

Role of Polymers in Developing Phase Change Materials for Energy Storage: A Review on Encapsulation Methods and Their Applications

Hajar Jamshidi and Ali Reza Mahdavian*

Department of Polymer Science, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 December 2019, accepted: 29 April 2020

ABSTRACT

Keywords:

phase change materials,
microencapsulation,
polymerization,
phase transition,
thermal energy storage

With serious energy crisis in recent years, phase change materials (PCMs) are among the best choice for thermal energy storage. These materials have attracted special attention in energy saving. PCMs absorb energy during the heating process accompanied by their phase transitions. This energy can be transferred into the surrounding environment during the cooling process. In other words, these compounds have the ability to store and release high amount of heat through phase transitions with a slight temperature variation. PCMs are classified into four groups of organic, inorganic, eutectic and polymeric materials. However, the major limitation of PCMs is their mixing problem with other materials. Encapsulation might be the best way for effective use of PCMs to increase heat transfer rate, preventing their leakage, reducing their interaction with the external media and limit volume changes during phase change. Encapsulation is a coating process of PCMs with a suitable material to protect solids, liquids or gases in a solid shell. Encapsulated materials are categorized into macrocapsules, microcapsules, and nanocapsules, based on the capsule size. Among these, microencapsulation is a successful method to develop PCMs application in construction, pharmaceuticals, agriculture, and textile industries. Different types of microcapsules can be made with a wide range of shell materials by various physical, physico-chemical and chemical methods. Depending on the chemical nature, three types of shell materials are used for microencapsulation, including organic, inorganic, and organic/inorganic hybrids. The conventional polymeric compounds in the shell include polypropylene, polyethylene, polyurethane, polystyrene, polyamide, urea-formaldehyde, melamine-formaldehyde and acrylic resins. Due to the importance of encapsulation methods and versatile applications of encapsulated PCMs in various industries, the most important methods for encapsulation of PCMs are reviewed in this paper in preparation of stable PCMs by consideration of the role of polymers.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

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.

نقش پلیمرها در توسعه مواد تغییر فاز برای ذخیره انرژی: مروری بر روش‌های کپسول‌دار شدن و کاربردهای آن‌ها

هاجر جمشیدی، علیرضا مهدویان*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۸/۹/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۹/۲/۱۰

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۳،

صفحه ۲۱۲-۱۷۹، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1741

چکیده

با جدی‌شدن بحران انرژی در سال‌های اخیر، مواد تغییر فاز (PCMs) بهترین گزینه برای ذخیره انرژی گرمایی هستند و توجه ویژه‌ای را در این زمینه جلب کرده‌اند. PCMها، انرژی را طی فرایند گرمادهی همراه با انتقال‌های فاز جذب می‌کنند. این انرژی می‌تواند طی فرایند سرمایش به محیط اطراف منتقل شود. به عبارت دیگر، این ترکیبات قابلیت ذخیره و آزادسازی مقادیر زیادی گرما را از راه انتقال‌های فاز با تغییر جزئی دما دارند. PCMها به چهار گروه مواد آلی، غیرآلی، اوتکتیک و پلیمری دسته‌بندی می‌شوند. اما، عمده‌ترین محدودیت PCMها، مشکل اختلاط آن‌ها با سایر مواد است. کپسول‌دار شدن بهترین راه حل برای استفاده مؤثر از PCMها به منظور افزایش سرعت انتقال گرما، جلوگیری از نشت، کاهش برهم‌کنش با محیط بیرون و تغییرات حجم محدود آن‌ها طی تغییر فاز است. کپسول‌دار شدن، فرایند پوشش‌دهی PCMها با ماده‌ای مناسب برای محافظت جامدات، مایعات یا گازها درون پوسته جامد است. مواد کپسول‌دار شده بر اساس اندازه کپسول به انواع ماکروکپسولها، میکروکپسولها و نانوکپسولها دسته‌بندی می‌شوند. از این میان، میکروکپسول‌دار شدن روشی موفق برای توسعه کاربرد PCMها در صنایع ساختمان، داروسازی، کشاورزی و نساجی است. انواع مختلف میکروکپسولها می‌توانند با گستره‌ای از مواد پوسته با روش‌های مختلف فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی و شیمیایی تهیه شوند. بسته به ماهیت شیمیایی، سه نوع مواد پوسته شامل پوسته‌های آلی، غیرآلی و هیبریدهای آلی-غیرآلی برای میکروکپسول‌دار شدن به کار گرفته می‌شوند. مواد پلیمری متداول برای استفاده در پوسته شامل پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌اوره، پلی‌استیرن، پلی‌آمید، رزین‌های اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید و آکریلی هستند. با توجه به اهمیت روش‌های کپسول‌دار شدن و کاربردهای متنوع PCMهای کپسول‌دار شده در صنایع مختلف، در این مقاله مهم‌ترین روش‌های کپسول‌دار شدن PCMها در تهیه PCMهای پایدار با در نظر گرفتن نقش پلیمرها مرور شده است.

واژه‌های کلیدی

مواد تغییر فاز،
میکروکپسول‌دار شدن،
پلیمر شدن،
انتقال فاز،
ذخیره انرژی گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mahdavian@ippi.ac.ir

فهرست

۱- مقدمه	۱۸۱
۲- PCMها و اساس عملکرد آن‌ها	۱۸۲
۱-۲- معیارهای انتخاب PCMها	۱۸۳
۳- دسته‌بندی PCMها بر اساس ماهیت شیمیایی	۱۸۴
۱-۳- PCMهای آلی	۱۸۴
۱-۳-۱- پارافین‌ها و غیرپارافین‌ها	۱۸۴
۲-۳- PCMهای غیرآلی	۱۸۴
۳-۳- اونکتیک‌ها	۱۸۴
۴-۳- PCMهای پلیمری و کامپوزیتی	۱۸۵
۴- کپسول‌دارشدن PCMها و اساس کار آن‌ها	۱۸۵
۱-۴- ماکروکپسول‌دارشدن	۱۸۶
۲-۴- میکروکپسول‌دارشدن	۱۸۶
۱-۲-۴- روش‌های فیزیکی	۱۸۸
۱-۲-۴- خشک‌کردن افشانه‌ای	۱۸۸
۲-۲-۴- تبخیر حلال	۱۸۸
۲-۲-۴- روش‌های فیزیکی-شیمیایی	۱۸۸
۱-۲-۲-۴- ژل شدن یونی	۱۸۹
۲-۲-۲-۴- کومه شدن	۱۸۹
۳-۲-۲-۴- سل-ژل	۱۹۰
۳-۲-۲-۴- روش‌های شیمیایی	۱۹۱
۱-۳-۲-۴- پلیمرشدن بین سطحی	۱۹۱
۲-۳-۲-۴- پلیمرشدن درجا	۱۹۳
۳-۳-۲-۴- پلیمرشدن پراکنشی	۱۹۳
۴-۳-۲-۴- پلیمرشدن تعلیقی	۱۹۵
۵-۳-۲-۴- پلیمرشدن امولسیون	۱۹۶
۳-۴- نانو کپسول‌دارشدن	۱۹۸
۴-۴- تهیه PCMهای شکل پایدار	۲۰۰
۵- کاربردهای PCMها	۲۰۳
۱-۵- صنعت ساختمان	۲۰۳
۲-۵- صنعت نساجی	۲۰۴
۳-۵- صنعت پزشکی و دارویی	۲۰۶
۴-۵- صنعت کشاورزی	۲۰۷
۶- نتیجه‌گیری	۲۰۷
۷- مراجع	۲۰۸

۱- مقدمه

انرژی چهارمین عنصر مهم برای انسان پس از هوا، آب و غذاست و نقش مهمی را در توسعه اقتصادی هر کشور ایفا می‌کند. توسعه روش‌های صرفه‌جویی در مصرف انرژی و مواد ذخیره‌ساز انرژی، موضوعی

نوظهور در زمینه‌های مختلف صنعتی است. از دهه ۱۹۷۰ بحران انرژی موجب جست‌وجوی منابع جایگزین جدید برای انرژی شده است. پژوهشگران رویکردهای مختلفی را برای حل بحران انرژی از منابع طبیعی، سنتزی و نیز منابع تجدیدپذیر به کار گرفته‌اند. در حال حاضر برای توسعه پایدار، انرژی‌های متداول یعنی سوخت‌های فسیلی و هسته‌ای باید با منابع انرژی تجدیدپذیر جایگزین شوند. به‌تازگی استفاده از انرژی خورشیدی به‌عنوان انرژی پاک و پایدار توجه بسیاری را جلب کرده است. کاربردهای انرژی خورشیدی به روش‌های ذخیره‌سازی گرمایی کارآمد نیاز دارد [۱،۲].

به‌طورکلی، ذخیره انرژی گرمایی می‌تواند با ذخیره‌سازی فیزیکی یا شیمیایی طی تغییر انرژی درونی ماده به‌شکل ذخیره‌سازی گرمای محسوس (sensible heat storage)، ذخیره‌سازی گرمای نهان (latent heat storage) و ذخیره‌سازی انرژی گرمایشیایی انجام شود [۳]. در شکل ۱ دسته‌بندی انواع مواد ذخیره‌ساز انرژی گرمایی نشان داده شده است. از این میان، ذخیره‌سازی گرمای نهان کارآمدترین روش ذخیره‌سازی انرژی گرمایی بر اساس جذب یا آزادسازی گرماست. زمانی که ماده ذخیره‌کننده انرژی دچار تغییر فاز می‌شود، گرمای نهان که مؤثرترین نوع انرژی است، موجب جذب یا آزادسازی گرما می‌شود [۴]. در واقع، در سامانه ذخیره‌سازی گرمای نهان، انرژی در مواد تغییر فاز (phase change materials, PCMs) ذخیره می‌شود. به‌عبارت دیگر، PCMها مواد کاربردی هستند که ذخیره‌سازی انرژی به‌عنوان تابعی از دما را فراهم کرده و می‌توانند انرژی گرمایی را به‌شکل گرمای نهان ذخیره کنند. انرژی ذخیره‌شده می‌تواند با کاهش دما طی تغییر فاز به محیط بازگردانده شود [۵،۶].

عملکرد دما تنظیمی (PCM thermoregulation)ها در طراحی سامانه‌های مدیریت گرمایی برای قطعه‌های الکترونیکی، باتری‌های یون لیتیم و ماژول‌های فوتوولتایی تأیید شده است. افزون بر این، PCMها در مدیریت انرژی‌های تجدیدپذیر و توسعه سامانه‌های پیشرفته ذخیره‌ساز انرژی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما، عمده‌ترین محدودیت PCMها، نشت و اختلاط آن‌ها با سایر مواد است. به‌عنوان مثال، در صورت استفاده در بسته‌بندی و تجهیزات الکترونیکی می‌تواند خسارت‌های جدی را در اثر آلودگی یا خرابی دستگاه ایجاد کنند. مؤثرترین راهکار برای رفع چنین مشکل مهمی، کپسول‌دارشدن PCMهاست [۷،۸]. هدف اولیه از کپسول‌دارشدن، نگه‌داشتن فاز مایع و جامد PCMها، جداسازی و حفاظت آن‌ها از محیط پیرامون و جلوگیری از برهم‌کنش نامطلوب PCMها با محیط اطراف است. همچنین، کپسول‌دارشدن بهترین راهکار برای افزایش سرعت انتقال گرما و رسانندگی گرمایی و نیز جلوگیری از خوردگی در برابر

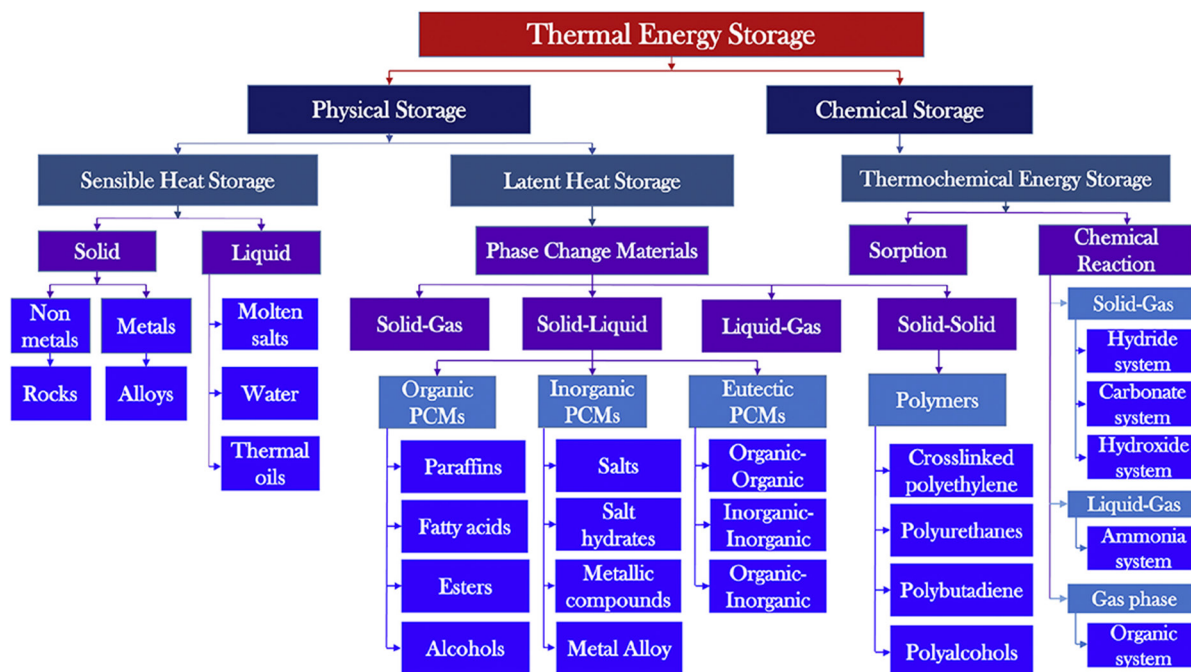
صرف‌نظر از بیشترین گرمای نهان آن‌ها برای ذخیره انرژی استفاده نمی‌شود. زیرا، این انتقال‌ها به دلیل ایجاد فشار بخار زیاد در حجم ثابت و نیاز به فضای بزرگ‌تر برای تغییر فاز محدودیت دارند. در انتقال‌های جامد-جامد، گرما هنگام تبدیل ماده از یک شکل بلوری به شکل دیگر، ذخیره می‌شود. اما، گرمای انتقال فاز در PCM‌های جامد-جامد مانند پلی‌یورتان‌ها، پلی‌الکل و پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده نسبت به PCM‌های مایع-جامد نسبتاً کمتر است. از این میان، ذخیره گرمای نهان با انتقال فاز جامد-مایع روشی جذاب است، زیرا چگالی ذخیره انرژی زیادی را فراهم می‌کند و ظرفیت ذخیره انرژی به شکل گرمای نهان ذوب را در دمای ثابت مربوط به دمای انتقال فاز PCM‌ها دارد. یعنی هنگام ذخیره‌سازی انرژی طی تغییر فاز، برای ذخیره مقدار مشخصی انرژی، به وزن و حجم بسیار کمتری از ماده نیاز است [۱۰].

در شکل ۲ نمودار تغییر فاز PCM‌ها نشان داده شده است. ابتدا، PCM در حالت جامد است. با ازدیاد دمای محیط، دمای PCM افزایش می‌یابد و پیوندهای شیمیایی آن شکسته می‌شود. با رسیدن دمای محیط به دمای ذوب PCM، تغییر فاز اتفاق می‌افتد و ماده از جامد به مایع تغییر می‌کند. طی فرایند ذوب در حالی که گرما به PCM منتقل می‌شود، دما همچنان در دمای ذوب که دمای تغییر فاز نیز نامیده می‌شود، ثابت باقی می‌ماند تا زمانی که تمام ماده جامد به

فلزات است. از این‌رو، با توجه به اهمیت روش‌های کپسول‌دار شدن و کاربردهای مختلف PCM‌های کپسول‌دار شده در صنایع مختلف ساختمانی، داروسازی، کشاورزی، نساجی و الکترونیک، در این مقاله سعی شده است، ضمن معرفی کوتاه انواع PCM‌ها و بیان معیارهای انتخاب و اساس عملکرد آن‌ها، روش‌های کپسول‌دار شدن، برخی از مهم‌ترین کاربردهای PCM‌های کپسول‌دار شده و نیز نقش پلیمرها در توسعه PCM‌ها برای ذخیره انرژی گرمایی مرور شوند.

۲- PCM‌ها و اساس عملکرد آن‌ها

به‌طور کلی، ماده به چهار حالت جامد، مایع، گاز و پلاسما وجود دارد. تبدیل ماده از یک حالت به دیگری را تغییر حالت یا تغییر فاز می‌نامند. همچنین، به موادی که در نتیجه تغییر فاز، انرژی گرمایی در آن‌ها ذخیره می‌شود، مواد ذخیره‌ساز گرمای نهان یا به‌طور ساده ماده تغییر فاز (PCM) گفته می‌شود. PCM‌ها قابلیت جذب، ذخیره و آزادسازی انرژی گرمایی را طی تغییرات فاز در محدوده دمای مشخص دارند [۹]. PCM‌ها مطابق شکل ۱ بر اساس نوع فرایند تغییر فاز به انواع جامد-جامد، جامد-مایع، جامد-گاز و مایع-گاز دسته‌بندی می‌شوند. به‌طور کلی، از انتقال‌های جامد-گاز و مایع-گاز



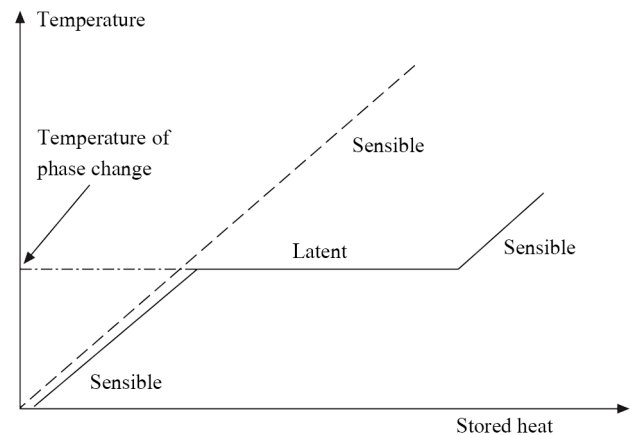
شکل ۱- دسته‌بندی مواد ذخیره‌ساز انرژی گرمایی [۱۱].

Fig. 1. Classification of thermal energy storage materials [11].

ادامه پیدا می‌کند تا هنگامی که تمام ماده به فاز مایع تبدیل شود. با کاهش دمای محیط اطراف، PCM مایع، به حالت جامد بازمی‌گردد و گرمای نهان ذخیره شده آزاد می‌شود. بنابراین، دما دوباره ثابت می‌ماند. PCMها، در مقایسه با مواد ذخیره‌ساز گرمای محسوس مانند آب، مصالح ساختمانی یا سنگ، ۵-۱۴ برابر گرمای بیشتری بر واحد حجم ذخیره می‌کنند [۱۲، ۱۳].

۲-۱ معیارهای انتخاب PCMها

پژوهش‌های شایان توجهی در زمینه استفاده از PCMها برای کاربردهای گرمایش و سرمایش انجام شده است، اما سامانه‌های محدودی برای استفاده وجود دارند. داشتن گرمای نهان زیاد، تنها شرط لازم برای استفاده از ماده به عنوان ذخیره‌ساز انرژی گرمایی نیست. PCMهایی که در طراحی سامانه‌های ذخیره‌ساز انرژی استفاده می‌شوند، باید خواص فیزیکی، شیمیایی، ترمودینامیکی، سینتیکی و اقتصادی مطلوبی داشته باشند [۱۴، ۱۵]. در جدول ۱ برخی از



شکل ۲- نمودار تغییر فاز PCMها [۸].

Fig. 2. Phase change diagram of PCMs [8].

مایع تبدیل شود. طی این فرایند گرماگیر، PCM مقادیر زیادی انرژی را به شکل گرمای نهان در دمای تقریباً ثابت جذب می‌کند. این روند

جدول ۱- خواص مطلوب PCMها و مشخصه‌های اصلی مواد ذخیره‌ساز انرژی [۳، ۱۴، ۱۵].

Table 1. Desired PCMs properties and main characteristics of energy storage materials [3,14,15].

خواص	توضیح
ترمودینامیکی	دمای تغییر فاز مناسب برای کاربرد در محدوده عملکردی مطلوب؛ آنتالپی انتقال بزرگ با توجه به حجم واحد ذخیره‌سازی؛ تغییرات زیاد آنتالپی در نزدیکی دمای کاربری؛ گرمای نهان انتقال زیاد و انتقال گرمای خوب و گرمای ویژه و رسانندگی گرمایی زیاد در هر دو فاز مایع و جامد.
فیزیکی	تعادل فازی مطلوب؛ چگالی زیاد و تغییر حجم کم طی تغییر فاز و فشار بخار کم در دمای عملکردی.
سینتیکی	سرعت هسته‌زایی زیاد برای اجتناب از ابرسرمایش فاز مایع و مقدار تبلور کافی و سرعت تبلور زیاد، برای تأمین نیازهای گرمایی به منظور بازیابی از سامانه‌های ذخیره‌سازی.
شیمیایی	پایداری شیمیایی بلندمدت؛ چرخه ذوب-انجماد کاملاً برگشت پذیر؛ سازگاری با مواد ساختاری؛ غیرخورنده، غیرسمی، اشتعال ناپذیر و غیرانفجاری و نداشتن هیچ تجزیه یا جدایی فاز پس از تعداد زیادی چرخه ذوب-انجماد.
اقتصادی	فراوانی و دسترس پذیری در مقیاس زیاد و مقرون به صرفه بودن.

گرمایی پارافین‌ها کم است و طی انتقال فاز، تغییر حجم زیادی دارند که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۱۶، ۱۷].

مواد غیرپارافینی بزرگ‌ترین رده مواد انتخابی به‌عنوان PCM شامل اسیدهای چرب، استرها، الکل‌ها و گلیکول‌ها هستند. هر یک از این مواد، برخلاف پارافین‌ها که خواص بسیار مشابهی دارند، دارای خواص مربوط به خود هستند. این مواد اشتعال‌پذیرند و نباید در معرض دمای بسیار زیاد، شعله‌های آتش و عوامل اکسند قرار گیرند. اگر چه گستره‌ای از PCM‌های غیرپارافینی با خواص متنوع وجود دارند، اما این ترکیبات دارای چند ویژگی مشخص هستند. برخی از این ویژگی‌ها عبارت از گرمای ذوب زیاد، رسانندگی گرمایی کم، پایداری شیمیایی خوب، مقدار سمیت متفاوت و ناپایداری در دماهای زیاد است [۳]. PCM‌های آلی، رایج‌ترین نوع مطالعه‌شده برای مدیریت گرمای الکترونیکی هستند. برخی از انواع آلی متداول آن‌ها شامل n-تترادکان، n-پنتادکان، n-هگزاکان، کاپریلیک اسید، لوریک اسید، استئاریک اسید، ۱-دودکانول و ۱-تترادکانول هستند. فهرست جامع‌تر این مواد را می‌توان در مراجع یافت [۱۳، ۱۸].

۳-۲ PCM‌های غیر آلی

خانواده PCM‌های غیر آلی شامل نمک‌ها، هیدرات‌های نمک (M_nH_2O) و آلیاژهای فلزی هستند که هر یک با داشتن خواص منحصر به فرد برای کاربردهای ویژه‌ای طراحی می‌شوند. این ترکیبات گرمای نهان زیاد در واحد جرم و حجم دارند و در مقایسه با ترکیبات آلی ارزان‌تر بوده و اشتعال‌ناپذیرند. با وجود این، تجزیه و ابرسرمایش می‌تواند بر خواص تغییر فاز آن‌ها بیشتر اثرگذار باشد. اما، خوردگی در برابر بیشتر فلزات و ابرسرمایش از عیب‌های آن‌هاست [۱۹، ۲۰]. برخی از نمک‌ها و هیدرات‌های نمک متداول که به‌عنوان PCM استفاده می‌شوند، عبارت از KNO_3 ، $NaNO_3$ ، $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ، $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ، $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ، $NaCl$ و $MgCl_2$ هستند [۱۰].

۳-۳ اوتکتیک‌ها

اوتکتیک‌ها آلیاژهای غیر آلی (اغلب هیدرات‌های نمک) یا آلی و ترکیبی از دو یا چند جزء هستند. آن‌ها یک دمای ذوب دارند که معمولاً از دمای ذوب هر یک از اجزای سازنده کمتر است. اوتکتیک‌ها دمای ذوب تیز شبیه به مواد خالص و چگالی ذخیره‌سازی حجمی کمی بیشتر از ترکیبات آلی دارند. از مهم‌ترین ویژگی اوتکتیک‌ها، قابلیت آن‌ها برای ذوب-انجماد بدون جدایی فاز است. به عبارت دیگر، اوتکتیک‌ها تقریباً همیشه بدون جدایی فاز، ذوب و منجمد می‌شوند و مخلوطی از بلورها را طی بلوری‌شدن تشکیل می‌دهند، این مواد

معیارهای انتخاب PCM‌ها و مشخصه‌های اصلی برای ذخیره گرمای نهان فهرست شده است.

