

# A Modified Carbon Monofilament Effect on Shape Stability, Leakage Reduction, and Thermal Storage Efficiency of Phase Change System Based on Poly(ethylene glycol)

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.  
(Persian),

Vol. 37, No. 2, 181-194  
June-July 2024

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.35533.2295

Fateme Karimi Eskaboni<sup>1</sup>, Golnoosh Abdeali<sup>2</sup>, Azadeh Seifi<sup>3\*</sup>, Ahmad Reza Bahramian<sup>1\*</sup>

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

2. PRISM Research Institute, Technological University of the Shannon, N37HD68 Athlone, Ireland

3. Department of Gas and Petroleum, Yasouj University, Postal Code: 74394-75918, Gachsaran, Iran

Received: 3 July 2024, accepted: 14 September 2024

## ABSTRACT

**Hypothesis:** Phase change materials (PCMs) can store latent heat energy during the phase change from solid to liquid. In previous studies, researchers have usually used the microencapsulation method to solve the leakage problem during melting. However, this method has led to issues such as high cost, difficulty of encapsulation, low thermal conductivity, and complexity of product quality control. In this research, to solve the problem of leakage, the method of impregnating PCMs into a porous supporting structure has been used. The porosity of the supporting material allows the phase change material (in liquid state) to flow freely throughout the 3D network and accommodates a greater percentage of PCM. Porous materials prevent the leakage of PCMs due to the improvement of capillary force.

**Methods:** To solve the leakage issue of PEG, as the PCM, carbon monofilaments (CF) were used as a supporting material and adapted to improve the compatibility with PEG. After oxidizing CF by acidic solution, its surface modification was done with toluene di-isocyanate and ethylene glycol at a temperature of 90 °C. The new phase change system was made by impregnating molten PEG in modified CF with a combination of 3 to 6% by weight at 80 °C.

**Findings:** Chemical modification can create various functional groups on the surface of CF and, as a result, better miscibility with PEG. Due to the physical connection between PEG and modified CF, the leakage of the phase change system reached 2.42%, while the enthalpy efficiency of the system decreased by only 15%. On the other hand, the thermal diffusivity of the phase change system containing CF was found as  $1.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . So an integrated and stable system with a thermal energy absorption of about 44% has been created.

### Keywords:

shape stability,  
phase change materials,  
leakage,  
carbon fibers,  
chemical modification

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [abahramian@modares.ac.ir](mailto:abahramian@modares.ac.ir)

[a.seifi@yu.ac.ir](mailto:a.seifi@yu.ac.ir)

### Please cite this article using:

Karimi Eskaboni F., Abdeali G., Bahramian A.R., A Modified Carbon Monofilament Effect on Shape Stability, Leakage Reduction, and Thermal Storage Efficiency of Phase Change System Based on Poly(ethylene glycol), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 181-194, 2024.

# اثر تکرشته کربن اصلاح شده بر پایداری شکلی، کاهش نشتی و کارایی ذخیره گرمایی سامانه تغییر فاز بر پایه پلی (اتیلن گلیکول)

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۱،

صفحه ۱۹۴-۱۸۱، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3470.2258

فاطمه کریمی اسکابنی<sup>۱</sup>، گلنوش عبدعلی<sup>۲</sup>، آزاده سیفی<sup>۳\*</sup>، احمدرضا بهرامیان<sup>۳\*</sup>

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

۲- ایرلند، آتلون، دانشگاه صنعتی شانون، مؤسسه پژوهشی PRISM

۳- یاسوج، دانشگاه یاسوج، دانشکده نفت و گاز گچساران، کد پستی ۷۵۹۱۸-۷۴۹۳۴

دریافت: ۱۴۰۳/۴/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۲۴

## چکیده

**فرضیه:** مواد تغییر فاز حین تغییر فاز از حالت جامد به مایع قابلیت ذخیره انرژی گرمایی به صورت نهان را دارند. پژوهشگران در پژوهش‌های پیشین معمولاً از روش میکروکپسول‌دار کردن این مواد برای برطرف کردن مشکل نشتی حین ذوب استفاده کرده‌اند، اما این روش ایرادهایی مانند هزینه زیاد، دشواری کپسول‌دار کردن، رسانندگی گرمایی کم و پیچیدگی کنترل کیفیت محصول را به دنبال داشته است. در این پژوهش، به منظور برطرف کردن مشکل نشتی، از روش آغشته‌سازی مواد تغییر فاز درون ساختار پشته‌تیبان متخلخل استفاده شده است. تخلخل مواد پشته‌تیبان به ماده تغییر فاز (در حالت مایع) اجازه می‌دهد، آزادانه در سراسر شبکه سه‌بعدی جریان یابد تا درصد بیشتری مواد تغییر فاز را در ساختار خود جا دهد. مواد متخلخل به دلیل بهبود نیروی موینگی، از نشت مذاب مواد تغییر فاز جلوگیری می‌کنند.

**روش‌ها:** برای رفع مشکل نشتی ماده تغییر فاز پلی (اتیلن گلیکول) (PEG)، از تکرشته‌های کربن به عنوان ساختار پشته‌تیبان استفاده شد و برای بهبود سازگاری با PEG اصلاح شدند. پس از اکسایش تکرشته‌های کربن با محلول اسیدی (CFO)، اصلاح سطحی آن با تولوئن دی‌ایزوسیانات و اتیلن گلیکول در دمای ۹۰ °C انجام شد. سپس، سامانه تغییر فاز جدید با روش آغشته‌سازی PEG مذاب در ترکیب درصدی متفاوت (۳٪ تا ۶٪ وزنی) از تکرشته‌های کربن اصلاح شده در دمای ۸۰ °C به دست آمد. یافته‌ها: اصلاح شیمیایی باعث ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح تکرشته‌های کربن و در نتیجه امتزاج‌پذیری بهتر با PEG شد. به دلیل اتصال فیزیکی بین PEG و تکرشته‌های اصلاح شده، نشتی سامانه تغییر فاز به ۲/۴۲٪ رسید، در حالی که بازده آنتالپی سامانه فقط ۱۵٪ کاهش داشته است. از طرفی، نفوذ گرمایی سامانه تغییر فاز دارای تکرشته‌های کربن معادل  $10^{-8} \times 1/2$  به دست آمد، بنابراین سامانه‌ای یکپارچه و پایدار شکلی با جذب انرژی گرمایی حدود ۴۴٪ ایجاد شد.

## واژه‌های کلیدی

پایدار شکلی،  
مواد تغییر فاز،  
نشتی،  
الیاف کربن،  
اصلاح شیمیایی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abahramian@modares.ac.ir

a.seifi@yu.ac.ir

## مقدمه

ذخیره انرژی گرمایی به عنوان یکی از رویکردهای حل بحران انرژی، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته که با استفاده از سه نوع سامانه‌های ذخیره‌سازی گرمای محسوس، گرمای نهان و ترموشیمیایی امکان‌پذیر هست [۱،۲]. سامانه‌های ذخیره انرژی گرمای نهان محبوب‌تر از سایر روش‌های ذخیره انرژی گرمایی هستند، زیرا می‌توانند مقدار زیادی انرژی گرمایی را به‌طور برگشت‌پذیر و با تغییرات دمایی اندک طی فرایند تغییر فاز، ذخیره و آزاد کنند [۳]. مواد تغییر فاز (phase change material, PCM) نامزد اصلی روش ذخیره‌سازی گرمای نهان هستند، PCMها ترکیبات آلی یا معدنی هستند که می‌توانند مقدار زیادی انرژی گرمایی را حین فرایند تغییر فاز (تغییر از جامد به مایع) جذب و ذخیره کنند [۴،۵]. از نظر حالت‌های تغییر فاز، PCMها را می‌توان به چهار دسته جامد-جامد، جامد-مایع، جامد-گاز و مایع-گاز طبقه‌بندی کرد. در PCMهای جامد-جامد، معمولاً گرما در نتیجه انتقال ماده از یک ساختار بلوری به ساختار بلوری دیگر ذخیره می‌شود. بنابراین، گرمای نهان کمتری دارند. در حال حاضر، PCMهای جامد-مایع به دلیل گرمای نهان زیاد، دمای انتقال فاز مناسب، قابلیت استفاده در محدوده‌های دمایی مختلف و تغییر حجم کم حین تغییر فاز، بیشترین استفاده را برای ذخیره انرژی دارند [۶].

از معایب این مواد می‌توان به مشکل نشتی حین تغییر فاز جامد-مایع، پایداری شکلی ضعیف و ضریب رسانندگی گرمایی کم اشاره کرد [۷]. برای رفع این مشکلات می‌توان از راهکارهای تثبیت ماده تغییر فاز مانند استفاده از نانوذرات [۸]، کپسول‌دار کردن از راه هسته-پوسته [۲] و استفاده از مواد پشتیبان متخلخل [۹،۱۰] برای محصور کردن PCMها استفاده کرد. روش میکروکپسول‌دار کردن PCM ایرادهایی مانند هزینه زیاد، دشواری کپسول‌دار کردن، رسانندگی گرمایی کم و پیچیدگی کنترل کیفیت محصول را به دنبال دارد. اما، روش استفاده از مواد پشتیبان، روشی ارزان‌تر و ساده‌تر با تعداد مراحل کمتر هست [۱۱]. Qin و همکاران [۱۲] برای ساخت کامپوزیت تغییر فاز جدید از نانوذرات TiO<sub>2</sub> به عنوان ماده پشتیبان به منظور جلوگیری از نشت مذاب و استفاده از نانوالیاف کربن در مقادیر متفاوت برای بهبود رسانندگی گرمایی استفاده کردند. آن‌ها دریافتند، نانوالیاف کربن به‌طور شایان توجهی رسانندگی گرمایی کامپوزیت حاصل را افزایش می‌دهد. با وجود این، با افزایش کسر وزنی نانوالیاف کربن، گرمای نهان کامپوزیت تغییر فاز کاهش می‌یابد. در نتیجه، کسر وزنی نانوالیاف کربن باید مناسب باشد تا رسانندگی گرمایی و گرمای نهان مطلوب را هم‌زمان تضمین کند. مقدار نشتی PCM از کامپوزیت تغییر فاز حاصل پس از ۱۰۰ چرخه

گرمایی، ۱/۳٪ محاسبه شد.

