

Thermal Protection Performance of Phase Changing Material Based on Polyethylene Glycol

Leila Sadat Ahmadi, Ahmad Reza Bahramian*, and Mehrdad Kokabi

Polymer Engineering Group, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 16 January 2012, accepted 2 July 2012

ABSTRACT

Phase change materials (PCM) are substances with a high heat of fusion which, through melting and solidifying at certain temperatures, are capable to store or release a large amount of energy. This phenomenon can be utilized in designing heat protective materials as well as in thermal energy storage systems. One of the approaches to avoid materials leaching from a structure, where PCMs are incorporated, is to blend them with suitable polymers. To have a proper blend it is necessary to choose a compatible polymer with a PCM. It is important to assess the optimized concentration of PCM in polymer matrix and the phase structure and morphology of the blend, which causes the best heat protection. In this work, the influence of polyethylene glycol (PEG) as PCMs in epoxy resin matrix on heat protection was investigated. A special performance test was designed to study time-temperature behavior of the prepared samples and DSC and SEM tests to observe the melting point, heat of fusion and morphology of the samples. The results indicated that increases in PCM content led to better heat protection and the best concentration for PEG was found to be 60% wt. Time-temperature curves show that increases of temperature for PCM samples is very slow compared with net epoxy sample. PCM samples curves show plateau in melting region. In this region, they show nearly 15°C temperature lower than a net epoxy sample. The plateau region makes a delay time in temperature increment, which is about 22 min for PEG samples compared with a net epoxy.

Keywords:

phase changing material,
epoxy,
polyethylene glycol,
thermal protection,
effective thermal
conductivity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

بررسی عملکرد حفاظت گرمایی مواد تغییردهنده فاز بر پایه پلی اتیلن گلیکول

لیلا سادات احمدی، احمدرضا بهرامیان*، مهرداد کوجبی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۰/۱۰/۲۶، پذیرش: ۹۱/۴/۱۲

چکیده

مواد تغییردهنده فاز موادی با گرمای ذوب زیاد هستند که با ذوب یا انجماد در دمای معین قابلیت ذخیره و آزادکردن مقادیر زیادی انرژی را دارند. از این پدیده می‌توان در کاربردهای حفاظت گرمایی یا ذخیره انرژی گرمایی استفاده کرد. از روش‌هایی که برای جلوگیری از نشست مواد تغییردهنده فاز به بیرون از ساختاری که در آن قرار گرفته‌اند، استفاده می‌شود، آمیخته‌کردن آنها با پلیمرهاست. مسئله مهم در این زمینه انتخاب پلیمر مناسب و سازگار با این مواد به عنوان نگه‌دارنده، درصد بهینه مواد تغییردهنده فاز در بستر پلیمر و چگونگی ریزساختار مناسب پلیمر و مواد تغییردهنده فاز برای کارایی بهتر سامانه حفاظت گرمایی است. در این پژوهش، اثر پلی اتیلن گلیکول به عنوان ماده تغییردهنده فاز در بستر اپوکسی، بر حفاظت گرمایی بررسی شده است. آزمون کاربردی ویژه‌ای برای بررسی و مقایسه رفتار دما - زمان نمونه‌ها طراحی شد و آزمون‌های DSC و SEM برای تعیین و مطالعه گرمای ذوب نمونه‌ها و ریزساختار آمیخته‌ها به کار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد، درصد بهینه برای پلی اتیلن گلیکول ۶۰ درصد وزنی است. همچنین، نتایج آزمون کاربردی نشان می‌دهد، افزایش درصد مواد تغییردهنده فاز سبب بهبود حفاظت گرمایی می‌شود. شیب اولیه افزایش دما در نمونه‌های حاوی مواد تغییردهنده فاز در مقایسه با نمونه اپوکسی کمتر است. در ناحیه ذوب مواد تغییردهنده فاز، افزایش دما بسیار کاهش می‌یابد و یک ناحیه جلگه‌ای در نمودار دما - زمان ایجاد می‌کند. اختلاف دما با نمونه اپوکسی در این ناحیه برای نمونه ۶۰ درصد وزنی پلی اتیلن گلیکول در حدود 15°C است و زمان تأخیر افزایش دما (تا 60°C) نسبت به نمونه اپوکسی در حدود ۲۲ min است.

واژه‌های کلیدی

مواد تغییردهنده فاز،
اپوکسی،
پلی اتیلن گلیکول،
حفاظت گرمایی،
رسانندگی گرمایی مؤثر

مقدمه

با توجه به افزایش نیاز به سامانه‌های تهویه هوا در دهه اخیر، افزایش نیاز به انرژی الکتریکی و کاهش سوخت‌های فسیلی، موضوع ذخیره انرژی گرمایی به‌طور عموم و استفاده از مواد تغییردهنده فاز در این زمینه به‌طور ویژه مسئله اصلی پژوهش‌ها در ۲۰ سال اخیر بوده است. موارد مزبور علاوه بر آلودگی ناشی از سوخت‌های فسیلی نیاز به استفاده از عایق‌ها را برای کاهش مصرف انرژی دو چندان می‌کند. استفاده از گرمای نهان و استفاده از مواد تغییردهنده فاز یکی از بهترین راه‌های ذخیره‌سازی انرژی و کاهش مصرف منابع موجود و جلوگیری از عبور انرژی است [۱]. تغییردهنده‌های فاز، موادی هستند که در دمای تغییر فاز خود قابلیت جذب و آزادسازی مقدار زیادی انرژی را دارند. مواد تغییردهنده فاز مختلفی بررسی شده و پیشرفت‌های چشمگیر و کاربردهای جدید در ابعاد مختلف زندگی یافته‌اند. امروزه، مواد تغییردهنده فاز کاربردهای مختلفی در ذخیره‌کننده‌های انرژی خورشیدی، عایق‌های ساختمانی، وسایل حمل‌ونقل و فضاپیماها یافته‌اند [۱، ۲]. این مواد، تنها سامانه حفاظت گرمایی هستند که به‌طور کامل مانع نفوذ انرژی گرمایی می‌شوند. همچنین، استفاده از آنها نیاز به سامانه‌های ایمن‌سازی مصرف انرژی را نیز حذف می‌کند. این مواد به شکل ریزکپسول و با سایر روش‌های مختلف در پلیمرها و اسفنج‌ها استفاده می‌شوند. از زمینه‌های بسیار قابل توجه در کاربرد این مواد سامانه‌های حفاظت گرمایی یا عایق‌های گرمایی است که استفاده از مواد تغییردهنده فاز در این زمینه روز به روز در حال افزایش است [۲].