۳- دسته‌بندی PCM‌ها بر اساس ماهیت شیمیایی

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، انواع مختلفی از PCM‌ها وجود دارند که می‌توان آن‌ها را با توجه به معیارهای متفاوت دسته‌بندی کرد. بر اساس ماهیت شیمیایی، PCM‌ها به انواع آلی (ترکیبات پارافینی و غیرپارافینی)، غیر آلی (نمک‌ها، هیدرات‌های نمک و آلیاژهای فلزی)، ترکیبات اوتکتیک (آلی-آلی، غیر آلی-غیر آلی و غیر آلی-آلی) و پلیمری دسته‌بندی می‌شوند [۹].

۳-۱ PCM‌های آلی

پسندیده‌ترین نوع PCM‌ها، مواد تغییر فاز آلی هستند که به دو گروه پارافین‌ها (مخلوط آلکان‌ها) و غیرپارافین‌ها (اسیدهای چرب، استرها و الکل‌های چندعاملی) دسته‌بندی می‌شوند. PCM‌های آلی ویژگی‌های بی‌شماری دارند که آن‌ها را برای ذخیره گرمای نهان مفید می‌سازد. این نوع PCM‌ها، از لحاظ شیمیایی و فیزیکی پایدارند و عملکرد آن‌ها طی چرخه‌های گرمایی مکرر بدون جدایی فاز حفظ می‌شود. این ترکیبات با گستره‌ای از مواد سازگارند. آن‌ها معمولاً غیرخورنده و بازیافت‌پذیر بوده و به دلیل مقاومت بیشتر در برابر خوردگی و دسترس‌پذیری آسان برای کاربرد به‌عنوان PCM گزینه بهتری هستند [۱۰]. خودهسته‌زایی در این ترکیبات بدین معنی است که آن‌ها بدون ابرسرمایش (supercooling) یا کمی ابرسرمایش بلوری می‌شوند. بنابراین، برای شروع بلوری‌شدن به سردکردن تا دمای کمتر از دمای انجماد آن‌ها نیازی نیست. به‌طور کلی، PCM‌های آلی از نظر شیمیایی نسبت به نوع غیر آلی پایدار و غیرسمی هستند [۳].

۳-۱-۱ پارافین‌ها و غیرپارافین‌ها

اصطلاح پارافین معمولاً به موم پارافین با فرمول شیمیایی C_nH_{2n+2} اشاره دارد، که در آن $40 < n < 20$ است. پارافین‌ها هیدروکربن‌های زنجیر خطی اشباع هستند و خواص بسیار مشابهی دارند. پارافین‌های بین C_5 و C_{15} به حالت مایع بوده و هم‌رده‌های (homologous) بزرگ‌تر آن‌ها مومی جامد هستند. بلوری‌شدن زنجیر بلند خطی مقدار زیادی از گرمای نهان را آزاد می‌کند. دمای ذوب و گرمای نهان ذوب آن‌ها، با افزایش تعداد اتم‌های کربن زنجیر افزایش می‌یابد. رسانندگی

بسیاری از سایر پلیمرهای سال‌های اخیر انجام شده است. اخیراً پژوهشی با هدف بررسی خواص گرمایی فرمول‌بندی‌های جدید از کامپوزیت‌های PCM-اپوکسی دارای عامل غلیظ‌کننده (thickening agent) و فاز رسانای گرما انجام شده است. نمونه‌های کامپوزیتی با استفاده از (۱) PCM‌های غیرآلی (هیدرات‌های نمک)، رزین‌های اپوکسی و ذرات آلومینیم یا (۲) PCM‌های آلی (پارافین)، رزین‌های اپوکسی و ذرات مس ساخته شدند. بررسی رفتار گرمایی و خواص مکانیکی نمونه‌ها نشان داد، ماتریس اپوکسی می‌تواند به‌عنوان محفظه‌ای برای فاز PCM، بدون ممانعت از رفتار جذب گرمایی PCM به‌کار رفته در آن عمل کند. PCM‌های آلی، انتقال‌های فاز برگشت‌پذیر نشان دادند، برتری که در نوع غیرآلی آن‌ها دیده نشد. همچنین طبق نتایج، مقدار آنتالپی نمونه‌های PCM آلی-اپوکسی به‌طور خطی با مقدار PCM در ماتریس افزایش یافت [۲۹].

طبق مطالب گفته‌شده، هیچ ماده تغییر فازی نمی‌تواند همه نیازهای مدنظر را به‌طور کامل برآورده کند. همیشه نقص‌هایی مانند ابرسرمایش، جدایی فاز، سرعت کم انتقال گرما و نشت در حالت مذاب وجود دارد. به‌جز PCM‌های بر پایه فلزات، سایر انواع PCM‌های خالص دارای نقص مشترک رسانندگی گرمایی کم نیز هستند. بنابراین، مطالعه در زمینه این مواد روی بهبود رسانندگی گرمایی PCM‌ها، نیز تمرکز دارد [۳۰]. در سال‌های اخیر، افزایش رسانندگی گرمایی PCM‌ها با افزودن پرکننده‌های دارای رسانندگی گرمایی زیاد، به‌طور عمده با استفاده از مواد بر پایه کربن و فلز و کپسول‌دارشدن PCM‌ها مطالعه شده است. کپسول‌دارشدن، روش مؤثری برای افزایش سرعت انتقال گرماست. از پلیمرها نیز معمولاً به‌عنوان پوسته PCM‌های کپسول‌دارشده استفاده می‌شود و به‌دلیل رسانندگی کم پلیمرها، برای بهبود رسانندگی، این ترکیبات باید اصلاح شوند [۳۱].

۴- کپسول‌دارشدن PCM‌ها و اساس کار آن‌ها

کپسول‌دارشدن فرایندی است که در آن PCM با ماده پوششی مناسب پوشانده می‌شود تا بتواند فاز مایع و جامد PCM را از محیط اطراف جدا کند. ماده درون کپسول، هسته، فاز داخلی یا پرکننده نامیده شده در حالی که ماده دیواره، پوسته، پوشش یا غشا نامیده می‌شود. هر سه حالت ماده (جامد، مایع و گاز) می‌توانند کپسولی شوند. این فرایند به مواد فاز مایع و گاز اجازه می‌دهد تا راحت‌تر همانند جامدات استفاده شوند و نیز می‌تواند سدگری فیزیکی را میان ماده هسته و پوسته ایجاد کند.

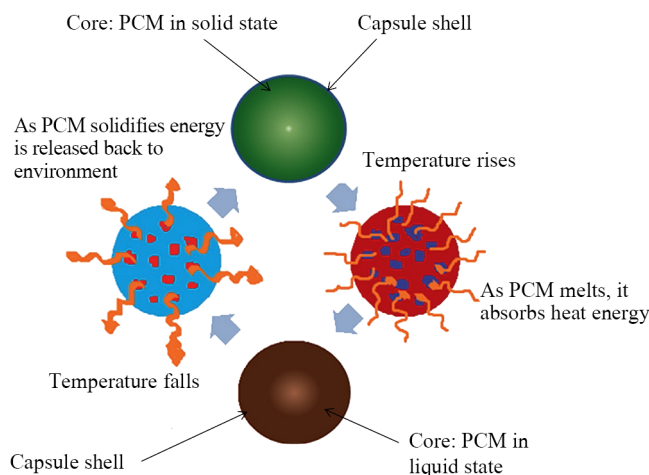
چگالی و رسانندگی زیادی دارند و درصد وزنی هر ماده می‌تواند دمای ذوب مخلوط حاصل را تغییر دهد، اما گرمای نهان و ظرفیت گرمایی ویژه کمی دارند. اوتکتیک‌ها به انواع آلی-آلی، غیرآلی و غیرآلی-غیرآلی دسته‌بندی می‌شوند [۲۲-۱۹].

۳-۴ PCM‌های پلیمری و کامپوزیتی

همان‌طور که گفته شد، تمام PCM‌های موجود دارای اشکال‌های اساسی هستند. از این میان، کاربرد پلیمرها به‌طور عمده به‌عنوان PCM مورد غفلت قرار گرفته که ممکن است، به‌دلیل حساسیت آن‌ها نسبت به تخریب گرمایی و گرماکسایشی باشد. با وجود این، پلیمرها بسیاری از خواص اساسی برای PCM‌ها مانند دسترس‌پذیری تجاری و ایمنی محصول را ارائه می‌دهند. افزون بر این، خواصی از قبیل رسانندگی گرمایی و پایداری گرمایی آن‌ها را می‌توان به‌راحتی با گنجاندن افزودنی‌ها (با ذرات بسیار رسانا یا پایدارکننده‌ها) درون پلیمر تعدیل کرد [۲۳]. پلی (اتیلن گلیکول)‌ها (PEGs) یا پلی (اکسی اتیلن)‌ها، از زنجیرهای دی‌متیل‌اتر خطی با گروه‌های انتهایی هیدروکسیل، $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$ ، تشکیل شده‌اند و در آب و حلال‌های آلی حل‌پذیر هستند. PEG‌ها به‌دلیل ویژگی‌های مطلوب نظیر گرمای ذوب زیاد، دماهای ذوب کم و متوسط، فشار بخار کم هنگام ذوب، پایداری شیمیایی و گرمایی، اشتعال‌ناپذیری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمی و خورنده‌نبودن و ارزانی به‌عنوان PCM برای انواع کاربردهای ذخیره‌سازی گرمایی در ساختمان‌ها، منسوجات، اسفنج‌ها و الیاف به‌کار گرفته می‌شوند [۱۸].

پلیمرهای نیمه‌بلوری مانند پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اکسی متیلن (POM) و پلی‌آمید (PA)، با توجه به گرمای ذوب زیاد، محدوده‌های دمای ذوب مناسب، مقرون به‌صرفه‌بودن، سازگارپذیری از راه آمیزه‌کاری و استفاده بالقوه از پلیمرهای بازیافتی آن‌ها، قابلیت زیادی را به‌عنوان PCM نشان می‌دهند. مواد پلیمری مانند پلی‌الکل‌ها و PE شبکه‌ای‌شده به‌عنوان PCM پلیمری جامد-جامد برای غلبه بر مسئله نشت بررسی شده‌اند. پلی‌الکل‌ها تغییر شکل حالت جامد را با تغییر شکل‌شناسی بلوری نشان می‌دهند که به‌عنوان PCM استفاده می‌شوند [۲۳].

PCM‌های کامپوزیتی به‌عنوان مخلوط‌هایی از PCM‌های شکل‌پایدار با سایر مواد تعریف می‌شوند که به‌عنوان مواد خودنگه‌دار (self-supporting) عمل می‌کنند. مطالعات زیادی در زمینه PCM‌های کامپوزیتی مانند پارافین-پلی‌اتیلن [۲۴] اسید چرب-پلی (n-متیل متاکریلات) [۲۵]، اسید چرب-استیرن-مالئیک انیدرید [۲۶]، اسیدهای چرب-پلی‌اتیلن ترفتالات [۲۷] و پارافین-پلی‌پروپیلن [۲۸] و



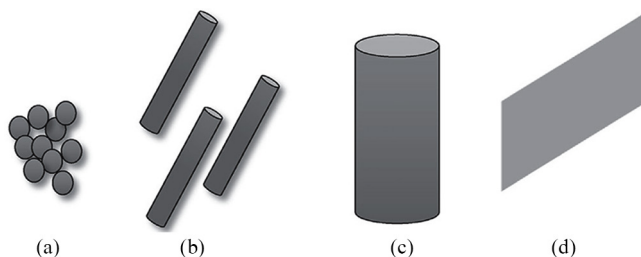
شکل ۳- ساختار و اساس کار PCM کپسول‌دارشده [۱].

Fig. 3. Structure and working principle of the encapsulated PCM [1].

شکل متغیر است. اصل مهم در ماکروکپسول‌دارشدن، طراحی آن است. ماکروکپسول‌دارشدن PCMها موجب اجتناب از جدایی فاز بزرگ، افزایش سرعت انتقال گرما و فراهم کردن ساختاری خودنگهدار برای نگهداری PCM می‌شود. انتخاب مواد (پلاستیک، فلز-آلومینیم یا فولاد) و شکل هندسی آن بر عملکرد گرمایی ذخیره‌ساز گرما اثرگذار است. مقرون به‌صرفه‌ترین محفظه‌ها، بطری‌های پلاستیکی (بطری‌های پلی‌اتیلن کم‌چگالی و پرچگالی و پلی‌پروپیلن)، قوطی‌های فلزی آبکاری‌شده با قلع و قوطی‌های فولاد نرم هستند. اگر انتقال گرمای زیاد هدف باشد، استفاده از کپسول‌کننده فلزی ترجیح داده می‌شود. با وجود این، سازگاری هر دو کپسول‌کننده فلزی و پلاستیکی با PCM باید بررسی شود [۲۰، ۳۳].

۴-۲ میکروکپسول‌دارشدن

میکروکپسول‌دارشدن به‌عنوان فرایندی تعریف می‌شود که در آن



شکل ۴- هندسه‌های مختلف برای کپسول‌دارشدن PCMها: (a) کروی، (b) لوله‌ای، (c) استوانه‌ای و (d) مستطیلی [۱].

Fig. 4. Different geometries for encapsulation of PCMs: (a) spherical, (b) tubular, (c) cylindrical, and (d) rectangular [1].

شکل ۳ ساختار و اساس کار PCM کپسول‌دارشده را نشان می‌دهد. پس از گرمادهی، PCM داخل کپسول ذوب می‌شود، در حالی که پوسته جامد باقی می‌ماند. دمای PCM طی فرایند ذوب-انتقال فاز ثابت می‌ماند و مقداری گرما را بسته به خواص گرمافیزیکی آن طی فرایند تغییر فاز ذخیره می‌کند. پس از سردشدن تا کمتر از دمای ذوب، PCM با آزادکردن گرمای جذب‌شده، به حالت جامد اولیه برمی‌گردد. برتری اساسی PCM کپسول‌دارشده نسبت به نوع کپسولی‌نشده، کاهش واکنش‌پذیری PCM با محیط اطراف، افزایش سرعت انتقال گرما، بهبود پایداری گرمایی و مکانیکی PCM و جلوگیری از نشت آن در حالت مایع است. هنگامی که PCMها کپسول‌دار می‌شوند، می‌توانند به شکل ماده سطح‌فعال، ماتریس تثبیت‌کننده یا سایر پوشش‌های مفید باشند. با استفاده از کپسول‌دارشده می‌توان بر مشکلاتی از جمله خوردگی در برابر فلز، تجزیه و نشت در مقایسه با PCM معمولی غلبه کرد [۱۱، ۳۲].

یکی از اهداف کپسول‌دارشدن جلوگیری از برهم‌کنش نامطلوب PCMها با محیط اطراف است. از این‌رو، فرایند مزبور سازگاری PCMهای مضر را افزایش می‌دهد که نمی‌توان آن‌ها را به‌طور مستقیم در بعضی از کاربردها از قبیل انتقال خون، ذخیره مواد غذایی و گرمایش یا سرمایش ساختمان استفاده کرد. تغییر حجم PCMها به‌دلیل تغییرات فاز نیز می‌تواند با کپسول‌دارشدن کنترل شود. همچنین، اشتعال‌پذیری برخی از PCMهای آلی را می‌توان با کپسول‌دارشدن با مواد معدنی به‌عنوان تأخیرانداز شعله مانند آنتیموان اکسید کاهش داد. افزون بر این، پیوند محکم میان PCM و مواد پوسته مانع از نشت PCM در حالت مایع می‌شود. ظرف یا محفظه (container) ماده تغییر فاز می‌تواند شکل‌های هندسی مختلفی داشته باشد. در شکل ۴ هندسه‌های مختلف برای کپسول‌دارشدن PCMها نشان داده شده است. PCMها را می‌توان با اندازه‌های مختلف کپسول‌دار کرد که بر اساس اندازه به سه گروه ماکرو (بیش از ۱ mm)، میکرو (۱۰۰۰-۱۰۰ μm) و نانو (۱۰۰۰-۱۰ nm) دسته‌بندی می‌شوند [۱۵، ۱۱، ۳۲].

۴-۱ ماکروکپسول‌دارشدن

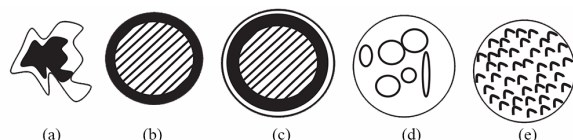
ماکروکپسول‌دارشدن روش متداولی برای کپسول‌دارشدن PCM در کاربردهای ذخیره انرژی گرمایی است. در این روش، مقدار شایان توجهی از PCM در واحد مجزایی قرار می‌گیرد. مقدار PCM در هر واحد ممکن است، از چند گرم تا یک کیلوگرم متغیر باشد. برتری ماکروکپسول‌دارشدن، کاربردپذیری آن برای هر دو حالت مایع و هوا به‌عنوان سیال‌های انتقال گرما و نیز حمل‌ونقل آسان‌تر است. شکل ماکروکپسول‌ها از صفحه‌های مستطیلی تا کره‌ها و کیسه‌های بدون

پلی‌آمید، رزین‌های اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید و آکریلی هستند. ماده پوسته نقش مهمی در تصمیم‌گیری درباره ویژگی‌های انتقال گرما و نیز استحکام مکانیکی PCM کپسول‌دار شده دارد. ماده پوسته با استحکام مکانیکی زیاد و خواص گرمایی خوب، نه تنها عملکرد سامانه را بهبود می‌بخشد، بلکه تعداد چرخه‌های گرمایی را افزایش می‌دهد که در آن MEPCM پایدار می‌ماند [۳۲، ۳۶، ۳۷].

در پژوهشی سه پلیمر مختلف پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن و پلی‌آمید به‌عنوان ماده پوسته با استفاده از مخلوط ۱۰٪ لوریک اسید و ۹۰٪ میریستیک اسید به‌عنوان هسته PCM برای ارزیابی ذخیره انرژی گرمایی بررسی شدند. مشخص شد، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به درون پارافین نفوذ کردند، در حالی که هیچ واکنش شیمیایی میان PCM و پلی‌آمید دیده نشد [۳۳]. در مطالعه دیگری اثر مواد مختلف پوسته شامل ملامین-فرمالدهید، اوره-فرمالدهید و ژلاتین بر استحکام مکانیکی میکروکپسول‌های ساخته‌شده با روش میکروکپسول‌دارشدن بررسی و دیده شد، ملامین-فرمالدهید و اوره-فرمالدهید تحت آزمون فشار شکسته می‌شوند، در حالی که ژلاتین از لحاظ ساختاری پایدار می‌ماند [۳۸]. ملامین-فرمالدهید و اوره-فرمالدهید متداول‌ترین مواد پوسته هستند. اما، میکروکپسول‌های ملامین-فرمالدهید در مقایسه با اوره-فرمالدهید مقاومت فشاری، استحکام مکانیکی، مقاومت شیمیایی و خواص گرمایی بیشتر و زمان واکنش کمتری دارند. همچنین، با توجه به انتشار فرمالدهید و مسائل زیست‌محیطی، در روند اخیر تمایل به استفاده از مواد پوسته بدون فرمالدهید است. پلی‌اوره نیز خواص فیزیکی و پایداری شیمیایی خوبی دارد و کاملاً در آب و سایر حلال‌ها محلول است. بنابراین، پلی‌اوره قابلیت زیادی دارد که به‌عنوان بهترین ماده پوسته در میکروکپسول‌دارشدن PCM‌ها استفاده شود [۳۹]. از میان رزین‌های آکریلی، کوپلیمرهای متاکریلات به‌دلیل سمی نبودن، استحکام مکانیکی زیاد و مقاومت شیمیایی همراه با شفافیت نوری به‌طور گسترده برای میکروکپسول‌دارشدن PCM‌های

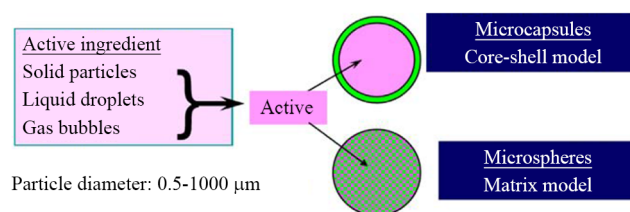
ذرات یا قطره‌های بسیار کوچک با پوششی احاطه شده یا درون ماتریسی همگن یا ناهمگن گنجانده می‌شوند تا کپسول‌های کوچک با اندازه میکرومتر تا میلی‌متر با خواص بسیار مفید حاصل شوند. به‌طور کلی، واژه میکروکپسول برای توصیف ذرات با قطر ۱ mm تا ۱۰۰۰ mm استفاده می‌شود. در ساده‌ترین شکل، میکروکپسول کره کوچکی با دیواره یکنواخت در اطراف آن است. PCM میکروکپسول‌دار شده (microencapsulated phase change material, MEPCM) از دو بخش اصلی شامل PCM به‌عنوان ماده تشکیل‌دهنده هسته (دارای مواد فعال) و پلیمر یا پوسته غیرآلی به‌عنوان ظرف یا محفظه PCM برای محافظت از هسته، حفظ شکل و ممانعت از نشت PCM طی فرایند تغییر فاز تشکیل می‌شود. ساختار معمول PCM میکروکپسول‌دار شده در شکل ۵ نشان داده شده است. میکروکپسول‌ها ممکن است، شکل منظم (کره‌ای، لوله‌ای یا بیضی‌شکل) داشته باشند یا می‌توانند به‌شکل نامنظم ساخته شوند که متداول‌ترین آن‌ها کره‌ای است. بسته به خواص فیزیکی و شیمیایی هسته، ترکیب دیواره و روش‌های استفاده‌شده برای میکروکپسول‌دارشدن، انواع مختلفی از شکل‌شناسی ذرات را می‌توان به‌دست آورد [۳۴-۳۶]. در شکل ۶، شکل‌شناسی‌های معمول میکروکپسول‌ها نشان داده شده است. عملکرد PCM‌های میکروکپسول‌دار شده به خواص شیمیایی و فیزیکی مواد پوسته بستگی دارد. از این‌رو، انتخاب مواد پوسته بسیار مهم بوده که این موضوع بیشتر به کاربرد نهایی MEPCM وابسته است. بسته به ماهیت شیمیایی، سه نوع اصلی مواد پوسته شامل پوسته‌های آلی، غیرآلی و هیبریدی آلی-غیرآلی وجود دارند. پوسته کپسول را می‌توان با استفاده از مواد متنوع مانند پلیمرهای طبیعی و سنتزی بسته به خواص شیمیایی و کاربرد مدنظر هسته، شرایط ذخیره محصول، شرایط فراوری که میکروکپسول‌ها در معرض آن قرار می‌گیرند و نیز قیمت و دسترس‌پذیری آن، فرمول‌بندی کرد.

مواد پلیمری متداولی که برای میکروکپسول‌دارشدن استفاده می‌شوند، عبارت از پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌اوره، پلی‌استیرن،



شکل ۶- طرحی از شکل‌شناسی‌های مختلف میکروکپسول‌ها: (a) شکل بی‌نظم، (b) ساده، (c) چنددیواره‌ای، (d) چندهسته‌ای و (e) ذره ماتریسی [۳۶].

Fig. 6. Scheme of the different morphologies of microcapsules: (a) irregular shape, (b) simple, (c) multi-wall, (d) multi-core, and (e) matrix particle [36].



شکل ۵- ساختار مواد تغییر فاز میکروکپسول‌دار شده (MEPCMs) [۳۵].

Fig. 5. Structure of microencapsulated phase change materials (MEPCMs) [35].

