın başlama sıcaklığı 356,2 °C'dir. Bu lifin birinci ve ikinci bozunma basamaklarındaki kütle kayıp değerleri sırasıyla %26,7 ve %64,2 olarak belirlenmiştir. Nanoliflerin ikinci basamak bozunması ise lifin kılıf yapısını oluşturan PMMA polimerinin termal parçalanmasından kaynaklanmaktadır. PMMA polimerinden üretilen nanoliflere ait TG analiz sonuçlarına göre nanolifler 300 °C civarında meydana gelen tek basamaklı termal bozunma sergilemektedirler (Macossay vd., 2007; Carrizales vd., 2008; Pelfrey vd., 2010). Saf haldeki yağ asitlerinin termal bozunması kaprik asit için 110-240 °C, laurik asit için 160-260 °C ve miristik asit için 150-270 °C aralığında tek basamaklı olarak gerçekleşmektedir (Golestaneh, vd., 2018; Lin vd., 2018). Literatürde mevcut çalışmalarda yağ asidi-polimer kompozit FDM ürünler, saf polimerlere göre, yapılarındaki yağ asitlerinin varlığından dolayı iki basamaklı bozunma sergilemektedirler. Bu tür kompozit nanolifler için belirlenen ilk bozunma basamakları lif yapısındaki yağ asitlerinin molekül zincirlerinin parçalanarak yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada üretilen öz/kılıf yapılı, yağ asidi-PMMA kompozit nanoliflerin TG analiz sonuçlarına göre, yağ asitlerinin PMMA kılıf tarafından kapsüllenmesi termal dirençlerini artırmıştır. Bununla birlikte, liflerin ilk bozunma basamaklarındaki kütle kayıp oranları da DSC analizinde ölçülen entalpi değerleri dolayısıyla içerdikleri yağ asidi miktarları ile doğru orantılı olarak bulunmuştur. Bu bulgu TG analiz sonuçlarını desteklemektedir.

**Tablo 3.** TG analiz sonuçları (TG analysis results)

Nanolifler	1. Basamak			2. Basamak		
	Başlama (°C)	Bitiş (°C)	% kütle kaybı	Başlama (°C)	Bitiş (°C)	% kütle kaybı
PMMA16/LA/GA	236,2	282,9	65,3	363,8	389,2	23,7
PMMA16/KA/GA	219,9	277,3	34,9	357,6	411,2	52,8
PMMA16/MA/GA	195,8	256,5	26,7	356,2	412,7	64,2



**Şekil 6.** Nanoliflere ait TGA eğrileri (a: PMMA16/LA/GA; b: PMMA16/KA/GA; c: PMMA16/MA/GA (TGA curves of the nanofibers))

## 5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada, eş eksenli düze (iç içe geçmiş iki düze) elektro lif çekim sistemi kullanılarak öz/kılıf yapılı, öz madde olarak faz değişim malzemesi içeren, ısı depolama ve yayma özellikli nanolif üretimi gerçekleştirilmiştir. Nanoliflerin yapısı PMMA kılıf tarafından sarılan yağ asidi esaslı FDM'den oluşmaktadır. FDM olarak kaprik asit (KA), laurik asit (LA) ve miristik asit (MA) yağ asitleri kullanılmıştır. Çalışmada, yağ asitlerinin kloroform içerisindeki çözeltilerinin lif çekimi için uygun olmadığı, ancak çözelti içerisine iletken grafen ilavesinin öz/kılıf yapılı nanolif üretimine olanak sağladığı belirlenmiştir. Üretilen nano liflerin düzgün yüzeyli, silindirik şekle ve homojen çapa sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek ısı depolama kapasitesi laurik asit içeren nanolifler için elde edilmiştir. Bu sonucun laurik asidin PMMA duvar içerisinde daha yüksek oranda kapsüllemesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, özellikle laurik asit/PMMA ve kaprik asit/PMMA içerikli öz/kılıf yapılı nanoliflerin yüksek ısı depolama kapasitesine sahip termal enerji depolama malzemesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Çalışmada, üretilen nanoliflerin iki basamaklı termal bozunmaya maruz kaldıkları ve ilk bozunma basamağının yapıdaki yağ asitlerinin molekül zincirlerinin parçalanmasından kaynaklandığı, ikinci basamak bozunmanın lif polimer yapısının bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Kompozit lif yapısının yağ asitlerinin termal stabilitesini artırdığı tespit edilmiştir.

## Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

**Kaynaklar (References)**

- Alkan, C., Sarı, A., 2008. Fatty acid/poly (Methyl Methacrylate)(PMMA) Blends As Form-Stable Phase Change Materials For Latent Heat Thermal Energy Storage. *Solar Energy*, 82,2, 118-124.
- Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Himpel, M., 2012. Complexing Blends of Polyacrylic Acid-Polyethylene Glycol and Poly(ethylene-co-acrylic acid)-Polyethylene Glycol as Shape Stabilized Phase Change Materials. *Energy Conversion and Management*, 64, 364-370.
- Babapoor, A., Karimi, G., Golestaneh, S. I., Mezzin, M. A., 2017. Coaxial Electro-spun PEG/PA6 Composite Fibers: Fabrication and Characterization. *Applied Thermal Engineering*, 118, 398-407.
- Cai, Y., Ke, H., Lin, L., Fei, X., Wei, Q., Song, L., Hu, Y., Fong, H., 2012. Preparation, Morphology and Thermal Properties of Electrospun Fatty Acid Eutectics/Polyethylene Terephthalate Form-Stable Phase Change Ultrafine Composite Fibers for Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 64, 245-255.
- Carrizales, C., Pelfrey, S., Rincon, R., Eubanks, T. M., Kuang, A., McClure, M. J., Bowlin, G. L., Macossay, J. 2008. Thermal and Mechanical Properties of Electrospun PMMA, PVC, Nylon 6, and Nylon 6, 6. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(2), 124-130.
- Ceylan, İ., Zuhur, S., Gürel, A.E., 2017. Isı Depolama Yöntemleri ve Uygulamaları. *Türk Tesisat Mühendisleri Derneği Dergisi*, Kasım-Aralık, 38-47.
- Chen, C., Zhao, Y., Liu, W., 2013. Electrospun Polyethylene Glycol/Cellulose Acetate Phase Change Fibers with Core-Sheath Structure for Thermal Energy Storage. *Renewable Energy*, 60, 222-225.
- Chen, C., Wang, L., & Huang, Y. 2008. Morphology and Thermal Properties of Electrospun Fatty Acids/Polyethylene Terephthalate Composite Fibers as Novel Form-Stable Phase Change Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1382-1387.
- Dang, T. T., Nguyen, T. T. T., Chung, O. H., Park, J. S., 2015. Fabrication of Form-Stable Poly (Ethylene Glycol)-Loaded Poly (Vinylidene Fluoride) Nanofibers via Single and Coaxial Electrospinning. *Macromolecular Research*, 23(9), 819-829.
- Genç, E., 2016. Tekstil Uygulamaları İçin Fonksiyonel Duvarlı Mikrokapsül Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- Giro-Paloma, J., Martinez, M., Gabeza, L., Fernandez, A., I., 2016. Types, Methods, Techniques and Applications for Microencapsulated Phase Changematerials (MPCM). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1059-1075.
- Golestaneh, S. I., Karimi, G., Babapoor, A., & Torabi, F. 2018. Thermal Performance of Co-Electrospun Fatty Acid Nanofiber Composites in the Presence of Nanoparticles. *Applied Energy*, 212, 552-564.
- Günerhan, H., 2004. Duyulur Isı Depolama ve Bazalt Taşı. *Mühendis ve Makina*, 530(45), 12-17.
- Haghighat, F., Ravandi, S. A. H., Esfahany, M. N., & Valipouri, A. 2018. A Comprehensive Study on Optimizing and Thermoregulating Properties of Core-Shell Fibrous Structures Through Coaxial Electrospinning. *Journal of Materials Science*, 53(6), 4665-4682.
- Hemmatian, B., Heidarzadeh, N., Fard, G. C., & Maleknia, L., 2020. Fabrication of Phase-Change Core/Shell Nanofibers Based on a Eutectic Fatty Acid Mixture to Control Body Temperature Fluctuations. *Materials Chemistry and Physics*, 122738.
- Hong, R. Y., Qian, J. Z., Cao, J. X., 2006. Synthesis and Characterization of PMMA Grafted ZnO Nanoparticles. *Powder Technology*, 163(3), 160-168.
- Hu, W., Yu, X., 2014. Thermal and Mechanical Properties of Bio-Based PCMs Encapsulated with Nanofibrous Structure. *Renewable Energy*, 62, 454-458.
- Lee, D. C., Jang, L. W., 1996. Preparation and Characterization of PMMA-Clay Hybrid Composite by Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(7), 1117-1122.
- Lin, Y., Zhu, C., Alva, G., & Fang, G. 2018. Microencapsulation and Thermal Properties of Myristic Acid with Ethyl Cellulose Shell for Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, 231, 494-501.
- Lu, Y., Xiao, X., Zhan, Y., Huan, C., Qi, S., Cheng, H., Xu, G., 2018. Core-Sheath Paraffin-Wax-Loaded Nanofibers by Electrospinning for Heat Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(15), 12759-12767.
- Lu, Y., Xiao, X., Fu, J., Huan, C., Qi, S., Zhan, Y., Zhu, Y., Xu, G., 2019. Novel Smart Textile with Phase Change Materials Encapsulated Core-Sheath Structure Fabricated by Coaxial Electrospinning. *Chemical Engineering Journal*, 355, 532-539.
- Macossay, J., Marruffo, A., Rincon, R., Eubanks, T., & Kuang, A. 2007. Effect of Needle Diameter on Nanofiber Diameter and Thermal Properties of Electrospun Poly (Methyl Methacrylate). *Polymers for Advanced Technologies*, 18(3), 180-183.
- McCann, J.T., Marquez, M., Xia, Y.N., 2006. Melt Coaxial Electrospinning: A Versatile Method for The Encapsulation of Solid Materials and Fabrication of Phase Change Nanofibers. *Nano Letters*, 6, 2868-2872.
- Mondal, S., 2008. Phase Change Materials for Smart Textiles-an Overview. *Applied Thermal Engineering*, 28, 1536-50.
- Noyan, E. C., Onder, E., Sarier, N., Arat, R., 2018. Development of Heat Storing Poly(Acrylonitrile) Nanofibers by Coaxial Electrospinning. *Thermochimica Acta*, 662, 135-148.
- Özkayalar, S., 2019. Çift Duvarlı Faz Değiştiren Madde Çekirdekli Nano ve Mikrokapsüllerin Üretimi ve Tekstil Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Türkiye.
- Pelfrey, S., Cantu, T., Papantonakis, M. R., Simonson, D. L., McGill, R. A., & Macossay, J. 2010. Microscopic and Spectroscopic Studies of Thermally Enhanced Electrospun PMMA Micro-and Nanofibers. *Polymer Chemistry*, 1(6), 866-869.
- Qian, T., Li, J., Min, X., Guan, W., Deng, Y., Ning, L., 2015. Enhanced Thermal Conductivity of PEG/Diatomite Shape-Stabilized Phase Change Materials With Ag Nanoparticles For Thermal Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(16), 8526-8536.
- Sarı, A., Bicer, A., Al-Sulaiman, F. A., Karaipekli, A., Tyagi, V. V., 2018. Diatomite/CNTs/PEG Composite PCMs with Shape-Stabilized and Improved Thermal Conductivity: Preparation and Thermal Energy Storage Properties. *Energy and Buildings*, 164, 166-175.
- Sarı, A., Bicer, A., Alkan, C., Özcan, A. N., 2019. Thermal Energy Storage Characteristics of Myristic Acid-Palmitic Eutectic Mixtures Encapsulated in PMMA Shell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 193, 1-6.