سازوکار حفاظت گرمایی به وسیله این مواد بدین ترتیب است که انرژی رسیده به عایق‌های ساخته شده از این مواد به شکل انرژی نهان ذوب در مواد تغییردهنده فاز در حال انتقال فاز ذخیره می‌شود. بنابراین، استفاده از مواد تغییردهنده فاز، تنها فناوری است که بدون مصرف هیچ نوع انرژی افزایش دما را متوقف می‌کند. ذخیره‌سازی گرمای نهان هنگامی رخ می‌دهد که ماده تغییر فاز می‌دهد. این نوع ذخیره‌سازی براساس جذب و آزادسازی انرژی است.

تغییر فاز می‌تواند به شکل جامد - جامد، جامد - مایع، جامد - گاز و مایع - گاز انجام شود. در تغییر فاز جامد - جامد، گرما به شکل تغییر ماده از یک حالت بلوری به حالت دیگر خواهد بود. این تغییر فاز قابلیت ذخیره‌سازی کمتر و تغییر حجم کمتری نسبت به تغییر فاز جامد - مایع دارد، ولی از لحاظ شرایط نگهداری و ظرف‌های نگه‌دارنده نسبت به سایر حالت‌ها مشکلات کمتری دارد [۳].

تغییر فاز جامد - گاز و مایع - گاز دارای گرمای نهان تغییر فاز زیاد است، ولی تغییر حجم زیاد آن هنگام تغییر فاز مشکلاتی از لحاظ

نگهداری این مواد ایجاد می‌کند. تغییر حجم زیاد، این سامانه‌های ذخیره‌کننده را پیچیده می‌سازد. تغییر فاز جامد - مایع دارای گرمای نهان کمتری نسبت به تغییر فاز مایع - گاز است. اما به هر حال این تغییر فاز نیز دارای تغییر حجم کم (حدود ۱۰٪) است. تغییر فاز جامد - مایع از لحاظ اقتصادی توجه زیادی را به خود جلب کرده و نسبت به سایر حالت‌ها به دلیل محدوده دمای ذوب مختلف و شرایط استفاده آن پرکاربردتر است [۲، ۳].

مواد تغییردهنده فاز جامد - مایع به سه گروه عمده آلی، معدنی و ترکیبی دسته‌بندی می‌شوند. تعداد بی‌شماری مواد تغییردهنده فاز در محدوده‌های مختلف دمایی در دسترس هستند. این مواد دمای ذوب و گرمای نهان ذوب مختلفی دارند. مواد تغییردهنده فاز آلی شامل موم‌های پارافینی، اسیدهای چرب و پلیمرها (مثل پلی اتیلن گلیکول و پلی اتیلن شبکه‌ای شده) هستند. مواد تغییردهنده فاز معدنی شامل نمک‌های آب‌دار، فلزات و نمک‌ها هستند. مواد تغییردهنده فاز آلی در مقایسه با نوع معدنی خواص انتقال گرمای ضعیف‌تر، چگالی کم و احتمال آتشگیری بیشتری دارند. از طرف دیگر، کاربرد آنها ساده‌تر است و نیاز به پایدارکننده ندارند. نمک‌های آب‌دار به دلیل جدایی فاز نیاز به مواد پایدارکننده دارند [۴].

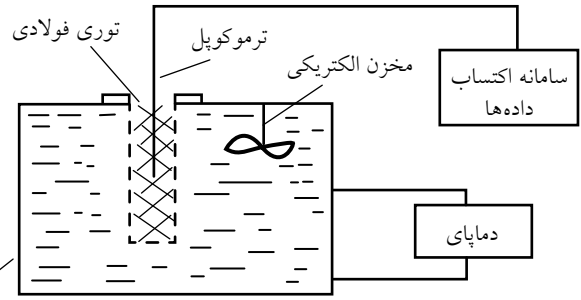
پلی اتیلن گلیکول پلیمری با فرمول عمومی $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ است. وزن مولکولی این پلیمر ۲۰۰ تا ۳۵۰۰ و دمای ذوب آن متناسب با وزن مولکولی است. تمایل به تبلور در وزن‌های مولکولی زیادتر دمای انجماد و گرمای تبلور را افزایش می‌دهد. مزیت استفاده از پلی اتیلن گلیکول، محدوده گسترده دمای ذوب و گرمای نهان ذوب آن است. اگر پلی اتیلن گلیکول درست استفاده شود و از فرایندهای تخریب اکسایشی و آبکافتی در امان باشد، پلیمر پایدار آلی است و دمای بیش از 85°C - 80°C سبب تخریب آن می‌شود [۴، ۵].

روش‌هایی برای جلوگیری از نشت مواد تغییردهنده فاز هنگام ذوب نیاز است. کپسول‌دارکردن و مخلوط‌کردن با پلیمرها از جمله این روش‌هاست. در روش مخلوط‌کردن پلیمرهای گرمانرم، الاستومرها و رزین‌های گرماسخت به‌کار می‌روند. در این میان رزین‌های گرماسخت درصد بیشتری از مواد تغییردهنده فاز را در خود جای می‌دهند [۵، ۶]. پلیمرهای مستعد در این زمینه، استیرن - اتیلن - بوتادیان - استیرن (SEBS)، استیرن - ایزوپرن - استیرن (SIS) و استیرن - اتیلن - پروپیلن - استیرن (SEPS) هستند [۷]. Xiao و همکاران [۸] کامپوزیت‌های پارافین با SEBS را بررسی کرده‌اند. این کامپوزیت‌ها با مخلوط‌کردن موم پارافینی و SBS در دمای 100°C با استفاده از مخلوط‌کن دوغلتکی تهیه شده‌اند. آنها نشان دادند، کامپوزیت حتی زمانی که موم‌های پارافینی مایع هستند،

دارد، امتزاج‌پذیری پلیمر - موم است که منجر به جدایی فاز دو جزء می‌شود. به همین دلیل مقدار محدودی از موم را می‌توان با پلیمرهای مختلف به کار برد. در این میان بهترین نتایج مربوط به مخلوط پلی اتیلن - موم است [۹،۱۰]. بدترین سازگاری بین موم‌های مختلف و پلی پروپیلن مشاهده شده است و به دلیل ساختارهای بلوری متفاوت جدایی فاز اتفاق می‌افتد [۱۱].

می‌توان نتیجه گرفت، بزرگ‌ترین اشکال این روش مقدار نسبتاً کم موم و تمایل مواد به جدایی فاز است. از سوی دیگر جدایی اجزا، با ایجاد اتصال عرضی تا حدودی کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، در پژوهش Luyt و همکاران [۱۲] که از پلی آمید ۱۲ به عنوان زمینه پلیمری برای موم پارافینی استفاده کرده‌اند، برای افزایش سازگاری بین اجزا و جلوگیری از نشت موم از پلیمر، موم پارافینی با مالئیک انیدرید پیوند شده است. مزیتی که پلی آمید ۱۲ نسبت به پلی اتیلن دارد مدول، چقرمگی و استحکام نسبتاً زیاد، خزش کم و مقاومت گرمایی خوب است. در شکل ۳ تصویر SEM با بزرگ‌نمایی زیاد از سطح شکست نمونه ۲۰/۸۰ وزنی پلی آمید ۱۲- موم پارافینی مشاهده می‌شود که امتزاج‌پذیری پلی آمید ۱۲ و موم پارافینی به وضوح دیده می‌شود.

