

定形相变复合材料的研究进展——静电纺丝法

蔡以兵^{1,2*}, 孙桂岩¹, 刘盟盟^{1,2}, 王锦鹏¹, 魏取福¹, 刘伟²

(1. 生态纺织教育部重点实验室 江南大学, 无锡 214122; 2. 江苏箭鹿毛纺股份有限公司, 宿迁 223800)

摘要:静电纺丝是制备定形相变复合材料的重要方法之一, 本文综述了静电纺丝法制备定形相变复合材料的研究进展, 主要包括溶液静电纺丝、溶液-溶液同轴静电纺丝、熔融-溶液同轴静电纺丝和静电纺纳米纤维膜物理吸附等, 总结了静电纺丝常用的固-液相变材料(如脂肪族长链烷烃、大豆蜡、脂肪酸及其二元低共熔物、脂肪酸酯和聚乙二醇等)和支撑材料(如醋酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚乳酸、聚氨酯、聚酰胺 6、聚丙烯腈及其碳纳米纤维等)。

关键词:静电纺丝; 定形相变复合材料; 纳米纤维; 制备方法

引言

为了更好地缓解日趋紧张的能源问题, 合理、有效地开发新能源和提高能源的利用效率, 利用物质的相变进行能量的存储和释放是新能源利用和节能技术研究的重要方面。其中, 固-液相变储能材料是一类重要的热能存储材料, 具有储热密度大、储热容器体积小、热效率高、吸放热温度恒定等优点, 因此可以用来控制体系或环境的温度^[1,2]。常用的固-液相变储能材料主要包括无机物类(如结晶水合盐类等)和有机物类(如石蜡^[3]、脂肪族长链烷烃^[4,5]、大豆蜡^[6]、脂肪酸^[7~12]及其二元低共熔物^[13~18]、脂肪酸酯^[19~21]和聚乙二醇^[22~30]等)两种。

定形相变材料其实是一类复合相变材料, 一般主要由相变材料(利用它的固-液相变来进行储能, 用的较多的是有机类相变材料)和支撑材料(支撑材料的熔点一般较高, 在相变材料的相变范围内物化性能稳定, 并能保持其固体的形状和材料性能)组成; 定形相变材料不仅可以使材料在相变时保持宏观形状不发生变化, 也解决了渗漏问题, 是一种极有前景的复合相变材料^[1~3]。定形相变材料常用的制备方法有熔融共混、物理吸附、原位聚合、溶胶-凝胶和静电纺丝等方法^[12], 在这些方法中, 静电纺丝具有工艺流程简单, 工艺参数易于调节, 制备的聚合物纤维因具有质量轻、直径小、较大的比表面积、独特的网络结构和丰富的孔隙而备受关注^[9~18], 在能源领域具有广泛的应用前景。

静电纺丝法是依靠电场力的作用来实现纤维的制备, 在电场力的作用下聚合物液滴被逐渐拉伸形成 Taylor 锥, 当电场力大于聚合物溶液或熔体的表面张力时, 射流将从 Taylor 锥表面喷出, 最终收集到接收装置上形成纤维毡。通过静电纺丝法制备的定形相变复合材料具有结构形貌和性能可控、外观尺寸可调节和直接使用等优点。本文就近年来利用静电纺丝法制备定形相变复合材料的研究进展进行了总结, 主要包括溶液静电纺丝、溶液-溶液同轴静电纺丝、熔融-溶液同轴静电纺丝和静电纺纤维膜物理吸附等制备方法, 并分析总结了静电纺丝常用的固-液相变材料和支撑材料。

1 溶液静电纺丝法

用溶液静电纺丝法来制备定形相变材料是将固-液相变材料和支撑材料按一定质量比溶解在合适的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.003
收稿: 2014-05-16; **修回:** 2014-09-11;
基金项目: 中国博士后科学基金(No. 2014M560391); 国家自然科学基金(No. 51006046); 国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2012AA030313); 江南大学大学生创新训练计划项目(No. 2013037);
* **通讯联系人:** 蔡以兵, 男, 博士、副教授, 研究方向为热能存储材料, E-mail: yibingcai@163.com.