- Sarier, N., Arat, R., Menciloglu, Y., Onder, E., Boz, E. C., Oguz, O., 2016. Production of PEG Grafted PAN Copolymers and Their Electrospun Nanowebs As Novel Thermal Energy Storage Materials. *Thermochimica Acta*, 643, 83-93.
- Sun, S-X., Xie, R., Wang, X-X., Wen, G-Q., Liu, Z., Wang, W., Ju, X-J., Chu, L-Y., 2015. Fabrication of Nanofibers with Phase-Change Core and Hydrophobic Shell, via Coaxial Electrospinning Using Nontoxic Solvent. *Journal of Materials Science*, 50(17), 5729-5738.
- Şentürk, S. B., Kahraman, D., Alkan, C., Gökçe, İ., 2011. Biodegradable PEG/Cellulose, PEG/Agarose and PEG/Chitosan Blends as Shape Stabilized Phase Change Materials for Latent Heat Energy Storage. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 141-144.
- Van Do, C., Nguyen, T. T. T., Park, J. S., 2013. Phase-Change Core/Shell Structured Nanofibers Based on Eicosane/Poly(Vinylidene Fluoride) For Thermal Storage Applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(7), 1403-1409.
- Wan, Y., Zhou, P., Liu, Y., & Chen, H., 2016. Novel Wearable Polyacrylonitrile/Phase-Change Material Sheath/Core Nano-Fibers Fabricated By Coaxial Electro-Spinning. *RSC Advances*, 6(25), 21204-21209.
- Wu, Y., & Wang, T., 2015. Hydrated Salts/Expanded Graphite Composite with High Thermal Conductivity as A Shape-Stabilized Phase Change Material For Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 101, 164-171.
- Zdraveva, E., Fang, J., Mijovic, B., Lin, T., 2015. Electrospun Poly(Vinyl Alcohol)/Phase Change Material Fibers: Morphology, Heat Properties, And Stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(35), 8706-8712.
- Zhang, Y., Zheng, S., Zhu, S., Ma, J., Sun, Z., Farid, M., 2018. Evaluation of Paraffin Infiltrated in Various Porous Silica Matrices as Shape-Stabilized Phase Change Materials For Thermal Energy Storage. *Energy Conversion and Management*, 171, 361-370.