رزین‌های گرماسخت در کاربردهایی استفاده می‌شوند که مواد تغییردهنده فاز در دمای محیط به کار می‌روند [۷]. از جمله رزین‌هایی که در این زمینه به کار می‌رود، رزین اپوکسی است. برای کاربردهای ساختاری مواد تغییردهنده فاز، رزین اپوکسی به دلیل استحکام و مقاومت شیمیایی زیاد بستر مناسبی است. رزین اپوکسی با عامل سخت‌کننده مناسب ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی ایجاد می‌کند که مواد تغییردهنده فاز درون این شبکه قرار می‌گیرند. این موضوع امکان افزودن این مواد را تا حدود ۷۰ درصد وزنی افزایش می‌دهد. فنگ و همکاران [۱۳] از رزین اپوکسی به عنوان بستر برای پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ به عنوان ماده

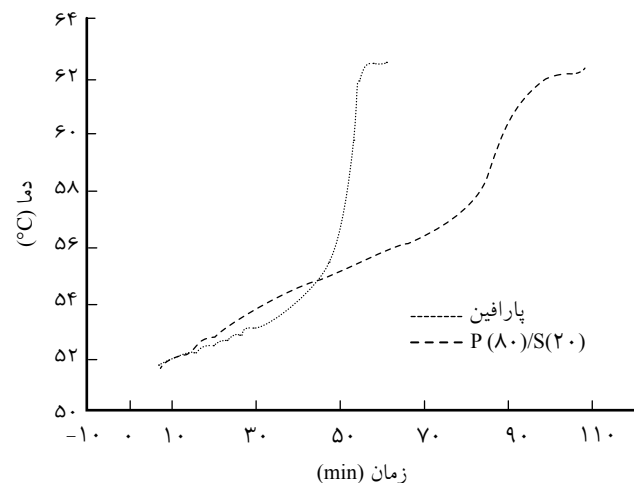


شکل ۱- تجهیزات آزمون بررسی عملکرد ذخیره گرمایی مواد با قابلیت تغییر فاز [۸].

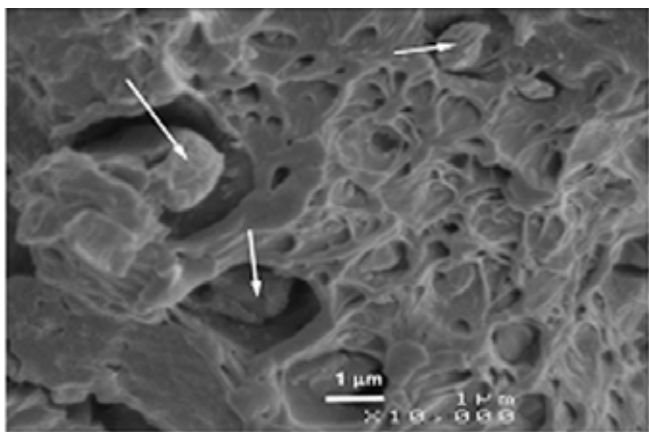
شکل خود را حفظ می‌کند و هیچ نوع نشت مواد تغییردهنده فاز در طول آزمون گرمایی مشاهده نمی‌شود. برای بررسی عملکرد ذخیره گرمایی این کامپوزیت‌ها، نمونه‌ها در آزمونی مطابق شکل ۱ قرار گرفته‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، نمونه‌ها در نگه‌دارنده استوانه‌ای مشبک از جنس فولاد قرار می‌گیرند. با افزایش دمای تانک حاوی مایع، ترموکوپل در مرکز نمونه در استوانه مشبک فولادی، تغییرات دما را ثبت می‌کند.

در شکل ۲ نمودار دما - زمان موم پارافینی خالص و کامپوزیت تهیه‌شده در چرخه گرمایی نشان داده شده است. دلیل اصلی افزایش دمای ترموکوپل در مرکز پارافین خالص، ذوب پارافین و از بین رفتن شکل اولیه آن است.

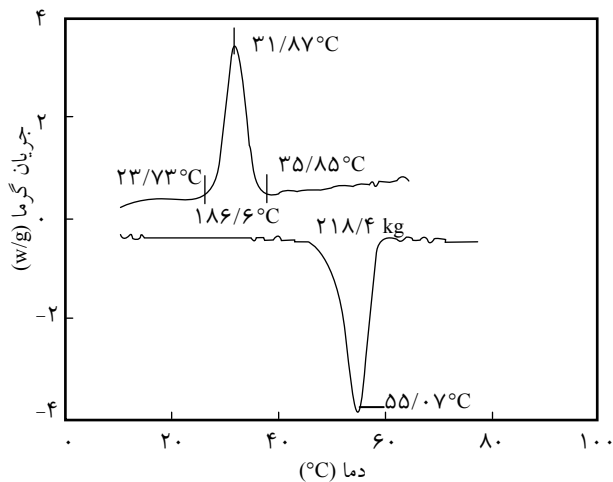
Inaba و Tu [۹] سامانه موم پارافینی تثبیت ساختار شده به وسیله مخلوط شدن با HDPE را بررسی کرده‌اند. آمیخته حاصل از ۷۴٪ وزنی پارافین و ۲۶٪ وزنی HDPE تشکیل شده بود. پلی اتیلن در موارد زیادی به عنوان زمینه به کار برده می‌شود. مشکلی که وجود



شکل ۲- نمودار دما - زمان موم پارافینی خالص و کامپوزیت ۸۰٪ وزنی موم پارافینی و SBS [۸].



شکل ۳- تصویر SEM از سطح شکست نمونه ۲۰/۸۰ وزنی پلی آمید ۱۲- موم پارافینی [۱۲].



شکل ۶ - نتایج آزمون DSC کامپوزیت پلی اتیلن گلیکول ۲۰۰۰ - اپوکسی [۱۴].

بستر اپوکسی بر حفاظت گرمایی بررسی شده است. مدل ساختاری ساده‌ای برای بررسی نظری حفاظت گرمایی سامانه تدوین شده و آزمون کاربردی ویژه‌ای نیز برای بررسی و مقایسه رفتار دما - زمان نمونه‌ها به شکل آزمایشگاهی طراحی شده است. همچنین، مقدار بهینه پلی اتیلن گلیکول به روش نظری و تجربی معین شده است.