Leyang و همکاران [۱۳] از پلی(اتیلن گلیکول)-کلسیم کلرید (PEG.CaCl<sub>2</sub>) به عنوان ماده تغییر فاز و از الیاف کربن شبکه‌ای (carbon fiber network, CF) به عنوان ماده پشتیبان به منظور افزایش رسانندگی گرمایی و کاهش نشتی استفاده کردند. کامپوزیت تغییر فاز به روش آغشته‌سازی و سپس پرس گرم ساخته شد. آن‌ها دریافتند، رسانندگی گرمایی کامپوزیت تقویت شده با ۴۷/۷۳٪ الیاف کربن، حدود ۱۰۳٪ بیشتر از PEG است. افزون بر این، کامپوزیت PEG.CaCl<sub>2</sub>/CF حتی با قرارگیری در دمای ۸۰ °C به مدت ۴۵ min نیز نشتی نداشته است.

Harmen و همکاران [۱۴] از پلی(اتیلن گلیکول) به عنوان PCM و از نانولوله‌های کربن چنددیواره به عنوان ماتریس و افزایش‌دهنده رسانندگی گرمایی استفاده کردند. کامپوزیت تغییر فاز، با روش فراصوت و در شرایط خلأ ساخته شد. آن‌ها دریافتند، نانومواد تغییر فاز تقویت شده با ۱٪ وزنی نانولوله‌های کربن چنددیواره، پایداری شکلی عالی بدون هیچ‌گونه نشت مذاب در دمای حدود ۱۱۰ °C به مدت ۳۰ min نشان داده است.

Yang و همکاران [۱۵] از نانولوله‌های هالوسیت (halloysite nanotube, HNT) و گرافیت انبساط‌یافته به عنوان ماده پشتیبان برای افزایش رسانندگی گرمایی و کاهش نشتی پلی(اتیلن گلیکول) (PEG) به عنوان ماده تغییر فاز استفاده کردند. ابتدا، HNT با پلی‌دوپامین اصلاح شده، سپس نقره نیترات کاهش‌یافته شیمیایی (AP) را جذب کرده و HNT@AP تشکیل شده است. آن‌ها دریافتند، رسانندگی گرمایی کامپوزیت تغییر فاز دارای ۴۰٪ از HNT@AP، به ۱/۱۵ W/m.K افزایش یافته و گرمای نهان تغییر فاز تا ۱۰۳/۶۵ J/g حفظ شده است. همچنین، نشتی کامپوزیت تغییر فاز حاصل در دمای ۶۵ °C و ۷۵ °C به ترتیب ۰/۷۳٪ و ۰/۹۱٪ بوده است.

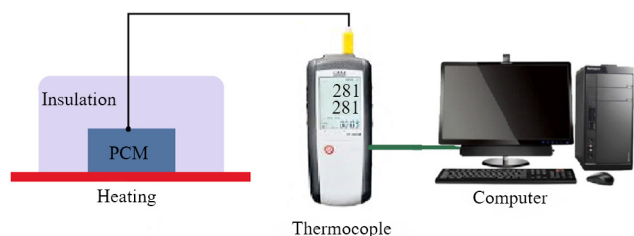
روش‌های اصلاح سطحی الیاف کربن مانند اکسایش گرمایی و الکتروشیمیایی، معمولاً به منظور بهبود چسبندگی سطحی بین الیاف کربن و برخی از ماتریس‌ها استفاده می‌شوند [۱۶]. اکسایش الکتروشیمیایی روشی برای اصلاح سطح الیاف کربن با استفاده از تکرشته‌های کربن به عنوان آند، گرافیت یا صفحه مسی به عنوان کاتد و محلول الکترولیت است. این روش شیمی سطح تکرشته‌های کربن را تغییر می‌دهد و پیوند آن‌ها را با مواد ماتریس در کامپوزیت‌ها بهبود می‌بخشد. به عبارت دیگر، در این روش، اصلاح سطح، گروه‌های عاملی قطبی (مانند گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و کربونیل) روی سطح الیاف کربن ایجاد می‌شود که می‌تواند ترشوندگی و قدرت پیوند را بهبود بخشد. در حقیقت، وجود گروه‌های عاملی

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. این آزمون با طیف‌سنج زیرقرمز PerkinElmer مدل Frontier ساخت آمریکا با تهیه قرص KBr انجام شد. برای ارزیابی ساختار بلوری PEG، کامپوزیت تغییر فاز و تکرشته کربن پیش و پس از اکسایش از آزمون پراش پرتو X با دستگاه Philips مدل XPert MPD ساخت هلند (با تابش  $\text{CuK}\alpha \lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )، تحت ولتاژ  $40 \text{ kV}$  و جریان  $30 \text{ mA}$  استفاده شد.

برای بررسی ریزساختار تکرشته کربن پیش و پس از اکسایش و نحوه قرارگیری مواد در سامانه کامپوزیتی، آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی نشر میدانی (FE-SEM) با دستگاه TESCAN مدل MIRA3 ساخت جمهوری چک انجام شد. بدین منظور، فیلم‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند، سطح مقطع آن‌ها با روکش طلا پوشانده شده و پس از آن تصویربرداری انجام شد. بررسی خواص گرمایی کامپوزیت‌های تغییر فاز تولیدشده مانند آنتالپی ذوب و دمای تغییر فاز با آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی از دمای  $0^\circ \text{C}$  تا  $120^\circ \text{C}$ ، با سرعت  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ ، در جو نیتروژن با دستگاه MettlerToledo DSC 1 ساخت سوئیس انجام شد.

همچنین برای ارزیابی کارایی گرمایی کامپوزیت‌های تغییر فاز و مقایسه آن با نمونه شاهد، آزمون تاریخچه دما-زمان طراحی و انجام شد. در این آزمون همانند شکل ۱، نمونه‌ها به مدت  $5 \text{ min}$  روی سطح صفحه داغ با دمای  $70^\circ \text{C}$  قرار گرفتند، به گونه‌ای که اطراف نمونه با عایق گرمایی به خوبی پوشانده شود. سپس، نمونه‌ها برای سرمایش به مدت  $15 \text{ min}$  در دمای محیط قرار گرفتند. بار دیگر همین آزمون با زمان گرمایش-سرمایش به ترتیب  $10$  و  $30 \text{ min}$  نیز انجام شد. طی چرخه گرمایش-سرمایش دمای سطح نمونه‌ها با زوج گرمایی (thermocouple) مدل ST-3891G K type ثبت و نمودارهای دما-زمان رسم شدند. از داده‌های این آزمون برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه و جذب و نشر انرژی استفاده شد.

مقدار نشتی مذاب و پایداری شکلی نمونه‌های کامپوزیتی در دماهای بیش از دمای ذوب PEG، با آزمون نشتی ارزیابی شد. ابتدا، جرم نمونه‌ها



شکل ۱- طرح کلی آزمون دما-زمان.

Fig. 1. Outline of the temperature-time test.

می‌تواند به برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی‌تری منجر شود که به طور بالقوه عملکرد مکانیکی کلی کامپوزیت را افزایش می‌دهد [۱۷]. در پژوهش حاضر، استفاده از تکرشته‌های کربن اصلاح‌شده با تولوئن دی‌ایزوسیانات و اتیلن گلیکول در دمای  $90^\circ \text{C}$  برای بهبود پایداری شکلی و رسانندگی گرمایی ماده تغییر فاز PEG پیشنهاد شده است. PEG دارای گروه‌های OH، آنتالپی تغییر فاز زیاد، فشار بخار کم و پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب است. فرایند اصلاح سطحی تکرشته‌های کربن شامل سه مرحله (۱) اکسایش با محلول اسیدی، (۲) اصلاح با دی‌ایزوسیانات و (۳) اصلاح با اتیلن گلیکول بوده است. سپس، نمونه‌های کامپوزیتی ماده تغییر فاز، از آغشته‌سازی PEG در تکرشته‌های کربن اصلاح‌شده، به دست آمدند و رفتار ذخیره انرژی گرمایی نمونه‌ها بررسی شد. دستاورد ویژه این پژوهش دستیابی به کمینه نشتی مذاب و بیشینه بارگذاری ماده تغییر فاز در سامانه از راه اصلاح شیمیایی تکرشته‌های کربن و انتخاب مقدار بهینه آن‌ها در سامانه کامپوزیتی تغییر فاز PEG است. وجود تکرشته کربنی با افزایش رسانندگی گرمایی، کارایی جذب انرژی گرمایی را نیز افزایش می‌دهد.