اخیر، از خشک‌کردن افشانه‌ای به دلیل کم هزینه‌بودن و تجهیزات در دسترس، به‌طور موفقیت‌آمیز به‌عنوان متداول‌ترین و اقتصادی‌ترین روش در صنعت مواد غذایی برای کپسول‌دار شدن طعم‌دهنده‌ها، لیپیدها و کاروتنوئیدها استفاده شده است [۳۴]. از این روش برای میکروکپسول‌دار شدن پارافین تجاری Rubitherms®RT27 با و بدون نانوالیاف کربن و پلی‌اتیلن کم‌چگالی-اتیلن‌وینیل استات (LDPE-EVA) به‌عنوان پوسته پلیمری استفاده شد. نتایج نشان داد، ویژگی‌های میکروکپسول‌های دارای این PCM به محل جمع‌آوری آن‌ها درون خشک‌کن افشانه‌ای (به‌عنوان مثال جمع‌کننده محصول و اتاقک خشک‌کن) وابسته است. نتایج SEM حداقل میانگین اندازه ذرات را $3/9 \mu\text{m}$ نشان داد. افزون بر این، بررسی‌های گرمایی، بازده کپسول‌دار شدن ۶۳٪ و افزایش شایان توجه رسانندگی گرمایی و سفتی میکروکپسول‌ها را با استفاده از نانوالیاف کربن نشان داد، در حالی که ظرفیت ذخیره‌سازی گرمایی ثابت باقی‌مانده بود. با وجود این نتایج، مشکل کلوخگی میکروکپسول‌ها درون اتاقک خشک‌کن نیز گزارش شد. همچنین، گاهی اوقات میکروکپسول‌ها دارای شکل‌شناسی‌های پیچیده مانند چندهسته‌ای یا ماتریسی بودند. استفاده از مقادیر زیاد ماده هسته نیز به ذرات بی‌پوشش منجر شد [۴۱].

۴-۲-۱ تبخیر حلال

امولسیون‌سازی حلال آلی فرار پلیمری در آب و سپس حذف حلال، تبخیر حلال نامیده می‌شود. تبخیر حلال روش ساده‌ای است که در آن ابتدا، محلول پلیمری به‌عنوان ماده پوششی با حل کردن پلیمر پوششی در حلالی آلی تهیه می‌شود. سپس، ماده هسته بسته به آب‌دوستی یا آب‌گریزی، به‌ترتیب در پلیمر پوششی، حل یا پراکنده می‌شود. پس از آن، همزدن شدید یا صوت‌دهی انجام می‌شود تا زمانی که حلال‌های آلی تبخیر شوند. در اینجا، ماده پوششی در اطراف ماده هسته جمع شده و به میکروکره‌های سخت منجر می‌شود. مخلوطی از ذرات هسته و ماده پوششی را می‌توان به‌شکل تعلیق استفاده کرد که روی زیرلایه‌ها (substrates) پوشش می‌یابند یا به‌شکل پودر جدا می‌شوند. از این روش به‌طور گسترده در صنایع دارویی استفاده می‌شود [۳۴، ۱۵].

در جدول ۲ مزایا و معایب روش‌های فیزیکی میکروکپسول‌دار شدن و روش مناسب برای دستیابی به PCM میکروکپسول‌دار شده درج شده است.

۴-۲-۲ روش‌های فیزیکی-شیمیایی

روش‌های فیزیکی-شیمیایی بر اساس جدایی فاز در سامانه کلوئیدی هستند که در آن ماده پوسته انحلال‌پذیر در اطراف ماده هسته برای

آلی استفاده می‌شوند. افزون بر این، به‌دلیل پایداری استثنایی در برابر نور خورشید، پلی‌متیل متاکریلات می‌تواند برای تهیه PCM میکروکپسول‌دار شده به منظور مدیریت گرمایی و صرفه‌جویی در فناوری انرژی خورشیدی استفاده شود [۴۰].

انواع مختلف میکروکپسول‌ها و میکروکره‌ها می‌توانند با گستره‌ای از مواد دیواره به‌کمک فرایندهای متفاوت میکروکپسول‌دار شدن تولید شوند. روش‌های مختلف فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی و شیمیایی برای تهیه PCM میکروکپسولی وجود دارند که اغلب آن‌ها برای تهیه کپسول در هر دو مقیاس نانو و میکرو مناسب هستند و تفاوت آن‌ها فقط در ترکیب درصد مواد است. روش‌های میکروکپسول‌دار شدن به خواص فیزیکی و شیمیایی مواد استفاده‌شده بستگی دارد. PCM‌ها با دمای ذوب 10°C تا 80°C می‌توانند میکروکپسول‌دار شوند. میکروکپسول‌دار شدن موجب سرعت‌های بیشتر انتقال گرما در مقایسه با ماکروکپسول‌دار شدن می‌شود. این موضوع به نسبت سطح به حجم نسبتاً زیاد، قابلیت مقاومت در برابر تغییر حجم طی فرایند تغییر فاز و واکنش‌پذیری شیمیایی کمتر PCM با مواد پوسته نسبت داده می‌شود. سرعت بیشتر انتقال گرما موجب ذوب و انجماد سریع PCM‌های میکروکپسولی شده می‌شود. برای ماکروکپسول‌ها، اندازه کپسول بزرگ موجب اختلاف دما در هسته و مرز PCM می‌شود [۳۴، ۳۲]. در ادامه، برخی از متداول‌ترین روش‌های میکروکپسولی کردن معرفی می‌شوند.

۴-۲-۱ روش‌های فیزیکی

در روش‌های فیزیکی، دیواره میکروکپسول به‌طور مکانیکی بدون هیچ واکنش شیمیایی در اطراف هسته با فرایندهای فیزیکی مانند آب‌زدایی یا چسبندگی تشکیل می‌شود. روش‌های فیزیکی میکروکپسول‌دار شدن شامل فرایند پوشش‌دهی تشتکی (pan coating process)، پوشش‌دهی تعلیقی با هوا، اکستروژن مرکز‌گریزی، افشانک ارتعاشی (vibrational nozzle)، خشک‌کردن افشانه‌ای (spray drying) و تبخیر حلال است. از میان روش‌های فیزیکی نام‌برده، خشک‌کردن افشانه‌ای و تبخیر حلال برای کپسول‌دار شدن PCM به‌کار گرفته می‌شوند که در ادامه توضیح داده می‌شوند [۳۴، ۳۶].

۴-۲-۱-۱ خشک‌کردن افشانه‌ای

خشک‌کردن افشانه‌ای اغلب به‌عنوان فرایند آب‌زدایی شناخته شده است، اما می‌تواند برای کپسول‌دار شدن مواد فعال درون ماتریس محافظ تشکیل‌شده از پلیمر یا مذاب استفاده شود. روش‌های میکروکپسول‌دار شدن بسیاری تاکنون توسعه یافته‌اند، اما در چند دهه

جدول ۲- مزایا و معایب روش‌های فیزیکی میکروکپسول‌دارشدن [۳۴].

Table 2. Advantages and disadvantages of physical microencapsulation methods [34].

روش	مزایا	معایب	کاربردپذیر برای تولید PCM
پوشش‌دهی تشکیکی	تجهیزات ارزان‌قیمت	مشکل کنترل فرایند	خیر
پوشش‌دهی تعلیقی با هوا	کم‌هزینه‌بودن بازده زیاد تولید	کلوخگی ذرات	خیر
افشانک ارتعاشی	بازده زیاد تولید راحتی در افزایش مقیاس	دمای زیاد فرایند	بله
خشک‌کردن افشانه‌ای	فراهم‌بودن تجهیزات و دانش گسترده کم‌هزینه‌بودن راحتی در افزایش مقیاس	دمای زیاد فرایند کلوخگی ذرات باقی‌ماندن ذرات بی‌پوشش	بله
تبخیر حلالی	کم‌هزینه‌بودن	تولید در مقیاس آزمایشگاهی	بله
اکستروژن مرکز‌گریزی	مناسب برای زیست‌کپسول‌دارشدن	دمای زیاد فرایند	بله

تشکیل دیواره جامد انبوه‌های (aggregate) می‌شود. این فرایندها به روش‌های ژل‌شدن یونی، کومه‌شدن (coacervation) و سل-ژل دسته‌بندی می‌شوند.

۴-۲-۱ ژل‌شدن یونی

ژل‌شدن یونی براساس قابلیت پلی‌الکترولیت‌ها برای شبکه‌ای‌شدن در مجاورت یون‌های مخالف چندظرفیتی مانند Ca^{2+} ، Ba^{2+} و Al^{3+} به‌منظور تشکیل هیدروژل‌هاست. به‌عنوان مثال، ژل‌شدن یونی آلژینات و یون کلسیم به میکروکپسول‌های کلسیم آلژینات (CaAlg) منجر می‌شود. از روش‌های ژل‌شدن یونی در صنایع دارویی، به‌ویژه در سامانه‌های دارورسانی، به‌طور گسترده استفاده می‌شود، اما برای میکروکپسولی‌کردن PCM هنوز ارزیابی نشده‌اند [۳۴].

۴-۲-۲ کومه‌شدن

اصطلاح کومه‌شدن (coacervation) از واژه لاتین acervus، یعنی کپه یا کومه (heap) گرفته شده است. در برخی مراجع به جای کومه‌شدن از واژه جدایی فاز استفاده می‌شود. براساس تعریف آیوپاک، کومه‌شدن به‌عنوان فرایند جداسازی یک مخلوط به دو فاز مایع به‌شکل سامانه‌های کلوئیدی آب در روغن یا روغن در آب است که با دو روش ساده (با یک کلوئید) یا پیچیده (با بیش از یک کلوئید) انجام می‌شود. سازوکار تشکیل میکروکپسول‌ها برای هر دو فرایند یکسان است، به‌جز برای

روشی که با جدایی فاز انجام می‌شود [۱۶،۳۴].
Konuklu و همکاران [۴۲] روش کومه‌شدن ساده را برای کپسول‌دارشدن کاپریلیک اسید با مواد مختلف دیواره شامل رزین‌های اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید و اوره-ملامین/فرمالدهید با موفقیت استفاده کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، رزین اوره-فرمالدهید بهترین ماده دیواره کپسول برای کاپریلیک اسید است. Zhang و همکاران [۴۳] میکروکپسول‌دارشدن با روش جدایی فاز n-ترادکان به‌عنوان هسته با پلی‌متاکریلات، پلی‌استیرن و آمیخته آن‌ها به‌عنوان پوسته را با نسبت هسته به پوسته ۳ به ۱ برای مطالعه امکان‌سنجی پوسته‌های مختلف و خواص گرمایی آن‌ها بررسی کردند. نتایج FTIR تشکیل میکروکپسول‌ها را تأیید کرد. میکروکپسول‌دارشدن n-ترادکان با روش جدایی فاز با آکریلونیتریل استیرن، آکریلونیتریل-استیرن-بوتادیان و پلی‌کربنات به‌عنوان مواد پوسته نیز بررسی شد. بر اساس نمودار فاز سه‌تایی، آکریلونیتریل استیرن با بیشترین بازده کپسول‌دارشدن (۸۴/۵٪) و بیشترین آنتالپی گرمادهی (۱۴۲/۳ J/g) به‌عنوان مناسب‌ترین پوسته انتخاب شد. نتایج نشان داد، وزن مولکولی مواد پوسته بر بازده میکروکپسول‌دارشدن اثرگذار است. وزن مولکولی کمتر پوسته به‌دلیل تحرک‌پذیری بیشتر مولکول‌های آن، موجب افزایش بازده کپسول‌دارشدن می‌شود. با وجود این، در استفاده از مواد پوسته با وزن مولکولی کم باید دقت شود، زیرا وزن مولکولی کمتر به استحکام ضعیف منجر می‌شود [۴۴].

۴-۲-۳ سل-ژل

فرایند سل-ژل به عنوان واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی مونومرهای معلق در محلول کلئیدی (سل) توصیف شده است که در نهایت به شبکه اکسیدی (ژل) تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر، سل-ژل به عنوان فرایند تشکیل شبکه اکسیدی از واکنش‌های پلیمر شدن تراکمی پیش‌ماده مولکولی در مایع تعریف می‌شود. سل، پراکنه‌ای پایدار از پلیمرها یا ذرات کلئیدی در حلال است که ذرات می‌توانند بلوری یا بی‌شکل باشند. از سوی دیگر، ژل متشکل از شبکه پیوسته سه‌بعدی شامل فاز مایع است که ذرات کلئیدی را می‌سازد. به طور کلی، ذرات سل با نیروهای واندروالسی یا پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش می‌کنند. اما، می‌توانند از زنجیرهای پلیمری شبکه‌ای‌کننده نیز تشکیل شوند [۳۶، ۴۵].

پلیمرهای آلی معمولاً سمی و اشتعال‌پذیرند و در مقایسه با پلیمرهای غیرآلی، عملکرد انتقال گرما و پایداری گرمایی ضعیفی دارند. با توجه به معایب پلیمرهای آلی، اخیراً به مواد پلیمری غیرآلی مانند سیلیکا و تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان مواد پوسته توجه زیادی شده است. Wang و همکاران [۴۶] کپسول‌دار شدن PCM غیرآلی (n-پنتادکان) با پوسته سیلیکا را از ترکیب روش امولسیون روغن در آب با روش سل-ژل مطالعه کردند. نتایج SEM تولید میکروکپسول‌های کروی را در محدوده اندازه ۴-۸ μm تأیید کرد. Zhang و همکاران [۴۷] میکروکپسول‌های n-اکتادکان را با پوسته سیلیکا به منظور افزایش رسانندگی گرمایی و عملکرد ماده تغییر فاز تهیه کردند. مجموعه‌ای از میکروکپسول‌های سیلیکا با استفاده از تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع غیرآلی در نسبت‌های وزنی مختلف n-اکتادکان/TEOS و

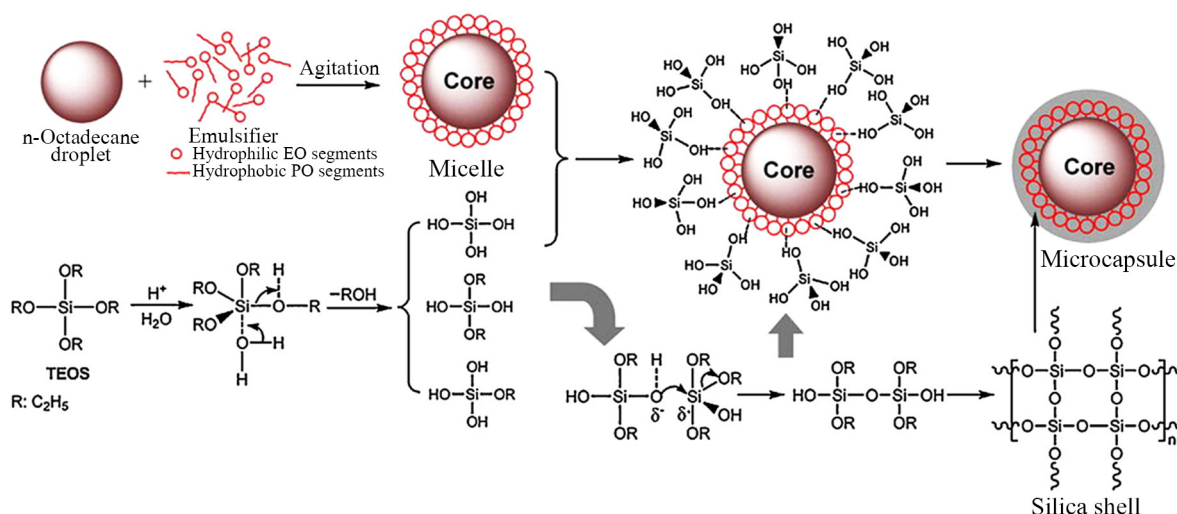
مقادیر مختلف pH با فرایند سل-ژل تهیه شدند. شکل ۷ طرحی از n-اکتادکان میکروکپسول‌دار شده به کمک سیلیکا با روش سل-ژل را نشان می‌دهد. بر اساس عکس‌های SEM در شکل ۸، میکروکپسول‌های سیلیکا دارای شکل‌شناسی کروی با ریزساختار هسته-پوسته مشخص و توزیع اندازه ذرات بزرگ هستند. میکروکپسول‌های سیلیکا دارای ۶۹/۵٪ n-اکتادکان با بازده کپسول‌دار شدن ۸۴/۴٪، ۱۸۴/۹ kJ/kg گرما را در دمای ۲۷/۱°C جذب کردند و رسانندگی گرمایی زیادی را به مقدار ۰/۴۵۶۸ W/m.K نشان دادند.

در این پژوهش، نسبت کپسول‌دار شدن (R) و بازده کپسول‌دار شدن (E) که دو عامل مهم در توصیف خواص تغییر فاز n-اکتادکان میکروکپسول‌دار شده است، به ترتیب از معادله‌های (۱) و (۲) به دست آمد:

$$R = \frac{\Delta H_{m, \text{Micro-PCM}}}{\Delta H_{m, \text{PCM}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \frac{\Delta H_{m, \text{Micro-PCM}} + \Delta H_{c, \text{Micro-PCM}}}{\Delta H_{m, \text{PCM}} + \Delta H_{c, \text{PCM}}} \times 100\% \quad (2)$$

در این معادله‌ها، $\Delta H_{m, \text{PCM}}$ و $\Delta H_{c, \text{PCM}}$ به ترتیب آنتالپی ذوب و تبلور PCM و $\Delta H_{m, \text{Micro-PCM}}$ و $\Delta H_{c, \text{Micro-PCM}}$ به ترتیب آنتالپی ذوب و تبلور میکروکپسول‌دار شده است که از دمانگاشت DSC به دست می‌آیند. کپسول‌دار شدن مؤثر n-اکتادکان داخل میکروکپسول‌های سیلیکا برای ذخیره انرژی و تنظیم گرما با نسبت کپسول‌دار شدن توصیف شده، به طوری که مقدار بارگذاری به شکل درصد وزن خشک ماده هسته در نظر گرفته می‌شود. از آنجا که بازده کپسول‌دار شدن با آنتالپی‌های درگیر در هر دو فرایند ذوب و تبلور بررسی می‌شود،



شکل ۷- طرحی از تشکیل n-اکتادکان میکروکپسول‌دار شده با سیلیکا از راه فرایند سل-ژل [۴۷].

Fig. 7. Schematic representation of the formation of the silica-microencapsulated n-octadecane via a sol-gel process [47].

۳-۲-۴ روش‌های شیمیایی

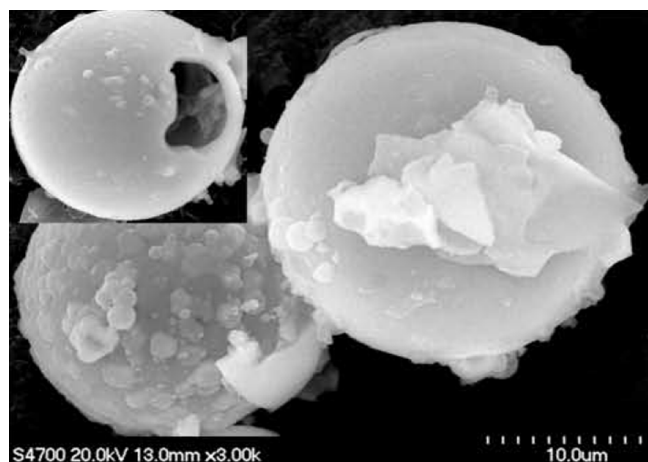
مهم‌ترین روش شیمیایی که برای میکروکپسول‌دار شدن PCM ها استفاده می‌شود، پلیمر شدن درجا بوده که شامل پلیمر شدن‌های بین‌سطحی، تعلیقی و امولسیون است. روش‌های دیگری نیز برای میکروکپسولی کردن PCM ها وجود دارد، اما معمولاً PCM های میکروکپسولی به‌طور عمده به‌دلیل خواص و کاربردهای آن‌ها با روش‌های شیمیایی ساخته می‌شوند.

۱-۳-۲-۴ پلیمر شدن بین‌سطحی

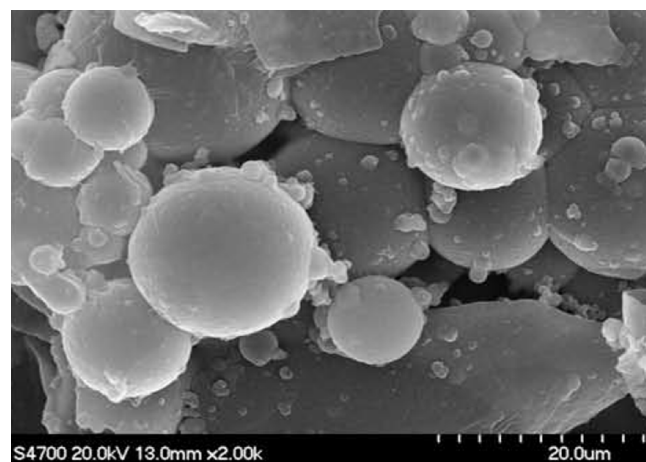
پلیمر شدن بین‌سطحی شامل پراکنش فاز آلی (شامل مونومرها یا اولیگومرهای چندعاملی) به داخل فاز آبی (شامل مخلوطی از

بنابراین برای ارزیابی، بازده کپسول‌دار شدن از نسبت کپسول‌دار شدن مناسب‌تر است. Zhang و همکاران نتیجه گرفتند، n -اکتادکان میکروکپسول‌دار شده با سیلیکا می‌تواند عملکرد خوب تغییر فاز، بازده کپسول‌دار شدن زیاد و خاصیت ضداسمزی خوبی را با کنترل مقدار بارگذاری ماده هسته و اسیدینگی محلول واکنش طی فرایند سل-ژل به‌دست دهد. رسانندگی گرمایی n -اکتادکان میکروکپسول‌دار شده نیز به مقدار شایان توجهی به‌دلیل وجود پوسته سیلیکای رسانای گرما افزایش یافت.

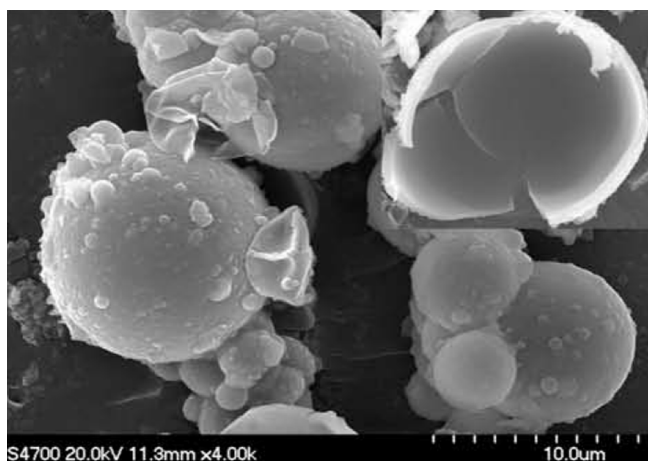
مزایا و معایب روش‌های فیزیکی-شیمیایی میکروکپسول‌دار شدن در جدول ۳ خلاصه شده است.



(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۸- عکس‌های SEM میکروکپسول‌های سیلیکای تهیه‌شده با نسبت وزنی n -اکتادکان: TEOS برابر ۷۰:۳۰ و مقدارهای مختلف pH: (a)، (b) ۲/۲۶ و (c)، (d) ۲/۴۵ [۴۷].

Fig. 8. SEM images of the silica microcapsules prepared at weight ratio of n -octadecane/TEOS 70/30 and pH different values: (a), (b) 2.26, and (c), (d) 2.45 [47].

جدول ۳- مزایا و معایب روش‌های فیزیکی-شیمیایی میکروکپسول‌دار شدن [۳۴].

Table 3. Advantages and disadvantages of physico-chemical microencapsulation methods [34].

روش	مزایا	معایب	کاربردپذیر برای تولید PCM
ژل شدن یونی	کم هزینه بودن دمای کم	تراوایی زیاد دیواره مشکل افزایش مقیاس کلوخگی ذرات	بله
کومه شدن	کنترل مؤثر اندازه ذره	کلوخگی ذرات	بله
سل-ژل	پوسته غیر آلی با رسانندگی گرمایی زیاد	در دست بررسی	بله

برای کپسول‌دار شدن مواد هسته مختلف مانند n-هگزادکان [۴۹]، n-ایکوسان [۵۰] و بوتیل استئارات [۵۱] با روش پلیمر شدن بین سطحی به کار گرفته شده است. Wei و همکاران [۵۲] با استفاده از فناوری پلیمر شدن بین سطحی نوع جدیدی از MEPCM با هسته پلی‌آمید (PA) دارای پارافین را با روش پلیمر شدن بین سطحی تهیه کردند. MEPCM تهیه شده به راحتی در آب و حلال آلی پراکنده شد و پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی نشان داد. میکروکپسول‌های PCM بر پایه هسته n-اکتادکان و پوسته سیلیکا با نسبت‌های وزنی مختلف n-اکتادکان-TEOS و pH متفاوت با روش پلیمر شدن بین سطحی تهیه شدند. مراحل تهیه در شکل ۹ نشان داده شده است. کپسول‌دار شدن موفق پوسته سیلیکا با طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. نتایج نشان داد، نمونه‌هایی که در pH برابر ۲/۸۹ تشکیل شدند، دارای سطحی صاف و اندازه ذرات حدود ۱۷ μm بودند. رسانندگی گرمایی میکروکپسول‌های سیلیکا نیز به طور شایان توجهی به دلیل وجود پوسته سیلیکا با رسانندگی گرمای زیاد بهبود یافت.