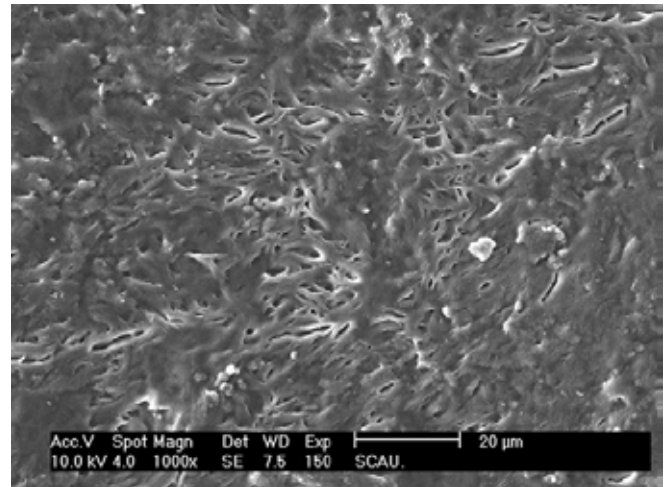
تجربی

مواد

رزین اپوکسی ML-504 بر پایه بیس فنول A و عامل پخت HA-11 بر پایه پلی آمین از مجموعه مواد مهندسی شرکت مکرر به عنوان بستر سامانه عایق استفاده شده است. به علت کم بودن گرانشی این

جدول ۱ - مشخصات رزین اپوکسی استفاده شده در این پژوهش.

مقدار	مشخصه
۱۱۱۰	چگالی ترکیبی با عامل پخت (kg/m^3)
۸۵۰	گرانروی در 25°C (cP)
۱۰-۸۰	دمای پخت ($^\circ\text{C}$)
۱۰/۱۰۰	نسبت ترکیب رزین - عامل پخت
۳	زمان ترکیب رزین و عامل پخت (min)
۷	زمان خشک شدن و رسیدن به بیشترین مقاومت و استحکام در دمای محیط (روز)
زرد روشن	رنگ



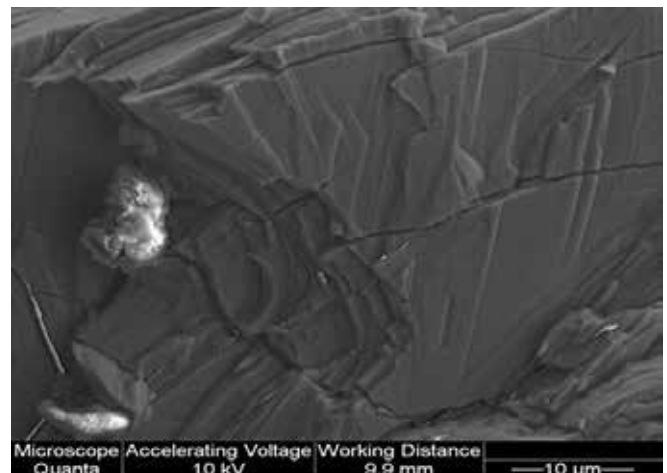
شکل ۴ - تصویر SEM از کامپوزیت پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ - اپوکسی [۱۳].

تغییردهنده فاز استفاده کرده‌اند. تصویر SEM پراکنش خوب پلی اتیلن گلیکول را در بستر اپوکسی نشان می‌دهد (شکل ۴).

در کار دیگری Constantinescu و همکاران [۱۴] از پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ به عنوان ماده تغییردهنده فاز در بستر اپوکسی استفاده کرده‌اند. تصویر SEM نمونه پلی اتیلن گلیکول ۲۰۰۰ در اپوکسی نشان می‌دهد که آمیخته‌ای یکنواخت تشکیل شده است (شکل ۵).

در شکل ۶ نیز نتایج آزمون DSC کامپوزیت پلی اتیلن گلیکول ۲۰۰۰ - اپوکسی نشان داده شده است. در این نتایج گرمای ذوب در چرخه گرمادهی $218/4 \text{ J/g}$ و در چرخه سردکردن $186/6 \text{ J/g}$ به دست آمده است.

در این پژوهش، اثر پلی اتیلن گلیکول به عنوان ماده تغییردهنده فاز در



شکل ۵ - تصویر SEM کامپوزیت پلی اتیلن گلیکول ۲۰۰۰ - اپوکسی [۱۴].

جدول ۲- مشخصات پلی اتیلن گلیکول استفاده شده در این پژوهش.

مقدار	مشخصه
۱۸۰۰	وزن مولکولی (g/mol)
۵۰-۴۵	دمای ذوب (°C)
۱/۰۸	چگالی (g/cm ³)
۰/۲۳۴	رسانایی گرمایی (W/mK)
۲۴۴۰	ظرفیت گرمایی ویژه (J/kgK)

جدول ۳- ترکیب نمونه‌های تهیه شده.

شماره نمونه	کد نمونه	مقدار تغییردهنده فاز (%wt)	ابعاد نمونه (cm)
۱	PEG 30	۳۰	۱×۱۰×۱۰
۲	PEG 40	۴۰	۱×۱۰×۱۰
۳	PEG 60	۶۰	۱×۱۰×۱۰

ویژه آمیخته‌ها آزمون DSC با استفاده از دستگاه STA 1500 ساخت شرکت Rheometric Scientific انجام شد. برای بررسی ساختار نمونه‌ها و نیز مقایسه ساختار نمونه‌ها پیش و پس از آزمون گرمایی از تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. برای تهیه این تصویر لایه نشانی طلا روی نمونه‌ها انجام شد و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند به کار گرفته شد.

برای تهیه نمونه‌های آزمون عملکردی، در ابتدا قالب‌های سیلیکونی آماده شدند. برای تهیه این قالب‌ها، قطعات فولادی مکعب شکل در ابعاد ۱۰×۱۰×۰/۵ cm درون ظرفی کاملاً مسطح قرار داده شده و مخلوط رزین سیلیکونی و عامل پخت با نسبت ۱۰۰ به ۳ درون ظرف روی قطعات ریخته شد. ظرف در دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً رزین سیلیکونی پخت شود.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه آمیخته مقدار مورد نیاز پلی اتیلن گلیکول متناسب با ترکیب درصد نمونه‌ها در جدول ۳ تا دمای ذوب گرم می‌شود. پلی اتیلن گلیکول ذوب شده به مقدار مورد نیاز به رزین اپوکسی که تا دمای ۶۰-۷۰°C گرم شده، اضافه و مخلوط همزده می‌شود. در این مرحله عامل پخت رزین اپوکسی به مخلوط اضافه و پس از همزدن، مخلوط درون قالب سیلیکونی ریخته می‌شود و در دمای محیط قرار داده می‌شود تا پخت کامل شود.