## تجربی

### مواد

الیاف تکرشته‌های کربن (carbon monofilaments, CF) با قطر حدود  $5-7 \mu\text{m}$  از شرکت TORAYKA ژاپن، پلی(اتیلن گلیکول) با جرم مولکولی  $2000 \text{ g/mol}$  (PEG2000) از شرکت Daejung کشور کره و تولوئن  $4.2$ -دی‌ایزوسیانات از شرکت Hunstman سوئیس خریداری شدند. استون، اتیلن گلیکول، نیتریک اسید با غلظت  $(65\%)$ ، سولفوریک اسید  $(98\%)$  و هیدروکلریک اسید  $(37\%)$  از شرکت دکتر مجللی ایران تهیه شدند. برای حذف کامل نشتی PEG مذاب، از روکش سیلیکونی ولکانیده در دمای معمولی (room temperature vulcanizedm, RTV) ساخت کشور کره استفاده شد که در دمای محیط با عامل پخت بنزوئیل پراکسید واکنش می‌دهد. این ماده از شرکت پیشرو مبتکر پیوند خریداری شد.

### دستگاه و روش‌ها

برای بررسی عوامل شیمیایی ایجادشده روی سطح تکرشته کربن طی مراحل اصلاح سطح و بررسی ساختارهای شیمیایی ایجادشده با واکنش‌های شیمیایی احتمالی بین مواد حین ساخت کامپوزیت، از

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های کامپوزیتی تغییر فاز.

Table 1. The composition of phase change composite samples.

Number	Phase change system code	Modified carbon fiber (wt%)	PEG2000 (wt%)
1	EICFO-PEG 93	7	93
2	EICFO-PEG 94	6	94
3	EICFO-PEG 95	5	95
4	EICFO-PEG 96	4	96
5	EICFO-PEG 97	3	97

گرفت. پس از خاموش کردن گرم‌کن، همچنان نمونه هم‌زده شد تا ظرف به دمای محیط برسد. الیاف پس از جداسازی به وسیله کاغذ صافی با استون شست‌وشو داده شد. در نهایت، نمونه در محیط خشک شده و با کد EICFO نام‌گذاری شد.

### روش ساخت سامانه تغییر فاز کامپوزیتی

نمونه‌های کامپوزیتی، از ترکیب مستقیم PEG2000 با درصد‌های جرمی متفاوت EICFO مطابق جدول ۱ تهیه شدند. بدین منظور، مخلوط PEG-EICFO در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۵ min به‌طور دستی هم‌زده و در قالب ریخته شد. سپس، به مدت ۴ h درون آون با دمای ۸۰ °C قرار داده شد. نمونه‌ها پس از خارج کردن از قالب به شکل قرص‌هایی با وزن در حدود ۵ g، قطر ۳۱ mm و ارتفاع حدود ۶ mm بودند.

### روش ساخت نمونه شاهد

گفتنی است، برای بررسی اثر افزودن PEG بر کارایی گرمایی سامانه کامپوزیتی، نمونه شاهد (CS) از ترکیب ۴٪ وزنی تکرار شده کربن خالص با ۹۶٪ وزنی سیلیکون و عامل پخت (بنزوئیل پراکسید) با وزن و مشخصات ظاهری مشابه نمونه کامپوزیتی تغییر فاز ساخته شد.

### نتایج و بحث

#### بررسی ساختار شیمیایی

طیف FTIR تکرار شده‌های کربن خالص و اصلاح شده در شکل ۲ (a) نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در  $1747 \text{ cm}^{-1}$  در طیف الیاف کربن خالص (CF) مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند  $\text{C}=\text{O}$  گروه استری است. همچنین، وجود پیک پهن در محدوده

با ترازویی با دقت  $0.1 \text{ g}$  اندازه‌گیری شد و پس از قراردادن نمونه‌ها روی کاغذ صافی، به مدت ۳۰ min درون گرم‌کن گرمایی با دمای ۸۰ °C قرار گرفتند تا پلی (اتیلن گلیکول) موجود در نمونه‌ها ذوب شود [۴،۹،۱۳،۱۸]. سپس، نمونه‌ها برای سرد شدن در دمای محیط قرار گرفتند و جرم نمونه‌ها یادداشت شد. این روند هفت مرتبه تکرار شد و پس از آن نمونه‌ها به مدت ۲۰ h درون گرم‌کن گرمایی با دمای ۸۰ °C قرار گرفتند. مقدار جرم کم‌شده از نمونه‌ها نشان‌دهنده مقدار ناشی از سامانه است که از معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\text{Leakage (\%)} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله،  $m_0$  وزن اولیه نمونه و  $m$  وزن نمونه پس از هر چرخه گرمایی هست.

### اکسایش تکرار شده‌های کربن

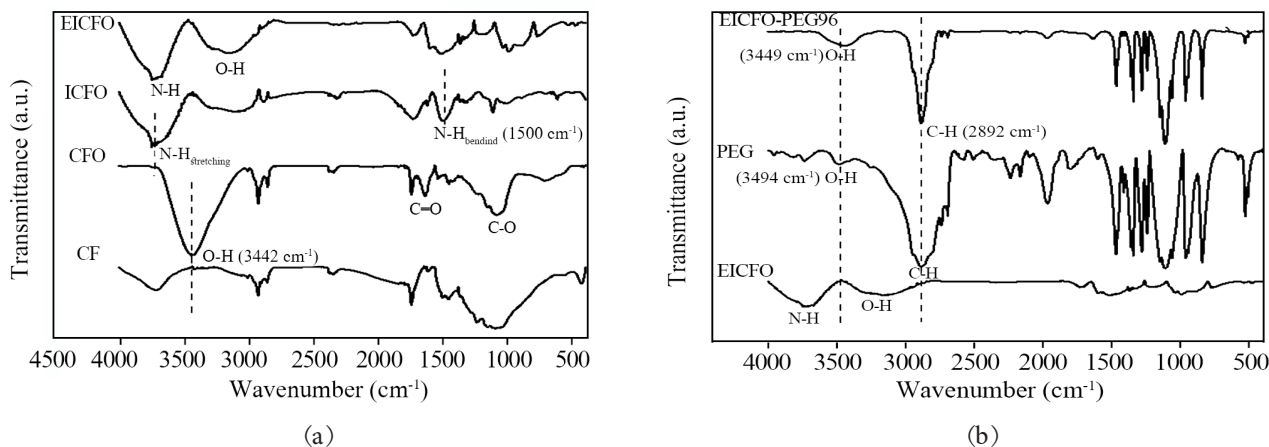
۱۲۰ mL محلول اسیدی دارای سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و هیدروکلریک اسید (HCl) با نسبت حجمی ۱:۲:۳ ساخته شد. ۱ g الیاف کربن خرد شده به طول حدود ۴ cm، در محلول اسیدی غوطه‌ور و به مدت ۲ h درون گرم‌کن گرمایی با دمای ۶۰ °C قرار داده شد. با جداسازی الیاف از محلول اسیدی به وسیله کاغذ صافی، الیاف حاصل با مقدار زیاد آب مقطر شسته شد تا pH آب خروجی از کاغذ صافی به ۷ رسید. در انتها الیاف به دست آمده در دمای محیط خشک و با کد CFO نام‌گذاری شد.

### اصلاح سطح تکرار شده‌های کربن

مقدار ۱ g از CFO به بشری دارای ۱۰۰ mL تولوئن و ۱۵ g تولوئن ۴،۲-دی‌ایزوسیانات اضافه شد. پس از درزبندی، بشر درون حمام روغن روی همزن مغناطیسی دارای گرم‌کن، در دمای ۹۰ °C و با سرعت همزن ۳۱۰ rpm قرار گرفت. پس از مدت ۴ h گرم‌کن خاموش شده، اما نمونه همچنان با سرعت ۳۱۰ rpm هم‌زده شد تا ظرف به دمای محیط برسد. در نهایت، مخلوط از کاغذ صافی عبور داده شده، با استون به خوبی شسته و در دمای محیط خشک شد. محصول به دست آمده در این مرحله با کد ICFO نام‌گذاری شد.

### اصلاح با اتیلن گلیکول

در آخرین مرحله اصلاح سطحی، ۱ g از ICFO به بشری دارای ۸۰ mL اتیلن گلیکول افزوده و درون حمام روغن به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی دارای گرم‌کن در دمای ۹۰ °C با سرعت ۴۰۰ rpm قرار



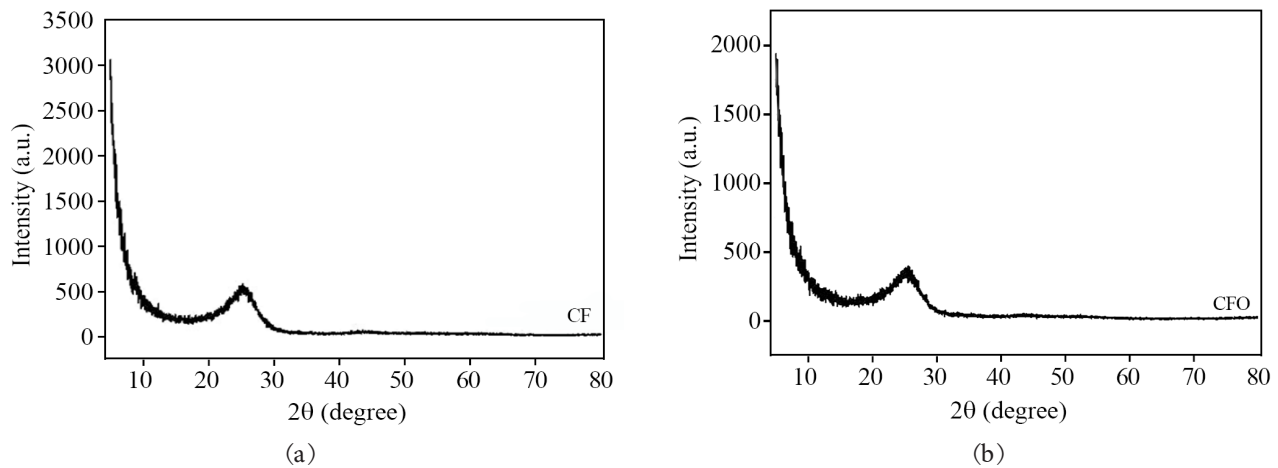
شکل ۲- طیف‌های FTIR: (a) تک‌رشته کربن خالص و اصلاح‌شده و (b) پلی(اتیلن گلیکول) و نمونه کامپوزیتی تغییر فاز مطلوب (EICFO-PEG-96).  
 Fig. 2. FTIR spectrum of: (a) pure and modified carbon monofilament and (b) poly(ethylene glycol) and desired phase change composite sample (EICFO-PEG-96).