溶剂中,经磁力搅拌和超声分散制备均一的复合纺丝液,然后经静电纺丝制得定形相变复合材料。常用作静电纺的固-液相变材料有脂肪酸、二元脂肪酸低共熔物、脂肪酸酯和聚乙二醇等。下面着重介绍了利用不同的固-液相变材料来进行纺丝,包括对其结构和性能进行的表征;也涉及了对纺丝液中加入一定量的纳米粒子进行的研究,探讨了纳米粒子对定形相变复合材料结构和性能的影响。所采用的静电纺丝装置如图 1 所示。

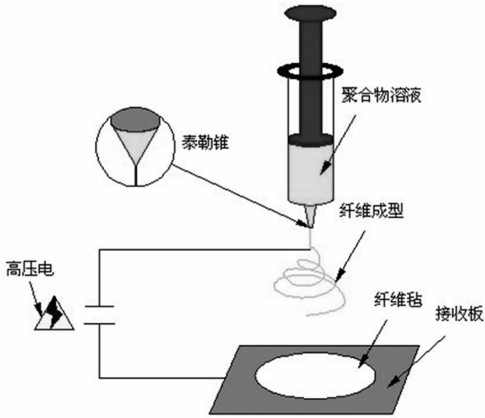


图 1 溶液静电纺丝示意图
Figure 1 Schematic of solution electrospinning setup and process

1.1 脂肪酸

脂肪酸作为一类常用的有机相变材料,具有相变潜热大、不易出现过冷和相分离、良好的化学稳定性和热稳定性等优点。常用做固-液相变材料的脂肪酸主要有癸酸(CA)、月桂酸(LA)、肉豆蔻酸(MA)、棕榈酸(PA)和硬脂酸(SA)等^[7~12]。Chen 等^[7,8]选用 LA 为相变材料,PET 为支撑材料,将 LA 和 PET 以不同质量比溶解在二氯甲烷和三氟乙酸(体积比 2:1)的混合溶剂中,经磁力搅拌和超声分散制得均一复合纺丝液,然后经静电纺丝得到定形相变材料,利用 SEM、DSC 和纤维拉伸测试仪等对其结构形貌、热能存储和力学性能进行了表征,SEM 结果表明复合纤维具有较好的结构形貌,但随着脂肪酸含量的增加,纤维形貌有所变差,纤维直径有所增加;DSC 结果显示,定形相变材料的热能存储性能随着脂肪酸含量的增加而提高,但相转变温度无明显变化;LA/PET 力学性能较 PET 纤维有所降低。

Ke 等^[9]利用静电纺丝法制备了 CA/PET 复合相变纳米纤维,利用 FE-SEM、TEM、DSC 和 TGA 研究了 CA 与 PET 不同质量比对复合相变纳米纤维结构形貌、热能存储性能、热循环稳定性和热稳定性的影响。结果表明,CA/PET 复合相变纳米纤维具有光滑的圆柱型形貌,平均纤维直径为 145~192nm,CA 分散在纤维的内部和表面;CA 与 PET 的质量比对复合相变纳米纤维的热能存储性能起决定性作用,经热循环测试发现复合相变纳米纤维具有优异的热循环稳定性;复合相变纳米纤维的初始热降解温度和最终残余量较纯 PET 纳米纤维有所降低。

Cai 等^[10~12]结合静电纺丝和纳米复合的原理与技术制备了 LA/PET 和 LA/PA6 定形相变超细复合纤维,通过调节纺丝液性能和纺丝工艺参数对超细复合纤维的微观结构进行调控;研究了高导热系数纳米粒子(如纳米 SiO₂ 和碳纳米管等)分别对 LA/PET 和 LA/PA6 超细复合纤维结构形貌和性能的影响,探讨了脂肪酸、聚合物和纳米粒子三者之间的作用方式和复合机理,建立了微观结构、形貌与性能之间的内在联系;深入研究了溶剂处理和热处理时间等对定形相变超细复合纤维的形貌和储热性能的影响,揭示了脂肪酸在纤维中的分布情况,探讨了溶剂处理和热处理条件下定形相变超细复合纤维中的结构演变。

总之,对脂肪酸和聚合物复合纺丝液进行静电纺丝,可制得具有较好表现形貌的定形相变超细复合纤维,储热性能随着脂肪酸含量的增加而提高,但其外观形貌变差。此外,就常温条件下而言,单一脂肪酸的相变温度偏高,这在很大程度上限制了脂肪酸的实际应用。