نتایج و بحث

مدل سازی تحلیلی

در ابتدای پژوهش برای پیش‌بینی کسر حجمی مناسب مواد تغییردهنده فاز در بستر اپوکسی از مدل سازی ساختار و معادله‌های انتقال انرژی

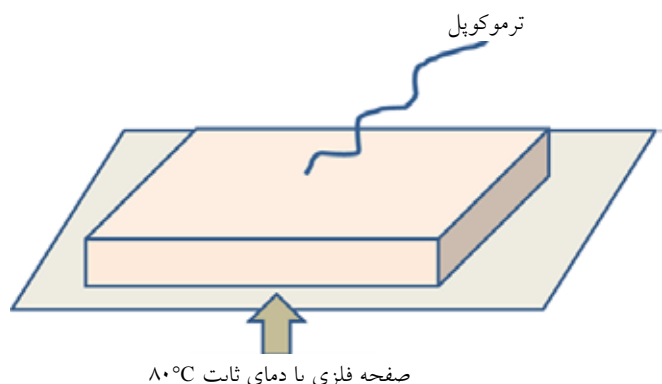
رزین، امکان استفاده از آن به همراه مقدار زیاد پرکننده وجود دارد. مشخصات این رزین در جدول ۱ آمده است.

پلی اتیلن گلیکول محصول شرکت Merck با کد S3982920 941 به عنوان ماده تغییردهنده فاز استفاده شده است. مشخصات این پلیمر در جدول ۲ آمده است. دمای ذوب ۴۵-۵۰°C ماده تغییردهنده فاز فقط برای مشاهده اختلاف بیشتر در رفتار و دمای سامانه حفاظت گرمایی شامل ماده تغییردهنده فاز نسبت به اپوکسی خالص در آزمون عملکردی تعریف شده، انتخاب شده است.

دستگاه‌ها

برای مقایسه عبورپذیری گرما از نمونه‌های تهیه شده، آزمونی عملکردی به این ترتیب طراحی شد که یک سطح نمونه در تماس با صفحه فلزی با دمای ثابت ۸۰°C قرار گرفت و تغییرات دمای مرکز سطح دیگر با استفاده از ترموکوپل Nickle-Corom نوع K با دقت ۰/۱°C با زمان ثبت شد.

از آنجا که ضخامت نمونه‌های تهیه شده در مقایسه با دو بعد دیگر بسیار کم است، می‌توان انتقال گرما در راستای ضخامت را یک‌بعدی فرض کرد. نمایی از طرح کلی این آزمون در شکل ۷ ارائه شده است. همچنین، برای به دست آوردن گرمای ذوب و ظرفیت گرمایی



شکل ۷- نمای کلی آزمون کاربردی.

شکل زمینه قرار گرفته‌اند، A_m برای سلول واحد این ساختار برابر است با:

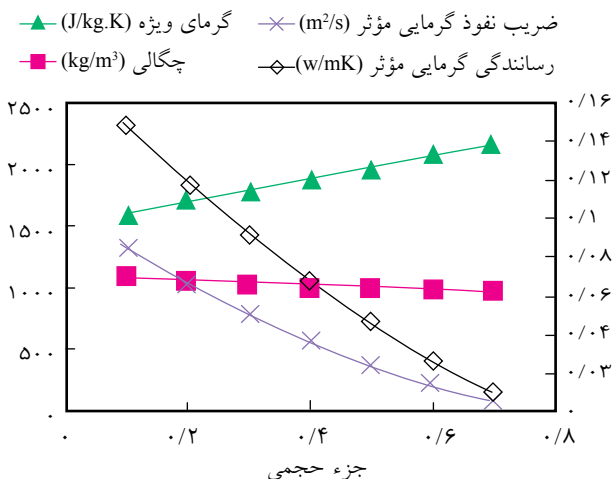
$$A_m = (h+2r)^2 - \pi r^2 \quad (4)$$

در نتیجه رسانندگی گرمایی مؤثر به شکل معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$K_{eff} = (K_m [(h+2r)^2 - \pi r^2]) / ((h+2r)^2) \quad (5)$$

طبق معادله (۵) برای نمونه‌ای با حجم ثابت و با فاصله ذرات (h) ثابت، تغییرات رسانندگی گرمایی مؤثر، ظرفیت گرمایی کل، چگالی کل و نفوذ گرمای مؤثر با تغییر کسر حجمی مطابق شکل ۹ خواهد بود. همان‌طورکه در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش کسر حجمی مواد تغییردهنده فاز موجب کاهش نفوذ گرمایی می‌شود. بنابراین باید تلاش شود، بیشترین درصد ممکن مواد تغییردهنده فاز به آمیخته افزوده شود. اما، با توجه به اینکه ماده تغییردهنده فاز استحکام مکانیکی کمتری نسبت به بستر رزین دارد، افزایش بیشتر ماده تغییردهنده فاز با محدودیت مواجه است و موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود. بنابراین کسر حجمی ۶۰ برای تهیه نمونه مناسب است.

در شکل ۱۰ نتایج آزمون‌های DSC اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه رزین اپوکسی و پلی‌اتیلن گلیکول خالص و آمیخته‌های آنها نشان داده شده است. در این شکل، رزین اپوکسی کمترین ظرفیت گرمایی را دارد، با افزایش مقدار پلی‌اتیلن گلیکول در آمیخته‌ها، مقدار ظرفیت گرمایی ویژه افزایش می‌یابد. این روند افزایشی و مقادیر آنها با منحنی تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه نظری در شکل ۹ تطابق



شکل ۹- نمودار نتایج مدل ساختاری پیش‌بینی خواص گرمایی - فیزیکی.

تحلیلی استفاده شد. در این مدل ساختار اولیه و ساده‌ای برای نحوه توزیع ذرات مواد تغییردهنده فاز در بستر اپوکسی و شکل این ذرات فرض شد. این ساختار به شکل آرایش مربعی ذرات کروی مواد تغییردهنده فاز در بستر اپوکسی است (شکل ۸). فرض دیگر این است که وقتی سامانه حفاظت گرمایی به دمای ذوب مواد تغییردهنده فاز می‌رسد، تمام انرژی که به ذرات این مواد می‌رسد، جذب شده و این ذرات به عنوان سد عبور انرژی عمل می‌کنند. بنابراین، اگر سامانه حفاظت گرمایی به ابعاد L و $B.W$ وجود داشته و سطح این سامانه در معرض انرژی گرمایی Q_{tot} قرار داشته باشد، طبق قانون فوریه رسانندگی گرمایی مؤثر (K_{eff}) از معادله (۱) به دست می‌آید:

