طريقة جديدة لتحضير كبسولات مايكروية لمواد متغيرة الطور المستخدمة في تقليل صرف الطاقة اللازمة لتبريد الأبنية

حيدر سلمان محمد* ، سميه محمد عباس، سعاد سلمان محمد*****

*** وزاره العلوم والتكنلوجيا**

****قسم الكيمياء، كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد**

*****قسم الكيمياء، كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد**

استلم البحث في :8 نيسان 2012 قبل البحث في : 20 تشرين الأول 2012

الخلاصة

حضرت كبسولات مايكروية لشمع البارافين مادة متغيرة الطور (PCM) مغلفة بالبوليمر بأستخدام طريقة فيزيائية – كيميائية امتازت بالسرعة وقله استهلاكها للطاقة (green method). ان عملية التغليف لتكوين الكبسولة تضمنت تكثيف الراتنج (ميلامين – فورمالدهايد) وتكوين البوليمرالاولي، الذي يتصلد تدريجيا مكونا البوليمر الذي يغلف الشمع على شكل كرات. تراوحت معدل اقطار الكبسولات المحضرة بين(170–220)مايكرون وتناسبت طرديا مع درجة حرارة البوليمر الاولي، و قد بينت التحاليل الحرارية ان اعلى قيمة للانثالبي (ΔH) كانت قيمتها (12 جول/غم) عندما تكون درجة حرارة البوليمر الأولي (60˚م).

الكلمات المفتاحية: الكبسولات المايكروية، مواد متغيرة الطور، ميلامين– فورمالدهايد رزن، شمع البارافين

المقدمة

استنادا الى تقرير الوكالة الدولية للطاقة والغاز (SONELGAZ) في الجزائر(اعتمادا على دراسة الطلب العالمي للطاقة الكهربائية للسنين (2004–2002)، ان هنالك نموا في الطلب على الطاقة بمقدار 7% أى بحدود 36 تيرا واط في الساعة (36 terawatt–hour)، وأن الطلب العالمي للكهرباء في ساعات الذروة اكبر من العرض بسبب الاستخدام الكبير لنظم التبريد والتدفئة في الابنية. ان قطاع الابنية يعد المستهلك الاكبر للطاقة وهو المسؤول الاكبر عن انبعاث الغازات بسبب الاحتياج المستمر للطاقة المستهلكة للتكييف، لهذا السبب فأن هنالك توجه كبير لأيجاد حلول سريعة لأسعاف الطلب على الكهرباء اولا وايجاد بدائل نظيفة وصديقة للبيئة[1].

من المعروف ان هنالك فرقا كبيرا في درجات الحرارة بين الليل والنهار أو فصول السنة في الكثير من البلدان. انتج هذا الفرق تفاوتا كبيرا في الطلب على الطاقة الكهربائية مما ادى الى العجز في تلبية الطلب على الكهرباء ولاسيما عند ساعات الذروة. وقد بذل المهتمون في هذا المجال جهدا لايجاد افضل الطرائق لتخزين الطاقة وعدها الحل الافضل حاليا لمشكلة تقليل الطلب على الكهرباء. لذلك اتجه الباحثون الى مواد متغيرة الطور (Phase change materials) ((PCM) وبسبب امتلاكها المحتوى الحراري العالي خلال التحول الطوري لها التي يمكن استعمالها مع مواد البناء لتعمل خازنات للطاقة وتقوم بمعالجة الطلب غير المنتظم على الكهرباء ومن ثم يمكن عدها احد المصادر للطاقة المتجددة (Renewable energy)[2].

ان اضافة مواد متغيرة الطور الى مواد البناء، مثل السمنت (cement) أو الجبس (Gipson) سوف تعمل على زيادة السعة الحرارية لهذه المواد وزيادة طاقة الخزن ومن ثم ستعمل على تقليل التدفق الحراري الى داخل الابنية. غير ان وجود هذه المواد وبشكل مباشر مع مواد البناء سوف تكون مسببة لمشكلتين لا يمكن تجاوزهما، الاولى هي تقليل كفاية مواد البناء، والثانية التسرب الذي سوف يحصل لها وهي في حالتها السائلة من خلال التشققات الموجودة في مواد البناء. لهذه الاسباب تركز جهد الباحثين في كيفية تغليف هذه المواد متغيرة الطور (PCM) على شكل كبسولات وبحجوم مايكروية بوساطة مواد غيرذائبة بالماء ولا تتفاعل مع مواد البناء وذات خواص ميكانيكية وحرارية مناسبة.