نمونه کامپوزیتی تغییر فاز مطلوب به همراه طیف مربوط به PEG خالص و الیاف اصلاح‌شده (EICFO) در شکل ۲ (b) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتعاش‌های موجود در EICFO و PEG در EICFO-PEG 96 نیز حفظ شده‌اند و طیف EICFO-PEG96 و PEG نسبتاً مشابه‌اند. درصد وزنی PEG در EICFO-PEG96 خیلی بیشتر از EICFO است و ممکن است، پیک‌های EICFO با پیک‌های قوی‌تر PEG پوشش یافته باشند [۹،۲۲] به غیر از جابه‌جایی اندک پیک O-H، پیک جذب جدیدی ظاهر نشد که نشان می‌دهد، هیچ برهم‌کنش شیمیایی بین PEG و EICFO رخ نداده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، آغشته‌سازی PEG در ساختار EICFO به صورت جذب فیزیکی انجام شده است [۲۳]. اتصال فیزیکی می‌تواند خواص گرمایی مانند گرمای نهان تغییر فاز PEG را حفظ کند [۲۴].

### بررسی بلورینگی

برای بررسی وضعیت صفحه‌های کربنی تشکیل‌دهنده الیاف کربن پیش و پس از اکسایش و نیز بررسی بلورینگی PEG، EICFO و EICFO-PEG 96 آزمون XRD انجام شد. طیف XRD مربوط به CF و CFO در شکل ۳ و برای PEG، EICFO و نمونه مطلوب در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشهود است، طیف XRD برای CF و CFO تفاوت چندانی ندارد که نشان می‌دهد، عملیات اکسایش با محلول اسیدی، ساختار توده الیاف کربن را تغییر نداده است. علت تفاوت جزئی در شدت پیک‌ها، تغییر اندک در ساختار سطحی است، زیرا که پس از

۱۰۵۲-۱۲۴۴ cm<sup>-1</sup> می‌توان به ارتعاش کششی متقارن پیوند O-C نسبت داد که در CFO، تیزتر شده است. در CF، وجود پیک پهن در محدوده ۳۷۰۰ cm<sup>-1</sup> را می‌توان به رطوبت نسبت داد. در حالی که در CFO، پیک تیزتری نسبت به همین پیک در ۳۴۴۲ cm<sup>-1</sup> مشاهده شده است که بیانگر تشکیل گروه هیدروکسیل (O-H) پس از اصلاح سطح با اسید است [۱۹]. پیک مشهود در عدد موجی ۱۶۴۲ cm<sup>-1</sup> برای CFO به ارتعاش کششی متقارن C=O در گروه کربوکسیلیک اسید نسبت داده شده است. دلیل جابه‌جایی محل پیک C=O در CF و CFO ایجاد برهم‌کنش شیمیایی بین CF و اسید است، زیرا ایجاد برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی موجب جابه‌جایی محل بروز پیک‌ها، ایجاد و حذف آن‌ها می‌شوند. مشهود است، CFO دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل است. بنابراین، اکسایش سطح رخ داده است [۲۰]. در طیف نمونه ICFO، پیک مشهود در عدد موجی ۲۲۷۰ cm<sup>-1</sup> که در نمونه CFO موجود نیست، مربوط به گروه عاملی ایزوسیانات و تأییدی بر اصلاح سطح تک‌رشته‌های کربن با دی‌ایزوسیانات است. پیک مشاهده‌شده در حدود ۱۵۰۰ cm<sup>-1</sup> در طیف نمونه ICFO را می‌توان به ارتعاش خمشی متقارن پیوند N-H یا تغییر شکل N-H در گروه آمیدی و نیز تشکیل پیک تیزی در ۳۷۵۰ cm<sup>-1</sup> را به ارتعاش کششی متقارن گروه N-H نسبت داد [۲۱]. این شواهد حاکی از واکنش مؤثر دی‌ایزوسیانات با گروه‌های هیدروکسیل سطحی الیاف کربن است. افزون بر این شدت پیک مربوط به ارتعاش کششی O-H در نمونه EICFO نسبت به ICFO افزایش یافته که نشان‌دهنده اتصال EG بر سطح ICFO است. بنابراین می‌توان گفت، EG تا حدودی روی سطح ICFO پیوند خورده است. طیف FTIR



شکل ۳- نمودار XRD مربوط به: (a) تکرشته کربن خالص (CF) و (b) تکرشته کربن اکسید شده (CFO).

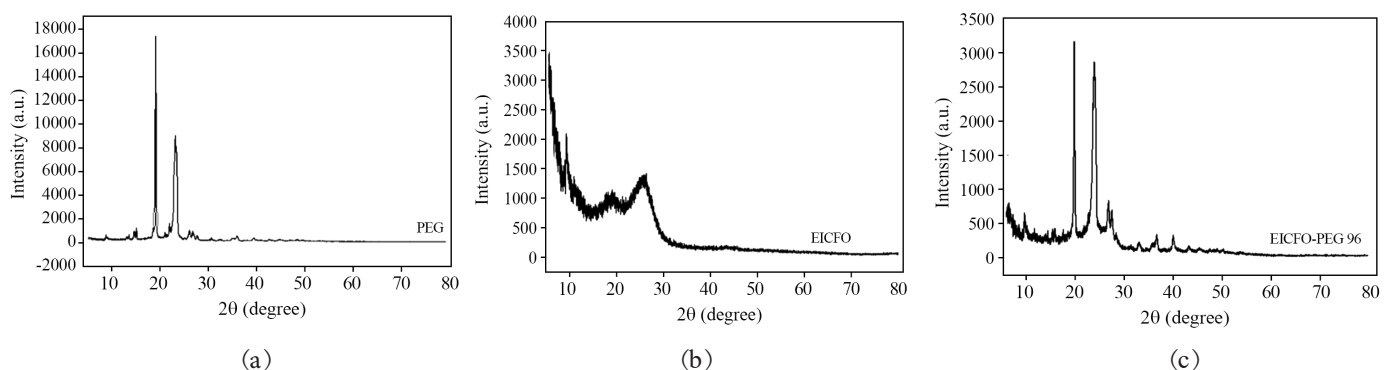
Fig 3. XRD diagram related to: (a) pure carbon monofilament (CF) and (b) oxidized carbon monofilament (CFO).

تمام پیک‌های مشخصه EICFO و PEG با موقعیت یکسان در نمونه EICFO-PEG96 نیز مشاهده می‌شود. نبود پیک جدید نشان‌دهنده نبود واکنش شیمیایی و تشکیل ساختار بلوری جدید حین فرایند ساخت سامانه کامپوزیتی تغییر فاز است. بنابراین با توجه به تشابه شکل‌شناسی بلوری PEG و EICFO-PEG96 انتظار می‌رود، نمونه کامپوزیتی EICFO-PEG96 نیز همانند PEG دارای آنتالپی تغییر فاز زیادی باشد [۲۳، ۲۶]. این نتایج، با نتایج داده‌های FTIR سازگار بوده که بیانگر برهم‌کنش فیزیکی PEG با EICFO حین ساخت سامانه تغییر فاز است. با استفاده از معادله (۲) مقدار بلورینگی PEG خالص و سامانه EICFO-PEG96 به ترتیب ۵۴/۰۲٪ و ۴۱/۲۷٪ اندازه‌گیری شده است. کاهش شدت پیک‌های پراش در EICFO-PEG96 نشان‌دهنده این است که بلورش PEG در EICFO-PEG96 کمتر از

اکسایش، کربن اشباع‌نشده بیشتری ایجاد شده است [۱۹، ۲۵]. گفتنی است، درجه بلورینگی ماده، با آزمون پراش پرتو X از معادله (۱) قابل محاسبه است:

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{A_C}{A_C + A_A} \quad (2)$$

در معادله (۲) پارامترهای  $A_A$  و  $A_C$  به ترتیب بیانگر سطح زیر منحنی بخش بلوری و بی‌شکل است. با استفاده از معادله (۲) و الگوی XRD، مقدار بلورینگی CF و CFO به ترتیب ۸۷/۶۵٪ و ۸۵/۷۲٪ محاسبه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد بلورینگی لیاف کربن پس از اکسایش، فقط ۱/۹۳٪ کاهش یافته است. بنابراین می‌توان گفت، تخریب سطحی با محلول اسیدی رخ نداده است.