1.2 二元脂肪酸低共熔物

针对单一脂肪酸相变温度较高的问题,为了获得相变温度适中、性能优良相变材料,通常可以将几种脂肪酸复合,以形成二元或多元脂肪酸低共熔物的相变材料,从而调节相变材料的相变温度,使之更加能够适应于常温下的应用。Ke 和 Cai 等^[13,14]基于最低共熔点理论,根据 Schrader 方程,结合熔融共混和超声分散的原理和技术,制备了 6 种二元脂肪酸低共熔物(如 LA-MA、LA-PA、LA-SA、MA-PA、MA-SA 和 PA-SA),以 PET 为支撑材料,然后将制得的二元脂肪酸低共熔物均匀分散在 PET 纺丝液中,静电纺制得二元脂肪酸低共熔物/PET 定形相变超细复合纤维,并对其结构、形貌、热能存储性能、热循环稳定性和热稳定性进行了研究,SEM 结果表明纳米纤维为光滑的圆柱状。DSC 测试结果显示,二元脂肪酸低共熔物具有单一的熔融/结晶峰,且相变温度较单一脂肪酸有明显降低。

为了进一步探讨 CA 系二元脂肪酸低共熔物在热能储存方面的作用,Ke 等^[15]制备了 4 种二元脂肪酸低共熔物(CA-LA、CA-MA、CA-PA、CA-SA),以 PET 为支撑材料,通过溶液静电纺丝法制备了 CA 系二元脂肪酸低共熔物/PET 定形相变材料,系统地探讨了二元脂肪酸低共熔物对超细复合纤维的结构、形貌和性能的影响,SEM 显示出二元脂肪酸低共熔物均匀地分布在纳米纤维的三维网络结构中。DSC 测试结果显示,与室温相比,制备出的复合相变纳米纤维具有适宜的温度范围,通过调节相变材料的类型和含量可以自主改变纳米复合相变材料的相变温度和相变焓。

与单一脂肪酸相比,二元脂肪酸低共熔物所制得的相变材料同样具有较好的表现形貌,且相变温度明显降低,但仍保持较好的储热性能,这就扩大了相变材料的应用范围^[13~18],实现了脂肪酸相变温度和相变潜热的可控调节,更好地满足了不同应用场合的实际要求。此类相变材料可以广泛地应用于建筑领域,具有潜在的应用价值。

1.3 脂肪酸酯

与脂肪酸相比,脂肪酸酯也是一类性能优异的有机相变材料,具有较高的储热性能。Chen 等^[19]利用十八烷醇和硬脂酸的酯化反应制备了硬脂酸十八醇脂(SS),然后利用静电纺丝法制备了 SS/PET 复合相变纤维,研究表明复合相变纤维具有良好的形貌结构,纤维直径和相变潜热随着 SS 含量的增加而增加,但相转变温度无明显变化;100 次热循环测试之后,相变潜热有轻微降低,说明复合相变纤维具有较好的热循环稳定性。同时他们利用十八烷醇和二元酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$,如乙二酸、丁二酸、己二酸、辛二酸和癸二酸)的酯化反应制备了 5 种不同的脂肪酸酯,利用 FTIR 和 DSC 对合成产物进行了表征,结果显示相转变温度较十八烷醇有所降低,相变潜热随着烷基链长度的增加而下降。然后,利用静电纺丝法制备了 PET 基复合相变纤维,该复合相变纤维在循环前后具有良好的形貌结构和相变潜热^[20]。

Ke 等^[21]利用静电纺丝法制备了单硬脂酸甘油酯(GMS)/PET 复合相变纤维,复合相变纤维的平均直径为 290~1000nm,且随着 GMS 含量的增加而增大;复合相变纤维的储热性能随着 GMS 含量的增加而提高,热稳定性较纯 GMS 有显著提高;复合相变纤维的拉伸强度和断裂伸长率分别为 3.29~10.30MPa 和 2.42%~42.30%。

利用溶液静电纺丝法制备的脂肪酸酯/PET 超细复合相变纤维具有优异的表现形貌和热能存储性能,且经过多次热循环后仍能保持较好的结构形貌和稳定性,但也具有与其它相变材料相同的缺点,即随着脂肪酸酯含量的增加相变焓有所提高,纤维直径有所增大,纤维形貌和力学性能变差。总体来讲,脂肪酸酯在热能存储方面也是一种良好有机相变材料。

