



سیمان و بتون هوشمند با استفاده از نانوکپسول‌های پلی متیل متاکریلات محتوی PCM به منظور ذخیره‌سازی انرژی حرارتی

غلامعلی فرزی^{۱*}، سمیرا رنجبر^۱، زینب جراحی^۱

۱- گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

خلاصه

در این مقاله به بررسی انکپسوله شدن پارافین به عنوان ماده تغییر فازدهنده (PCM) توسط پلی متیل متاکریلات (PMMA)، جهت کاربرد در صنعت ساختمان پرداخته می‌شود. ذرات PCM انکپسوله شده توسط روش پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون آماده‌سازی شدند. اثر نسبت وزنی پارافین به مونومر بر روی مشخصات نهایی و عملکرد نانوکپسول‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. توزیع اندازه نانوکپسول‌ها، مورفولوژی سطح، ذخیره‌سازی انرژی حرارتی و پایداری حرارتی نانوکپسول‌های سنتز شده به ترتیب با استفاده از پراکندگی دینامیکی نور (DLS)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، کالریمتر روبشی تفاضلی (DSC) و آنالیز حرارتی ترموگراویمتری (TGA)، بررسی شدند. نتایج نشان داد که در نمونه با نسبت وزنی پارافین به مونومر ۱:۱، نانوکپسول‌های آماده شده با استفاده از روش فوق، ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی حرارتی ۱۵۰ J/g، پیک دمای ذوب ۱۳۲ °C دارد. متوسط قطر اندازه ذرات آن نیز ۸۰ نانومتر است. آنالیز TGA نیز نشان می‌دهد که نانوکپسول‌های پارافین پایداری حرارتی خوبی نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: انکپسوله کردن، مواد تغییر فازدهنده، پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون، پارافین، پلی متیل متاکریلات

۱. مقدمه

با توجه به رشد روز افزون جمعیت، پیشرفت تکنولوژی و بهبود کیفیت زندگی، روز به روز مصرف انرژی افزایش می‌یابد. مطالعات نشان می‌دهد که ۴۰٪ از انرژی مصرفی مربوط به ساختمان‌ها است و این منجر به انتشار حدود ۳۰٪ از گازهای گلخانه‌ای سالانه می‌شود. بیش‌ترین مصرف انرژی در ساختمان‌ها مربوط به سیستم‌های گرمایشی و سرمایشی است که از این میزان ۱۰-۲۰٪ مربوط به تجهیزات تهویه است. ضرورت ذخیره‌سازی انرژی در ساختمان‌ها منجر به استفاده از مکانیسم‌های مختلف برای کاربردهای سرمایشی و گرمایشی شده است. ذخیره انرژی حرارتی گرمای نهان با استفاده از مواد تغییر فازدهنده (PCMs) یکی از کارآمدترین تکنیک‌ها برای ذخیره و آزادسازی انرژی گرمایی در دمای نسبتاً ثابت با تراکم ذخیره‌سازی بالا است [۱،۲]. مواد تغییر فازدهنده مواد ذخیره‌کننده گرمای نهان هستند که قادر به ذخیره‌سازی و آزاد شدن مقدار زیادی انرژی در هنگام ذوب شدن یا جامد شدن هستند در حالی که کم و بیش در درجه حرارت خاصی می‌ماند تا زمانی که به طور کامل تغییر فاز دهند [۳]. عملکرد حرارتی PCM به دمای ذوب، هدایت حرارتی و چگالی ذخیره انرژی

* Corresponding author

Email: Alifarzi@yahoo.com

Alifarzi@hsu.ac.ir



بستگی دارد. PCM‌هایی برای ذخیره‌سازی گرمازا ماده مورد نظر مناسب خواهد بود که دارای نقطه ذوب و انجماد بالا است. پارافین‌ها، هیدروکربن‌های اشباع شده با زنجیره‌ای خطی، اغلب به عنوان PCM مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. این مواد به دلیل برخورداری از گرمای نهان ذوب بالا، دارای ظرفیت گرمایی بالایی هستند. دمای ذوب آنها به طول زنجیره هیدروکربن بستگی دارد، بنابراین به راحتی در محدوده دمایی مورد نیاز تنظیم می‌شود. علاوه بر این، پارافین‌ها از نظر شیمیایی و حرارتی پایدار هستند.