شکل ۴- الگوهای XRD: (a) پلی (اتیلن گلیکول) خالص (EICFO)، (b) تکرشته کربن اصلاح شده (EICFO) و (c) نمونه مطلوب (EICFO-PEG 96).  
Fig. 4. XRD patterns of: (a) pure polyethylene glycol (PEG), (b) modified carbon monofilament (EICFO), and (c) desired sample (EICFO-PEG 96)

هفت چرخه، نشتی نمونه EICFO-PEG96 از ۲/۴۲٪ فراتر نرفته است. بنابراین می‌توان گفت، CF با ساختار رشته‌ای خود به خوبی از نشت PEG در هفت چرخه گرمایی جلوگیری کرده است. به‌طور کلی با افزودن PEG به EICFO پایداری شکلی آن حفظ شده و تنها مقدار کمی نشت PEG از سطح وجود داشته است. این نشان می‌دهد، برهم‌کنش‌های بین PEG و EICFO به اتصال فیزیکی آن‌ها و در نتیجه محدودیت حرکت زنجیرهای PEG طی انتقال فاز منجر شده و مقدار نشتی سامانه را کاهش داده است [۱۰،۳۰]. همچنین، حبس شدن PEG مذاب را می‌توان به ساختار به هم پیوسته EICFO نسبت داد که موجب خاصیت سدگری شده است و به کمک نیروی موینگی و کشش سطحی به پایداری شکلی PEG کمک کرده است [۳۱،۳۲]. در EICFO-PEG97 مقدار EICFO کم است، بنابراین، فضای خالی بین آن‌ها بیشتر بوده و در نتیجه نیروی موینگی کافی برای نگهداری PEG ایجاد نشده است [۳۳]. با افزایش مقدار EICFO به ۴٪ وزنی، فضای خالی بین تک‌رشته‌ها کمتر شده به همین دلیل نمونه EICFO-PEG96 نشتی کمتری نشان داده است. می‌توان گفت، EICFO در EICFO-PEG95 و EICFO-PEG94 به آستانه تجمع خود رسیده یا بسیار به آن نزدیک شده است که می‌تواند تشکیل ساختار بلوری PEG را مختل کند و نشتی را افزایش دهد [۳۴،۳۵]. درصد نشتی نمونه‌های EICFO-PEG93 و EICFO-PEG94 اختلاف چندانی ندارند، اما باید توجه داشت، افزودن بیش از حد ماده پرکننده باعث کاهش گرمای نهان (آنتالپی ذوب) و کاهش بازده کلی سامانه می‌شود، زیرا آنتالپی تغییر فاز رابطه مستقیم با مقدار PEG سامانه دارد. هدف این پژوهش، کاهش کسر جرمی ماده پشتیبان (EICFO) به منظور حفظ خواص گرمایی سامانه تغییر فاز، هم‌زمان با دستیابی به پایداری شکلی مناسب است. بنابراین، سامانه کامپوزیتی دارای ۴٪ وزنی EICFO با کمترین مقدار نشتی و بیشترین مقدار PEG به‌عنوان نمونه مطلوب انتخاب شده است. به منظور نشان دادن، عملکرد نشتی کامپوزیت تغییر فاز مطلوب تهیه شده، نتیجه نشتی آن با نتایج نشتی تعدادی از مقالات در جدول ۲ گزارش شده است.

### شکل‌شناسی و ساختار

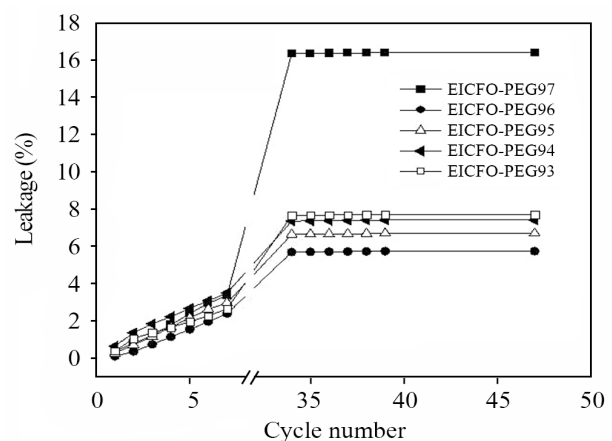
شکل ۶ تصاویر FE-SEM از وضعیت قرارگیری اجزا در سامانه‌های کامپوزیتی EICFO-PEG96، EICFO-PEG93، EICFO-PEG97 و EICFO-PEG94 را پس از آزمون نشتی در ۴۷ چرخه گرمایی نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر ۶ (a) مشاهده می‌شود، تراکم تک‌رشته کربن بیشتر بوده و به گونه‌ای خوشه‌ای شدن الیاف و در نتیجه کاهش سطح تماس EICFO با PEG اتفاق افتاده است. تصویر ۶ (b) که نمایشگر نمونه

PEG خالص است [۲۷]. می‌توان گفت، EICFO به‌عنوان ناخالصی در سامانه عمل کرده و فرایند بلورش را دچار اختلال کرده است. همچنین، اتصال فیزیکی EICFO با PEG به دلیل محدود کردن حرکت زنجیرها، موجب کاهش قابلیت بلورش سامانه EICFO-PEG96 نسبت به PEG شده است [۲۷-۲۹].

### پایداری شکلی (نشتی)

برای بررسی پایداری شکلی نمونه‌ها در دماهای بیشتر از دمای ذوب ماده تغییر فاز، آزمون نشتی انجام شد، مطابق با آنچه پیش‌تر تشریح شد. مقدار نشتی سامانه‌های کامپوزیتی دارای مقادیر متفاوت EICFO طی چرخه‌های متفاوت گرمادهی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پایداری شکلی تمام نمونه‌ها پس از گرم شدن تا ۸۰ °C حفظ شده است، در حالی که در این دما PEG2000 به سرعت و به‌طور کامل ذوب می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد، ایجاد برهم‌کنش‌های فیزیکی بین EICFO و PEG باعث ایجاد پایداری شکلی سامانه تغییر فاز کامپوزیتی شده است.

در هفت چرخه اول تفاوت معناداری میان نشتی نمونه‌ها مشاهده نشده است اما، پس از چرخه ۳۵ام، افزایش مقدار EICFO از ۳٪ به ۴٪ وزنی، باعث کاهش درصد نشت PEG شده است. در حالی که افزایش بیشتر مقدار EICFO، به افزایش نشتی PEG منجر شده است. مقادیر نشتی تمام نمونه‌ها در چرخه اول کمتر از ۱٪ بوده و پس از



شکل ۵- مقدار نشتی سامانه‌های کامپوزیتی EICFO-PEG93، EICFO-PEG96، EICFO-PEG95، EICFO-PEG94 و EICFO-PEG97 در ۴۷ چرخه گرمایش-سرمایش.

Fig. 5. The leakage percentage of EICFO-PEG93, EICFO-PEG94, EICFO-PEG95, EICFO-PEG96, and EICFO-PEG97 phase change composite systems in 47 heating/cooling cycles.



جدول ۲- مقایسه نتایج نشتی نمونه مطلوب در کار حاضر با سایر کارهای پژوهشی مرتبط.

Table 2. Comparison of the PEG leakage of the desired sample in the present work with the other related research works.

Description	Effect on the leakage or shape stability	Supporting material	PCM	Ref.
80 °C, 210 min	2.42%	EICFO	PEG	This work
80 °C, 45 min	Low leakage	47.73%wt CF	PEG.CaCl <sub>2</sub>	[13]
110 °C, 30 min	Without leakage	1%wt MWCNT	PEG 6000	[14]
65 and 75 °C	0.91%, 0.73%	40%wt Epoxy, 1.5wt% EG	PEG	[15]
	0.8%, 4.96%	30%wt HNT@AP, 1.5wt% EG		
	0.9%, 0.61%	40% wt HNT@AP, 1.5% EG		
60 and 80 °C, 2 h	1.04%, 0.48%	ER, AgNP, GNS	PEG	[18]
90 °C, 20 min	Without leakage	LAL	PEG	[27]
80 °C, 30 min	Low leakage	CF	PEG	[30]

منجر می شود [۳۶، ۳۷]. همچنین گرمای نهان ذوب و انجماد، به عنوان معیاری از آنتالپی تغییر فاز، برای نمونه ۹۶ EICFO-PEG نسبت به PEG خالص کاهش یافته است. کاهش آنتالپی نمونه ۹۶ EICFO-PEG نسبت به PEG خالص به دلیل کاهش کسر جرمی ماده تغییر فاز در سامانه تغییر فاز است [۳۸].

بازده آنتالپی از معادله (۳) به دست می آید که در آن  $\Delta H_{m\ sample}$ ، آنتالپی ذوب نمونه مطلوب و  $\Delta H_T$ ، آنتالپی ذوب نظری است:

$$E = \frac{\Delta H_{m\ sample}}{\Delta H_T} \times 100 \quad (3)$$

آنتالپی ذوب نظری از معادله (۴) محاسبه می شود که در آن  $x$ ، کسر جرمی پلی (اتیلن گلیکول) در سامانه و HPEG، آنتالپی ذوب پلی (اتیلن گلیکول) خالص است [۳۹].

$$\Delta H_T = x \times \Delta H_{PEG} \quad (4)$$

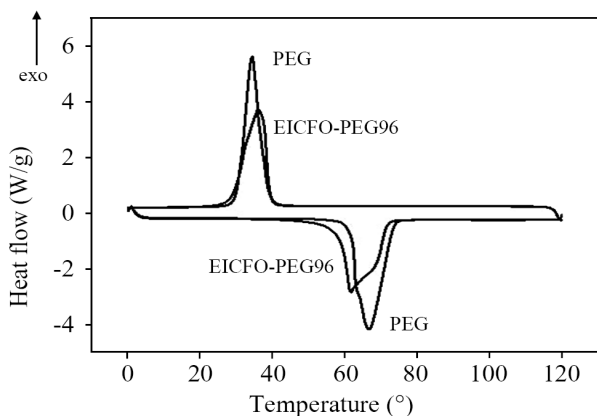
از آنجا که کسر وزنی PEG در نمونه ۹۶ EICFO-PEG، ۰/۹۶ است، آنتالپی نظری محاسبه شده برابر ۱۷۴/۵۷ J/g است. بنابراین، با محاسبه آنتالپی ذوب نمونه ۹۶ EICFO-PEG از روی نمودار DSC، مقدار بازده آنتالپی نمونه مطلوب ۸۵٪ محاسبه می شود.