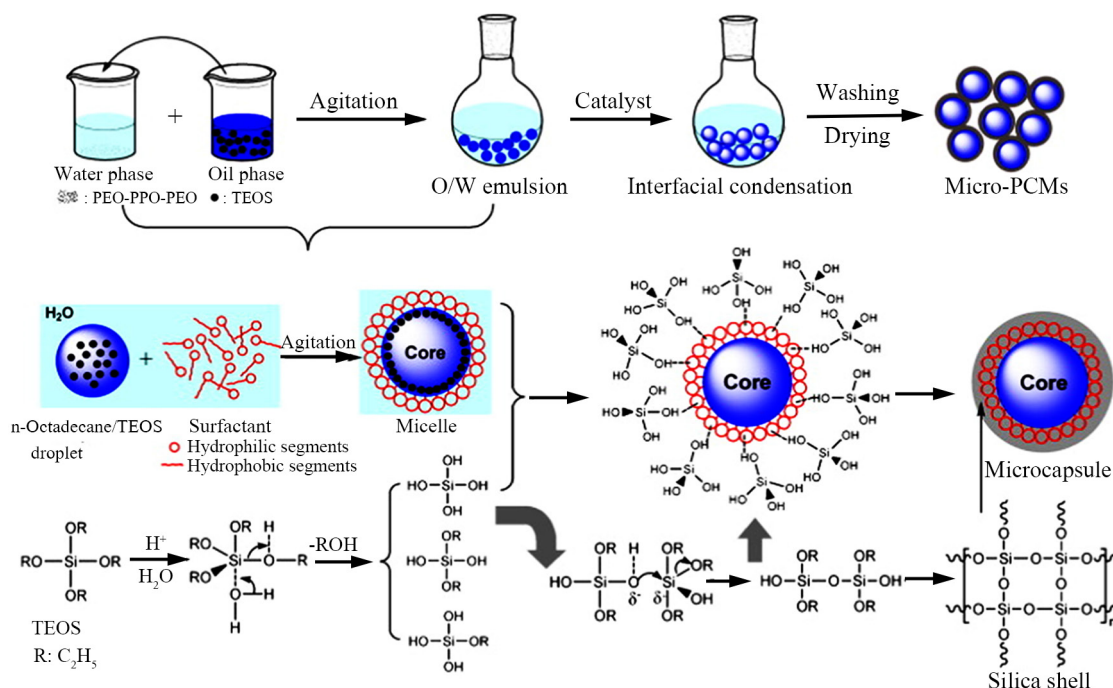
در PCM میکروکپسول‌دار شده، عملکرد تغییر فاز خوب و بازده کپسول‌دار شدن می‌تواند با کنترل اسیدینگی محلول واکنش و مقدار بارگذاری ماده پوسته طی فرایند ساخت حاصل شود. کپسول‌دار شدن n-اکتادکان با مواد پوسته سیلیکا از راه پلیمر شدن تراکمی بین سطحی می‌تواند روش مناسبی در تهیه میکروکپسول‌های PCM با خواص انتقال گرما و تغییر فاز افزایش یافته برای کاربردهای عملی در منسوجات و الیاف با خواص دما تنظیمی باشد [۵۳].

میکروکپسول‌های پلی‌اوره دارای PCM نیز با استفاده از تولوئن-۴،۲-دی‌ایزوسیانات (TDI) و اتیلن‌دی‌آمین (EDA) به عنوان مونومرها و بوتیل استئارات به عنوان ماده هسته تهیه شدند. تهیه PCM‌های میکروکپسول‌دار شده بر پایه هسته n-اکتادکان و پوسته پلی‌اوره از واکنش پلیمر شدن افزایشی TDI به عنوان مونومر محلول در روغن و آمین‌های مختلف مانند EDA، دی‌اتیلن‌تری‌آمین یا پلی‌اتر آمین

امولسیون‌کننده‌ها و پایدارکننده‌های کلوئیدی محافظ) همراه با ماده‌ای است که باید کپسول‌دار شود. در پلیمر شدن بین سطحی دیواره میکروکپسول پلیمری در فصل مشترک میان دو فاز روی سطح قطره یا ذره تشکیل می‌شود. هر فاز دارای مونومر ویژه حل شده مناسب برای واکنش با مونومر موجود در فاز دیگر است. این فرایند بسته به حل‌پذیری پلیمر داخل قطره به دو نوع میکروکپسول مختلف منجر می‌شود. اگر پلیمر در قطره محلول باشد، ماتریس در ذره تشکیل می‌شود و اگر نامحلول باشد، میکروکپسول تک‌هسته‌ای تشکیل می‌شود. وجود عوامل شبکه‌ای‌کننده بر شکل‌شناسی سطح خارجی میکروکپسول اثرگذار است. در این روش، تشکیل دیواره حاصل پلیمر شدن سریع مونومرهای آب‌دوست و چربی‌دوست در فصل مشترک امولسیون روغن در آب است [۱۶،۴۶].

PCM‌های میکروکپسولی دارای پوسته پلی‌یورتانی شبکه‌ای شده با روش پلیمر شدن بین سطحی و استفاده از بوتیل استئارات و پلی‌یورتان به ترتیب به عنوان ماده هسته و پوسته تهیه شدند، در حالی که پوسته پلی‌یورتانی با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، دی‌اتیل تری‌آمین (DETA) و پنتا‌تری‌تول واکنش داده شد. شکل‌شناسی سطح، ساختار شیمیایی، خواص تغییر فاز و پایداری گرمایی PCM‌های میکروکپسولی با SEM، FTIR، DSC و TGA بررسی شد. نتایج نشان داد، میکروکپسول‌های تهیه شده دارای شکل‌شناسی کروی با سطح صاف و فشرده و خواص ذخیره‌سازی گرمایی خوب هستند و هیچ چسبندگی میان ذرات دیده نشد. همچنین مشخص شد، با استفاده از پنتا‌تری‌تول، پایداری گرمایی و فشرده‌گی PCM‌های میکروکپسولی با پوسته پلی‌یورتانی شبکه‌ای شده در مقایسه با نمونه دارای پوسته پلی‌یورتانی خطی بسیار بهبود یافته است [۴۸].

پلیمر شدن بین سطحی و میکروسیالی نیز ترکیب شدند تا مسیر ساخت برای میکروکپسول‌های بسیار یکنواخت فراهم شود. گزارش‌های زیادی وجود دارد که پلی‌اوره به عنوان ماده پوسته



شکل ۹- طرحی از ساخت میکروکپسول‌های سیلیکا با پلیمر شدن تراکمی بین‌سطحی [۵۳].

Fig. 9. Schematic fabrication of silica microcapsules through interfacial polycondensation [53].

PCM در ظرفی جدا تهیه شده و به مدت ۱ h با سرعت زیاد همگن می‌شود. امولسیون PCM به تدریج به محلول پیش‌پلیمر اضافه شده و در pH ثابت حدود ۴ به مدت ۲ h به طور مداوم همزده می‌شود. هنگامی که میکروکپسول‌ها تشکیل شدند، pH به ۹ برگردانده می‌شود تا واکنش پلیمر شدن خاتمه یابد. میکروکپسول‌ها، صاف، با آب مقطر شسته شده و در نهایت خشک می‌شوند. برای بهبود خواص مکانیکی افزودن عوامل اصلاح‌کننده توصیه می‌شود [۸]. Zhang و همکاران [۵۵] سه امولسیون‌کننده مختلف، نمک سدیم کوپلیمر استیرن-مالئیک انیدرید (SMA، آنیونی)، سدیم دودسیل سولفات (SDS، آنیونی) و پلی(وینیل الکل) (PVA، غیر یونی) را طی پلیمر شدن در جای ملامین-فرمالدهید مقایسه کردند (شکل ۱۱). آن‌ها دریافتند، با استفاده از SMA، میکروکپسول‌هایی با شکل‌شناسی پوسته صاف و شکل منظم کروی بدون هیچ بدشکلی قابل دیدن روی سطح پوسته تولید شد. اما، استفاده از SDS به میکروکپسول‌هایی با شکل‌های نامنظم و پوسته ضخیم و استفاده از PVA نیز به شکل‌های نامنظم و مشکل کلوخگی منجر شد.

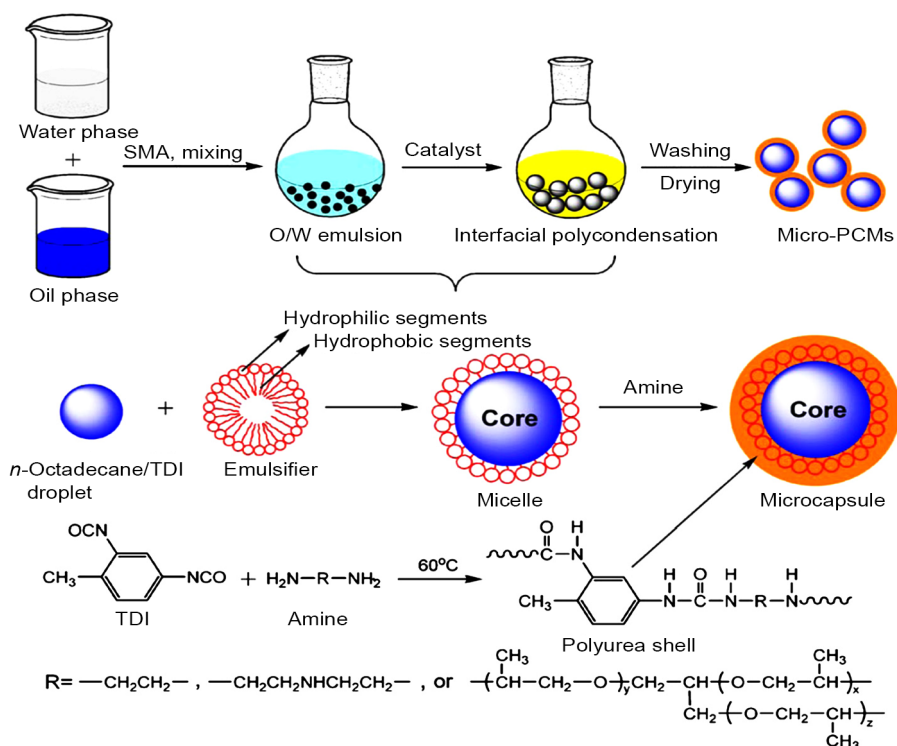
۳-۲-۴ پلیمر شدن پراکنشی

پلیمر شدن پراکنشی به دلیل سادگی ذاتی و تک‌مرحله‌ای بودن فرایند، روشی بسیار جالبی به شمار می‌آید. نمونه‌های معمول این روش،

به عنوان مونومرهای محلول در آب انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشخص شد، میکروکپسول‌های تهیه‌شده با پلی‌اتر آمین نسبت به آن‌هایی که با استفاده از EDA یا دی‌اتیلن تری آمین تهیه شدند، از سطح نرم‌تر و به هم پیوسته‌تر و متوسط اندازه ذرات بزرگ‌تر با توزیع اندازه باریک‌تر برخوردار بودند. افزون بر این، میکروکپسول‌های تهیه‌شده با نسبت وزنی هسته-پوسته ۳۰:۷۰ دارای خواص بهینه برای کاربردهای ذخیره انرژی گرمایی بودند [۳۹، ۵۴].

۲-۳-۴ پلیمر شدن درجا

در پلیمر شدن درجا، به جای مونومرها، از ترکیبات شیمیایی استفاده شده است که از پیش ماده‌ها، پلیمر تولید می‌شود. پیش از مرحله پلیمر شدن، پیش‌ماده‌ها (پیش‌پلیمرها مانند اولیگومرها) به طور درجا از آبکافت ترکیب شیمیایی اولیه تهیه می‌شوند. سپس پیش‌ماده، پلیمر می‌شود تا پوسته را در اطراف قطره PCM ایجاد کند. پیش‌ماده‌ها بخشی از فاز آبی هستند و در فاز روغنی وجود ندارند. این روش معمولاً برای مواد پوسته آلی مانند ملامین-فرمالدهید و پلی‌اوره-فرمالدهید استفاده می‌شود. یادآور می‌شود، فرمالدهید سمی است و باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی می‌شود. در فرایند ساخت متداول، پیش‌پلیمر ملامین-فرمالدهید در آب مقطر با مخلوطی از ملامین و فرمالدهید در pH حدود ۹ تهیه می‌شود. به طور هم‌زمان، امولسیون



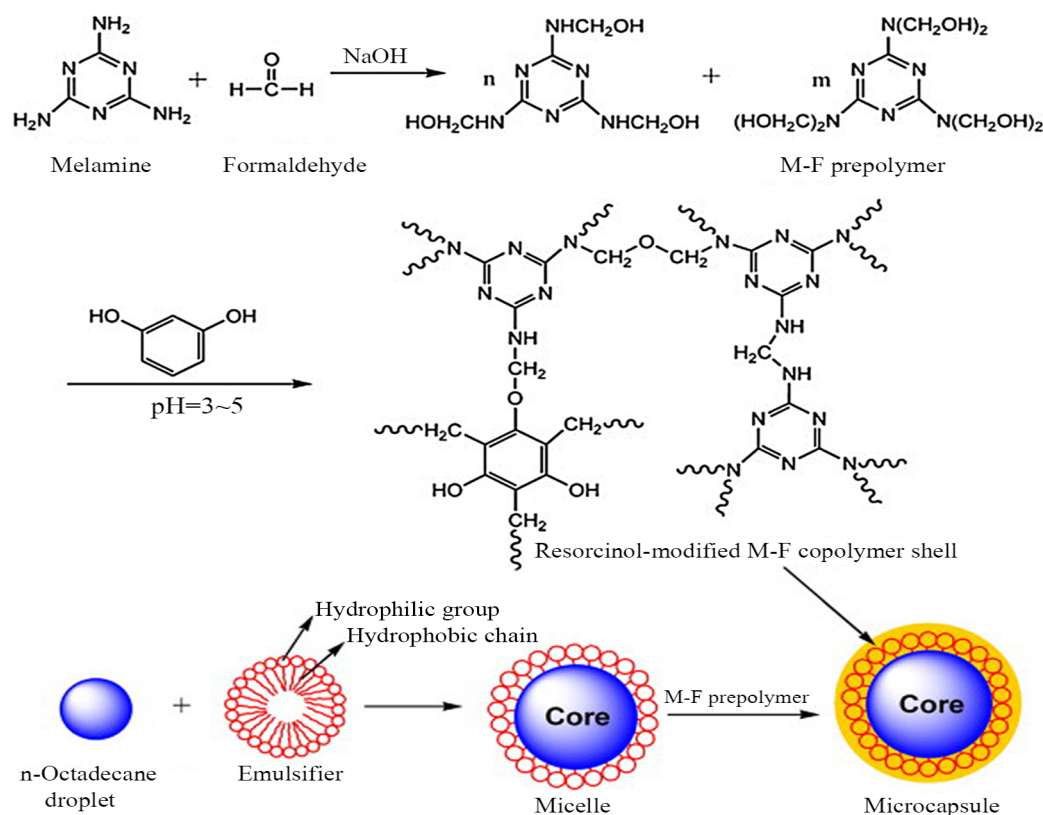
شکل ۱۰- طرحی از تشکیل n-اکتادکان میکروکپسول‌دار شده با پوسته‌های پلی‌اوره دارای قطعه‌های نرم مختلف از پلیمر شدن تراکمی بین‌سطحی [۳۹].
Fig. 10. Schematic formation of the microencapsulated n-octadecane with the polyurea shells containing different soft segments through interfacial polycondensation [39].

DSC و TGA نیز بررسی و مشخص شد، استفاده از پلی‌(وینیل الکل) با وزن مولکولی بیشتر به میکروکپسول‌هایی با خواص گرمایی و شکل‌شناسی بهتر منجر می‌شود. بررسی نتایج نشان داد، با افزایش مقدار ماده سطح‌فعال، میکروکپسول‌های کروی تشکیل شدند و بهبود در صافی سطح ذرات حاصل شد. بررسی شکل‌شناسی، بازده کپسول‌دار شدن و نتایج پایداری گرمایی نشان داد، افزایش ماده سطح‌فعال به مقدار بیش از ۴٪ وزنی، خواص میکروکپسول‌های حاصل را به‌طور مؤثر تغییر نمی‌دهد. بنابراین، مقدار ۴٪ وزنی از ماده سطح‌فعال به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بررسی اثر شرایط همگن‌سازی نیز نشان داد، همگن‌سازی در ۶۰۰۰ rpm به‌مدت ۲۰ min برای دستیابی به میکروکپسول‌های کروی پایدار شده با اندازه ذرات کوچک‌تر و مقدار هسته و پایداری گرمایی قابل قبول، مناسب است.

در پژوهش دیگری، میکروکپسول‌های دارای PCM هگزادکان با پوسته ملامین-فرمالدهید (MF) با روش پلیمر شدن پراکنشی درجا تهیه شدند. هدف پژوهش، بررسی اثر نوع و مقدار ماده سطح‌فعال بر شکل‌شناسی و خواص گرمایی PCMها بود. از این‌رو، از سدیم دودسیل سولفات (SDS) و Triton X-100 به‌ترتیب به‌عنوان ماده

پلیمر شدن پراکنشی استیرین در هیدروکربن‌ها، الکل‌ها، الکل-اتر و مخلوط‌های الکل-آب است. در این روش، کنترل عواملی مانند غلظت آغازگر، مونومر، پایدارکننده و زمان واکنش و اثر آن‌ها بر ویژگی‌های ذرات نهایی به‌دست‌آمده مهم است (شکل ۱۲).

خاکزاد و همکاران [۵۶] میکروکپسول‌دار شدن هگزادکان (HD) در پوسته ملامین-فرمالدهید را با روش پلیمر شدن پراکنشی درجا در محیط آبی مطالعه کردند. دلیل انتخاب ملامین-فرمالدهید، مدت زمان واکنش نسبتاً کوتاه، استحکام مکانیکی و رفتار شیمیایی آن بود که ماده مناسبی برای پوسته میکروکپسول است. از چهار پایدارکننده متفاوت برای پراکنش HD در آب استفاده شد که شامل دو نوع پلی‌(وینیل الکل) با وزن‌های مولکولی مختلف به‌عنوان پلیمر سنتزی و نشاسته و صمغ عربی به‌عنوان پلیمر طبیعی بود. در این پژوهش، برخی عامل‌های مهم مانند نوع و مقدار پایدارکننده، مقدار ماده سطح‌فعال، زمان و سرعت همگن‌سازی به‌عنوان متغیرهای اثرگذار بحرانی بر اندازه ذرات نهایی، شکل‌شناسی و مقاومت گرمایی میکروکپسول‌ها بررسی شدند. مشخص شد، نوع و مقدار پایدارکننده و ماده سطح‌فعال و سرعت همگن‌سازی به‌شدت بر شکل‌شناسی میکروکپسول‌ها مؤثر است. میکروکپسول‌های به‌دست‌آمده هم‌زمان با روش‌های SEM،



شکل ۱۱- طرحی از تشکیل PCMهای میکروکپسولی بر پایه هسته n-اکتادکان و پوسته پلی (ملامین-فرمالدهید) اصلاح شده به کمک رزورسینول با پلیمر شدن درجا [۵۵].

Fig. 11. Schematic formation of the microcapsulated PCMs based on n-octadecane core and resorcinol-modified poly(melamine-formaldehyde) shell through in situ polymerization [55].

بهینه ۴ به ۱ برای SDS به Triton X-100 معین شد. به طور کلی می توان گفت، با افزایش مقدار مجموع ماده سطح فعال، دمای تخریب و پایداری گرمایی PCM افزایش یافت [۵۷].

۴-۳-۲-۴ پلیمر شدن تعلیقی

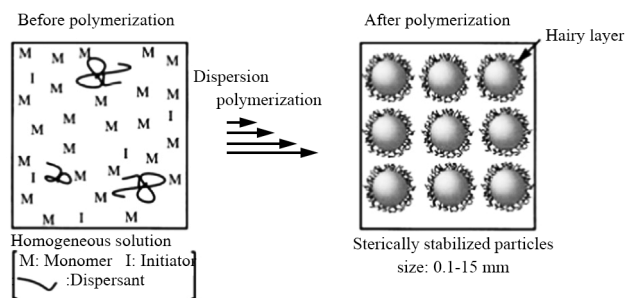
پلیمر شدن تعلیقی زمانی ترجیح داده می شود که هر دو مونومرها و آغازگرها در فاز آبی نامحلول یا کم محلول باشند. از آب به عنوان حلال فاز آبی استفاده می شود. در این روش، طی امولسیون شدن PCM، مونومرها و آغازگرها فاز روغنی را تشکیل می دهند و در فاز پیوسته به شکل قطره های مجزا به حالت تعلیق درمی آیند. امولسیون شدن می تواند با افزودن مواد سطح فعال (امولسیون کننده) و همزدن مکانیکی پیوسته پیشرفت کند. از آغازگرهای کم محلول در آب مانند بنزوئیل پراکسید و ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) برای پلیمر شدن تعلیقی استفاده می شود. این روش به طور معمول برای مواد پوسته آلی مانند پلی متیل متاکریلات (PMMA) به کار گرفته می شود [۴۶].

سطح فعال یونی و غیر یونی استفاده شد. در این دسته از مطالعات، هفت مجموعه میکروکپسول با کدهای L1-L7 تهیه شدند. در چهار نمونه اول (L1-L4) نسبت وزنی هسته به پوسته (هگزادکان:MF) ۴ به ۱ بود. در سه نمونه بعدی با تثبیت نسبت دو ماده سطح فعال، مقدار کل ماده سطح فعال تغییر داده شد. در مجموع ۵٪ وزنی ماده سطح فعال با ترکیب درصد های وزنی مختلف از Triton X-100 و SDS استفاده شد تا اثر این مواد بر شکل شناسی، کارایی و خواص گرمایی میکروکپسول ها بررسی شود. بررسی شکل شناسی میکروکپسول ها با تصاویر SEM نشان داد، با افزایش نسبت ماده سطح فعال، چسبیدگی میکروکپسول های نهایی کاهش یافت. نتایج DSC حاکی از آن بود که با افزایش مقدار ماده سطح فعال یونی به غیر یونی مقدار هگزادکان محبوس شده افزایش یافت. طبق دمانگشت های TGA پایداری گرمایی نمونه ها نیز با افزایش نسبت SDS به Triton X-100 بیشتر شد. البته برای این افزایش، مقدار

n-هگزادکان وارد واکنش پلیمر شدن تعلیقی شدند. بررسی نتایج آزمون‌های FTIR و SEM، وجود تمام اجزا را در میکروکپسول‌های مغناطیسی (Mag-PCM) با شکل‌شناسی سطح چروکیده و اندازه یکنواخت تأیید کرد. تنش بین‌سطحی میان PMMA و HD نقش مهمی را در دستیابی به ساختار هسته-پوسته با چنین شکل‌شناسی ایفا می‌کند. هنگامی که HD به ترکیب در Mag-PCM اضافه شد، ذرات با اندازه تقریبی $180 \mu\text{m}$ چروکیده شدند. این می‌تواند به جمع‌شدگی پوسته طی پلیمر شدن مربوط باشد تا تنش‌های داخلی میان پوسته PMMA و HD به‌عنوان ماده هسته به‌حداقل برسد. کشش بین‌سطحی زیاد میان PMMA و HD می‌تواند تنش‌های داخلی را به زنجیرهای پلیمری تحمیل کند. با در نظر گرفتن دمای پلیمر شدن (70°C) که کمتر از T_g هوموپلیمر PMMA است) و نداشتن انعطاف‌پذیری کافی برای تحمل چنین تنشی از سوی زنجیرهای صلب PMMA و نیز تمایل به آسودگی، سطح چروکیده‌ای حاصل می‌شود (شکل ۱۳ (b)). با افزایش مقدار نانوذرات تغییری در شکل‌شناسی ایجاد نشد. افزون بر این، در این نمونه‌ها هیچ به‌هم‌پیوستگی در میکروکپسول‌ها دیده نشد. با توجه به دمانگشت DSC، میکروکپسول‌های تهیه‌شده خواص ذخیره‌سازی گرمای مناسب و عملکرد چرخه گرمایی زیاد را نشان دادند. بازده کپسول‌دار شدن و قابلیت ذخیره‌سازی گرمایی با استفاده از داده‌های حاصل از DSC برای تمام نمونه‌ها محاسبه و رسانندگی گرمایی آن‌ها نیز اندازه‌گیری شد. نتایج، افزایش خطی رسانندگی گرمایی میکروکپسول‌ها را با ازدیاد مقدار Fe_3O_4 نشان داد. مطالعات مغناطیس‌سنجی خواص پارامغناطیسی میکروکپسول‌های به‌دست آمده را نیز تأیید کرد. بر این اساس، میکروکپسول‌های مغناطیسی تهیه‌شده می‌توانند در نسل آینده PCM، به‌عنوان PCM‌های هوشمند مورد توجه قرار گیرند و در برخی از کاربردها با فناوری پیشرفته استفاده شوند. از این‌رو، میکروکپسول‌های معرفی‌شده با خواص عملکردی دوگانه پاسخگویی مغناطیسی و دما تنظیمی، مسیری را برای کاربرد در تولید قطعه‌های میکروالکترونیک، دستگاه‌های الکترونیکی، منسوجات و حتی در ساختمان‌ها، به‌ویژه بیمارستان‌ها، با اثربخشی تنظیم گرمایی و ضدتداخل امواج فراهم می‌کنند.