تتراوح اقطار الكبسولات المايكروية (Microencapsulation) بين (1–1000) مايكرون وتتكون بشكل عام من مواد متغيرة الطوروهي تمثل اللب مغلفة بوساطة قشرة خارجية من مواد بوليمرية. ان طرائق تغليف الكبسولات كثيرة ويمكن تصنيفها الى نوعين وهي الطرائق الفيزيائية والطرائق الكيميايية. الطرائق الفيزيائية او الميكانيكية، التي تتضمن بالاساس عملية تصلب وبلمرة للمادة المحيطة بمادة اللب خلال عملية الترذيذ (Spry drying)، أوعملية تبخير المذيب من المستحلب (Emulsion) المكون من بوليمر مذاب ومواد متغيرة الطور[3]. أما الطرائق الكيميائية فأن التغليف يتم خلال عملية البلمرة لبوليمر أولي (Prepolymer) وبعدها يتم تكثيف البوليمر الاولي أوتشابك (Cross linking) لبوليمرين مختلفين يحيطان بمادة اللب، بوساطة تغيير الظروف الخاصة لكل تفاعل [4].

لا يقتصر استعمال الكبسولات المايكروية في مجال تقنين صرف الطاقة في الابنية ، انما دخلت في الكثير من المجالات فعلى سبيل المثال فقد استعملت كبسولات مايكروية تحوي على مواد لها مقاومة عالية للحريق (Fire proofing) ، أو مواد تعمل على تباطؤ عملية انجماد السمنت أو الجبس ،وقد تحتوي الكبسولات على الماء وتستعمل لصب السمنت القاسي الذي يشكل بطريقة الكبس (Compression molding). ففي التطبيقات الحديثة دخلت الكبسولات في صناعة الاصباغ التي تتغير الوانها ذاتيا مع تغير الحرارة وكذلك في الطباعة الملون) [5].كما استعملت الكبسولات المايكرويه في المجال الطبي العلاجي شكلا من اشكال الادوية الحديثه التي تعطى بجرعات محددة وتوفر الحماية وتغلف الطعم وتغير في مواقع امتصاص الدواء[6]

ان اختيار مواد متغيرة الطور (PCM) يعتمد على بعض المواصفات المهمة، مثل أمتلاكها لحرارة انصهار وكثافة عاليتين وغير متفاعلة مع مواد البناء المستعملة معها وغير قابلة للاحتراق مع الاخذ بنظر الاعتبار تكلفة هذه المواد. اعتمادا على هذه المواصفات تعد الاحماض الدهنية (Fatty acids) والبولي اثلين كلايكول (Polyethylene glycol) والشمع (wax) والاملاح المتميئة (hydrated salts)من اهم المواد المستعملة في لهذا الغرض[2].

بالرغم من ان الاملاح المتميئة الاقل كلفة من بين المواد متغيرة الطور واكثرها سعة حرارية الا انها تمتلك درجة انصهار واطئة مثل (Gluber salt)($Na_2SO_4.H_2O$) درجة حرارة انصهاره (32˚م) ،وحرارة انصهاره (254 كيلو جول/كغم). اما شمع البارافين (paraffin wax) فأن درجة حرارة انصهاره بحدود (52˚م) وحرارة انصهاره (212 كيلو جول/كغم) [2]، لذلك فأن الشمع هو الاكثر ملائمة في أختياره مواد متغيرة الطور (PCM) يمكن استعمالها مع مواد البناء في أجواء مناخية مشابهة لاجواء العراق .

اهتمت بحوث كثيرة بتحضير كبسولات بطرائق كيميائية اعتمدت على بلمرة وتكثيف بوليمر من راتنج ميلامين–فورمالدهايد (Melamine – Formaldehyde) [9,8,7] و أمتازت بالتعقيد و طول المدة الزمنية اللازمة لاتمام التفاعل، لهذا سيهتم بحثنا بتحضير الكبسولات من الراتنج نفسه لكن بطريقة يمكن ان نعدها (كيميائية – فيزيائية) وتمتاز بسرعة التحضير كذلك دراسة الخواص الحرارية للكبسولات المحضرة وقياس معدل حجومها.