تکرشته های کربن اصلاح شده با ایجاد امکان هسته گذاری بیشتر، به

مطلوب است، مقدار PEG بیشتری را در خود حفظ کرده است. با توجه به سطح یکنواخت این تصویر و نتایج آزمون FTIR، به نظر می رسد، PEG به خوبی به EICFO متصل شده است. وجود مقدار زیادی حفره و تخلخل در تصویر ۶ (c) به دلیل نشت PEG است که در نتایج آزمون نشتی نیز دیده می شود.

#### تحلیل رفتار گرمایی سامانه کامپوزیتی تغییر فاز

برای بررسی اثر تکرشته کربن اصلاح شده بر خواص گرمایی، از آزمون DSC استفاده شد. شکل ۷ منحنی های DSC مربوط به نمونه های PEG و EICFO-PEG ۹۶ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، PEG حین ذوب، پیک گرماگیری در ۶۶ °C و در فرایند بلورش، پیکی گرمازا در ۳۴ °C را نشان می دهد. تکرار هر دو پیک در نمونه ۹۶ EICFO-PEG مؤید این موضوع هست که بین EICFO و PEG برهم کنش شیمیایی رخ نداده است که پیش تر با آزمون های FTIR و XRD نیز تأیید شد. با وجود این، پیک ذوب PEG در نمونه ۹۶ EICFO-PEG به دمای کمتر (۶۱ °C) و پیک انجماد آن به دمای بیشتر (۳۶ °C) انتقال یافته است [۳۶]. وجود EICFO در سامانه کامپوزیتی تغییر فاز، سبب افزایش رسانش گرمایی و سرعت انتقال گرمای بیشتر نمونه ۹۶ EICFO-PEG نسبت به PEG خالص می شود. این موضوع با افزایش سرعت پاسخ گرمایی نمونه نسبت به تغییرات دمایی، به کاهش دمای ذوب و افزایش دمای بلورش



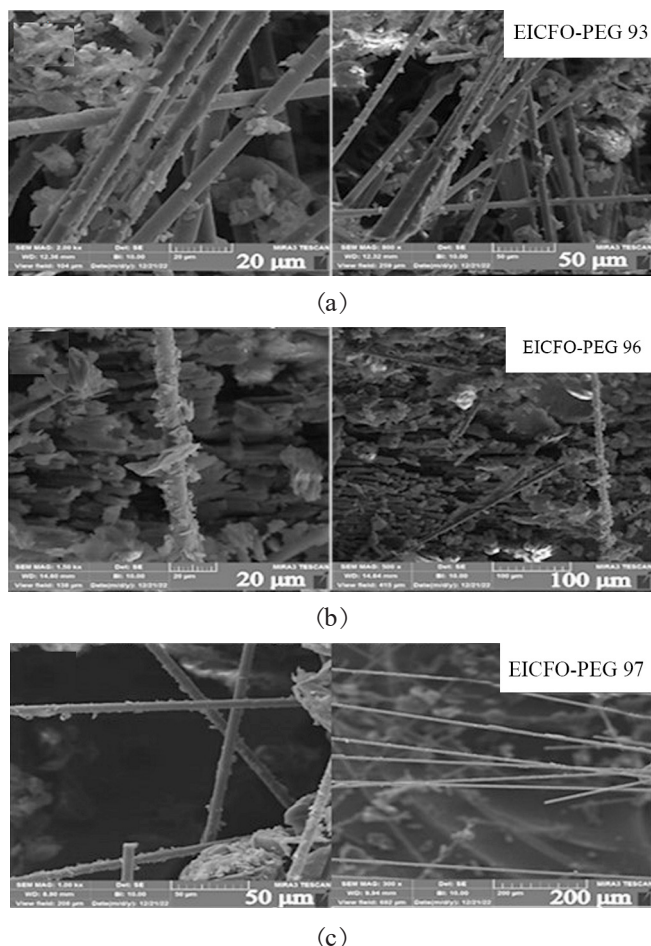
شکل ۷- نتایج DSC مربوط به PEG2000 و EICFO-PEG96.  
Fig. 7. DSC results of PEG2000 and EICFO-PEG96.

### کارایی گرمایی

به منظور بررسی کارایی گرمایی سامانه تغییر فاز ساخته شده، آزمون کارایی (تاریخچه دما-زمان) روی نمونه EICFO-PEG 96 و آزمون تاریخچه دما-زمان شاهد (CS) در شرایط مشابه انجام شد. آزمون تاریخچه دما-زمان برای هر نمونه در چهار چرخه تکرار شد تا مقدار دقت آزمون مشخص شود. شکل ۸ نتایج این آزمون در زمان گرمایش و سرمایش به ترتیب ۱۰ و ۳۰ min را نشان می‌دهد. همان‌طور که نمودار تاریخچه دما-زمان نشان می‌دهند، این آزمون از دقت خوبی برخوردار است زیرا رفتار نمونه‌ها در هر چهار چرخه گرمایش-سرمایش مشابه است. در مقایسه با نمونه شاهد، مشاهده می‌شود، در نمونه EICFO-PEG 96 افزایش دما کندتر بوده و در روند کاهش دما نیز تأخیر وجود دارد. در واقع، ماده تغییر فاز برای رسیدن به دمای مشخص در شرایط مشابه، زمان بیشتری صرف می‌کند. زیرا، ماده تغییر فاز دارای گرمای نهان ذوب بیشتری است و بخش زیادی از انرژی گرمایی وارد شده به سامانه، صرف تغییر فاز می‌شود نه افزایش دما. برای بررسی عملکرد جذب و نشر انرژی گرمایی، از محاسبه سطح زیر نمودار تاریخچه دما-زمان نمونه شاهد و سامانه تغییر فاز در شکل ۸ استفاده شده است. برای محاسبه جذب و نشر انرژی از معادله (۵) استفاده شده است.

$$\text{Thermal Energy Absorption Or Emission} = \frac{S_{\text{shaded}} - S_{\text{EICFO-PEG96}}}{S_{\text{shaded}}} \times 100 \quad (5)$$

برای محاسبه جذب انرژی،  $S_{\text{shaded}}$  مساحت سطح زیر نمودار نمونه شاهد تا نقطه تقاطع با نمودار نمونه اصلی (۹۳۰ ثانیه) محاسبه شده است. SEICFO-PEG96 نیز سطح زیر نمودار نمونه اصلی تا نقطه تقاطع با نمودار نمونه شاهد در همان چرخه است. اما برای محاسبه نشر



شکل ۶- تصاویر FE-SEM از نمونه‌های کامپوزیتی تغییر فاز (a) EICFO-PEG93 با بزرگ‌نمایی ۲۰ و ۵۰ μm (b) EICFO-PEG94 با بزرگ‌نمایی ۲۰ و ۱۰۰ μm (c) EICFO-PEG97 با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و ۵۰ μm.

Fig. 6. FESEM images of (a) EICFO-PEG93 with 20 and 50 μm magnification, (b) EICFO-PEG94 with 20 and 100 μm magnification and c) EICFO-PEG97 with magnification of 50 and 200 μm.

زنجیره‌های PEG اجازه هسته‌گذاری در دماهای بیشتر را می‌دهد [۳۶]. اما، از طرفی وجود EICFO در سامانه با تداخل در آزادی زنجیره‌ها برای حرکت و در نتیجه سازوکار رشد، از بلورش ایده‌آل PEG جلوگیری می‌کند. این موضوع با ایجاد بلوره‌های کوچک‌تر به کاهش دمای ذوب و گرمای نهان نمونه EICFO-PEG 96 نسبت به PEG خالص منجر می‌شود. پس، EICFO به‌عنوان ناخالصی نظم ساختار بلوری PEG را برهم‌زده و باعث کاهش آنتالپی نسبت به مقدار نظری می‌شود [۳۸].

انرژی تا حدودی به هم نزدیک هستند.