۴-۳-۵- پلیمر شدن امولسیون

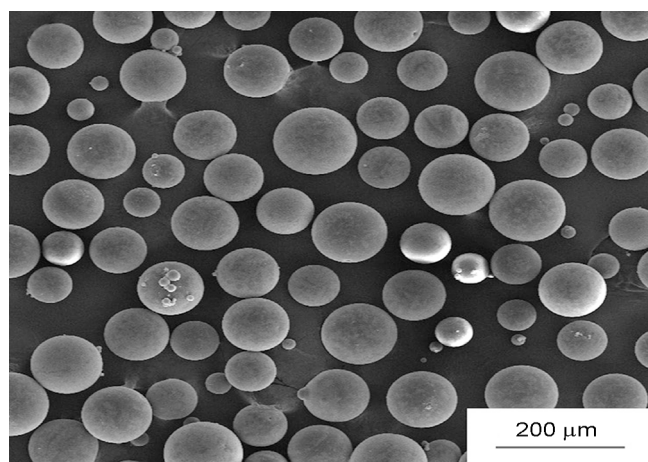
در پلیمر شدن امولسیون، برخلاف پلیمر شدن تعلیقی، آغازگر در فاز آبی محلول بوده و مونومرها در آن نامحلول یا کم‌محلول هستند. محیط پلیمر شدن به‌کمک ماده سطح‌فعال امولسیون شده و آب اغلب به‌عنوان حلال فاز آبی استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، مونومر بین امولسیون قطره‌ها، میسل‌های ماده



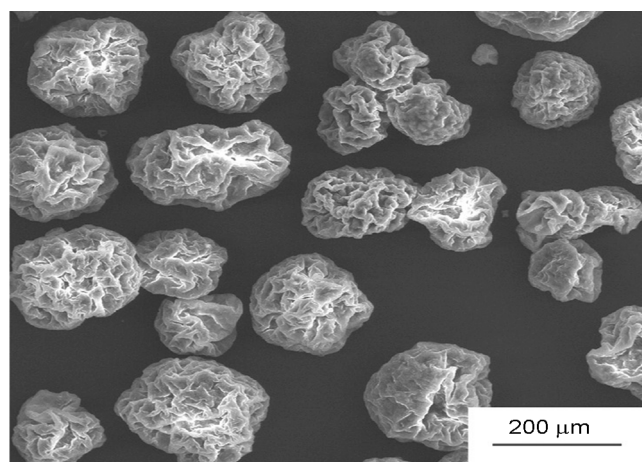
شکل ۱۲- طرحی از پلیمر شدن پراکنشی [۳۶]

Fig. 12. Schematic description of dispersion polymerization [36].

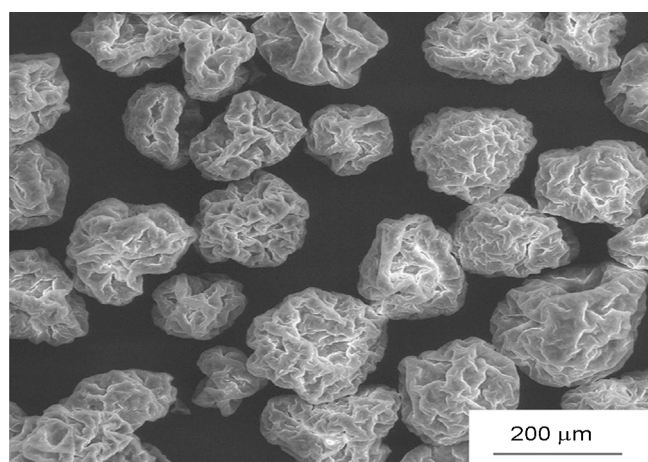
لشگری و همکاران [۵۸] مجموعه‌ای از PCM‌های میکروکپسول-دار شده دارای n-هگزادکان (HD) به‌عنوان هسته و PMMA و پلی (بوتیل آکریلات-متیل متاکریلات)، Poly(BA-co-MMA)، را به‌عنوان پوسته با پلیمر شدن تعلیقی تهیه کردند. هدف این پژوهش، بررسی اثر انعطاف‌پذیری پوسته بر بازده کپسول‌دار شدن و عملکرد گرمایی میکروکپسول‌ها بود. شکل‌شناسی چندهسته‌ای برای میکروکپسول‌ها با پوسته PMMA و نوع ماتریسی برای Poly(BA-co-MMA) با مقدار BA زیاد به‌کمک SEM تشخیص داده شد. اثر ترکیب پوسته و عامل شبکه‌ای‌کننده بر رفتار گرمایی و شکل‌شناسی PCM‌های میکروکپسول‌دار شده به‌طور جامع ارزیابی شد. خواص گرمایی میکروکپسول‌ها نیز با آزمون‌های DSC و DMTA بررسی شد. نتایج DMTA انعطاف‌پذیری میکروکپسول‌های تهیه‌شده را تأیید کرد. بررسی گرمایی نشان داد، وجود عامل شبکه‌ای‌کننده در پوسته برای حفظ محتوای هسته طی عملکرد چرخه گرمایی بسیار مهم است. ارزیابی استحکام پوسته‌ها با دو دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) متفاوت برای Poly(BA-co-MMA) انجام شد. صلبیت پوسته PMMA به‌عنوان نقصی انکارناپذیر و نشت ماده هسته از PBA، پژوهشگران را به سمت طراحی پوسته‌های بسیار مناسب بر پایه پلیمرهای PMMA و PBA هدایت کرده است. بازده کپسول‌دار شدن مناسب، رفتار ذخیره گرمایی خوب و نیز انعطاف‌پذیری پوسته در میکروکپسول‌های PCM باید هم‌زمان برای کاربردهای کارآمد مدنظر قرار گیرد. براین اساس، Poly(BA-co-MMA) با مقدار BA کمتر از ۲۵٪ وزنی به‌عنوان پوسته مناسب برای به‌کارگیری در سامانه‌های ذخیره گرمایی انتخاب شد. لشگری و همکاران [۵۹]، میکروکپسول‌های مغناطیسی بر پایه هسته n-هگزادکان- Fe_3O_4 و پوسته PMMA را به‌عنوان نوع جدیدی از مواد تغییر فاز دو عاملی طراحی کردند. ابتدا، نانوذرات Fe_3O_4 با روش هم‌رسوب‌دهی و پس از اصلاح با اولئیک اسید برای پراکنش بهتر در هسته پارافین تهیه شدند. سپس، این ذرات در مجاورت MMA و



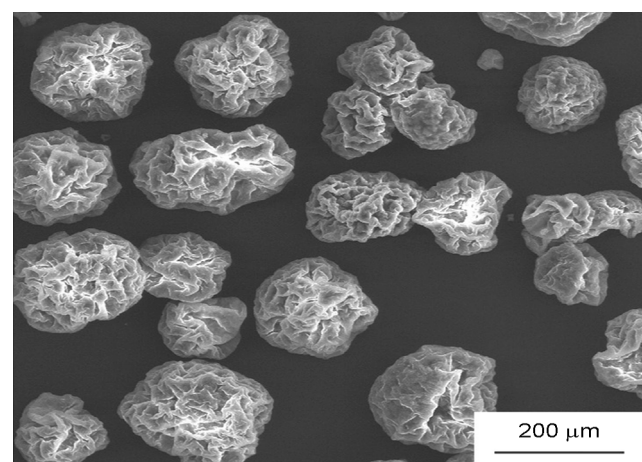
(a)



(b)



(c)



(d)

شکل ۱۳- عکس‌های SEM میکروکپسول‌های PCM مغناطیسی بر پایه هسته n-هگزا دکان- Fe_3O_4 و پوسته پلی متیل متاکریلات با خواص پاسخگویی مغناطیسی و دما تنظیمی [۵۹].

Fig. 13. SEM images of magnetic PCM microcapsules based on n-hexadecane/ Fe_3O_4 core and polymethyl methacrylate shell with thermoregulating and magnetic responsiv properties [59].

مواد پوسته آلی مانند PMMA و پلی استیرن به کار گرفته می‌شود [۸].
Ma و همکاران [۶۶] میکروکپسول‌های پارافین را با پوسته PMMA از راه پلیمر شدن امولسیون با موفقیت تهیه کردند که با پرتو دهی فرابنفش در مجاورت نور آغازگر محلول در آب آغاز شده بود. Alay و همکاران [۶۷] n-هگزان میکروکپسول‌دار شده با پلی (بوتیل آکریلات)، PBA، را با استفاده از آلایل متاکریلات، اتیلن گلیکول دی متاکریلات و گلیسیدیل متاکریلات به عنوان عامل ایجاد پیوند عرضی تهیه کردند. نتایج نشان داد، میکروکپسول‌های تهیه شده با استفاده از عامل ایجاد پیوند عرضی اتیلن گلیکول دی متاکریلات، دارای بیشترین ظرفیت گرمایی بودند.

به طور کلی، فناوری میکروکپسول‌دار شدن برای تهیه MEPCM به عنوان نوع جدیدی از مواد کامپوزیتی ذخیره ساز انرژی گرمایی

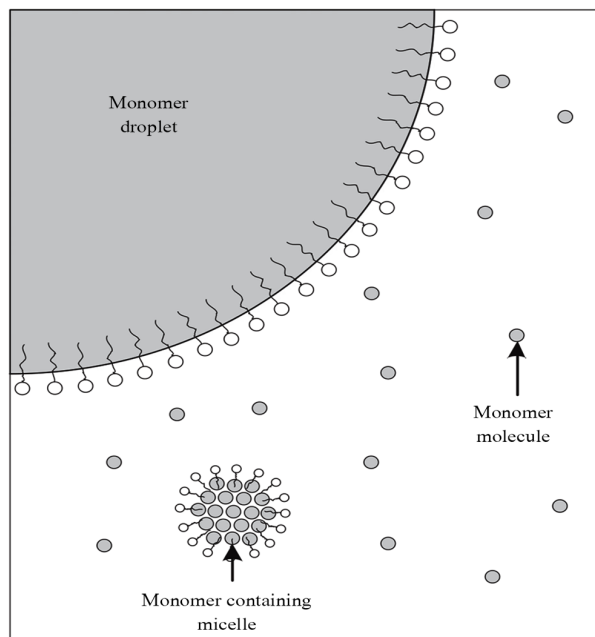
سطح فعال و به دشواری در فاز آبی توزیع می‌شود. از آنجا که آغازگر فقط در فاز آبی موجود است، نقطه شروع واکنش پلیمر شدن در این فاز است (یعنی خارج از قطره‌ها و میسل‌ها) و سپس به میسل‌ها گسترش می‌یابد. قطر متوسط ذرات حاصل به طور عمده تحت تأثیر کسر مولی مونومرهای حل شده در فاز آبی، غلظت امولسیون کننده و آغازگر و نیز دمای پلیمر شدن است [۶۵-۶۰، ۳۴]. در این روش، طی امولسیون شدن فقط PCM و مونومرها فاز روغنی را تشکیل می‌دهند که در فاز پیوسته آبی به شکل قطره‌های گسسته پراکنده می‌شوند. آغازگرها در فاز آبی حل می‌شوند. امولسیون شدن می‌تواند با افزودن مواد سطح فعال (امولسیون کننده) و همزدن مکانیکی پیوسته پیشرفت کند. از آغازگرهایی مانند آهن سولفات، آمونیم پرسولفات و سدیم تیوسولفات استفاده شده که به راحتی در آب حل می‌شوند. این روش معمولاً برای

ذرات، نسبت کپسول‌دار شدن و مواد هسته و پوسته استفاده شده در این روش‌های میکروکپسول‌دار شدن مرور شده است. ناپایداری و ابرسرمایش MEPCM‌ها هنوز به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد و به ترتیب به کمک نانوکپسول‌دار شدن PCM‌ها و مواد هسته چندفازی می‌توان بدان دست یافت.

۳-۴ نانوکپسول‌دار شدن

در PCM‌ها اندازه کپسول نقش مهمی را ایفا می‌کند و می‌تواند مرز کاربردهای PCM کپسول‌دار شده را گسترش دهد. امروزه پیشرفت‌های فناوری به کپسول‌دار شدن PCM در مقیاس نانو منجر شده است. نانوکپسول‌دار شدن از جدیدترین روش‌هایی است که برای کپسول‌دار شدن PCM‌ها به منظور جلوگیری از نشت آن‌ها و بهبود خواص گرمافیزیکی و افزایش انتقال گرما توسعه یافته است. گزارش‌های بسیاری وجود دارد که PCM نانوکپسول‌دار شده (nanoencapsulated PCM, NEPCM) با استفاده از روش‌های مختلف تهیه شده‌اند. روش‌های اصلی برای تهیه PCM نانوکپسولی شامل پلیمر شدن‌های بین‌سطحی، امولسیون و درجا و روش‌های سل-ژل است [۶۸].

Sukhorukov و همکاران [۶۹] نشان دادند، نانوکپسول‌ها از لحاظ ساختاری پایدارتر از میکروکپسول‌ها هستند. آن‌ها با اعمال نیروی یکسان، تغییر شکل کمتری را برای کپسول‌های با اندازه ۱۰ nm نسبت به کپسول‌های با اندازه ۱۰ μm مشاهده کردند. Fang و همکاران [۷۰] PCM نانوکپسول‌دار شده را با انتخاب پوسته پلی‌استیرن و هسته n-اکتادکان با پلیمر شدن امولسیونی همراه با صوت‌دهی تهیه کردند. نانوکپسول‌ها همه کروی و با اندازه ۱۰۰ nm تا ۱۲۳ nm متغیر بودند. تغییر فاز PCM نانوکپسول‌دار شده



شکل ۱۴- طرحی از مراحل اولیه پلیمر شدن امولسیونی [۳۴].

Fig. 14. Schematic representation of early stages of emulsion polymerization [34].

استفاده می‌شود. انتخاب روش‌های میکروکپسول‌دار شدن فیزیکی، شیمی-فیزیکی و شیمیایی به شدت به عملکرد ویژه میکروکپسول‌ها، اندازه کپسول مدنظر، مواد هسته و پوسته، ضخامت پوسته میکروکپسول و خواص گرمایی و مکانیکی کپسول وابسته است. از این‌رو، برای دستیابی به نتیجه رضایت‌بخش، فرایند باید سفارشی انجام شود. رایج‌ترین روش‌ها در مراجع برای تولید MEPCM، روش‌های پلیمر شدن بین‌سطحی، تعلیقی و امولسیونی، کومه شدن و خشک کردن افشانه‌ای هستند. در جدول ۴ محدوده اندازه نسبی

جدول ۴- مقایسه فنون میکروکپسول‌دار شدن PCM‌ها [۳۴].

Table 4. Comparison of microencapsulation techniques of PCMs [34].

نوع متداول PCM	مواد متداول پوسته	نسبت کپسول‌دار شدن (%)	محدوده اندازه ذرات (μm)	نوع فرایند
موم پارافین	LDPE/EVA، ژلاتین-صمغ عربی، تیتانیم	۳۸-۶۳	۰/۱-۵۰۰۰	خشک کردن افشانه‌ای
موم پارافین، اسید چرب	ژلاتین-صمغ عربی	۶-۶۸	۲-۱۲۰۰	کومه شدن
موم پارافین	سیلیکا	۳۰-۸۷	۰/۲-۲۰	سل-ژل
موم پارافین	پلی‌یورتان، اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید	۱۵-۸۸	۰/۵-۱۰۰۰	پلیمر شدن بین‌سطحی
موم پارافین	پلی‌استیرن، پلی‌متیل متاکریلات، متیل متاکریلات-استیرن	۷-۷۵	۲-۴۰۰۰	پلیمر شدن تعلیقی
موم پارافین	پلی‌استیرن، پلی‌متیل متاکریلات	۱۴-۶۷	۰/۰۵-۵	پلیمر شدن امولسیونی

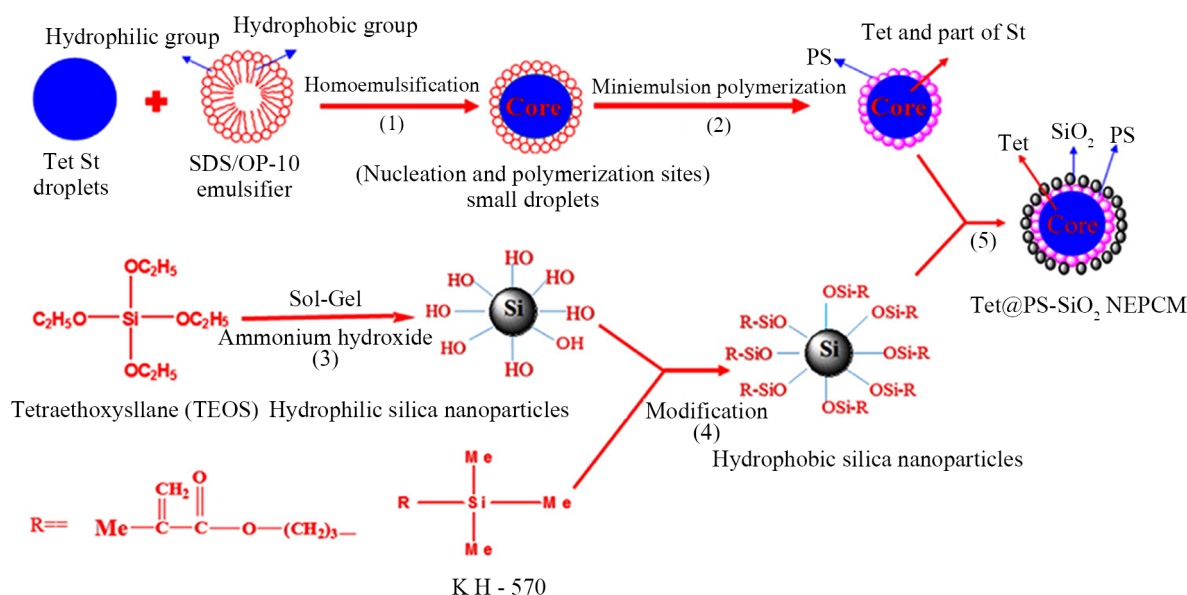
به دلیل اختلاف شایان توجه در قطبیت n -هگزادکان و PMMA، این سامانه برای تهیه نانوکپسول‌های دارای HD به عنوان PCM مناسب است. مشخص شد، نسبت HD:MMA و استفاده از EGDMA به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده اثر زیادی بر اندازه، شکل‌شناسی، پایداری گرمایی و رفتار ذخیره‌سازی گرمای نانوکپسول‌های تولیدشده دارد. نسبت HD:MMA می‌تواند تا مقدار ۳:۱ تغییر داده شود، اما باعث کاهش شدید بازده کپسول‌دارشدن می‌شود. مشخص شد، EGDMA موجب افزایش بازده کپسول‌دارشدن و مقدار واقعی هسته نانوکپسول‌ها به ترتیب ۶۰٪ و ۵۵٪ می‌شود که این به دلیل بهبود پایداری گرمایی و کاهش تخلخل پوسته نانوکپسول‌ها به دلیل افزایش پایداری ابعادی آن‌هاست.

در مطالعه دیگری رضایی و همکاران [۷۴]، نانوکپسول‌های دارای n -هگزادکان را به عنوان هسته در کوپلیمر متیل متاکریلات (MMA) با ۲-اتیل‌هگزایل آکریلات (EHA) و متاکریلیک اسید (MAA) از پلیمرشدن مینی‌مولسیون درجا تهیه کردند. دو مجموعه نانوکپسول با ترکیب درصد مشخص، به ترتیب با آغازگرهای آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و بنزوئیل پراکسید (BPO) تهیه شد. هدف پژوهش، بررسی اثر نوع آغازگرها و کومونومرهای EHA و MAA به ترتیب به عنوان کومونومرهای آب‌دوست و آب‌گریز بر خواص نانوکپسول‌های حاصل بود. ترکیب متغیرهای ترمودینامیکی و رفتار گرمایی برای مطالعه ویژگی‌های نانوکپسول‌های حاصل به کار گرفته شد. یافته‌ها نشان داد، هنگامی که از کومونومر قطبی (MAA)

در محدوده دمای ۲۳ و ۳۵°C با ظرفیت ذخیره‌سازی گرمایی ۱۲۴/۴ kJ/kg رخ داد.

Wang و همکاران [۷۱] ایکوسانوئیک-استئاریک اسید اوتکتیک با پسته PMMA را با پلیمرشدن امولسیون آغازشده با UV، نانوکپسول‌دار کرده و اثر عامل‌های مختلف را بر خواص گرمایی و توزیع اندازه ذرات NEPCM نهایی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، نانوکپسول‌دارشدن به طور چشمگیری موجب کاهش مشکل ابرسرمایش در PCM می‌شود. Back و همکاران [۷۲] نانوکپسول‌های PCM (n -اکتادکان) را با پلیمرشدن امولسیون استیرن به طور موفقیت‌آمیز تهیه کردند. آن‌ها از رزین قلیایی حل‌پذیر پلی (اتیلن- co -آکریلیک اسید) (EAA) و پلی (استیرن- co -آکریلیک اسید) (SAA) به عنوان ماده سطح‌فعال و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر محلول در آب استفاده کردند. بیشترین نسبت کپسول‌دارشدن ۶۶٪ با استفاده از ماده سطح‌فعال SAA به دست آمد.

رضایی و همکاران [۷۳] کپسول‌دارشدن n -هگزادکان به عنوان PCM با پسته پلی متیل متاکریلات (PMMA) را با پلیمرشدن مینی‌مولسیون بررسی کردند. n -هگزادکان و متیل متاکریلات (MMA) ریزقطره‌های پراکنده در فاز آبی تشکیل دادند، در حالی که PMMA با n -هگزادکان امتزاج‌ناپذیر بود و با پلیمرشدن ذرات پلیمری توخالی پر شده با n -هگزادکان جدا شد. نسبت‌های مختلف HD:MMA و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده برای بهینه‌کردن روند کپسول‌دارشدن در نظر گرفته شد.



شکل ۱۵- طرحی از مراحل سنتز PCM نانوکپسول‌دارشده، NEPCM، n -تترادکان@پلی استیرن-سیلیکا (Tet@PS-SiO₂) [۷۵].

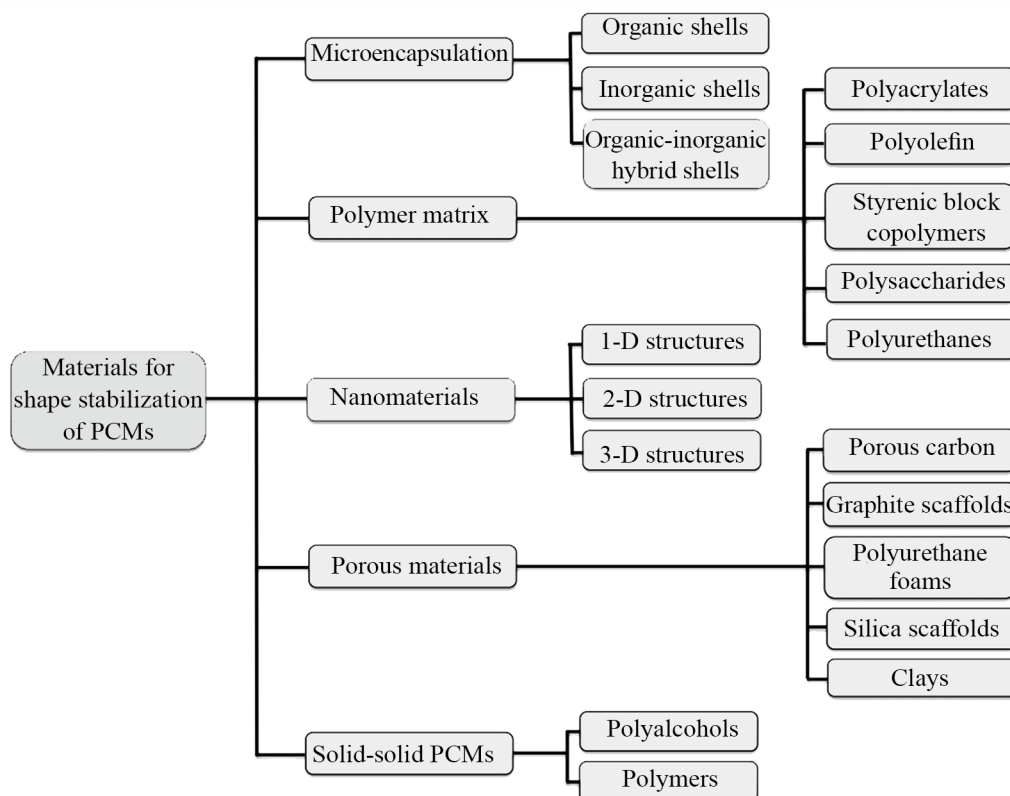
Fig. 15. Schematic of synthesis stages of n -tetradecane@polystyrene-silica NEPCM (Tet@PS-SiO₂) [75].