المواد وطرائق العمل

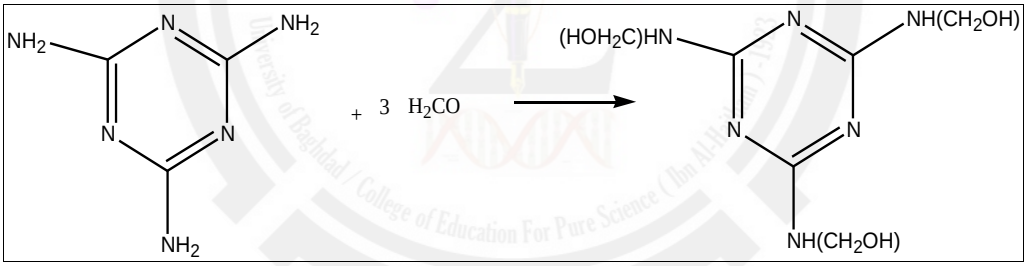
حضر الراتنج (Resin) ميلامين – فورمالدهايد بأضافة (4.8 غم) (0.0381 مول)من الميلامين (Fluka) الى (24 مل)(0.513 مول) من الفورمالين (Merk) ذي تركيز % 47في الماء، حسب التركيز بوساطة قياس معامـل الانكسار للمحلول (n_D=1.3857) بأستخدام جهاز Digital ABBE B8&C32900 ومقارنة النتيجه بالجداول[10]، ثم سخن المزيج بدرجة حرارة 40˚م مدة عشر دقائق حتى أصبح شفافا ولزجا [11].

وضع الراتنج في خلاط (Stirring) بسرعة 600 دورة / الدقيقة ، شكل رقم (2) ثم أضيف (0.6مل) من حامض الهيدروكلوريك HCl (**8** مولار) مع بقاء الخلط مدة دقيقتين للحصول على البوليمر الاولي[**7**]. أضيف (10 غم) من الشمع الساخن مع زيادة سرعة الخلاط الى 1000 دورة / دقيقة ثم أضيف (5 مل)من زيت الطعام النباتي. يبرد الخليط تدريجيا مع استمرار الخلط ومدة 10 دقائق. فصلت الكبسولات بأضافة الماء ،اذ ترسبت الى الاسفل بينما طفى الشمع المتبقي الى الاعلى. جففت الكبسولات في درجة حرارة (100 ˚م) مدة 4 ساعات للتخلص من بقايا الفورمالدهايد والماء.

الفحوص الحرارية للشمع و للكبسولات اجريت بوساطة منظومة المسعر الحراري التفاضلي (DSC) موديل (DSC-60 Shimadzu)، بمعدل صعود في درجة الحرارة مقداره 10درجة/ دقيقة. حسب معدل اقطار الكبسولات بأستخدام المجهر الضوئي (Nikon Eclipse ME 600)، بقدرة تكبيرمقدارها (X50).

النتائج والمناقشة

ان ناتج تفاعل الفورمالدهايد (HCHO) مع الميلامين ($C_3H_6N_6$) هو المركب ميلامين ثلاثي الميثالول(Triaminemethalol) كما في المعادلة الاتية:



تزداد لزوجة هذا المركب تدريجيا مكونا راتنج لبولمر اولي، يتبلمر هذا الراتنج ويتكاثف بشكل سريع جدا عند زيادة درجة الحرارة اونقصان الحامضية (pH) الى ما دون (**7**) [11]. لذلك تعد درجة حرارة البوليمر الاولي عند بدأ التفاعل عامل مهم في تحضير الكبسولات، لهذا حضرت ثلاث عينات من الكبسولات تكون درجة الحرارة التي يبدأ فيها التفاعل هي(40,50,60)˚م على التوالي .