راه حل‌های مختلفی برای تقویت و بهبود هدایت حرارتی و توانایی تبادل انرژی PCM‌ها وجود دارد، از جمله استفاده از میکرو و ماکروکپسول [۵]. تلاش‌های زیادی برای توسعه روشی آسان و کم هزینه برای کپسوله کردن PCM‌ها انجام گرفته است. پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون یا پلیمریزاسیون درجا معمول‌ترین روشی است که برای ان کپسوله کردن PCM‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶،۷]. این تکنیک منجر به تشکیل نانوذرات هسته-پوسته می‌شود [۸]. راندمان جذب، ذخیره و آزادسازی انرژی حرارتی کپسول‌های PCM، کاملاً به خواص پوسته کپسول بستگی دارد [۹،۱۰]. پوسته کپسول به عنوان مانعی برای خروج یک هسته ذوب شده (PCM) و یک سیال عمل می‌کند. به علاوه، مواد پوسته به خواص هدایت حرارتی بالا، سفت شدن و آب‌بندی مناسب، مقاومت مکانیکی بالا و انعطاف‌پذیری خوب نیاز دارد [۱۱،۱۲]. پلی متیل متاکریلات (PMMA) یک پلیمر ترموپلاست است و به دلیل خواص متوسطی که دارد، اغلب در محدوده وسیعی از کاربردها استفاده می‌شود. به علاوه حمل و نقل و فرایندپذیری PMMA به آسانی انجام می‌شود، هزینه پایینی دارد، حفاظت مناسبی در مقابل محیط بیرونی انجام می‌دهد و نسبت به پلیمرهایی مثل ملامین فرمالدهید و اوره فرمالدهید منعطف‌تر است. بنابراین، PMMA می‌تواند یک گزینه مناسب برای مواد پوسته در آماده‌سازی کپسول‌های محتوی PCM جهت کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی حرارتی در نظر گرفته شود [۱۳،۱۴].

تاکنون مطالعات زیادی روی کپسوله کردن پارافین به عنوان PCM با PMMA صورت نگرفته است. بنابراین، این مطالعه به سنتز کپسول‌های هسته-پوسته در مقیاس نانو، بررسی و مشخصه‌یابی خصوصیات حرارتی کپسول‌های PCM انجام شد. پارافین و PMMA به ترتیب به عنوان هسته و پوسته انتخاب شدند.

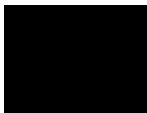
۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. مواد مصرفی

متیل متاکریلات (MMA) با خلوص ۹۹٪ به عنوان مونومر استفاده شد. پارافین با پیک دمای ذوب 18°C و گرمای نهان ذوب 220 KJ به عنوان ماده تغییر فازدهنده مورد استفاده قرار گرفت. سدیم دودسیل سولفات (SDS) با خلوص ۹۹٪، آمونیوم پرسولفات (APS) و هگزادکان نیز به ترتیب به عنوان سورفکتانت، آغازگر حرارتی رادیکال آزاد و عامل آبگریز جهت پلیمریزاسیون استفاده شد.

۲-۲. پلیمریزاسیون

نسبت‌های وزنی مختلف MMA به پارافین (۱:۰:۳، ۲:۳ و ۳:۲) مخلوط شدند. وزنی کلی MMA و پارافین ثابت نگه داشته شد (۱۰ گرم). سپس واکنش پلیمریزاسیون انجام شد. پس از انجام پلیمریزاسیون، لاتکس حاصل شده تا دمای اتاق سرد شده و سپس برای زدودن مونومرهای باقی‌مانده و آغازگر اضافی، توسط آب دیونیزه شسته می‌شود.