### محاسبه ضریب نفوذ گرمایی

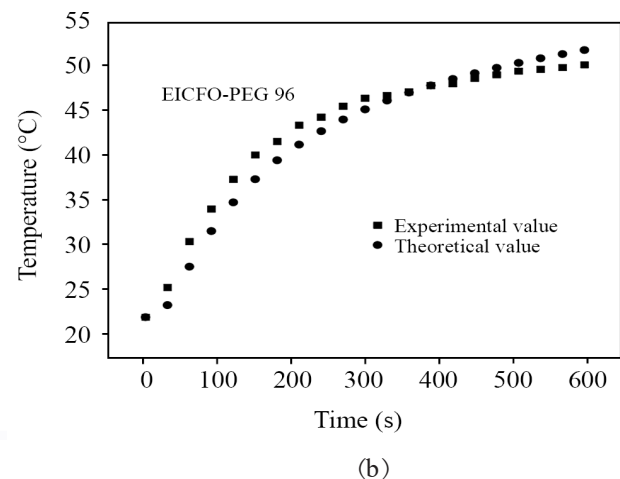
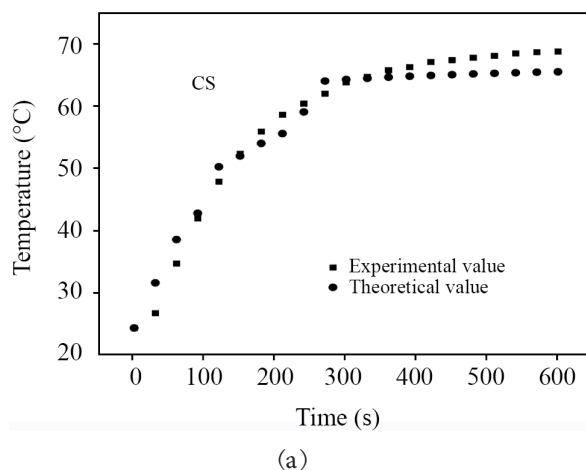
نفوذ گرمایی یا ضریب پخش گرما معیاری از سرعت رسیدن ماده به تعادل گرمایی است که قابلیت یک ماده در رسانندگی انرژی گرمایی را نسبت به قابلیت ذخیره انرژی گرمایی اندازه‌گیری می‌کند. هر چه قدر  $\alpha$  بزرگ‌تر باشد، قابلیت عبور گرما از ماده بیشتر و هر چه قدر  $\alpha$  کمتر باشد، قابلیت ذخیره انرژی گرمایی در ماده بیشتر است [۴۰]. ضریب نفوذ گرمایی را می‌توان از حل تحلیلی معادله موازنه انرژی در شرایط نیمه بی‌نهایت و استفاده از داده‌های آزمایشگاهی مربوط به بخش گرمایش نمودار تاریخچه دما-زمان تخمین زد. انتقال گرمایی تک‌بعدی ناپایا در جهت ضخامت (x) نمونه کامپوزیتی تغییر فازی طبق معادله (۶) توصیف می‌شود:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6)$$

با در نظر گرفتن شرایط مرزی زیر، (حاصل از نمودار تاریخچه دما-زمان تغییرات دما) در ضخامت نمونه و در زمان‌های مختلف مطابق معادله (۸) به دست می‌آید:

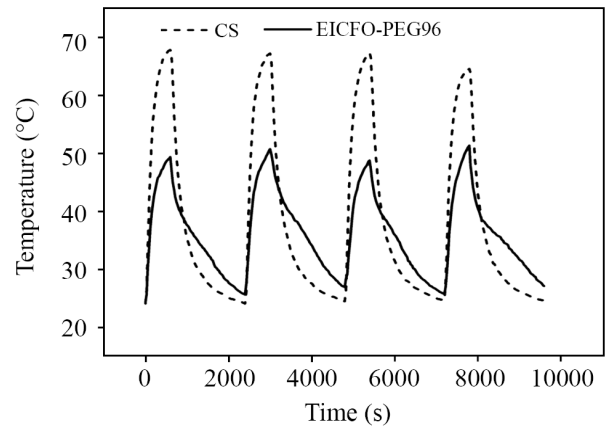
$$T(x, 0) = T_0, T(0, t) = T_1, T(L, t) = T \quad (7)$$

$$T(x, t) = T_0 + (T_1 - T_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (8)$$



شکل ۹- مقایسه منحنی تجربی و نظری دما برحسب زمان برای (a) نمونه شاهد (CS) و (b) نمونه مطلوب (EICFO-PEG 96).

Fig. 9. Comparison of the experimental and theoretical temperature curves versus time for (a) the control sample (CS) and (b) the desired sample (EICFO-PEG 96).



شکل ۸- نمودارهای آزمون تاریخچه دما-زمان نمونه‌های شاهد (CS) و EICFO-PEG 96 در زمان گرمایش و سرمایش ۱۰ و ۳۰ min. Fig. 8. Temperature-time history test graphs of control (CS) and EICFO-PEG 96 samples in heating and cooling time of 10 and 30 minutes.

انرژی،  $S_{shahed}$  سطح زیر نمودار نمونه شاهد از نقطه تقاطع با نمودار نمونه اصلی تا پایان سرمایش چرخه اول است. SEICFO-PEG96 نیز سطح زیر نمودار نمونه اصلی از نقطه تقاطع با نمودار نمونه شاهد تا پایان سرمایش چرخه اول است. محاسبه سطح زیر نمودارها به کمک نرم‌افزار Origin انجام شد و از معادله (۵) مقدار جذب انرژی در چرخه اول ۴۴/۱۵٪ و مقدار نشر انرژی در چرخه اول ۴۰/۴۶٪ محاسبه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سامانه تغییر فاز مقدار جذب انرژی مطلوبی دارد و می‌توان گفت، مقادیر جذب و نشر

شیمیایی تک‌رشته‌های کربن، با نشانیدن گروه‌هایی عاملی ایزوسیانات و سپس واکنش سطحی با اتیلن گلیکول، به‌عنوان راهکاری مناسب در کاهش نشستی سامانه‌های تغییر فاز PEG ارائه و بررسی شد. نتایج آزمون‌های FTIR و XRD نشان داد، حین فرایند ساخت سامانه تغییر فاز، تغییری در ماهیت مواد سازنده ایجاد نشده و فرایند ساخت مانند اختلاط فیزیکی عمل کرده است. برهم‌کنش‌های فیزیکی تک‌رشته‌های اصلاح‌شده و PEG باعث ایجاد پایداری شکلی سامانه تغییر فاز شده و از نشست مذاب در دمای بیش از دمای ذوب PEG خالص تا حدود زیادی جلوگیری می‌کند. با تغییر مقدار تک‌رشته‌های کربن اصلاح‌شده در سامانه کامپوزیتی (از ۳٪ تا ۷٪ وزنی) مشخص شد، کمترین مقدار نشستی مربوط به نمونه EICFO-PEG 96، دارای ۴٪ وزنی از تک‌رشته کربن اصلاح‌شده، بوده است. نتایج این پژوهش نشان داد، سامانه کامپوزیتی تغییر فازی حاصل با رسانندگی گرمایی نسبتاً زیاد و حداقل مقدار نشست مذاب در خلال عملکرد، به‌خوبی پاسخگوی دو چالش اصلی سامانه‌های تغییر فاز، یعنی کمینه نشستی مذاب و بیشینه بارگذاری ماده تغییر فاز است.

### قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس و گروه مهندسی پلیمر برای حمایت از این پژوهش قدردانی و تشکر می‌شود.

### مراجع

1. Yang L., Huang J., and Zhou F., Thermophysical Properties and Applications of Nano-Enhanced PCMs: An Update Review, *Energy Conv. Manag.*, **214**, 112876, 2020.
2. Jamshidi H. and Mahdavian A.R., Role of Polymers in Developing Phase Change Materials for Energy Storage: A Review on Encapsulation Methods and Their Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 179-212, 2020.
3. Barthwal M., Dhar A., and Powar S., Effect of Nanomaterial Inclusion in Erials for Improving the Thermal Performance of Heat Storage: A Review, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 7462-7480, 2021.
4. Lu X., Liang B., Sheng X., Yuan T., Qu J., Enhanced Thermal Conductivity of Polyurethane/Wood Powder Composite Phase Change Materials via Incorporating Low Loading of Graphene Oxide Nanosheets for Solar Thermal Energy Storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **208**, 110391, 2020.
5. Kim A., Wert N.A., Gowd E.B., and Patel R., Recent Progress in PEG-Based Composite Phase Change Materials, *Polym. Rev.*, **63**, 1078-1129, 2023.
6. Yuan K., Shi J., Aftab W., Qin M., Usman A., Zhou F., Lv Y., Gao S., and Zou R., Engineering the Thermal Conductivity of Functional Phase-Change Materials for Heat Energy Conversion, Storage, and Utilization, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1904228, 2020.
7. Sari A., Saleh T.A., Hekimoğlu G., Tyagi V., and Sharma R., Microencapsulated Heptadecane with Calcium Carbonate as Thermal Conductivity-Enhanced Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *J. Molecul. Liq.*, **328**, 115508, 2021.
8. Abdeali G., Bahramian A.R., and Abdollahi M., Review on Nanostructure Supporting Material Strategies in Shape-Stabilized Phase Change Materials, *J. Energy Storage*, **29**, 101299, 2020.