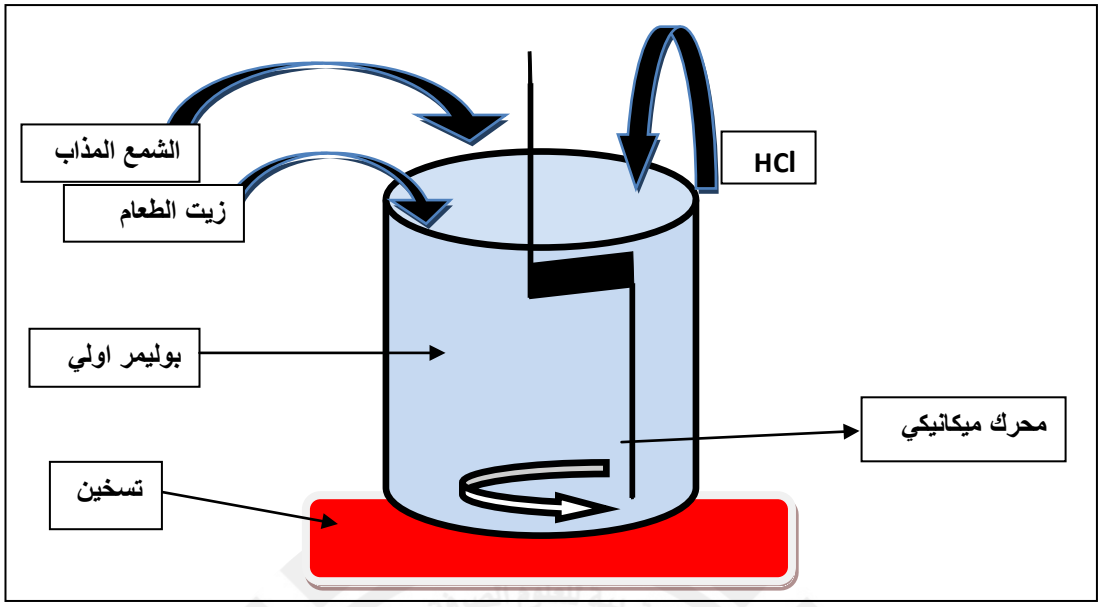
ان تحليل المسعرالحراري التفاضلي للكبسولات المحضره كما في الشكل (2) تظهر قمم ماصة للحرارة (endothermic) ناتجة من انصهار الشمع داخل الكبسولات وهي تدل على وجود الشمع داخل الكبسولات المحضرة. أما الزيادة في درجة الحرارة الحاصلة للقمم رقم (2,3,4) وهي العائدة الى الكبسولات المايكروية بالنسبة الى القمة رقم (1) والعائدة الى الشمع فهي ناتجة من التأخير في التدفق الحرارى الى الشمع داخل الكبسولات بسبب سمك البوليمر المغلف للشمع، من ناحية اخرى ان كمية الحرارة الممتصة لكل غرام (الانثالبي) من الشمع تتناسب طرديا مع درجة حرارة بدء التفاعل اي ان كمية الشمع في داخل الكبسولات تزداد مع زيادة درجة حرارة بدء التفاعل .

أظهرت نتائج فحص الكبسولات بالمجهر الضوئي، الشكل رقم (3)، وجود كبسولات باقطار مختلفة للنماذج الثلاثة المحضرة. وعند حساب معدل اقطار الكبسولات بينت النتائج انها تزداد طرديا مع زيادة درجة حرارة بدء التفاعل. ان الزمن