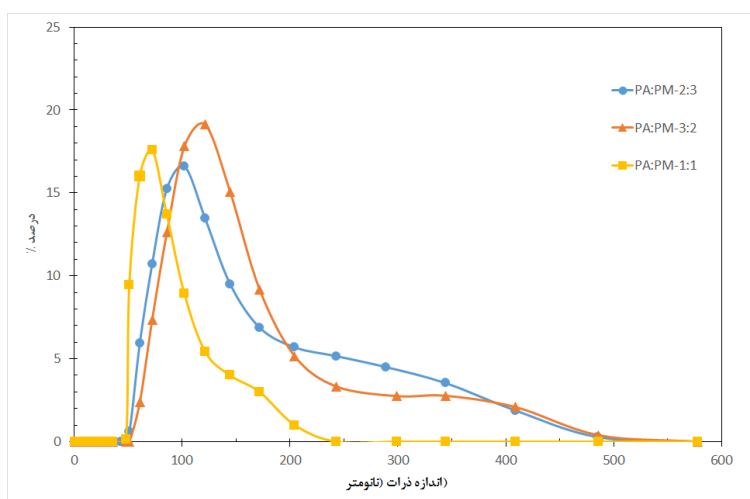
۳-۲. مشخصه‌یابی

محدوده دمای ذوب و گرمای نهان ذوب PCM و کپسول‌های ساخته شده با استفاده از روش کالریمتری روبشی افتراقی (DSC) تحت گاز نیتروژن اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری در محدوده دمای $30-50^{\circ}\text{C}$ با نرخ گرمایش 10°C/min انجام شد. پایداری حرارتی و مقدار کاهش وزن نیز توسط روش آنالیز حرارتی ترموگراویمتری (TGA) با نرخ گرمایش 10°C/min مورد بررسی قرار گرفت. توزیع اندازه کپسول‌ها به وسیله تکنیک تفرق نور دینامیک (DLS) بررسی شد. مورفولوژی کپسول‌های PMMA-پارافین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی اندازه کپسول‌های PMMA-پارافین توسط پراکندگی دینامیکی نور (DLS)

برای تحلیل اندازه کپسول‌های تولید شده از آزمون پراکندگی دینامیکی نور استفاده گردید. شکل ۱، نمودار توزیع اندازه ذرات تولید شده را نشان می‌دهد. همانطور که به وضوح قابل مشاهده است وقتی نسبت وزنی پارافین به مونومر مساوی است، توزیع باریک‌تری از اندازه ذرات وجود دارد و بیش از ۸۰٪ کپسول‌های تولیدی کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و محدوده وسیعی از کپسول‌ها بین ۱۵۰-۵۰ نانومتر هستند. زمانی که نسبت پارافین به مونومر کمترین و بیشترین مقدار است، توزیع اندازه ذرات گسترده‌تر است، که می‌تواند به این علت باشد که زمانی که پارافین به مونومر بیشترین نسبت را دارد مقدار مونومر برای اینکه کل پارافین را بپوشاند کم است و منجر به بهم چسبیدن قطرات می‌شود. به علاوه زمانی که این نسبت ۲ به ۳ است، مقداری از پارافین به درون فاز توده نفوذ می‌کند و پلیمریزاسیون به جای سطح قطرات بیشتر در درون قطرات انجام می‌شود.

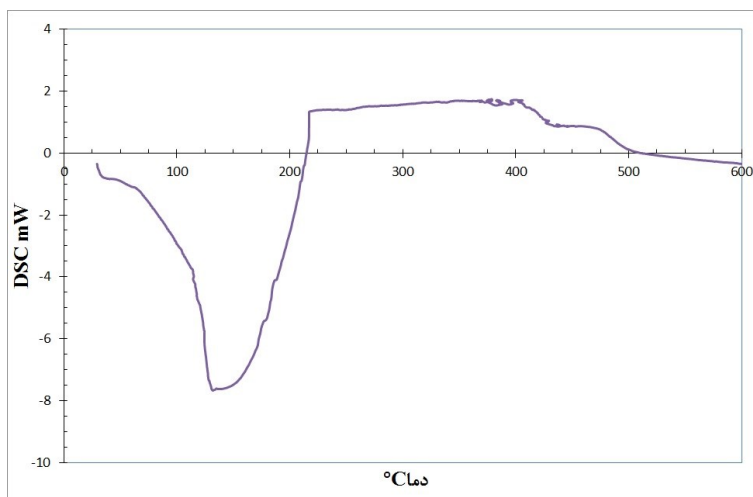


شکل ۱. نمودار توزیع اندازه ذرات.



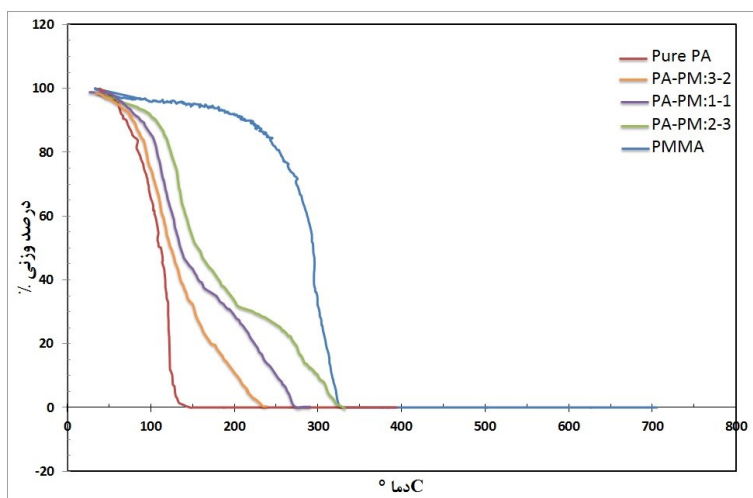
۲-۳. بررسی خواص حرارتی و پایداری حرارتی PCM کپسوله شده توسط آنالیز DSC/TGA