یا مقدار بهینه‌ای از کومونومر غیرقطبی (EHA) استفاده شود، نتایج مطالعات ترمودینامیکی بر اساس اندازه‌گیری‌های تنش سطحی با نتایج TEM، SEM و خواص گرمایی در توافق خوبی است. مشخص شد، افزایش یا کاهش قطبیت پوسته در مقادیر زیاد کومونومرها به ایجاد ساختار نانوکپسولی منجر می‌شود. با توجه به حل‌پذیری نسبی AIBN در فاز آبی، احتمال هسته‌زایی همگن در برابر هسته‌زایی قطره‌ای برای BPO به‌عنوان آغازگر محلول در فاز روغنی افزایش می‌یابد. از این‌رو، سهم پلیمر در ترکیب پوسته و قابلیت جادادن HD، در مجاورت AIBN کاهش می‌یابد. همچنین، ذرات تولیدشده با AIBN دارای اندازه کوچک‌تری نسبت به ذرات تولیدشده با BPO بودند. PCM کامپوزیتی نانوکپسول‌دار شده، n-تترادکان-پلی‌استیرن-سیلیکا (Tet@PS-SiO₂) برای ذخیره‌سازی انرژی سرد با پراکنش NEPCM درون سیال تهیه شد. مراحل ساخت دوغاب PCM کامپوزیتی نانوکپسول‌دار شده در شکل ۱۵ نشان داده شده است. عملکرد گرمایی PCM نانوکپسولی‌شده و خواص گرمافیزیکی شامل ظرفیت گرمایی ویژه، مقاومت گرمایی، گرانیروی و پایداری مکانیکی نانوکپسول‌ها به‌طور نظام‌مند بررسی شد. بررسی خواص گرمایی نانوکپسول‌ها با DSC و TG، گرمای نهان ذوب ۸۳/۳۸ kJ/kg و پایداری گرمایی عالی را نشان داد. عکس‌های میکروسکوپی الکترونی و بررسی اندازه ذره نانوکپسول‌های پراکنده در دوغاب نشان داد، نانوکپسول‌های تهیه‌شده ساختار هسته-پوسته کروی منظم با متوسط اندازه ذرات ۱۵۱/۳ nm دارند. طبق نتایج، رسانندگی گرمایی دوغاب‌ها با ازدیاد دما افزایش و با افزایش کسر جرمی نانوکپسول‌ها کاهش یافت. همچنین مشخص شد، دوغاب Tet@PS-SiO₂ دارای ظرفیت گرمایی ویژه زیاد بوده و با پیوندزنی SiO₂ بر پوسته استیرن رسانندگی گرمایی ۸/۴٪ افزایش یافته است. افزون بر این، دوغاب گرانیروی قابل قبول و پایداری مکانیکی عالی را نشان داد. نتایج حاکی از این بود، دوغاب تهیه‌شده می‌تواند در آینده به‌عنوان سیال گرمای نهان برای ذخیره‌سازی انرژی سرد در نظر گرفته شود [۷۵].

۴-۴ تهیه PCM‌های شکل‌پایدار

میکروکپسول‌دار شدن PCM موجب محدودیت‌های زیادی مانند هزینه کپسولی‌کردن، نشت PCM مذاب هنگام آسیب‌دیدن پوسته کپسول و ایجاد مقاومت گرمایی به‌وسیله پوسته کپسول می‌شود. به‌دلیل این محدودیت‌ها، پژوهشگران در اواخر دهه ۱۹۹۰ نوع جدیدی از PCM‌ها را توسعه دادند که با عنوان PCM‌های شکل‌پایدار (form-stable or shape-stabilized) نام‌گذاری شدند. در این

رهیافت، PCM‌ها درون ماتریسی پشتیبان محصور می‌شوند. PCM شکل‌پایدار از ماده کار (working substance) و ماده نگه‌دارنده تشکیل می‌شود. ماده کار، گرمای نهان را طی فرایند ذوب یا انجماد ذخیره یا آزاد می‌کند، در حالی که ماده نگه‌دارنده مانع از نشت فاز مذاب می‌شود. بنابراین، کل سامانه در حالت جامد باقی می‌ماند. انواع مواد مختلفی که برای تهیه PCM شکل‌پایدار استفاده می‌شوند، به‌طور عمده شامل پلیمرها، مواد متخلخل و نانومواد هستند. در شکل ۱۶ دسته‌بندی مواد نگه‌دارنده برای تهیه PCM‌های آلی شکل‌پایدار نشان داده شده است. انتخاب مواد نگه‌دارنده مناسب و راهکار پایدارسازی شکل در طراحی PCM شکل‌پایدار برای کاربردی ویژه بسیار مهم است [۳۶،۴۴]. ویژگی‌های شایان توجه PCM شکل‌پایدار عبارت از ظرفیت گرمایی زیاد برای محدوده دمای انتقال فاز، رسانندگی گرمایی مناسب، حفظ شکل تثبیت‌شده، جلوگیری از نشت طی فرایند تغییر فاز و نیازنداشتن به مخزن یا محفظه است. مطالب زیادی درباره تهیه، ذخیره انرژی گرمایی و خواص رسانندگی گرمایی PCM‌های شکل‌پایدار بر اساس موم پارافین، PEG و اسیدهای چرب گزارش شده‌اند. PCM‌های شکل‌پایدار در کاربردهای مختلف بدون هیچ دستگاه یا اجزای اضافی به‌کار گرفته می‌شوند. اگر چه این کامپوزیت‌ها می‌توانند شکل خود را طی تغییر فاز از جامد به مایع حفظ کنند، اما PCM تمایل دارد، به‌تدریج به سطح نفوذ کند و آزاد شود [۳۶]. برای بهینه‌سازی چگالی ذخیره انرژی و عملکرد گرمایی PCM در روش پایدارسازی شکل، عامل‌های بسیاری باید مدنظر قرار گیرند. به‌عنوان مثال، در PCM‌های میکروکپسول‌دار شده، بازده کپسول‌دار شدن و استحکام مکانیکی ماده پوسته جنبه حیاتی است. در روش پایدارسازی شکل با استفاده از ماتریس پلیمری، سازگاری شیمیایی و پایداری گرمایی پلیمر نقش اساسی دارد. در حالی که برای کامپوزیت‌های PCM پشتیبانی‌شده با نانومواد، مسیر ساخت و ساختار منفذ بر جذب PCM و نیز پایداری شکل اثرگذار است [۴۴]. روش پایدارسازی شکل، نه تنها معایب PCM‌های آلی را برطرف می‌کند، بلکه موجب توسعه مواد هوشمند ذخیره‌ساز گرمای نهان نیز می‌شود. مطالعات بی‌شماری برای تهیه مواد نگه‌دارنده با قابلیت کپسولی‌شدن حداکثر محتوای PCM و دستیابی به ظرفیت ذخیره انرژی گرمایی زیاد انجام شده است [۷۶-۷۸]. مطابق شکل ۱۶ گستره‌ای از پلیمرها به‌عنوان مواد نگه‌دارنده در تهیه PCM‌های شکل‌پایدار به‌کار گرفته می‌شوند. برخی از این پلیمرها شامل پلی‌آکریلات‌ها، پلی‌اولفین‌ها، کوپلیمرهای قطعه‌ای استیرنی، پلی‌ساکاریدها و پلی‌یورتان‌ها هستند که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود [۴۰]. Zhang و همکاران [۷۹] مجموعه‌ای از مشتقات پلی‌استال را از واکنش‌های تراکمی پلی‌ال‌ها شامل سوربیتول،



شکل ۱۶- دسته‌بندی مواد نگه‌دارنده برای تهیه PCMهای آلی شکل پایدار [۴۰].

Fig. 16. Classification of supporting materials for preparation of shape-stabilization of organic PCMs [40].

نهان زیاد، پایداری عملکردی خوب و دمای تغییر فاز مناسب برای کاربردهای ساختمانی مناسب هستند. افزون بر این، ساختارهای سه‌بعدی شبکه‌ای شده قابلیت کاهش هزینه کپسول‌دارشدن را دارند [۸۰].

پلی‌اولفین‌ها از جمله پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) و پرچگالی (HDPE) به دلیل خواص فیزیکی مطلوب و میل ترکیبی شیمیایی با PCMهای آلی به عنوان مواد نگه‌دارنده به طور گسترده استفاده می‌شوند. در پژوهشی، ماتریس HDPE به عنوان ماده پشتیبان مؤثر برای کپسول‌دارشدن پارافین برای تهیه کامپوزیت‌های PCM شکل پایدار بررسی شد. کامپوزیت‌های PCM شکل پایدار HDPE بر پایه پارافین از دو پارافین با دماهای ذوب $48-50^{\circ}\text{C}$ (P1) و $63-65^{\circ}\text{C}$ (P2) تهیه شدند. نتایج نشان داد، کسرهای جرمی پارافین در کامپوزیت‌ها می‌تواند تا مقدار ۷۶٪ بدون هیچ نشی از پارافین در حالت مذاب افزایش یابد. طبق نتایج DSC، گرمای نهان کامپوزیت‌های P1/HDPE و P2/HDPE به ترتیب $179/63\text{ J/g}$ در دمای $44/32^{\circ}\text{C}$ و $198/14\text{ J/g}$ در دمای $61/66^{\circ}\text{C}$ تعیین شد. افزون بر این، رسانندگی گرمایی کامپوزیت‌ها $33/3$ و $52/3$ به ترتیب برای P1/HDPE و P2/HDPE بهبود یافت، هنگامی که از ۳٪ وزنی گرافیت انبساط یافته و

مانیتول، زایلیتول و پنتا‌ایتریتول با آلدئیدهای آروماتیک تهیه کردند. آن‌ها اثر مشتقات پلی‌استال را به عنوان ژل‌کننده‌ها در تشکیل PCMهای شکل پایدار پایه پارافینی بررسی کردند. در این PCMهای شکل پایدار ژلاتینی، ژل‌کننده‌های آلی با وزن مولکولی کم، ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی را تشکیل دادند که در آن PCMها با پایداری گرمایی عالی پراکنده شدند. با توجه به ماهیت جامد-ژل تغییر فاز، PCMهای شکل پایدار حاصل با درصد وزنی زیاد PCM پایه پارافینی، نشت کمتری را نشان دادند. این روش می‌تواند راهی برای افزایش چگالی ذخیره انرژی گرمایی PCMهای پایه پارافینی باشد.

در پژوهشی دیگری، PCMهای شکل پایدار از اختلاط PEG1000، PEG1500 و PEG2000 (پلی‌اتیلن گلیکول با وزنهای مولکولی ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰) با رزین اپوکسی و سخت‌کننده تهیه و سپس به داخل قالب منتقل شدند. همچنین، مقداری پودر آلومینیم برای افزایش رسانندگی کامپوزیت‌ها به مخلوط اضافه شد. با توجه به نتایج DSC، حفظ خواص گرمایی PEGها در کامپوزیت‌های به دست آمده با گنجاندن جزء PEG درون ماتریس اپوکسی سه‌بعدی شبکه‌ای شده حاصل شد. نتایج نشان داد، تمام کامپوزیت‌های تهیه شده به دلیل گرمای

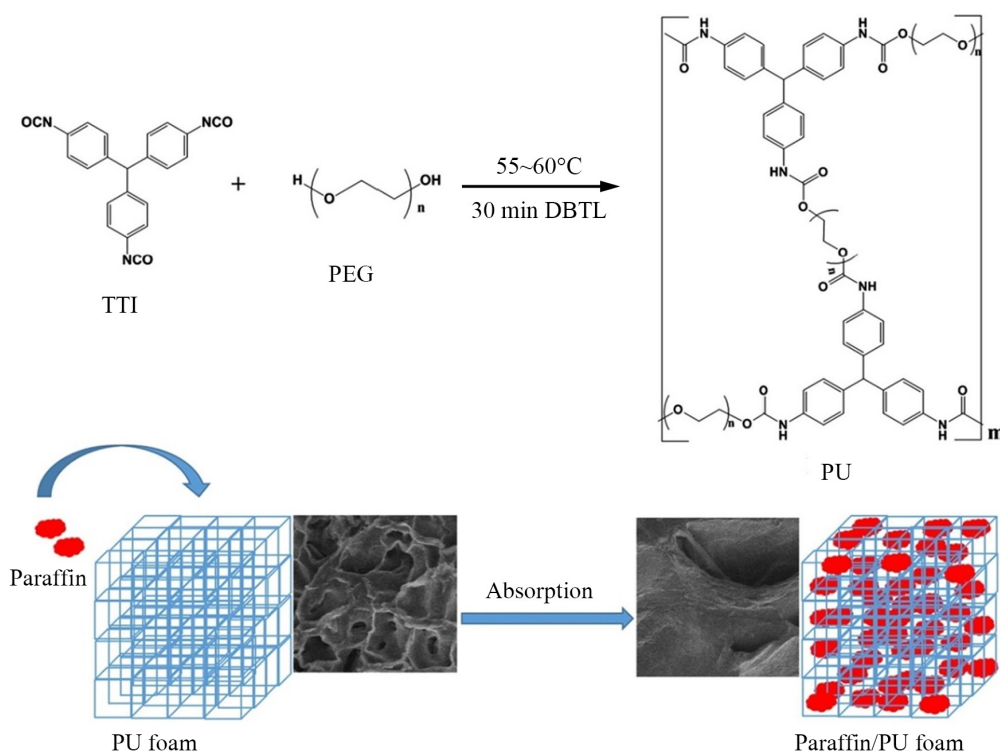
مقادیر PEG کمتر از ۷۰٪، PCM‌های شکل‌پایدار تا بیش از دمای ذوب PEG بدون نشت باقی می‌ماند. با افزایش کسر جرمی PEG، ظرفیت گرمای نهان PCM‌های کامپوزیتی افزایش یافت که با نظریه مخلوط‌ها مطابقت دارد. بررسی خواص گرمایی نشان داد، PCM‌های تهیه‌شده دارای ظرفیت‌های گرمای نهان و پایداری گرمایی مطلوب بودند و افزودن AIN به‌طور معنی‌داری خواص انتقال گرمای PCM آلی را افزایش داده است.

همچنان که انتقال فاز جامد-جامد در ماتریس پلی‌یورتانی رخ می‌دهد، این ماده گرمای نهان را ذخیره می‌کند. افزون بر این، می‌تواند به‌عنوان ماده نگه‌دارنده برای بارگذاری سایر PCM‌های آلی مناسب باشد. این رویکرد نه تنها مشکل نشت را برطرف می‌کند، بلکه امکان تشکیل کامپوزیت‌های PCM با چگالی ذخیره انرژی گرمایی زیاد را نیز فراهم می‌آورد [۴۰]. همچنین، اسفنج‌های پلی‌یورتانی مواد سبک‌وزن با نسبت استحکام به وزن زیاد، خواص عایقی عالی و جذب انرژی زیاد هستند. بررسی مراجع نشان می‌دهد، بیشتر مطالعات درباره ترکیب PCM میکرو-نانوکپسولی‌شده در اسفنج پلی‌یورتانی برای توسعه کامپوزیت‌های PCM شکل‌پایدار گزارش شده‌اند. Zhang و همکاران [۸۴] PCM‌های یورتانی شکل‌پایدار را به‌عنوان ماتریس نگه‌دارنده برای بارگذاری پارافین تهیه کردند.

ورقه‌ای‌شده استفاده شد [۸۱].

پلی‌ساکاریدها و مشتقات آن‌ها مانند سلولوز، سلولوز استات، کیتوسان، آگاروز و قندها به‌عنوان مواد نگه‌دارنده برای تهیه کامپوزیت‌های PCM شکل‌پایدار به‌کار گرفته می‌شوند. این پلیمرها به‌طور طبیعی به‌عنوان مواد آرمانی برای توسعه محصولات می‌مانند پارچه‌های با خواص دمانظیمی، مبلمان و مصالح ساختمانی مناسب هستند [۴۰]. در پژوهشی کامپوزیت‌های PCM شکل‌پایدار از آمیخته‌سازی PEG و سلولوز استات به‌کمک ریزموج (microwave) تهیه شدند. کامپوزیت‌ها با حداکثر بارگذاری PEG (۹۶/۵ wt٪) بدون هیچ نشتی طی انتقال فاز به‌دست آمدند. با توجه به نتایج DSC، ظرفیت‌های ذخیره گرمای نهان کامپوزیت‌ها حدود ۱۵۵-۲۳ J/g با محدوده دمای ذوب ۴۶°C تا ۶۱°C بود. افزایش مقدار PEG باعث افزایش آنتالپی کامپوزیت‌ها شد، اما آنتالپی آمیخته‌ها کمتر از PEG خالص بود. این کاهش آنتالپی تغییر فاز ممکن است، ناشی از اختلال در بلوری شدن PEG به‌دلیل وجود سلولوز استات باشد [۸۲].

PCM‌های شکل‌پایدار بر پایه پلیمرهای آکریلی به‌راحتی فراوری می‌شوند و مقرون به‌صرفه هستند. Zhang و همکاران [۸۳] کامپوزیت‌های PEG/PMMA و PEG/PMMA/آلومینیم نیتريد (AIN) را به‌عنوان PCM‌های شکل‌پایدار بررسی کردند. مشخص شد، برای



شکل ۱۷- طراحی از تهیه PCM‌های شکل‌پایدار پلی‌یورتان-پارافین [۸۴].

Fig. 17. Schematic illustration for preparation of PU/paraffin shape-stabilization of PCMs [84].

به‌عنوان مواد بالقوه ذخیره‌ساز انرژی به‌شمار می‌آیند، زیرا با جذب گرمای نهان، می‌توانند جرم گرمایی ساختمان‌ها را نسبت به مصالح ساختمانی معمولی به‌طور شایان توجهی افزایش دهند. متداول‌ترین کاربرد PCM ها در پوشش‌های ساختمانی شامل قرارگیری در دیوارها، کف‌ها، سقف‌ها و پنجره‌ها به‌دلیل نصب آسان و انتقال بسیار مؤثر گرماست. PCM ها با روش‌های مختلف مانند گنجاندن مستقیم، غوطه‌وری، کپسول‌دارشدن، میکروکپسول‌دارشدن و پایدارسازی شکل، درون مصالح ساختمانی قرار می‌گیرند. ذخیره انرژی گرمایی در دیوار، سقف و کف ساختمان‌ها (شکل ۱۸ (a)) ممکن است، با کپسول‌دارکردن یا گنجاندن PCM مناسب در این سطوح افزایش یابد. به‌طور کلی، آن‌ها انرژی خورشیدی را به‌طور مستقیم یا انرژی گرمایی را از راه همرفت طبیعی جذب می‌کنند. با همین ترتیب، PCM می‌تواند با بتن یا ملات آغشته شود. یکی از اهداف مدنظر در این کاربرد، حفظ خواص مکانیکی بتن است، در حالی که ظرفیت گرمایی ویژه آن افزایش می‌یابد. رویکرد دیگر در گنجاندن PCM درون دیوارهای ساختمان، اختلاط آن با مواد عایق است. هنگام بنایی، PCM می‌تواند داخل آجرهای خاک‌رسی دیوار جا داده شود (شکل ۱۸ (b)) [۹].

Feldman و همکاران [۸۷-۸۹] پژوهش‌های گسترده‌ای را در زمینه استفاده و پایداری ترکیبات آلی برای ذخیره گرمای نهان، از جمله اسیدهای چرب (کاپریک، لوریک، پالمیتیک و استئاریک)، بوتیل استئارات، دودکانول و پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ انجام دادند. افزون بر مطالعه خواص آن‌ها، موادی نیز بررسی شدند که به‌عنوان جاذب‌های PCM عمل می‌کنند. مواد مختلف شامل انواعی از بتن و گچ بودند. استفاده از ذخیره گرمای نهان در بیش از محدوده دمای آسایش ساختمان‌ها می‌تواند باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی گرمایی در محدوده ۱۰-۱۳٪ شود. در مطالعه‌ای Barreneche و همکاران [۹۰] عملکرد گرمایی لایه PCM شکل‌پایدار را برای دیوار حدواسط ساختمانی در اسپانیا بررسی کردند. PCM شکل‌پایدار شامل ماتریس پلیمری و مقدار ۱۲٪ PCM پارافینی بود.

Li و همکاران [۹۱] مطالعه عددی به‌منظور مقایسه عملکرد گرمایی سقف‌های دارای PCM های مختلف را برای خانه‌ای در چین انجام دادند. از آنجا که دمای انتقال فاز PCM نقش مهمی در عملکرد گرمایی سقف‌های دارای PCM داشته و نیز PCM ها با دماهای انتقال فاز متفاوت گرماهای نهان مختلف دارند، آن‌ها در این مطالعه اثر تغییرات دمای انتقال فاز PCM و ضخامت لایه آن و شیب سقف را با نرم‌افزار ANSYS Fluent ارزیابی کردند. نتایج شبیه‌سازی نشان داد، زمان تأخیر دمای پیک در لایه پایه درون سقف دارای PCM، ۳ h بیش از سقف معمولی بود. همچنین، سقف دارای PCM با دماهای

تهیه PCM شکل‌پایدار شامل اختلاط PEG بدون آب، تریس (۴-ایزوسیاناتوفنیل) متان و دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (کاتالیزگر) در تولون با همزدن در دمای ۶۰°C بود. پس از حدود ۳۰ min از واکنش تراکم، با افزودن پارافین به محلول مزبور، ژل پلیمری تشکیل شد (شکل ۱۷). محصول نهایی پس از خشک‌شدن درون گرم‌خانه به‌دست آمد. شکل‌پایداری کامپوزیت‌ها با گرمادهی در دمای ۱۰۰°C روی صفحه‌ای داغ بررسی شد. کامپوزیت‌های PCM شکل‌پایدار تهیه‌شده حتی پس از ۳۰ min گرمادهی در دمای ۱۰۰°C هیچ نشانی ندادند.

Sarier و Onder [۸۵] به‌منظور ذخیره‌سازی انرژی، اسفنج‌های پلی‌یورتان را با n-هگزادکان و n-اکتادکان طی فرایند پلیمرشدن اصلاح کردند. نتایج FTIR نشان داد، ترکیبات شیمیایی نمونه‌های اصلاح‌شده به‌طور شایان توجهی از نمونه کنترل متفاوت بود. این نمونه‌ها دارای گروه‌های عاملی بودند. که نشانگر وجود هیدروکربن‌های زنجیری خطی است. بررسی‌های میکروسکوپی نشان داد، میسل‌های PCM درون سلول‌های با ساختار لانه زنبوری قرار گرفتند.

۵- کاربردهای PCM ها

به‌طور کلی، PCM ها دو ویژگی منحصر به‌فرد دارند که عبارت از انتقال فاز در دمایی ویژه و دخالت انرژی گرمایی در انتقال فاز است. این دو ویژگی، PCM ها را برای انواع کاربردها مفید می‌سازد [۱۷]. از این‌رو در سال‌های اخیر، کاربرد PCM ها در صنایع مختلف از قبیل، هوافضا، الکترونیک، ساختمان، پوشاک (فضایی و ورزشی) و منسوجات، خودرو، غذایی، دارویی، پزشکی و کشاورزی و در سامانه‌های الکتریکی فوتوولتایی و نیروگاه‌های خورشیدی افزایش یافته است. با توجه به گستردگی کاربرد PCM ها در صنایع مختلف، در ادامه برخی از این کاربردها به‌طور مختصر معرفی می‌شوند.