1.4 聚乙二醇

聚乙二醇(PEG)^[22~27]是一类重要的固-液相变材料,具有相变温度和相变潜热可调节等优点而受到广泛的关注,不同分子量的 PEG,具有不同的相转变温度和相变潜热。Chen 等^[22~25]利用静电纺丝法制备了 PEG/CA 定形相变复合纳米纤维,研究表明,复合纳米纤维形成圆柱形且表面光滑的结构形貌,PEG 分散在纳米纤维的表面和内部;100 次热循环测试发现相转变温度和相变潜热有轻微的下降,显

示出具有较好的储热稳定性,PEG/CA 定形相变复合纳米纤维的拉伸强度和应力均随着 PEG 含量的增加而降低。复合纳米纤维的平均直径、相转变温度和相变潜热随着 PEG 分子量的增加而增加,DSC 结果显示复合纳米纤维的相变潜热的实验测量值较理论值有所下降。为了改善 PEG/CA 定形相变复合纳米纤维的耐水性和热稳定性,他们利用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对其进行了交联处理,结果表明交联后的纤维在去离子水中浸泡 24h 后仍具有良好的形貌,显著提高了电纺纤维的热稳定性,但相变潜热有所降低,主要归因于分子内交联限制了 PEG 在相变过程中的分子链运动^[25]。此外,他们还利用静电纺丝法制备了 PEG/PLA 超细相变纤维,研究了 PEG 和 PLA 不同质量比(100/100、120/100、150/100、180/100 和 200/100)对超细相变纤维结构形貌和性能的影响,探讨了乙醇溶剂处理和 70℃ 下热处理时间(如 0.5、2.5 和 5h)等对超细相变纤维的结构和性能演变^[26]。

Nguyen 等^[27]利用溶液静电纺丝法制备了 PEG/PVDF 热能存储非织造纤维膜,研究了纳米 SiO₂ 对 PEG/PVDF 非织造纤维膜结构形貌和性能的影响。研究表明,纳米 SiO₂ 的添加有助于阻止 PEG 在固-液相变过程中的渗漏,提高了 PEG/PVDF 非织造纤维膜热循环前后的形貌稳定性,同时 SiO₂/PEG/PVDF 非织造纤维膜的拉伸强度从 PEG/PVDF 的 3.7MPa 提高到 8.8MPa。

总之,利用溶液静电纺丝法,具有工艺简单、成本低等优点,通过纺丝液流变学性质和纺丝工艺的调节,可制备脂肪酸、二元脂肪酸低共熔物、脂肪酸酯和聚乙二醇等多种超细复合相变纤维材料,且具有较好结构形貌和热能存储性能,可望在建筑节能、调温纺织品等领域具有广泛的应用前景;但也存在大量使用有毒溶剂、溶剂回收困难和力学性能较差等缺点。

2 溶液-溶液同轴静电纺丝法

同轴静电纺丝技术是制备核壳结构纳米纤维较为简便的方法,可有效实现相变材料的包覆,其工作原理和溶液静电纺丝相似,需将固-液相变材料(如大豆腊和 PEG)和支撑材料(如 PU、PVDF 和 CA 等)分别溶解在合适的溶剂中,经磁力搅拌和超声分散制备均一的纺丝液,然后经溶液-溶液同轴静电纺丝制得定形相变复合材料,对其结构和性能进行表征,所采用的溶液-溶液同轴静电纺丝装置如图 2 所示。