$$K_{eff} = Q_{tot} t \times L / (A_{tot} \times \Delta T) \quad (1)$$

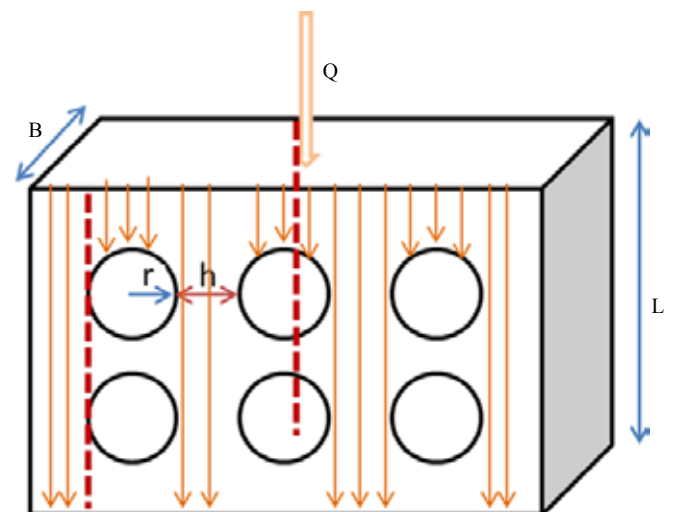
در این معادله سطح مقطع کل (A_{tot}) مجموع سطح مقطع مواد تغییردهنده فاز و زمینه به شرح معادله (۲) است:

$$A_{tot} = A_m + A_p \quad (2)$$

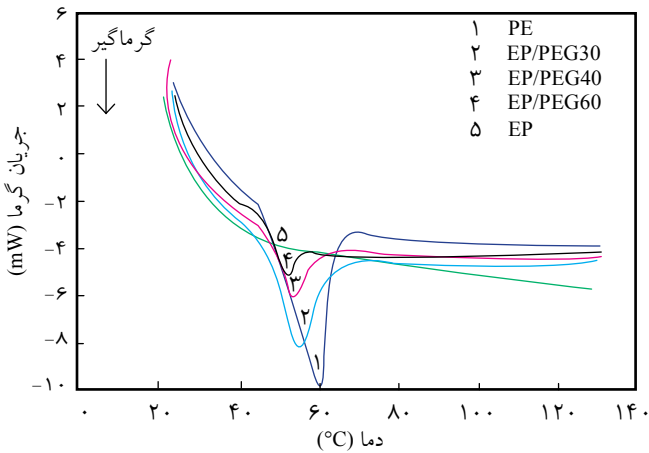
از آنجا که مواد تغییردهنده فاز به عنوان سد انرژی عمل می‌کنند، از سطح مقطع آنها انرژی عبور نمی‌کند. بنابراین، سطح A_m برابر A_{tot} است. در نتیجه انرژی گرمایی انتقال یافته کل برابر است با:

$$Q_{tot} = (K_m \times A_m \times \Delta T) / L \quad (3)$$

همان‌طورکه در شکل ۲ مشاهده می‌شود، برای ذرات کروی مواد تغییردهنده فاز با شعاع r که با فاصله h از سایر کره‌ها در بستر مکعبی



شکل ۸- طرح کلی ساختار فرض شده برای مدل.

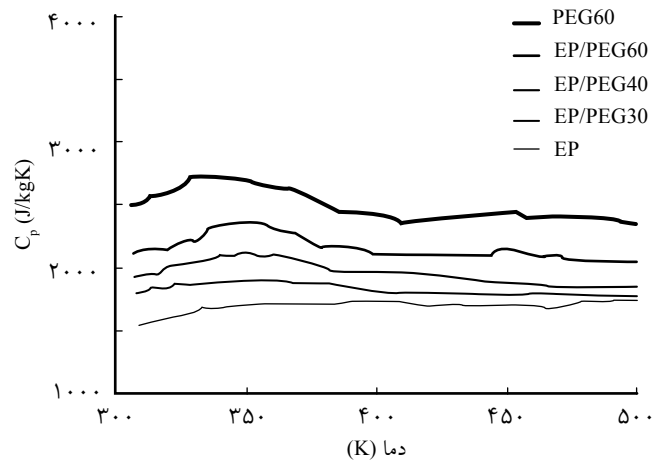


شکل ۱۱- تغییرات گرمای ذوب آمیخته‌های اپوکسی و پلی اتیلن گلیکول در آزمون DSC.

اپوکسی وجود دارد. با افزودن عامل سخت‌کننده مربوط به رزین اپوکسی و گذشت زمان، ساختار شبکه‌ای اپوکسی تشکیل می‌شود و زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول در این شبکه حبس می‌شوند و ساختار شبه شبکه‌های پلیمری در هم نفوذ کرده (SIPN) ایجاد می‌شود.

برای مشاهده ساختار فازی و شکل شناسی آمیخته پلی اتیلن گلیکول - اپوکسی تصویر SEM از نمونه پلی اتیلن گلیکول - اپوکسی ۴۰/۶۰ گرفته شد (شکل ۱۲). همان‌طور که در تصویر ۱۲- الف مشاهده می‌شود، پلی اتیلن گلیکول کاملاً در شبکه اپوکسی پخت شده نفوذ کرده و ساختاری یکنواخت به وجود آورده است. نواحی روشن‌تر در تصویر، پلی اتیلن گلیکول‌هایی هستند که بلوری شده‌اند. همچنین، برای بررسی اثر آزمون گرمایی بر ساختار فازی نمونه‌ها از نمونه پلی اتیلن گلیکول - اپوکسی ۴۰/۶۰ پس از آزمون گرمایی نیز تصویر SEM تهیه شده است (شکل ۱۲- ب). با مقایسه تصاویر ۱۲- الف و ب مشاهده می‌شود، تمام خطوط در تصویر ۱۲- الف که مربوط به پیش از آزمون است شکسته و خطوط تصویر پس از آزمون منحنی است که نشان‌دهنده خطوط جریان پلی اتیلن گلیکول مذاب در میان شبکه اپوکسی است.

برای بررسی رفتار گرمایی نمونه‌های ساخته شده و مقایسه آنها با یکدیگر آزمون عملکردی گرمایی روی آنها انجام شد. این آزمون برای نمونه‌های حاوی ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی پلی اتیلن گلیکول در اپوکسی انجام شد. نمودار دما - زمان این نمونه‌ها به همراه نمونه اپوکسی خالص در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، افزایش درصد وزنی مواد تغییردهنده فاز سبب بهبود مقاومت نمونه‌ها در برابر عبور گرما می‌شود. همچنین دیده می‌شود، نمونه‌های دارای مواد تغییردهنده فاز نسبت به نمونه



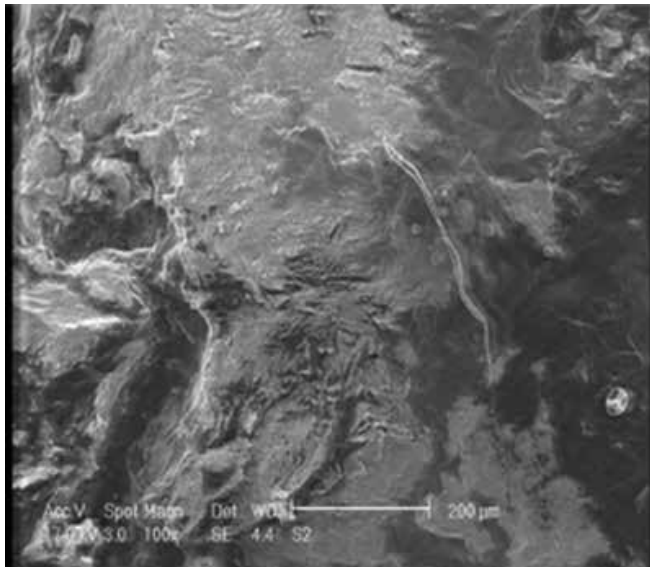
شکل ۱۰- تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه آمیخته‌های اپوکسی و پلی اتیلن گلیکول.