$T_0$ ، دمای اولیه نمونه؛  $T_1$ ، دمای سطح صفحه داغ،  $L$ ، ضخامت نمونه؛  $\alpha$ ، ضریب نفوذ گرمایی و  $t$ ، نشان‌دهنده زمان است. از برازش معادله (۸) بر بخش گرمایش نمودار تجربی دما-زمان نمونه‌های CS و EICFO-PEG 96، ضریب نفوذ گرمایی ( $\alpha$ ) به‌دست می‌آید. شکل ۹ نتایج برازش منحنی نظری دما برحسب زمان را بر منحنی تجربی دما-زمان نشان می‌دهد. در نمونه شاهد (CS)، با قراردادن مقدار میانگین  $\alpha = 4/3 \times 10^{-7}$  و سایر متغیرها در معادله (۸) منحنی نظری رسم شد. در حالی که برای نمونه مطلوب با قراردادن مقدار میانگین  $\alpha = 1/2 \times 10^{-8}$  در معادله (۸) منحنی نظری رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی نظری برازش خوبی با منحنی تجربی حاصل از بخش گرمایش آزمون دما-زمان دارد. ضریب نفوذ نمونه کامپوزیتی تغییر فازی مقدار کمتری نسبت به نمونه شاهد دارد که به‌دلیل داشتن ماده تغییر فاز PEG است. وجود ماده تغییر فاز در کامپوزیت EICFO-PEG96 باعث کاهش حدود ۹۸٪ مقدار نفوذ گرما شده است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سامانه کامپوزیتی تغییر فازی PEG متشکل از تک‌رشته‌های کربن اصلاح‌شده تولید و عملکرد آن بررسی شد. اصلاح

9. Feng D., Li P., Feng Y., Yan Y., and Zhang X., Using Mesoporous Carbon to Pack Polyethylene Glycol as a Shape-Stabilized Phase Change Material with Excellent Energy Storage Capacity and Thermal Conductivity, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **310**, 110631, 2021.
10. Yang L., Yang J., Tang L.-S., Feng C.-P., Bai L., Bao R.-Y., Liu Z.-Y., Yang M.-B., and Yang W., Hierarchically Porous PVA Aerogel for Leakage-Proof Phase Change Materials with Superior Energy Storage Capacity, *Energy Fuels*, **34**, 2471-2479, 2020.
11. Cárdenas-Ramírez C., Jaramillo F., and Gómez M., Systematic Review of Encapsulation and Shape-Stabilization of Phase Change Materials, *J. Energy Storage*, **30**, 101495, 2020.
12. Qin J., Chen Y., Xu C., and Fang G., Synthesis and Thermal Properties of 1-Octadecanol/Nano-TiO<sub>2</sub>/Carbon Nanofiber Composite Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Mater. Chem. Phys.*, **272**, 125041, 2021.
13. Guo L., Wang Y., Shi S., Gao Y., Jiang T., Wu X., Kai S., Zhao Y., Yang K., and Li W., High Thermal Conductivity and Low Leakage Phase Change Materials Filled with Three-Dimensional Carbon Fiber Network, Fullerenes, *Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **30**, 543-552, 2022
14. Harmen Y., Chhiti Y., M'Hamdi Alaoui F.E., Bentiss F., Jama C., Duquesne S., and Bensitel M., Thermal Performance of PEG-MWCNTs Composites as Shape-Stabilised Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Fullere. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, **29**, 732-738, 2021.
15. Yang W., Lin R., Li X., Li C., Wu Y., Zhang G., Liu X., Li S., and Wang Y., High Thermal Conductive and Anti-Leakage Composite Phase Change Material with Halloysite Nanotube for Battery Thermal Management System, *J. Energy Storage*, **66**, 107372, 2023.
16. Oliveira Junior M.S.d., Diniz M.F., Dutra R.d.C.L., Massi M., and Otani C., Applicability of FT-IR Techniques and Goniometry on Characterization of Carbon Fiber Surfaces, *J. Aerospace Technol. Management*, **8**, 26-32, 2016.
17. Peng X., Wu Y., and Wei Z., Research Progress on the Surface Modification of Carbon Fiber, *RSC Adv.*, **14**, 4064-4043, 2024.
18. Li C., Wu X., Li S., Yang W., Wu S., Liu X., and Li X., Research on the High Thermal Conductivity Composite Phase Change Materials with Graphite Nanosheets for Battery Thermal Safety, *J. Energy Storage*, **61**, 106718, 2023.
19. Qanati M.V. and Rasooli A., Functionalization of CNFs via Wet Chemical Oxidation Method in Order to Improve CNFs Adhesion to Matrix of Carbon Composites, *Diam. Relat. Mater.*, **109**, 108097, 2020.
20. An K., Peng S., Yang C., Qing Y., Hu C., Wang L., and Liu C., Covalent Modification of Graphene Oxide by 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) to Enhance Corrosion Resistance of Polystyrene coating, *Colloid Polym. Sci.*, **297**, 839-848, 2019.
21. Wang W., Fu R., Deng Q., Wang X., Wang Y., Zhang Z., and Xian G., Surface Modification of Flax Fibers with Isocyanate and Its Effects on Fiber/Epoxy Interfacial Properties, *Fiber. Polym.*, **21**, 2888-2895, 2020.
22. Sun X., Yi M., Feng B., Liu R., Sun L., Zhai L., Cao H., and Zou C., Shape-Stabilized Composite Phase Change Material PEG@TiO<sub>2</sub> through in Situ Encapsulation of PEG into 3D Nanoporous TiO<sub>2</sub> for Thermal Energy Storage, *Renew. Energy*, **170**, 27-37, 2021.
23. Liu Z., Wei H., Tang B., Xu S., and Shufen Z., Novel Light-Driven CF/PEG/SiO<sub>2</sub> Composite Phase Change Materials with High Thermal Conductivity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **174**, 538-544, 2018.
24. Zhang X., Qiao J., Zhang W., Cheng F., Yin Z., Huang Z., and Min X., Thermal Behavior of Composite Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol and Expanded Vermiculite with Modified Porous Carbon Layer, *J. Mater. Sci.*, **53**, 13067-13080, 2018.
25. Lu W.B., Wang C.G., Yuan H., and Hu X.Y., Liquid-Phase Oxidation Modification of Carbon Fiber Surface, *Adv. Mater. Res.*, **430**, 2012-2008, 2012.
26. Meng Y., Zhao Y., Zhang Y., and Tang B., Induced Dipole Force Driven PEG/PPEGMA form-Stable Phase Change Energy Storage Materials with High Latent Heat, *Chem. Eng. J.*, **390**, 124618, 2020.
27. Jiang L., Lei Y., Liu Q., and Lei J., Polyethylene Glycol Based Self-Luminous Phase Change Materials for Both Thermal and Light Energy Storage, *Energy*, **193**, 116802, 2020.
28. Yan D., Ming W., Liu S., Yin G., Zhang Y., Tang B., and Zhang S., Polyethylene Glycol (PEG)/Silicon Dioxide Grafted Aminopropyl Group and Carboxylic Multi-Walled Carbon Nanotubes (SAM) Composite as Phase Change Material for Light-to-Heat Energy Conversion and Storage, *J. Energy Storage*, **36**, 102428, 2021.
29. Zhang D., Chen M., Wu S., Liu Q., and Wan J., Preparation

- of Expanded Graphite/Polyethylene Glycol Composite Phase Change Material for Thermoregulation of Asphalt Binder; *Constr. Build. Mater.*, 169, 513-521, 2018.
30. Lin F., Zhang X., Liu X., Xu Y., Sun Z., Zhang L., Huang Z., Mi R., and Min X., Polyethylene Glycol/Modified Carbon Foam Composites for Efficient Light-Thermal Conversion and Storage, *Polymer*, 228, 123894, 2021.
  31. Sheng N., Rao Z., Zhu C., and Habazaki H., Enhanced Thermal Performance of Phase Change Material Stabilized with Textile-Structured Carbon Scaffolds, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 205, 110241, 2020.
  32. Wu X., Shi S., Wang Y., Tang B., Guo L., Gao Y., Jiang T., Yang K., Sun K., and Zhao Y., Polyethylene Glycol-Calcium Chloride Phase Change Materials with High Thermal Conductivity and Excellent Shape Stability by Introducing Three-Dimensional Carbon/Carbon Fiber Felt, *ACS Omega*, 6, 33033-33045, 2021.
  33. Jiang Z., Ouyang T., Yang Y., Chen L., Fan X., Chen Y., Li W., and Fei Y., Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials with Form-Stable Carbon Bonded Carbon Fiber Network, *Mater. Des.*, 143, 177-184, 2018.
  34. Ding Z., He F., Li Y., Jiang Z., Yan H., He R., Fan J., Zhang K., and Yang W., Novel Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Paraffin/EPDM@ Graphene with High Thermal Conductivity and Low Leakage Rate, *Energy Fuels*, 34, 5024-5031, 2020.
  35. Tian B., Yang W., Luo L., Wang J., Zhang K., Fan J., Wu J., and Xing T., Synergistic Enhancement of Thermal Conductivity for Expanded Graphite and Carbon Fiber in Paraffin/EVA Form-Stable Phase Change Materials, *Sol. Energy*, 127, 48-55, 2016.
  36. Liao H., Chen W., Liu Y., and Wang Q., A Phase Change Material Encapsulated in a Mechanically Strong Graphene Aerogel with High Thermal Conductivity and Excellent Shape stability, *Composites Science and Technology*, 189, 108010, 2020.
  37. Sundararajan S., Samui A.B., and Kulkarni P.S., Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol) Acrylate (PEGA) Copolymers for Application as Polymeric Phase Change Materials (PCMs), *React. Funct. Polym.*, 130, 43-50, 2018.
  38. Wang C., Chen K., Huang J., Cai Z., Hu Z., and Wang T., Thermal Behavior of Polyethylene Glycol Based Phase Change Materials for Thermal Energy Storage with Multiwall Carbon Nanotubes Additives, *Energy*, 180, 873-880., 2019.
  39. Qian Y., Wei P., Jiang P., Li Z., Yan Y., and Liu J., Preparation of a Novel PEG Composite with Halogen-Free Flame Retardant Supporting Matrix for Thermal Energy Storage Application, *Appl. Energy*, 106, 321-327, 2013.
  40. Dante R., 10-Binders and Organic Materials, *Handbook of Friction Materials and Their Applications*; Woodhead, Sawston, UK, 135-153, 2016.