۵-۱ صنعت ساختمان

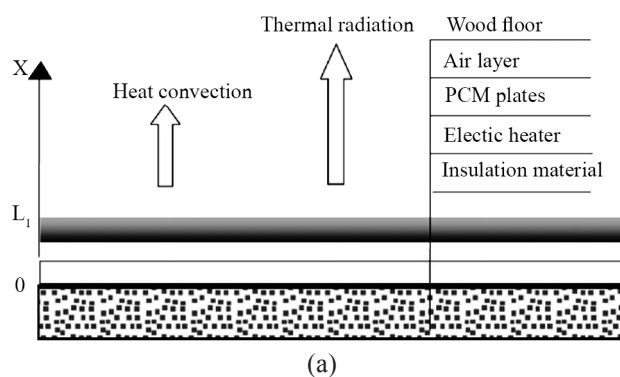
استفاده از PCM ها برای ذخیره انرژی گرمایی در ساختمان‌ها از اولین کاربردهای مطالعه‌شده PCM ها بوده است. تاریخچه کاربرد PCM ها برای استفاده در گرمایش و سرمایش ساختمان‌ها به پیش از ۱۹۸۰ برمی‌گردد، هنگامی که Telkes [۸۶] استفاده از این مواد را برای اولین بار پیشنهاد داد. کاربرد PCM ها در ساختمان می‌تواند دو هدف متفاوت داشته باشد. اولین هدف، استفاده از گرمای طبیعی که شامل انرژی خورشیدی برای گرم‌کردن یا خنکی شب برای سرمایش است. دومی، استفاده از منابع گرم یا سرد ساخت بشر است. PCM ها

حس کند و به تغییر و تعادل لازم واکنش نشان دهد. منسوجات دما تنظیمی جزو منسوجات هوشمند فعال هستند. الیاف، پارچه و اسفنج با PCM ها گرمای بدن را ذخیره می‌کنند و هنگام نیاز آن را به بدن بازمی‌گردانند. از آنجا که فرایند تغییر فاز پویاست، بنابراین مواد به طور پیوسته، بسته به سطح فعالیت فیزیکی بدن و دمای محیط، از حالتی به حالت دیگر در حال تغییر هستند. ویژگی دما تنظیمی در الیاف ساخت بشر با افزودن میکروکپسول‌های PCM به محلول پلیمری پیش از اکستروژن الیاف امکان‌پذیر است. در این فرایند، میکروکپسول‌های PCM درون الیاف یکپارچه می‌شوند. پوشش‌دهی، لایه‌نشانی، تکمیل، ذوب‌ریسی، اکستروژن الیاف سنتزی دوجزئی، قالب‌گیری تزریقی، میکرو و نانوکپسولی‌کردن و روش‌های اسفنجی‌کردن برخی از فرایندهای مناسب برای گنجاندن PCM ها درون ماتریس منسوجات هستند [۹]. معمولاً میکروکپسول‌های PCM روی سطح پارچه پوشش می‌یابند. میکروکپسول‌ها در ترکیب پوشش‌های آکریلی، پلی‌یورتانی یا لاتکس لاستیکی قرار می‌گیرند و روی پارچه یا اسفنج اعمال می‌شوند. همچنین، می‌توانند داخل ماتریس اسفنج پلی‌یورتانی مخلوط شوند که در نتیجه رطوبت آن حذف شده و سپس اسفنج روی پارچه لایه‌نشانی می‌شود. میکروکپسول‌های دارای PCM می‌توانند طی فرایند ذوب‌ریسی نیز داخل الیاف آکریلی گنجانده شوند. در این حالت PCM به‌طور دائمی در الیاف درهم‌گیر می‌شود. سپس، الیاف به‌طور معمول می‌توانند به نخ و منسوجات فراوری شوند. کاربرد PCM های میکروکپسول‌دار شده در صنایع نساجی توسعه یافته و به‌ویژه در اروپای غربی، ژاپن و آمریکای شمالی ادامه یافته است [۳۳، ۹۲]. شکل ۱۹ نمونه‌ای از فناوری PCM های میکروکپسول‌دار شده را در منسوجات نشان می‌دهد. همچنین، اساس عملکرد این مواد درون منسوجات در شکل ۲۰ نشان داده شده است. PCM ها در این نوع منسوجات طی نوسان‌های دما با روش‌های زیر عمل می‌کنند [۱۰]:

- افزایش دما: وقتی دمای محیط زیاد می‌شود، میکروکپسول‌ها با جذب گرما واکنش نشان می‌دهند. PCM ها درون میکروکپسول‌ها ذوب می‌شوند. آن‌ها از محیط اطراف خود گرما می‌گیرند و انرژی اضافی را ذخیره می‌کنند.

- کاهش دما: زمانی که دمای محیط کم می‌شود، میکروکپسول‌ها گرمایی را آزاد می‌کنند که پیش‌تر ذخیره کرده بودند.

Iqbal و همکاران [۹۳] توسعه الیاف پلی‌پروپیلنی دارای PCM میکروکپسول‌دار شده با خواص دما تنظیمی را گزارش کردند. میکروکپسول‌دار شده تا ۱۲٪ به‌طور موفق درون الیاف پلی‌پروپیلنی گنجانده شد که گرمای نهان ۹/۲ kJ/kg نشان داد. خواص مکانیکی و

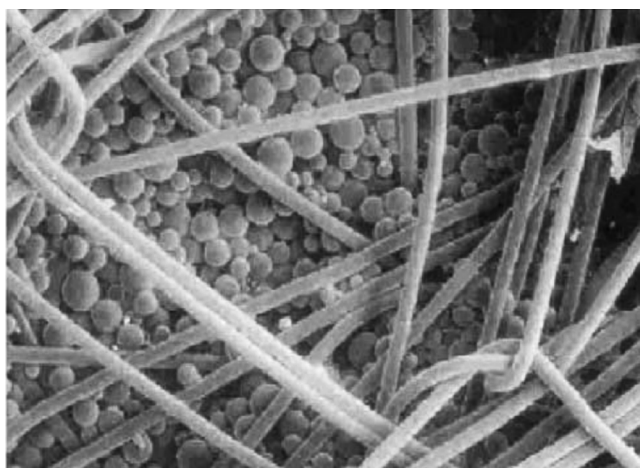


شکل ۱۸- (a) طرح کلی سامانه گرمایش الکتریکی از کف با صفحه‌های PCM شکل‌پایدار و (b) آجرهای خاک‌رسی دارای ماکروکپسول‌های PCM [۳، ۲۰].
Fig. 18. (a) Schematic of under-floor electric heating system with shape stabilized PCM plates, and (b) clay bricks including PCM macrocapsules [3,20].

انتقال فاز مختلف تأخیر دماها را در مقایسه با سقف معمولی نشان داد. شار و میانگین دمای سطح بالایی و نیز مقدار بهره‌برداری از PCM، به‌طور شایان توجهی تحت تأثیر ضخامت لایه PCM قرار دارد. اثر شیب سقف‌ها بر عملکرد گرمایی دارای سقف‌های PCM ناچیز بود.

۵-۲ صنعت نساجی

ذخیره انرژی گرمایی، مبنای اصلی ساخت پارچه‌های تنظیم‌کننده دما بوده و جادادن PCM درون منسوجات به‌عنوان گسترده‌ترین روش برای ساخت منسوجات هوشمند دما تنظیمی است. هوشمندی در منسوجات بدین معنی است که منسوج می‌تواند شرایط محیطی را



(a)

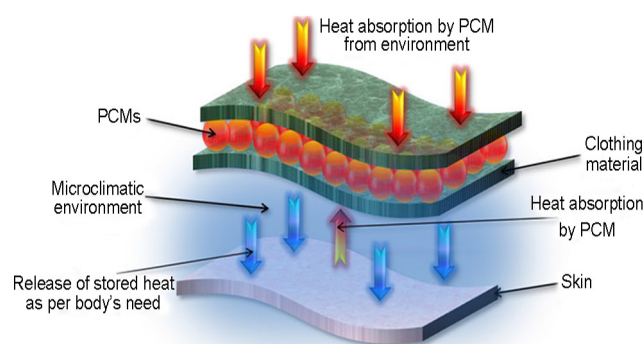


(b)

شکل ۱۹- میکروکپسول‌های PCM: (a) پوشش‌یافته روی سطح پارچه و (b) جاداده شده درون الیاف [۳۵].

Fig. 19. PCM microcapsules: (a) coated on the surface of fabric and (b) embedded within fiber [35].

می‌شود. هنگامی که دمای بدن کاهش می‌یابد، انرژی ذخیره‌شده آزاد شده و بدن گرم می‌شود. در حال حاضر، PCMها در کفش‌ها به‌ویژه در چکمه‌های اسکی، کوهنوردی، راننده‌های خودروهای مسابقه‌ای و کفش‌های گلف نیز استفاده می‌شوند. فناوری تغییر فاز به‌طور مستقیم به تغییرات دما در خارج از لباس و بدن واکنش نشان می‌دهد. در چکمه‌های اسکی، PCM گرما را هنگامی جذب می‌کند که پاها گرمای بیش از حد تولید می‌کنند PCM گرمای ذخیره‌شده را به نقاط سرد منتقل می‌کند تا پا خنک شود. این حالت پاها را راحت نگه می‌دارد. از کاربردهای دیگر PCMها در پارچه‌های خودرو مانند پوشش صندلی برای تأمین آسایش گرمایی است [۱۰].



شکل ۲۰- اساس عملکرد PCMها درون منسوجات برای خاصیت دما تنظیمی [۹۶].

Fig. 20. Performance principle PCM into textiles for thermo-regulating property [96].

شکل‌شناسی الیاف تهیه‌شده بررسی شد. نتایج نشان داد، این الیاف می‌توانند به‌عنوان پارچه‌های هوشمند در پرده‌ها، مبلمان و در پوشش‌های داخل خودرو به‌کار گرفته شوند. Zhao و همکاران [۹۴] PCM میکروکپسول‌دار شده را با هسته n-اکتادکان و پوسته فیبروئین ابریشم طبیعی تهیه کردند که گرمای نهان 88 kJ/kg نشان دادند. نتایج حاکی از آن است که مواد جدید توسعه‌یافته انتخابی کارآمد برای تولید پارچه‌هایی با خواص دما تنظیمی هستند. در پژوهش دیگری، الیاف کامپوزیتی بسیار نرم لوریک اسید-پلی اتیلن ترفتالات (LA/PET) به‌شکل PCM ماتریس پلیمری با شکل تثبیت‌شده به‌کمک روش الکترورسی توسعه یافتند. در این مطالعه، الیاف کامپوزیتی بسیار نرم LA/PET تهیه‌شده با FE-SEM، DSC و آزمون کشش بررسی شدند. نتایج نشان داد، الیاف الکترورسی‌شده دارای سطحی نرم، شکل استوانه‌ای و قطر متوسط حدود 710 nm بودند. همچنین، گرمای نهان ذوب الیاف کامپوزیتی $70/76 \text{ kJ/kg}$ بود. اگرچه خواص مکانیکی الیاف کامپوزیتی الکترورسی‌شده کمتر از الیاف PET خالص الکترورسی‌شده بود، آن‌ها استحکام کششی مناسبی را برای کاربرد در ذخیره انرژی خورشیدی و منسوجات دما تنظیمی نشان دادند [۹۵].

پیش‌تر کاربرد اصلی PCMها در لباس‌ها و دستکش‌های فضا نوردی بود. اما، امروزه این مواد در کالاهای مصرفی نیز کاربرد دارند و از منسوجات با خواص دما تنظیمی به‌طور گسترده استفاده می‌شود. میکروکپسول‌های گنجانده‌شده درون لحاف، بالش و تشک، کنترل دما را در بستر فراهم می‌کنند. هنگامی که دمای بدن افزایش می‌یابد، انرژی گرمایی اضافی جذب شده و بدن خنک

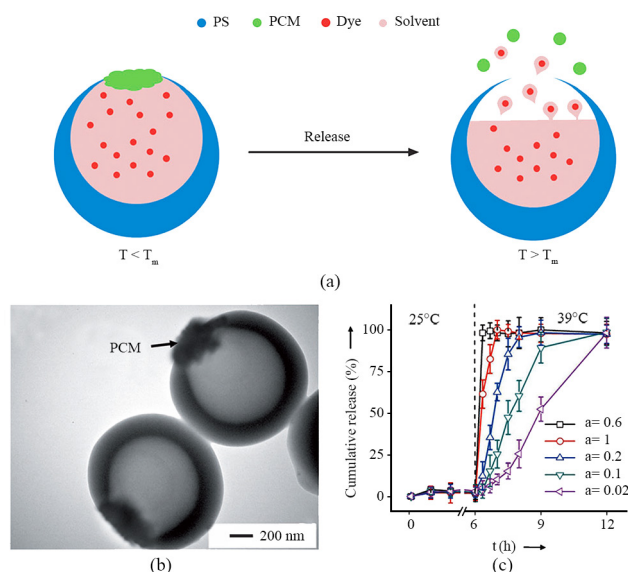
۳-۵ صنعت پزشکی و دارویی

PCMها در حال حاضر به‌عنوان مواد کارآمدی برای کاربردهای مختلف پزشکی در نظر گرفته می‌شوند. همچنان‌که PCMها با خرداقلیم (microclimate) اطراف بدن انسان برهم‌کنش می‌کنند، به نوسانات دمایی ناشی از تغییرات سطح فعالیت و محیط بیرونی پاسخ می‌دهند. بنابراین، پارچه‌های عمل‌آوری‌شده با میکروکپسول‌های PCM در لباس‌های جراحی، مواد رختخواب بیمار، زخم‌پوش‌ها و محصولات تنظیم دمای بدن بیمار در بخش مراقبت‌های ویژه کاربردهای زیادی دارند. پارچه‌های عمل‌آوری‌شده با PEG برای کاربردهای پزشکی و بهداشتی، که در آن انتقال مایع و خواص ضدباکتری مدنظر است، مانند گاز طبی جراحی، پوشک و محصولات بی‌اختیاری مفید هستند. پارچه‌های ذخیره‌ساز گرما با خواص دماتنظیمی، دمای پوست را در محدوده راحتی بدن حفظ می‌کنند، بنابراین می‌توان از آن‌ها به‌عنوان پوشش برای درمان سوختگی و سرما/گرمادرمانی استفاده کرد [۹]. PCMها کاربردهای پزشکی بسیاری در انتقال خون و واکسن‌ها دارند. واکسن‌ها فقط در صورتی مؤثر هستند که در محدوده دمایی باریک $2-8^{\circ}\text{C}$ باقی بمانند. اما وقتی ظرف حمل واکسن باز می‌شود، دمای داخل آن تغییر می‌کند. در آب‌وهوای گرم با برق ناپایدار، اغلب از بسته‌های یخ برای جلوگیری از گرمایش بیش از حد در زنجیره تأمین واکسن استفاده می‌شود. اما از آنجا که یخ، واکسن را تا دمای کمتر از حد توصیه‌شده سرد می‌کند، واکسن یخ می‌زند و بی‌اثر می‌شود. در حال حاضر، تعدادی از PCMها در حال بررسی هستند تا هنگام قرارگیری درون جعبه‌های حمل واکسن بتوانند طول عمر واکسن را تا یک دهه افزایش دهند [۱۳].

دارورسانی حساس به محرک راهکار کارآمدی برای رهایش دارو بر اساس نیاز در ناحیه هدف است. به‌طور معمول، دما به‌عنوان محرکی برای رهایش دارو استفاده می‌شود، زیرا دمای موضعی بدن در پاسخ به شرایط محیط و حتی برخی از بیماری‌ها می‌تواند تغییر کند. اما، فقط تعداد انگشت‌شماری از مواد حساس به دما، خواص رهایش حساس به دما را نیز نشان می‌دهند. برخی از این نمونه‌ها، پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (PNIPAAm) و مشتقات آن، پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلی (لاکتیک-co-گلیکولیک اسید)، پلی (اتیلن گلیکول) (PLGA و PEG)، پلی (ارگانوفسفازن‌ها) و نیز پلی ساکارید و مشتقات آن‌ها هستند. اما، سامانه‌های رهایش داروی ساخته‌شده از این مواد عیب‌هایی نیز دارند که استفاده از آن‌ها را در کاربردهای بالینی محدود می‌کند. برخی از این عیب‌ها شامل زیست‌تخریب‌ناپذیری و سمیت شایان توجه (برای PNIPAAm)، نیاز به فراوری با دمای زیاد برای بارگذاری دارو (برای کوپلیمرهای

قطعه‌ای بر پایه PLGA و PEG)، نیاز به سامانه گرمایش اضافی برای شروع رهایش، رفتارهای نایک‌نواخت در رهایش دارو، بازده کپسول‌دار شدن کم و مقدار ناکافی بارگذاری دارو است. افزون بر این، اکثر سامانه‌های رهایش بر پایه هیدروژل، به دلیل نفوذ آزاد دارو از راه ساختار متخلخل هیدروژل، مقدار شایان توجهی از رهایش دارو را در نقطه اولیه نشان می‌دهند. در این راستا، رهایش دارو در هیدروژل‌ها و ذرات کلئیدی بر پایه PNIPAAm بلافاصله پس از ساخت آن‌ها انجام می‌شود که این موضوع دستیابی به کنترل دقیق رهایش را دشوار می‌سازد [۹۷]. PCMها دسته جدیدی از مواد حساس به دما را ارائه می‌دهند که می‌توانند به‌عنوان سامانه دارورسانی با خواص دماتنظیمی استفاده شوند، زیرا انتقال جامد-مایع PCM در پاسخ به تغییرات دما می‌تواند نفوذپذیری دارو یا حامل آن را کنترل کند. PCMهای جامد در دماهای کمتر از دماهای ذوب، عبور مولکول‌های دارو یا حامل‌های آن‌ها را مسدود می‌کنند و هنگامی که دما به بیش از دمای ذوب افزایش می‌یابد، دارو آزاد می‌شود. الکل‌ها و اسیدهای چرب به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تجزیه‌پذیری، گزینه‌های خوبی برای این کاربرد هستند. این مواد قابلیت انتقال جامد-مایع برگشت‌پذیر را در پاسخ به تغییرات دما دارند [۱۵].

در پژوهشی، سامانه رهایش داروی کنترل‌شده با دما از ذرات توخالی پلیمری با منفدی روی سطح آن‌ها تهیه شد. منفذ، بارگذاری سریع و کارآمد مولکول‌های کوچک، درشت‌مولکول‌ها و حتی نانوذرات با حداقل اندازه ۵۰ nm را امکان‌پذیر می‌سازد. رهایش کنترل‌شده با دما می‌تواند با بسته‌شدن منفذ به‌وسیله PCM دارای قابلیت انتقال جامد-مایع برگشت‌پذیر در پاسخ به تغییرات دما تحقق یابد. در کمتر از دمای ذوب، PCM در حالت جامد قرار دارد تا به‌طور کامل مانع از عبور گونه‌های کپسول‌دار شده شود. هنگامی که دما از دمای ذوب PCM بیشتر شود، PCM به‌سرعت به حالت مذاب در می‌آید و گونه‌های کپسول‌دار شده آزاد می‌شوند. شکل ۲۱ طرح کلی ساخت ذرات توخالی پلیمری با حفره‌هایی در سطح آن‌ها در چهار مرحله شامل نفوذ تولوئن به داخل دانه‌های پلی‌استیرن (PS) که درون فیلم نازکی از پلی (۴-وینیل پیریدین) (P4VP) گنجانده شده‌اند، انجماد سریع با N_2 مایع، تبخیر تولوئن با خشک‌کردن انجمادی و حذف فیلم P4VP را نشان می‌دهد. دانه‌های PS با اندازه یکنواخت روی زیرلایه نسبتاً نرم دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) قرار داده شدند. سپس، با زیرلایه بسیار صلب PDMS برای جلوگیری از انبوهش دانه‌ها ساییده شدند. از آنجا که PDMS بسیار صلب نیروی چسبندگی کمتری دارد، سایش مکانیکی می‌تواند حتی به توزیع دانه‌ها بدون کندن آن‌ها از زیرلایه نرم PDMS کمک کند. سپس، دانه‌ها درون فیلم



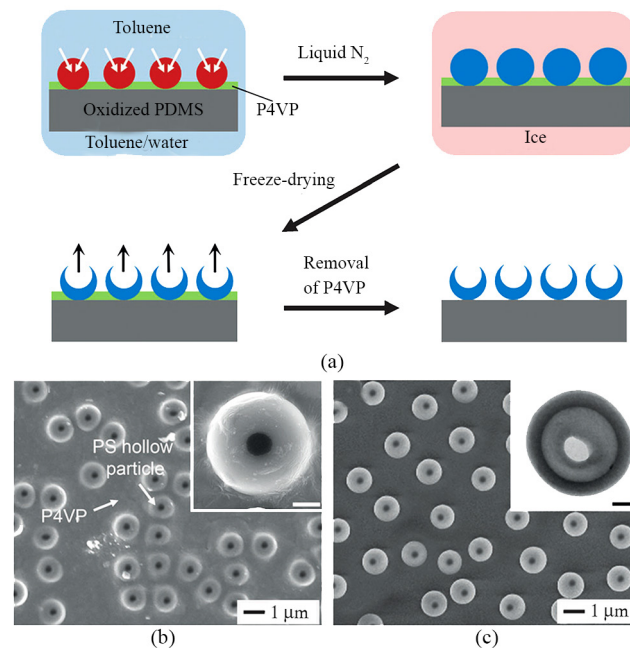
شکل ۲۲- (a) رهایش رنگینه از ذره پلیمری توخالی مسدود شده با PCM، (b) عکس TEM نشانگر ذرات مسدود شده با ۱-تترادکانول و (c) نیم‌رخ رهایش رودامین B از ذرات پوشش‌یافته با مخلوط دوتایی PCM‌های متشکل از ۱-تترادکانول و لوریک اسید در محلول بافر با pH برابر ۷/۴ [۹۹، ۱۶].

Fig. 22. (a) Release of dye from a polymeric hollow particle whose surface opening was corked by a PCM, (b) TEM image showing the particles corked with 1-tetradecanol, and (c) release profiles of rhodamine B from the particles capped by a binary mixture of PCMs consisting of 1-tetradecanol and lauric acid in a buffer solution at pH 7.4. [16,99].

است. این موضوع برای کشت برخی از گیاهان ظریف در نوسانات شرایط آب‌وهوایی بسیار مؤثر و مفید است. واضح است، PCM‌ها دارای طیف گسترده‌ای از کاربردها در مسیر زندگی هستند [۱۰].

۶- نتیجه‌گیری

ذخیره‌سازی انرژی گرمایی با استفاده از PCM‌ها از کارآمدترین روش‌ها برای ذخیره و آزادسازی انرژی گرمایی در دمای نسبتاً ثابت با چگالی ذخیره‌سازی زیاد است. طبق مطالب پیش‌گفته، هیچ ماده تغییر فازی نمی‌تواند همه نیازهای مدنظر را به‌طور کامل برآورده کند. همیشه نقص‌هایی مانند ابرسرمایش، جدایی فاز، رسانندگی گرمایی کم، نشت در حالت مذاب و ناپایداری عملکردی وجود دارد. در این میان پلیمرهایی مانند PEG‌ها به‌دلیل داشتن ویژگی‌های



شکل ۲۱- (a) طرح کلی از روش ساخت ذرات توخالی پلیمری با منفذی کوچک روی سطح آن‌ها در چهار مرحله و عکس‌های SEM نشانگر ذرات PS (b) با منفذی روی سطح آن‌ها و (c) پس از حذف گزینشی فیلم P4VP [۹۹].

Fig. 21. (a) Schematic illustration of the procedure for generating polymer hollow particles carrying a small hole on the surface in four steps and SEM images showing the PS particles (b) with a hole on the surface, and (c) after selective removal of P4VP film [99].

نازکی از P4VP قرار گرفتند. نتایج نشان داد، استفاده از مخلوط PCM‌های دوتایی (۱-تترادکانول و لوریک اسید) با دماهای ذوب متفاوت برای سفارشی‌کردن رفتار ذوب PCM‌ها، رهایش رنگینه آلی با روش کنترل‌شده از ذرات پلیمری توخالی را حتی در دمای ۳۹°C امکان‌پذیر می‌سازد [۹۸، ۹۹] (شکل ۲۲).

۴-۵ صنعت کشاورزی

افزایش استفاده از گلخانه‌های کشاورزی خورشیدی برای ازدیاد کیفیت و بهره‌وری گیاهان در چند سال گذشته شایان توجه است. گلخانه کارآمد دمای داخلی، رطوبت، شدت نور و ترکیب گاز داخلی را با مصرف انرژی کنترل می‌کند. بدین دلیل، تعداد زیادی از گلخانه‌های خورشیدی غیرفعال از مواد ذخیره‌ساز گرمای نهان استفاده می‌کنند. در مطالعه‌ای، از کمپلکس‌های فلزی حل‌شده در PCM برای کنترل هم‌زمان دما و شدت نور درون گلخانه‌های کشاورزی استفاده شده

میکروکپسول‌ها، اندازه کپسول مدنظر، نوع مواد هسته و پوسته، ضخامت پوسته میکروکپسول و خواص گرمایی و مکانیکی کپسول وابسته است. از این رو، برای دستیابی به نتیجه‌ای رضایت‌بخش، فرایند باید سفارشی انجام شود. ناپایداری و ابرسرمایش PCM‌های میکروکپسول‌دار شده هنوز به پژوهش‌های بیشتری نیاز دارد و به ترتیب به کمک نانوکپسول‌دار شدن PCM‌ها و مواد هسته چندفازی می‌توان بدان دست یافت. امروزه، PCM‌های بسیار کارآمد به‌طور فزاینده در بخش‌های مختلف صنعتی مانند ساختمان‌سازی، نساجی، پزشکی، کشاورزی و الکترونیک به کار گرفته می‌شوند. از سوی دیگر، با توجه به رشد روزافزون جمعیت، پیشرفت فناوری و بهبود کیفیت زندگی، مصرف انرژی نیز همگام با آن در حال افزایش است. بنابراین می‌توان با اطمینان پیش‌بینی کرد، در آینده نزدیک با توجه به پیشرفت روزآمد فناوری PCM، که از اوایل دهه ۱۹۸۰ راه زیادی را طی کرده است، این فناوری روش ذخیره انرژی گرمایی غالب خواهد بود.