خوبی دارد. مقادیر نظری ظرفیت گرمایی ویژه آمیخته‌ها با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده است.

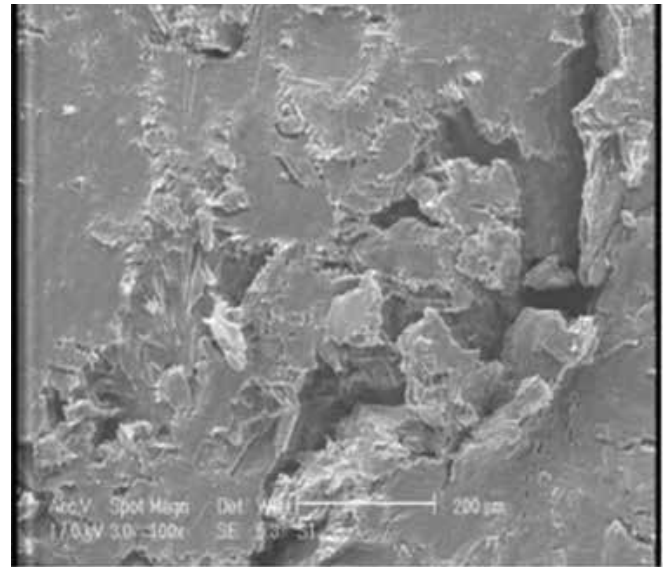
از آنجا که اندازه‌گیری رسانایی و نفوذ گرمایی مؤثر آمیخته‌های مزبور در خلال فرایند ذوب پلی اتیلن گلیکول به روش تجربی ممکن نیست، در شکل ۱۱ گرمای ذوب آمیخته‌ها که معیار خوبی از جذب انرژی و ممانعت از عبور آن از ضخامت نمونه‌هاست با هم مقایسه شده‌اند. این شکل نشان می‌دهد، با افزایش درصد پلی اتیلن گلیکول، گرمای ذوب آمیخته‌ها افزایش می‌یابد. این روند افزایشی در شکل ۹ نیز به خوبی دیده می‌شود.

به‌طورکلی نتایج نظری و تجربی نشان می‌دهد، افزایش هر چه بیشتر پلی اتیلن گلیکول در آمیخته‌های مزبور باعث ازدیاد کارایی حفاظت گرمایی می‌شود. از طرفی، با افزودن بیش از ۶۰ درصد پلی اتیلن گلیکول به آمیزه‌ها خواص مکانیکی به شدت افت می‌کند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود، آمیزه EP/PEG60 بهترین کارایی حفاظت گرمایی را داشته باشد.

در آمیخته دو پلیمر امتزاج‌ناپذیر ۲/۱، پلیمر ۲ که مقدار کمتری است در زمینه پلیمر ۱ پراکنده می‌شود. با افزایش درصد پلیمر ۲ ساختار دو فاز پیوسته ظاهر می‌شود. پس از این مرحله معکوس شدن ساختار فازی یعنی جایی که پلیمر ۲ زمینه و پلیمر ۱ فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد، اتفاق می‌افتد. ساختار دو فاز پیوسته از کسر حجمی ۰/۵ برای پلیمر ۲ شروع می‌شود [۶]. با توجه به اینکه در این پژوهش پلی اتیلن گلیکول مذاب با درصد وزنی ۶۰ با رزین اپوکسی مخلوط می‌شود، بنابراین آمیخته در حالت هر دو فاز کاملاً پیوسته قرار دارد. از این رو، پیش از سرد شدن و شکل‌گیری ساختار جامد، آمیخته‌ای از فاز پیوسته زنجیرهای پلی اتیلن گلیکول در فاز پیوسته رزین



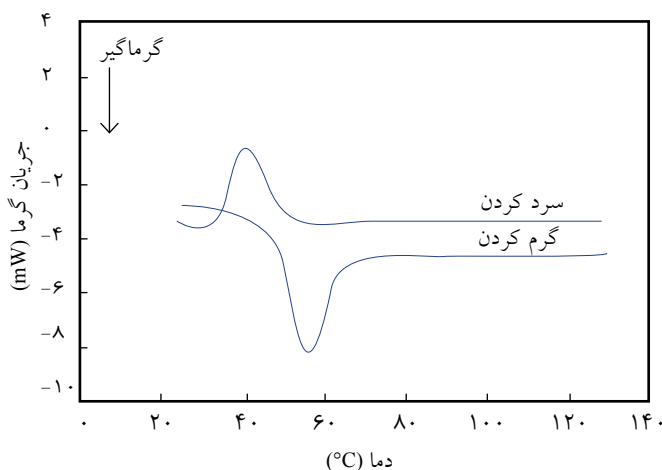
(ب)



(الف)

شکل ۱۲- عکس‌های SEM از نمونه اپوکسی - پلی اتیلن گلیکول ۴۰/۶۰: (الف) پیش از آزمون و (ب) پس از آزمون.