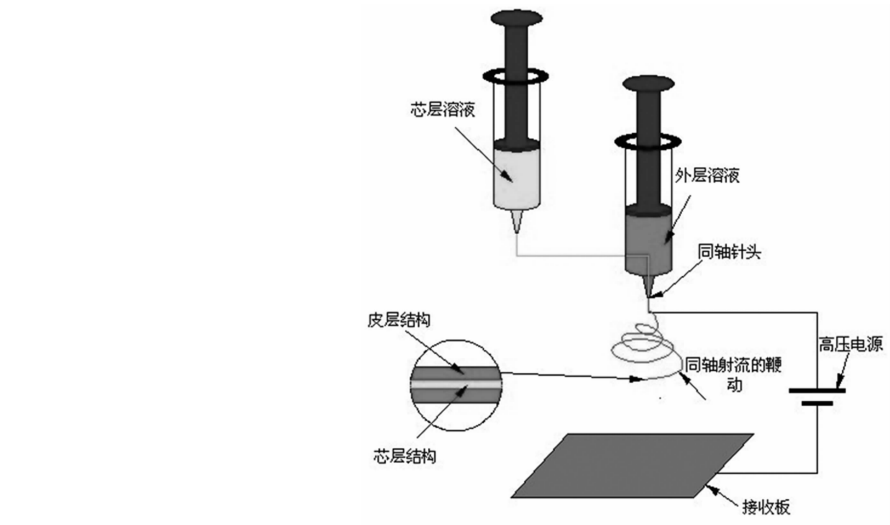


图 2 溶液-溶液同轴静电纺丝示意图

Figure 2 Schematic of solution/solution coaxial electrospinning setup and process

Hu 等^[6]以天然大豆腊为核相变材料,以 PU 为壳支撑材料,将大豆腊和 PU 分别溶解在氯仿和 N,N-二甲基甲酰胺/四氢呋喃(体积比 1:1)溶剂中,制得均一纺丝液,然后利用溶液-溶液同轴静电纺丝法制备了具有可生物降解性的核壳结构超细相变纤维,结果显示核层相变物质大豆腊均匀地分散在 PU 纳

米纤维壳层中,且大豆腊的含量可高达 60%,纯 PU 纳米纤维的平均纤维直径约为 $0.65\mu\text{m}$,相变纤维的直径和相变潜热均随着大豆腊含量的提高而增加,相变纤维具有优异的热循环稳定性。

Nguyen 等^[28]首先将 PEG 和 PVDF 分别溶解在 *N,N*-二甲基乙酰胺/丙酮(质量比 3:2)混合溶剂中,PVDF 和 PEG 的纺丝液浓度分别为 15%(wt)和 30~50%(wt),利用溶液-溶液同轴静电纺丝法制备了 PEG/PVDF 核壳结构复合非织造相变纤维膜,通过固定壳层纺丝速率为 1.0mL/h,利用水接触角测试、XPS 和 TEM 研究了不同核层纺丝速率(如 0.09、0.108 和 0.12mL/h)对 PEG/PVDF 核壳复合非织造相变纤维膜结构形貌的影响,利用 DSC、TGA 和拉伸测试仪研究了 PEG/PVDF 核壳复合非织造相变纤维膜的储热性能、热稳定性和力学性能。

Chen 等^[30]利用溶液-溶液同轴静电纺丝法成功制备了 PEG/CA 核壳相变纤维,TEM 结果显示 PEG 均匀的被 CA 纳米纤维所包覆,DSC 分析表明相变纤维具有较高的相变潜热,且随着 PEG 含量的增加而增加,但相变潜热较理论值有所降低,应力-应变曲线显示相变纤维的力学性能低于 CA 纳米纤维。

溶液-溶液同轴静电纺丝法解决了将两种或两种以上原料进行简单的物理共混制备均一的混合体系的局限性,克服了相变材料的泄漏问题,提高了原料的利用范围。但与溶液静电纺丝相比,溶液-溶液同轴静电纺丝有较多的可变因素,实验装置、工艺参数和工艺过程等都较为复杂。

3 熔融-溶液同轴静电纺丝法

熔融-溶液同轴静电纺丝法与溶液-溶液同轴静电纺丝相似,其中核层由溶液换为熔体。常选用长链脂肪烷烃(如十六烷、十八烷和二十烷)和 PEG 作为固-液相变材料,将其加热成熔体,用作核层熔体纺丝;将 PVP 和 PVDF 等溶解在合适的溶剂中,经磁力搅拌和超声分散制备纺丝液,用作壳层溶液纺丝。然后经熔融-溶液同轴静电纺丝制得定形相变复合材料,通过壳层和核层纺丝射流速度的调控,可实现核层相变物质的包覆,解决了相变过程中渗漏的现象,所采用的熔融-溶液同轴静电纺丝装置如图 3 所示。