مطلوب، به عنوان PCM برای انواع کاربردهای ذخیره‌سازی گرمایی در ساختمان‌ها، منسوجات، اسفنج‌ها و الیاف به کار گرفته می‌شوند. اگرچه در این میان، کاربرد پلیمرها به‌طور عمده به عنوان PCM مورد غفلت قرار گرفته که ممکن است، به دلیل حساسیت آن‌ها نسبت به تخریب گرمایی و گرماکسایشی باشد. اما، رسانندگی و پایداری گرمایی آن‌ها را می‌توان به راحتی با گنجاندن افزودنی‌ها درون پلیمر تعدیل کرد. در سال‌های اخیر، افزایش رسانندگی گرمایی PCM‌ها با افزودن پرکننده‌های دارای رسانندگی گرمایی زیاد، به‌طور عمده مواد بر پایه کربن و فلز و روش‌های کپسولی کردن PCM‌ها مطالعه شده است که از این میان کپسول‌دار شدن، روش مؤثری برای افزایش سرعت انتقال گرماست. PCM‌های میکروکپسول‌دار شده، با روش‌های مختلف فیزیکی، فیزیکی-شیمیایی و شیمیایی تهیه می‌شوند. رایج‌ترین روش‌ها برای تولید PCM‌های میکروکپسول‌دار شده، پلیمرشدن‌های بین‌سطحی، تعلیقی و امولسیون، کومه‌شدن و خشک کردن افشانه‌ای هستند. انتخاب روش میکروکپسول‌دار شدن به عملکرد ویژه

۲- مراجع

1. Tebaldi M.L., Belardi R.M., and Montoro S.R., *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems*, Chapt. 8, 155-169, Elsevier, 2016.
2. Dwivedi V.K., Tiwari P., and Tiwari S., Importance of Phase Change Material (PCM) in Solar Thermal Applications: A Review, *The Proceeding of International Conference on Emerging Trends in Electrical, Electronics and Sustainable Energy Systems*, ICETEESES 2016, India, 11-12 March, 2016.
3. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., and Buddhi D., Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **13**, 318-345, 2009.
4. Ibrahim D. and Rosen M.A., *Thermal Energy Storage Systems and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, UK, 2011.
5. Kenisarin M. and Mahkamov M., Solar Energy Storage Using PCMs, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **11**, 1913-1965, 2007.
6. Sharma S.D. and Sagara K., Latent Heat Storage Materials and Systems: A Review, *Int. J. Green Energy*, **2**, 1-56, 2005.
7. Alva G., Lin Y., Liu L., and Fang G., Synthesis, Characterization and Applications of Microencapsulated phase Change Materials in Thermal Energy Storage: A Review, *Energy Build.*, **144**, 276-294, 2017.
8. Khyad A., Samrani H., and Bargach M.N., State of the Art Review of Thermal Energy Storage Systems Using PCM Operating with Small Temperature Differences: Focus on Paraffin, *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**, 1184-1192, 2016.
9. Mondal S., Phase Change Materials for Smart Textiles-An Overview, *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 1536-1550, 2008.
10. Fleischer A.S., *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*, Springer, USA, Chapt.3, 2015.
11. Nazir H., Batool M., Osorio F.J.B., Isaza-Ruiz M., Xu X., Vignarooban K., Patrick P., and Kannan A.M., Recent Developments in Phase Change Materials for Energy Storage Applications: A Review, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **129**, 491-523, 2019.
12. Mishra A., Shukla A., and Sharma A., Latent Heat Storage Through Phase Change Materials, *Resonance*, **20**, 532-541, 2015.
13. Pielichowska K. and Pielichowski K., Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Prog. Mater. Sci.*, **65**, 67-123, 2014.
14. Shukla A., Sharma A., Shukla M., and Chen C.R., Development of Thermal Energy Storage Materials for Biomedical Applications, *J. Med. Eng. Technol.*, **39**, 363-368, 2015.
15. Pasupathy A., Velraj R., and Seeniraj R.V., Phase Change Material-Based Building Architecture for Thermal Management

- in Residential and Commercial Establishments, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **12**, 39-64, 2008.
16. Choon Hyun D., Levinson N.S., Jeong U., and Xia Y., Emerging Applications of Phase-Change Materials (PCMs): Teaching an Old Dog New Tricks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3780-3795, 2014.
 17. Patel J.H., Darji P.H., and Qureshi M.N., Phase Change Material with Thermal Energy Storage System and Its Applications: A Systematic Review, *Indian J. Sci. Technol.*, **10**, 2017. DOI: 10.17485/ijst/2017/v10i13/112365
 18. Sarier N. and Onder E., Organic Phase Change Materials and Their Textile Applications: An Overview, *Thermochimica Acta*, **540**, 7-60, 2012.
 19. Tyagi V.V. and Buddhi D., PCM Thermal Storage in Buildings: A State of Art, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **11**, 1146-1166, 2007.
 20. Mohamed S.A., Al-Sulaiman F.A., Ibrahim N.I., Zahir M.H., Al-Ahmed A., Saidura R., Yılbaş B.S., and Sahin A.Z., A Review on Current Status and Challenges of Inorganic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Systems, *Sust. Energy Rev.*, **70**, 1072-1089, 2017.
 21. Sarbu I. and Sebarchievici C., A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage, *Sustainability*, **10**, 191, 2018. DOI: 10.3390/su10010191
 22. Tatsidjoudoung P., Le Pierres N., and Luo L., A Review of Potential Materials for Thermal Energy Storage in Building Applications, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **18**, 327-349, 2013.
 23. Weingrill H.M., *Polymeric Phase-Change Materials: Applicability, Functionalization and Long-Term Stability*, PhD Thesis, Department Polymer Engineering and Science, University of Leoben, Austria, 2019.
 24. Cai Y., Wei Q., Huang F., Lin S., Chen F., and Gao W., Thermal Stability, Latent Heat and Flame Retardant Properties of the Thermal Energy Storage Phase Change Materials Based on Paraffin/High Density Polyethylene Composites, *Renew. Energy*, **34**, 2117-2123, 2009.
 25. Alkan C. and Sari A., Fatty Acid/Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Blends as Form-Stable Phase Change Materials for Latent Heat Thermal Energy Storage, *Solar Energy*, **82**, 118-124, 2008.
 26. Sari A., Alkan C., Karaipekli A., and Onal A., Preparation, Characterization and Thermal Properties of styrene Maleic Anhydride Copolymer (SMA)/Fatty Acid Composites as Form Stable Phase Change Materials, *Energy Convers. Manag.*, **49**, 373-380, 2008.
 27. Chen C., Wang L., and Huang Y., Morphology and Thermal Properties of Electro-spun Fatty Acids/Polyethylene Terephthalate Composite Fibers as Novel Form-Stable Phase Change Materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **62**, 3515-3517, 2008.
 28. Kaygusuz K., Alkan C., Sari A., and Uzun O., Encapsulated Fatty Acids in an Acrylic Resin as Shape-Stabilized Phase Change Materials for Latent Heat Thermal Energy Storage, *Energy Source. Part A*, **30**, 1050-1059, 2008.
 29. Arce M.E., Alvarez M.A.F., Garcia A.S., and Luhrs C.C., Novel Formulations of Phase Change Materials-Epoxy Composites for Thermal Energy Storage, *Materials*, **11**, 195, 2018. DOI: 10.3390/ma11020195
 30. Fan L. and Khodadadi J.M., Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: A Review, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 24-46, 2011.
 31. Lin Y., Jia Y., Alva G., and Fang G., Review on Thermal Conductivity Enhancement, Thermal Properties and Applications of Phase Change Materials in Thermal Energy Storage, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **82**, 2730-2742, 2018.
 32. Salunkhe P.B. and Shembekar P.S., A Review on Effect of Phase Change Material Encapsulation on the Thermal Performance of a System, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **16**, 5603-5616, 2012.
 33. Regin F.A., Solanki S.C., and Saini J.S., Heat Transfer Characteristics of Thermal Energy Storage System Using PCM Capsules: A Review, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **12**, 2438-2458, 2008.
 34. Jamekhorshid A., Sadrameli S.M., and Farid M., A Review of Microencapsulation Methods of Phase Change Materials (PCMs) as a Thermal Energy Storage (TES) Medium, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **31**, 531-542, 2014.
 35. Zhaoa C.Y. and Zhangb G.H., Review on Microencapsulated Phase Change Materials (MEPCMs): Fabrication, Characterization and Applications, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **15**, 3813-3832, 2011.
 36. Giro-Paloma J., Martínez M., Cabeza L.F., and Fernández A.I., Types, Methods, Techniques, and Applications for Microencapsulated Phase Change Materials (MPCM): A Review, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **53**, 1059-1075, 2016.
 37. Werner R., Compatibility of Organic Latent Heat Storage Materials and Plastic Container Materials, *Heat Recovery Systems and CHP*, **7**, 383-388, 1987.

38. Sun G. and Zhang Z., Mechanical Strength of Microcapsules Made of Different Wall Materials, *Inte. J. Pharmaceut.*, **242**, 307-311, 2002.
39. Zhang H. and Wang X., Synthesis and Properties of Microencapsulated n-Octadecane with Polyuria Shells Containing Different of Segments for Heat Energy Storage and Thermal Regulation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1366-1376, 2009.
40. Umair M.M., Zhang Y., Iqbal K., Zhang S., and Tang B., Novel Strategies and Supporting Materials Applied to Shape-Stabilize Organic Phase Change Materials for Thermal Energy Storage-A Review, *Appl. Energy*, **235**, 846-873, 2019.
41. Borreguero A.M., Valverde J.L., Rodriguez J.F., Barber A.H., Cubillo J.J., and Carmon M., Synthesis and Characterization of Microcapsules Containing Rubitherm®RT27 Obtained by Spray Drying, *Chem. Eng. J.*, **166**, 384-390, 2011.
42. Konuklu Y., Unal M., and Paksoy H.O., Microencapsulation of Caprylic Acid with Different Wall Materials as Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells B*, **120**, 536-542, 2014.
43. Zhang Y., Lin W.J., Yang R., Zhang Y.P., and Zhang Q.W., Preparation and Thermal Property of Phase Change Material Microcapsules by Phase Separation, *Mater. Sci. Forum.*, **561-565**, 2293-2296, 2007.
44. Yang R., Zhang Y., Wang X., Zhang Y., and Zhang Q., Preparation of n-Tetradecane-Containing Microcapsules with Different Shell Materials by Phase Separation Method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1817-1822, 2009.
45. Gharsallaoui A., Roudaut G., Chamblin O., Voilley A., and Saurel R., Applications of Spray-Drying in Microencapsulation of Food Ingredients: An Overview, *Food Res. Int.*, **40**, 1107-1121, 2007.
46. Wang L.Y. and Tsai P.S., and Yang Y.M., Preparation of Silica Microspheres Encapsulating Phase-Change Material by Sol-Gel Method in O/W Emulsion, *J. Microencapsul.*, **23**, 3-14, 2006.
47. Zhang H., Wang X., and Wu D., Silica Encapsulation of n-Octadecane via Sol-Gel Process: A Novel Microencapsulated Phase-Change Material with Enhanced Thermal Conductivity and Performance, *J. Colloid Interf. Sci.*, **343**, 246-255, 2010.
48. Lu S., Shen T., Xing J., Song Q., Shao J., Zhang J., and Xin C., Preparation and Characterization of Cross-Linked Polyurethane Shell Microencapsulated Phase Change Materials by Interfacial Polymerization, *Mater. Lett.*, **211**, 36-39, 2018.
49. Guang-Long Z., Xiao-Zheng L., Zhi-Cheng T., Li-Xian S., and Tao Z., Microencapsulation of n-Hexadecane as a Phase Change Material in Polyuria, *Acta Phys. Chim. Sic.*, **20**, 90-93, 2004.
50. Lan X.Z., Tan Z.C., Zou G.L., Sun L.X., and Zhang T., Microencapsulation of n-Eicosane as Energy Storage Material, *Chinese J. Chem.*, **22**, 411-444, 2004.
51. Liang C., Lingling X., Hongbo S., and Zhibin Z., Microencapsulation of Butylstearate as a Phase Change Material by Interfacial Polycondensation in a Polyurea System, *Energy Convers. Manag.*, **50**, 723-7299, 2009.
52. Wei J., Li Z., Liu L., and Liu X., Preparation and Characterization of Novel Polyamide Paraffin MEPCM by Interfacial Polymerization Technique, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4588-4593, 2013.
53. Zhang H.Z., Sun S.Y., Wang X.D., and Wu D.Z., Fabrication of Microencapsulated Phase Change Materials Based on n-Octadecane Core and Silica Shell Through Interfacial Polycondensation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **389**, 104-117, 2011.
54. Liang C., Lingling X., Hongbo S., and Zhibin Z., Microencapsulation of Butyl Stearate as a Phase Change Material by Interfacial Polycondensation in a Polyurea System, *Energy Convers. Manage.*, **50**, 723-729, 2009.
55. Zhang H.Z. and Wang X.D., Fabrication and Performances of Microencapsulated Phase Change Materials Based on n-Octadecane Core and Resorcinol-Modified Melamine-Formaldehyde Shell, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **332**, 129-138, 2009.
56. Khakzad F., Alinejad Z., Rezaee Shirin-Abadi A., Ghasemi M., and Mahdavian A.R., Optimization of Parameters in Preparation of PCM Microcapsules Based on Melamine Formaldehyde Through Dispersion Polymerization, *Colloid. Polym. Sci.*, **292**, 355-368, 2014.
57. Alinejad Z., Khakzad F., Rezaee Shirin-Abadi A., Ghasemi M., and Mahdavian A.R., Preparation of Melamine-Formaldehyde Microcapsules Containing Hexadecane as a Phase Change Material: The Effect of Surfactants Type and Concentration, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 33-44, 2013.
58. Lashgari S., Arabi H., Mahdavian A.R., and Ambrogi V., Thermal and Morphological Studies on Novel PCM Microcapsules Containing n-Hexadecane as the Core in a Flexible Shell, *Appl. Energy*, **190**, 612-622, 2017.
59. Lashgari S., Mahdavian A.R., Arabia H., Ambrogi V., and

- Marturano V., Preparation of Acrylic PCM Microcapsules with Dual Responsivity to Temperature and Magnetic Field Changes, *Eur. Polym. J.*, **101**, 18-28, 2018.
60. Mahdiah A., Mahdavian A.R., and Salehi-Mobarakeh H., Chemical Modification of Magnetite Nanoparticles and Preparation of Acrylic-base Magnetic Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization, *J. Magn. Magn. Mater.*, **426**, 230-238, 2017.
61. Mahdavian A.R., Ashjari M., and Makoo A.B., Preparation of Poly(styrene-methyl methacrylate)/SiO₂ Composite Nanoparticles via Emulsion Polymerization, An Investigation into the Compatibilization, *Eur. Polym. J.*, **43**, 336-344, 2007.
62. Mahdavian A.R., Sarrafi Y., and Shabankareh M., Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology III: Preparation and Characterization of Nano Al₂O₃-Poly(styrene-methyl methacrylate) Particles via Miniemulsion Polymerization, *Polym. Bull.*, **63**, 329-340, 2009.
63. Hasanzadeh I., Mahdavian A.R., and Barikani M., Preparation of Acrylic/MWNTs Nanocomposite Latexes via Ultrasonically-Assisted Emulsion Polymerization: A Comparative Study, *Eur. Polym. J.*, **75**, 104-115, 2016.
64. Rahim-Abadi M.M., Mahdavian A.R., Gharieh A., and Salehi-Mobarakeh H., Chemical Modification of TiO₂ Nanoparticles as an Effective way for Encapsulation in Polyacrylic Shell via Emulsion Polymerization, *Prog. Org. Coat.*, **88**, 310-315, 2015.
65. Gharieh A., Khoe S., and Mahdavian A.R., Emulsion and Miniemulsion Techniques in Preparation of Polymer Nanoparticles with Versatile Characteristics, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **269**, 152-186, 2019.
66. Ma S., Song G., Li W., Fan P., and Tang G., UV Irradiation-Initiated MMA Polymerization to Prepare Microcapsules Containing Phase Change Paraffin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1643-1647, 2010.
67. Alay S., Göde F., and Alkan C., Synthesis and Thermal Properties of Poly(n-butyl acrylate)/n-Hexadecane Microcapsules Using Different Cross-Linkers and Their Application to Textile Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2821-2829, 2011.
68. Liu C., Rao Z., Zhao J., Huo Y., and Li Y., Review on Nanoencapsulated Phase Change Materials: Preparation, Characterization and Heat Transfer Enhancement, *Nano Energy*, **13**, 814-826, 2015.
69. Sukhorukov G., Fery A., and Möhwald H., Intelligent Micro- and Nanocapsules, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 885-897, 2005.
70. Fang Y., Kuang S., Gao X., and Zhang Z., Preparation and Characterization of Novel Nanoencapsulated Phase Change Materials, *Energy Convers. Manag.*, **49**, 3704-3707, 2008.
71. Wang Y., Zhang Y., Xia T., Zhao W.J., and Yang W.H., Effects of Fabricated Technology on Particle Size Distribution and Thermal Properties of Stearic-Eicosanoic Acid/Polymethyl Methacrylate Nanocapsules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **120**, 481-490, 2014.
72. Baek K.H., Lee J.Y., and Kim J.H., Core/Shell Structured PCM Nanocapsules Obtained by Resinfortified Emulsionprocess, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **28**, 1059-1065, 2007.
73. Rezaee Shirin-Abadi A., Mahdavian A.R., and Khoe S., New Approach for the Elucidation of PCM Nanocapsules Through Miniemulsion Polymerization with an Acrylic Shell, *Macromolecules*, **44**, 7405-7414, 2011.
74. Rezaee Shirin-Abadi A., Khoe S., Maleki Rahim-Abadi M., and Mahdavian A.R., Kinetic and Thermodynamic Correlation for Prediction of Morphology of Nanocapsules with Hydrophobic Core via Miniemulsion Polymerization, *Colloid. Surf A: Physicochem. Eng. Asp.*, **462**, 18-26, 2014.
75. Fu W., Liang X., Xie H., Wang S., Gao X., Zhang Z., and Fang Y., Thermophysical Properties of n-Tetradecane@Polystyrene-Silicacomposite Nanoencapsulated Phase Change Material Slurry for Cold Energy Storage, *Energy Build.*, **136**, 26-32, 2017.
76. Xi P., Zhao T., Xia L., Shu D., Ma M., and Cheng B., Fabrication and Characterization of Dual-Functional Ultrafine Composite Fibers with Phase-Change Energy Storage and Luminescence Properties, *Sci. Rep.*, **7**, 40390, 2017.
77. Zhang Y., Tang B., Wang L., Lu R., Zhao D., and Zhang S., Novel Hybrid Form-Stable Polyether Phase Change Materials with Good Fire Resistance, *Energy Storage Mater.*, **6**, 46-52, 2017.
78. Zhang Y., Gurzadyan G.G., Umair M.M., Wang W., Lu R., and Zhang S., Ultrafast and Efficient Photothermal Conversion for Sunlight-Driven Thermal-Electric System, *Chem. Eng. J.*, **344**, 402-409, 2018.
79. Zhang X., Deng P., Feng R., and Song J., Novel Gelatinous Shape-stabilized Phase Change Materials with High Heat Storage Density, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 1213-1218, 2011.
80. Constantinescu M., Dumitrache L., Constantinescu D., Anghel E.M., Popa V.T., Stoica A., and Olteanu M., Latent Heat

- Nanocomposite Building Materials, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2247-2254, 2010.
81. Kaygusuz K. and Sari A., High Density Polyethylene/Paraffin Composites as Form-Stable Phase Change Material for Thermal Energy Storage, *Energy Source., Part A*, **29**, 261-270, 2007.
 82. Sundararajan S., Samui A.B., and Kulkarni P.S., Shape-stabilized Poly(ethylene glycol) (PEG)-Cellulose Acetate Blend Preparation with Superior PEG Loading via Microwave-Assisted Blending, *Sol. Energy*, **144**, 32-39, 2017.
 83. Zhang L., Zhu J., Zhou W., Wang J., and Wang Y., Characterization of Polymethyl Methacrylate/Polyethylene glycol/Aluminum Nitride Composite as Form-Stable Phase Change Material Prepared by In Situ Polymerization Method, *Thermochim. Acta*, **254**, 128-34, 2011.
 84. Zhang Y., Wang L., Tang B., Lu R., and Zhang S., Form-Stable Phase Change Materials with High Phase Change Enthalpy from the Composite of Paraffin and Cross-Linking Phase Change Structure, *Appl. Energy*, **184**, 241, 2016.
 85. Sarier N. and Onder E., Thermal Characteristics of Polyurethane Foams Incorporated with Phase Change Materials, *Thermochim. Acta*, **454**, 90-98, 2007.
 86. Telkes M., Thermal Storage for Solar Heating and Cooling, *Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for Heating and Cooling of Buildings*, Charlottesville, University of Virginia, 1975.
 87. Feldman D., Khan M.A., and Banu D., Energy Storage Composite with an Organic Phase Change Material, *Sol. Energy Mater.*, **18**, 333-341, 1989.
 88. Feldman D., Shapiro M., Banu D., and Fuks C.J., Fatty Acids and Their Mixtures as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Sol. Energy Mater.*, **18**, 201-216, 1989.
 89. Feldman D., Banu D., Hawes D., and Ghanbari E., Obtaining an Energy Storing Building Material by Direct Incorporation of an Organic Phase Change Material in Gypsum Wallboard, *Sol. Energy Mater.*, **22**, 231-242, 1991.
 90. Barreneche C., Navarro L., deGracia A., Fernández A.I., and Cabeza L.F., In Situ Thermal and Acoustic Performance and Environmental Impact of the Introduction of a Shape-Stabilized PCM Layer for Building Applications, *Renew. Energy*, **85**, 281-286, 2016.
 91. Li D., Zheng Y., Liu C., and Wu G., Numerical Analysis on Thermal Performance of Roof Contained PCM of a Single Residential Building, *Energy Convers. Manage.*, **100**, 147-56, 2015.
 92. Khalil E., Application of Phase Change Materials in Textiles: A Review, *Int. J. Res. Rev.*, **2**, 261-294, 2015.
 93. Iqbal K. and Sun D., Development of Thermo-regulating Polypropylene Fiber Containing Microencapsulated Phase Change Materials, *Renew. Energy*, **71**, 473-479, 2014.
 94. Zhao L., Luo J., Wang H., Song G., and Tang G., Self-assembly Fabrication of Microencapsulated n-Octadecane with Natural Silk Fibroin Shell for Thermal Regulating Textiles, *Appl. Therm. Eng.*, **99**, 495-501, 2016.
 95. Chen C., Wang L., and Huang Y., A Novel Shape-Stabilized PCM: Electrospun Ultrafine Fibers Based on Lauric Acid/Polyethylene Terephthalate Composite, *Mater. Lett.*, **62**, 3515-3517, 2008.
 96. Prajapati D.G. and Kandasubramanian B., A Review on Polymeric-Based Phase Change Material for Thermo-Regulating Fabric Application, *Polym. Rev.*, 2019. DOI: 10.1080/15583724.2019.1677709
 97. Wang C., Hossain M., Ma L., Ma Z., Hickman J.J., and Su M., Highly Sensitive Thermal Detection of Thrombin Using Aptamer Functionalized Phase Change Nanoparticles, *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 437-443, 2010.
 98. Choi S.W., Zhang Y., and Xia Y., A Temperature-Sensitive Drug Release System Based on Phase-Change Materials, *Angew. Chem.*, **49**, 7904-7908, 2010.
 99. Hyun D.C., Lu P., Choi S.I., Jeong U., and Xia Y., Microscale Polymer Bottles Corked with a Phase-Change Material for Temperature-Controlled Release, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10468-10471, 2013.