شکل ۲ منحنی DSC مربوط به نمونه ۱:۱ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که پارافین به خوبی توسط PMMA انکپسوله شده است. پیک دمایی ذوب نانوکپسول‌ها در دمایی 132°C حضور پارافین خالص را نشان می‌دهد. به علاوه گرمایی نهان ذوب 150 J/g نشان دهنده این است که وزن پارافین درون نانوکپسول‌ها ۶۵٪ محاسبه می‌شود.



شکل ۲- منحنی DSC مربوط به نمونه با نسبت پارافین به مونومر ۱:۱.

جهت بررسی پایداری حرارتی نانوکپسول‌ها، منحنی TGA مربوط به پارافین و نانوکپسول‌ها با نسبت‌های مختلف پارافین به مونومر ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که PCM تقریباً از دمایی 55°C شروع به کاهش وزن می‌کند و در دمایی 150°C کاملاً تخریب می‌شود. در مقابل تمام نانوکپسول‌ها در دمایی 85°C شروع به تجزیه می‌کنند. به علاوه تمام نانوکپسول‌ها رفتار مشابهی دارند. نانوکپسول‌های با ضخامت بیشتر، با تأخیر بیشتری افت وزن نشان می‌دهند.



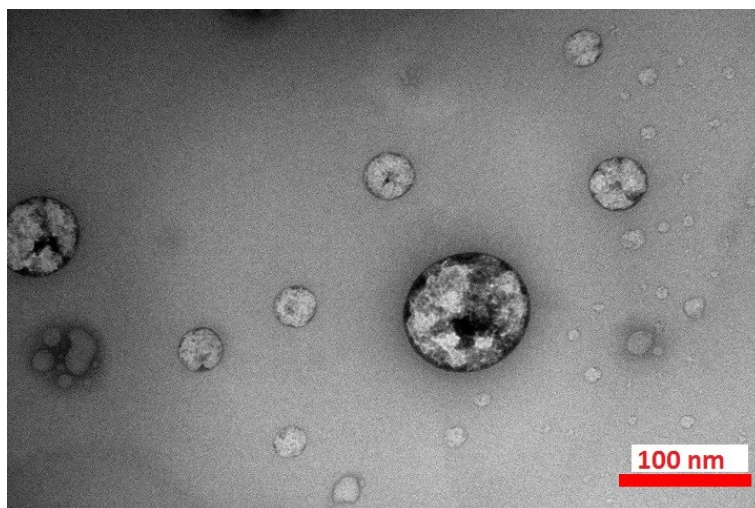
شکل ۳- منحنی‌های TGA پارافین و نانوکپسول‌های با نسبت وزن پارافین به مونومر مختلف.



۳-۳. بررسی مورفولوژی نانوکپسول‌ها توسط TEM

جهت بررسی مورفولوژی نانوکپسول‌ها، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکپسول‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل مشخص است، کپسول‌های آماده شده شکل نسبتاً کروی با ظاهر همواری دارند. نواحی با رنگ روشن‌تر نشان دهنده پارافین است و هاله تیره رنگ اطراف آن نیز پوسته PMMA است. از آنجا که چگالی PMMA از پارافین بیشتر است، در تصاویر TEM تیره‌تر دیده می‌شود. پیش‌بینی می‌شود که وقتی نسبت وزنی پارافین به مونومر بیشترین مقدار است (۳ به ۲)، تقریباً نانوکپسولی مشاهده نمی‌شود. که علت آن این است که پلیمر کمتری روی سطح قطرات می‌نشیند و بنابراین برای ایجاد یک پوسته ضخیم، کافی نیست. به علاوه اندازه کپسول‌ها با نتایج حاصل شده از DLS مطابقت خوبی دارد. قطر کپسول‌ها می‌تواند فرایندپذیری PCM انکپسوله شده را تحت تأثیر قرار دهد. کپسول‌های نانومقیاس به علت داشتن نسبت سطح به حجم بیشتر، سرعت انتقال حرارت بیشتری را برای PCM فراهم می‌آورد. به عبارت دیگر یک PCM محصور شده با کپسول‌های نانومقیاس امکان دستیابی به افزایش سرعت انتقال حرارت به ویژه در خصوص استفاده از آن به عنوان مایعات حرارتی را فراهم می‌آورد.