مواد تغییردهنده فاز طول ناحیه جلگه‌ای را افزایش می‌دهد. به عنوان مثال طول ناحیه جلگه‌ای از $13/92 \text{ min}$ (از دقیقه $18/98$ تا $32/9$) با شیب افزایش دمای $0/919$ در نمونه پلی اتیلن گلیکول ۳۰ درصد به $17/23 \text{ min}$ (از دقیقه $23/41$ تا $40/63$) با شیب افزایش دما $0/33$ در نمونه پلی اتیلن گلیکول ۶۰ درصد می‌رسد. علت این موضوع افزایش مقدار مواد تغییردهنده فاز و در نتیجه طولانی‌تر شدن بازه ذوب است. پارامترهای مهم آمیخته‌های تهیه شده که بر حفاظت گرمایی اثر زیادی دارند، دما و گرمای ذوب آمیخته است. نتایج آزمون گرماسنجی پویشی برای نمونه‌های پلی اتیلن گلیکول - اپوکسی (۴۰/۶۰) برای شرایط گرمایش و سرمایش در شکل ۱۴ آمده است. همان‌طورکه

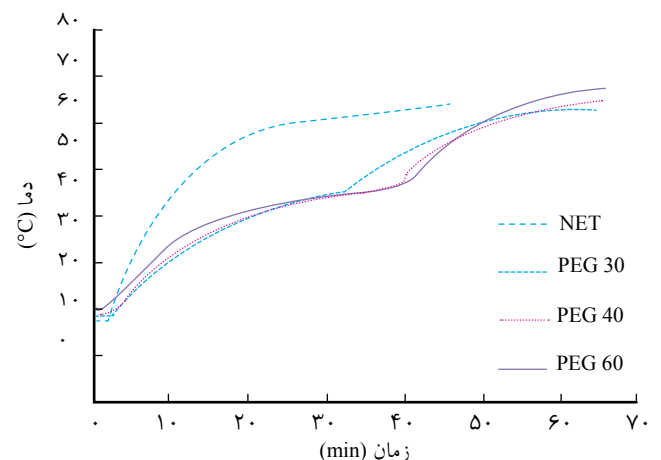


شکل ۱۴- گرمانگاشت DSC پلی اتیلن گلیکول - اپوکسی (۴۰/۶۰) در گرمایش و سرمایش.

اپوکسی خالص شیب اولیه افزایش دمای کمتری دارند. شیب اولیه افزایش دما برای نمونه اپوکسی خالص در بازه زمانی Δt برابر 10 min ، $2/85$ و برای نمونه پلی اتیلن گلیکول ۶۰ درصد برابر $1/53$ است.

همان‌طورکه انتظار می‌رفت، ناحیه جلگه‌ای در نمودار مربوط به این نمونه‌ها در بازه ذوب آنها مشاهده می‌شود. در ناحیه جلگه‌ای مربوط به نمونه پلی اتیلن گلیکول ۶۰ درصد در بازه زمانی $23/41$ تا $40/63 \text{ min}$ شیب افزایش دما $0/33$ است و نیز زمان تأخیر افزایش دما (تا 60°C) نسبت به نمونه اپوکسی در حدود 22 min است.

پلی اتیلن گلیکول ۶۰ درصد در ناحیه جلگه‌ای اختلاف دمایی در حدود 15°C با اپوکسی خالص دارد. همچنین، افزایش درصد



شکل ۱۳- نمودار دما - زمان نمونه‌های ۳۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی پلی اتیلن گلیکول در اپوکسی.

ماده تغییردهنده فاز آلی انتخاب و به روش مخلوط کردن با رزین اپوکسی تثبیت شکل شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی برای آمیخته بهینه تهیه شده به منظور نشان دادن تشکیل آمیخته همگن و تعیین ساختار فازی آن انجام شد. نتایج این آزمون تشکیل آمیخته‌ای همگن با ساختار شبکه‌ای درهم نفوذ کرده را تأیید می‌کند. نتایج آزمون عملکردی گرمایی که برای مقایسه رفتار گرمایی نمونه‌های تهیه شده و بررسی اثر در صد وزنی ماده تغییردهنده فاز بر حفاظت گرمایی انجام شد، نشان داد که افزایش درصد ماده تغییردهنده فاز حفاظت گرمایی را بهبود می‌بخشد. بهترین درصد برای پلی اتیلن گلیکول به عنوان ماده تغییردهنده فاز ۶۰ درصد وزنی انتخاب شد.

مشاهده می‌شود، ذوب آمیخته در شرایط گرمایش در بازه ۴۴ تا ۵۵°C اتفاق می‌افتد. همچنین این شکل نشان می‌دهد، در سرمایش و فرایند ایجاد و رشد بلورها، دمای تغییر فاز از حدود ۵۸°C در قله گرمایش به ۴۲°C در قله سرمایش کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده محدود شدن فرایند رشد و ایجاد بلورها در فرایند سرمایش است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، پلی اتیلن گلیکول با دمای ذوب ۴۵-۵۰°C به عنوان

مراجع

- Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K., and Al-Hallaj S., A Review on Phase Change Energy Storage: Materials and Applications, *Energ. Conver. Manage.*, **45**, 1597-1615, 2004.
- Peng S., Fuchs A., and Wirtz R.A., Polymeric Phase Change Composites for Thermal Energy Storage, *Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1240-1251, 2004.
- Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., and Buddhi D., Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials and Applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, 318-345, 2009.
- Kenisarin M. and Mahkamov Kh., Solar Energy Storage Using Phase Change Materials, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11**, 1913-1965, 2007.
- Constantinescu M., Constantinescu D., Dumitrache L., Perianu Marin C., Pavel P.M., Stoica A., Ladaniuc M., and Olteanu M., (PCM)-Epoxy Composite Building Materials, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2247-2254, 2010.
- Polymer Blends, Encyclopedia of Polymer and Science*, Wiley and Sons, 2005.
- Peng S., Fuchs A., and Wirtz R.A., Polymeric Phase Change Composites for Thermal Energy Storage, *Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1240-1251, 2004.
- Xiao M., Feng B., and Gong K., Preparation and Performance of Shape Stabilized Phase Change Thermal Storage Materials with High Thermal Conductivity, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, **69**, 293-297, 2001.
- Inaba H. and Tu P., Evaluation of Thermophysical Characteristics on Shape-stabilized Paraffin as a Solid-Liquid Phase Change Material, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **32**, 307-312, 1997.
- Luyt A.S. and Krupa I., Phase Change Materials Formed by UV Curable Epoxy Matrix and Fischer-Tropsch Paraffin Wax, *Energ. Conver. Manage.*, **50**, 57-61, 2009.
- Krupa I., Miková G., and Luyt A.S., Polypropylene as a Potential Matrix for the Creation of Shape Stabilized Phase Change Materials, *Eur. Polym. J.*, **43**, 895-907, 2007.
- Luyt A.S., Krupa I., Assumption H.J., Ahmad E.E.M., and Mofokeng J.P., Blends of Polyamide 12 and Maleic Anhydride Grafted Paraffin Wax as Potential Phase Change Materials, *Polym. Test.*, **29**, 100-106, 2010.
- Yutang F., Huiying K., Weilong W., Hong L., and Xuenong G., Study on Polyethylene Glycol/Epoxy Resin Composite as a Form-Stable Phase Change Material, *Energ. Conver. Manage.*, **51**, 2757-2761, 2010.
- Constantinescu M., Constantinescu D., Dumitrache L., Perianu Marin C., Pavel P.M., Stoica A., Ladaniuc M., and Olteanu M., (PCM)-Epoxy Composite Building Materials, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2247-2254, 2010.