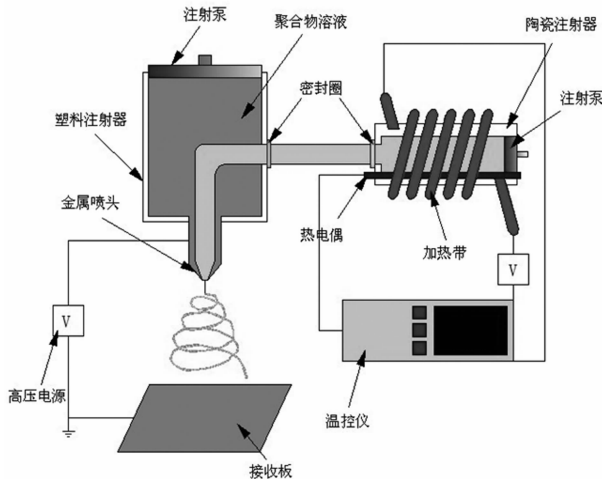


图 3 熔融-溶液同轴静电纺丝示意图^[4]

Figure 3 Schematic of melt/solution coaxial electrospinning setup and process^[4]

McCann 等^[4]首次采用了熔融-溶液同轴静电纺丝法制备了长链脂肪烃类为核、 TiO_2 /PVP 为壳的纳米复合相变材料,长链脂肪烃类相变材料的添加量可高达 45%(wt)。利用 SEM、TEM 和 DSC 对其结构、形貌和储热性能进行了研究,结果显示相变材料沿着纤维轴向均匀分布,经过 5 次热循环测试发现相转变温度和相变潜热没有明显变化,相变材料被成功地包覆在纳米纤维内部,具有较好的储热稳定性。

Do 等^[5]以熔融二十烷为核层相变材料,以 PVDF 溶液作为壳层支撑材料,通过熔融-溶液同轴静电纺丝法制得二十烷/PVDF 核壳结构相变纳米纤维,TEM 结果表明当 PVDF 壳层纺丝速度为 1.5mL/h

时,核层的射流速度为 0.09~0.18mL/h,可形成完好的核壳结构。利用 DSC、TGA 和纤维拉伸测试仪对相变纳米纤维的储热性能、热稳定性和力学性能进行探讨,结果显示二十烷最高包覆量达 32.5%,相变潜热为 77J/g。此外,他们还利用此法制备了 PEG/PVDF 核壳结构相变纳米纤维,PEG/PVDF 核壳结构的形成主要依赖于核层纺丝速度和 PEG 的分子量,PEG 分子量越高,较高的纺丝速度也可以获得稳定的核壳结构,且 PEG 的负载量高^[29]。

熔融-溶液同轴静电纺丝法的优势在于为固体相变材料的封装提供了一个简单的方法,通过技术扩展创造出新的纺丝形态和结构。制得的核壳结构相变材料断裂强度高、热稳定性好,减少了有机溶剂的使用,解决了相变过程中泄漏的问题。因此,此类形状稳定的核壳复合相变材料具有良好的调温性能和足够高的力学性能,并具有较好的热稳定性,在智能纺织品和调温纺织品等研究领域具有潜在的应用价值。

4 静电纺纳米纤维膜物理吸附法

静电纺纳米纤维膜物理吸附法是指用静电纺丝制备出的纳米纤维膜吸附相变材料制备定形相变复合材料的一种方法。例如 Cai 等^[16]首先用静电纺丝法制备了 PA6 纳米纤维膜,然后采用物理吸附法制备了定形相变复合材料,研究了纳米纤维膜对脂肪酸及其二元脂肪酸低共熔物吸附容量和储热性能的影响。他们进一步研究了 EG 对纳米纤维膜吸附性能和定形相变复合材料结构形貌、储热性能和热传导性的影响^[17],研究结果表明二元脂肪酸低共熔物均匀地包埋、分散在多孔纳米纤维的三维网络结构中,纳米纤维对脂肪酸具有较高的吸附作用,EG 的添加提高了纳米纤维膜负载脂肪酸及其二元低共熔物的能力,吸附容量得到显著提升,最后利用实验室自制热性能测试仪(如图 4 所示)对 PA6 纳米纤维和 PA6/EG 超细纤维基定形相变复合材料的热能存储/释放速率进行了测试,实验结果表明,EG 的添加显著降低了定形相变复合材料的熔融时间和凝固时间,进而改善了定形相变复合材料的热能存储/释放速率。