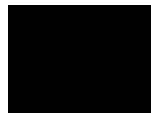
طبق نتایج فوق می‌توان نتیجه گرفت که پارافین کپسوله شده توسط پوسته PMMA در مقیاس نانو، جهت استفاده به عنوان ماده ذخیره‌ساز انرژی برای کاربرد در صنعت ساختمان بسیار مناسب است.



شکل ۴- تصاویر TEM مربوط به نمونه انکپسوله شده با نسبت وزنی پارافین به مونومر ۱:۱.

۱۲. نتیجه‌گیری

نانوکپسول‌های پلی متیل متاکریلات شامل پارافین به عنوان PCM با استفاده از روش پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون با موفقیت تهیه شدند. پارامترهای مؤثر بر ذخیره‌سازی انرژی حرارتی، مورفولوژی سطح و توزیع اندازه ذرات نانوکپسول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نسبت وزنی پارافین به مونومر ۱:۱، نانوکپسول‌هایی با مورفولوژی سطح هموارتر و فشرده‌تر ایجاد می‌نماید. به علاوه، نتایج بدست آمده از روش DSC نشان می‌دهد که نانوکپسول‌های آماده شده با استفاده از روش فوق، ظرفیت ذخیره‌سازی انرژی حرارتی 150 J/g و پیک دمای ذوب 132°C دارد. آنالیز TGA نیز نشان می‌دهد که نانوکپسول‌های PCM پایداری حرارتی خوبی نشان می‌دهند.



۱۲. مراجع

1. A. Kasaeian, L. bahrami, F. Pourfayaz, E. Khodabandehb, "Experimental studies on the applications of PCMs and nano-PCMs in buildings: A critical review" *Energy and Buildings* 154 (2017) 96–112.
2. B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, "Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications", *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 251–283.
3. A. I. Abuzaid, G. Reichard, "An Assessment of Utilizing Phase Change Materials (PCM) Towards Energy Performance in Building Enclosures" 3rd Residential Building Design & Construction Conference - March 2-3, 2016.
4. A. Sari, C. Alkan, C. Bilgin, "Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly(methyl methacrylate) shell: Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties", *Applied Energy* 136 (2014) 217–227.
5. Farid, M. M.; Khudhair, A. M.; Razack S. A. K.; Al-Hallaj, S. *Energy Conv Manag* 45 (2004), 1597.
6. Salaün, F., E. Devaux, S. Bourbigot and P. Rumeau, "Influence of process parameters on microcapsules loaded with n-hexadecane prepared by in situ polymerization." *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 457-465.
7. M.G. Cortazer, R. Rodriguez, "Thermal Storage Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization", *J. APPL. POLYM. SCI.* 2012, DOI: 10.1002/APP.38124.
8. T. Do, Y. G. Ko, Y. Chun, U. S. Choi, "Encapsulation of Phase Change Material with Waterabsorbable Shell for Thermal Energy Storage", *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2015), DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00807.
9. Phadungphatthanakoon, S., Poompradub, S., Wanichwecharungruang, S. P, "Increasing the thermal storage capacity of a phase change material by encapsulation: preparation and application in natural rubber", *ACS appl. mater. interfaces* 3 (2011) , 3691-3696.
10. Y. Wang, H. Shi, T.D. Xia, T. Zhang, H.X. Feng, "Fabrication and performances of microencapsulated paraffin composites with polymethylmethacrylate shell based on ultraviolet irradiation-initiated", *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 181e187.
11. Chen, Z., Fang, G. Y, "Preparation and heat transfer characteristics of microencapsulated phase change material slurry: A review", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 15 (2011), 4624- 4632.
12. J. G. Paloma, C. Barrenche, M. Delgado, M. Martinez, A. I. Fernandez, L.F. Cabeza, "Physicochemical and thermal study of a MPCM of PMMA shell and paraffin wax as a core", *Energy Procedia* 48 (2014) 347 – 354.
13. Zhang, M., X. M. Tong, H. Zhang and J. H. Qiu, "Preparation and Characterization of Poly (MMA-co-AA)/Paraffin Microencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy Storage." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 34:5 (2012) 396-403.
14. R. Al-shannaq, M. Farid, S. Al-mohtaseb, J. Kurdi, "Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132 (2015) 311–318.