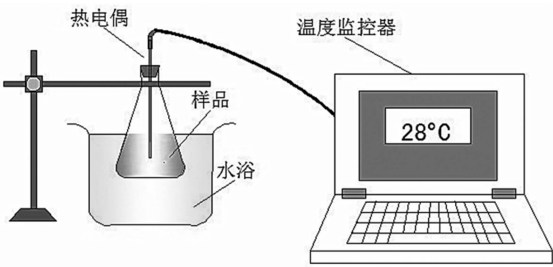


图 4 热性能测试分析仪示意图^[17]
Figure 4 Schematic thermal performance measurement setup^[17]

提高支撑材料(如纳米纤维膜)的热物性有望改善定形相变复合材料的热传导性和热能存储/释放过程的效率,Cai 等^[18]利用静电纺丝制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜,然后经过预氧化和炭化等过程处理,得到具有较高传热性能的碳(Carbon)纳米纤维膜,探讨了不同的热处理温度和时间对碳纳米纤维膜结构、形貌和传热性能的影响。然后采用物理吸附的方法,将静电纺 PAN 和碳纳米纤维膜分别浸入 CA 及其二元脂肪酸低共熔物中制备复合相变材料,对其结构形貌和吸附容量进行了表征。SEM 结果表明,二元脂肪酸低共熔物均匀地包埋、分散在多孔纳米纤维的三维网络结构中,炭化后纤维膜的吸附率有所降低。DSC 结果显示制备的复合相变材料具有较高的相变潜热和适宜的相变温度,碳纳米纤维膜基复合相变材料的热焓值较 PAN 纳米纤维膜基复合相变材料的热焓值低,并进一步对相变复合材料的热能存储/释放速率进行了研究,实验结果显示,在熔融和凝固过程中,碳纳米纤维膜基复合相变材料的熔融时间和凝固时间较 PAN 纳米纤维膜基复合相变材料有显著降低,说明碳纳米纤维膜显著提高了复合相变材料的热能存储/释放速率。

首次提出以静电纺纳米纤维膜作为支撑材料,利用纳米纤维较高的比表面积和高孔隙率等优异特点通过物理吸附相变材料制备定形相变复合材料,该定形相变复合材料具有很好的外观形貌、热能存储性能和循环稳定性。在聚合物纳米纤维的制备过程中,添加性能优异的无机纳米粒子也是对纳米纤维改性的有效方法之一,纳米粒子的添加改善了定形相变复合材料的热能存储性能,并显著提高了定形相变复合材料的热能存储/释放速率。此外,制备的纳米纤维膜(如碳纳米纤维)还可兼具支撑材料和纳米强化传热双重作用,可解决相变材料在相变过程中的泄漏问题和低的热传导性。

5 结 论

静电纺丝作为一种制备定形相变复合材料的重要方法,相比于其它制备方法而言具有结构形貌可控、尺寸可调、相变潜热大和直接使用等独特的优势,在太阳能、建筑节能和调温纺织品等领域有着广泛的应用前景。本文综述了利用静电纺丝法制备定形相变复合材料的研究进展,总结了溶液静电纺丝、溶液-溶液同轴静电纺丝、熔融-溶液同轴静电纺丝和静电纺纳米纤维膜物理吸附等常用的制备方法,为静电纺丝法在定形相变复合材料的应用基础研究提供了参考。

参考文献:

- [1] Tatsidjoudong P, LePierres N, Luo L G. *Renew Sust Energy Rev*, 2013, 18: 327~349.
- [2] Yuan Y G, Zhang N, Tao W Q, Cao X L, He Y L. *Renew Sust Energy Rev*, 2014, 29: 482~498.
- [3] Li B X, Liu T X, Hu L Y, Wang Y F, Gao L N. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2013, 1: 374~380.
- [4] McCann J T, Marquez M, Xia Y N. *Nano Lett*, 2006, 6 (12): 2868~2872.
- [5] Do C V, Nguyen T T T, Park J S. *Korean J Chem Eng*, 2013, 30(7): 1403~1409.
- [6] Hu W, Yu X. *RSC Advances*, 2012, 2: 5580~5584.
- [7] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Mater Lett*, 2008, 62: 3515~3517.
- [8] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 1382~1387.
- [9] Ke H Z, Li D W, Zhang H D, Cai Y B, Huang F L, Wei Q F. *Mater Res Innov*, 2012, 16(6): 429~437.
- [10] Cai Y B, Gao C T, Xu X L, Fu Z, Fei X Z, Zhao Y, Chen Q, Liu X Z, Wei Q F, He G F, Fong H. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 103: 53~61.
- [11] Cai Y B, Xu X L, Gao C T, Wang L, Wei Q F, Song L, Hu Y, Qiao H, Zhao Y, Chen Q, Fong H. *Fiber Polym*, 2012, 13(7): 837~845.
- [12] Cai Y B, Ke H Z, Dong J, Wei Q F, Lin J L, Zhao Y, Song L, Hu Y, Huang F L, Gao W D, Fong H. *Appl Energy*, 2011, 88 (6): 2106~2112.
- [13] Ke H Z, Cai Y B, Wei Q F, Xiao Y, Dong J, Hu Y, Song L, He G F, Zhao Y, Fong H. *Int J Energy Res*, 2013, 37(6): 657~664.
- [14] Cai Y B, Ke H Z, Lin L, Fei X Z, Wei Q F, Song L, Hu Y, Fong H. *Energy Convers Manage*, 2012, 64: 245~255.
- [15] Ke H Z, Li D W, Zhang H D, Wang X L, Cai Y B, Huang F L, Wei Q F. *Fiber Polym*, 2013, 14(1): 89~99.
- [16] Cai Y B, Xu X L, Gao C T, Bian T Y, Qiao H, Wei Q F. *Mater Lett*, 2012, 89: 43~46.
- [17] Cai Y B, Gao C T, Zhang T, Zhang Z, Wei Q F, Du J M, Hu Y, Song L. *Renew Energy*, 2013, 57: 163~170.
- [18] Cai Y B, Zong X, Zhang J J, Hu Y Y, Wei Q F, He G F, Wang X X, Zhao Y, Fong H. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 109, 160~168.
- [19] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Chem Eng J*, 2009, 150: 269~274.
- [20] Chen C Z, Liu S S, Liu W M, Zhao Y Y, Lu Y Z. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 96: 202~209.
- [21] Ke H Z, Li D W, Wang X L, Wang H, Cai Y B, Xu Y, Huang F L, Wei Q F. *J Therm Anal Calorim*, 2013, 114(1): 101~111.
- [22] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Polymer*, 2007, 48: 5202~5207.
- [23] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Appl Energy*, 2011, 88: 3133~3139.
- [24] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *AIChE J*, 2009, 55: 820~827.
- [25] Chen C Z, Wang L G, Huang Y. *Mater Lett*, 2009, 63: 569~571.
- [26] Chen C Z, Liu K C, Wang H W, Liu W M, Zhang H C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 117: 372~381.
- [27] Nguyen T T T, Park J S. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 3596~3603.

[28] Nguyen T T T, Lee J G, Park J S. Macromol Res, 2011, 19(4): 370~378.

[29] Do C V, Nguyen T T T, Park J S. Sol Energy Mater Sol Cells, 2012, 104: 131~139.

[30] Chen C Z, Zhao Y Y, Liu W M. Renew Energy, 2013, 60: 222~225.

The Research Progress of Form-Stable Phase Change Composite Materials-Electrospinning

CAI Yi-bing^{1,2*}, SUN Gui-yan¹, LIU Meng-meng^{1,2}, WANG Jin-peng¹, WEI Qu-fu¹, LIU Wei²
(1. Key Laboratory of Eco-textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Jiangsu Jianlu Worsted Co. Ltd., Suqian 223800, China)

Abstract;Electrospinning is one of the important methods for preparing form-stable phase change composite materials. The paper reviews the research progress of form-stable phase change composite materials by electrospinning. The preparation methods mainly include solution electrospinning, solution-solution coaxial electrospinning, melt-solution coaxial electrospinning and physical adsorption of electrospun nanofibrous mats, etc. During electrospinning, the general used solid-liquid phase change materials (*e. g.*, aliphatic long-chain alkanes, soy wax, fatty acids and their binary fatty acid eutectics, fatty acid esters and polyethylene glycol, etc) and supporting materials (*e. g.*, cellulose acetate (CA), polyethylene terephthalate (PET), polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvinylidene fluoride (PVDF), poly (dl-lactide) (PLA), polyurethane (PU), polyamide 6 (PA6), polyacrylonitrile (PAN) and the derived carbon nanofibers, etc) are also summarized.

Key words;Electrospinning; Form-stable phase change composite materials; Nanofibers; Preparation methods