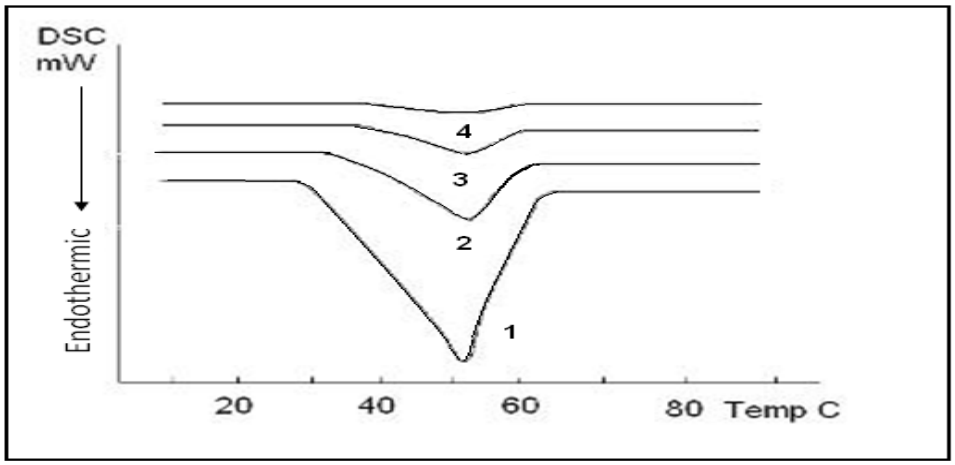
اللازم لتحضير الكبسولات لم يتجاوز 22 دقيقة (ما عدا فترة التجفيف) وهي ما تمتاز بها الطريقة التي تم اعتمادها في هذا البحث بالمقارنة مع البحوث الاخرى ،لذلك يمكن عدها الطريقة الأقل تلويثا للبيئة والاقل استهلاكا للطاقة (Green method).

المصادر

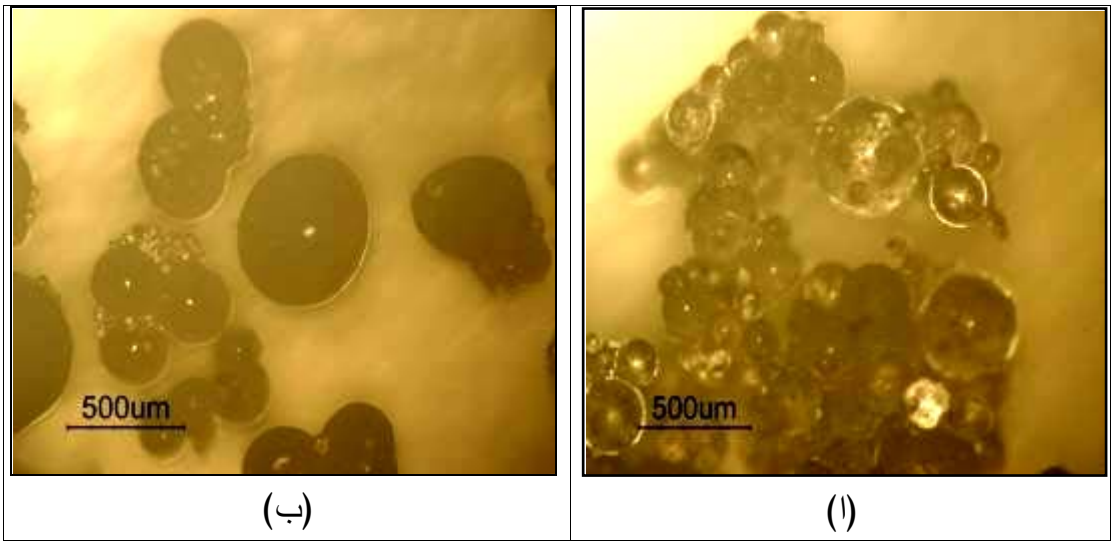
1. Hamid, A. ; Messoudene ,N. and Palomo ,E. (2008) Impact of using wallboard with phase change materials on electric consumption in Algeria, Journal of Engineering and Applied Sciences: 3(6):516-523.
2. Ravikumar,M. and Srinivasan,P.S.S.(2005) Phase change material as a thermal energy storage material for cooling of building, Journal of Theoretical and Applied Information Technology: 503-511.
3. Choi,Jun-Kyu; Lee,Jae Goo; Kim,Jae Ho and Hyun Yang,soo Yang, (2001)Preparation of microcapsules containing phase change materialsas heat transfer media by in-situ polymerization,Ind.Eng.Chem.: 7(6):358-362.
4. Grannen,Edward and Robhnson Leon (1974) chelates composition comprising products of aldehydes and triazine derivatives, Patent :05/192570.
5. Bojana, B. and Bostjan, S. (2008) Microcapsulation technology and its application in building construction materials, RMZ-Materials and Geoenvironment: 55(3): 329-344.
6. Kumar, A. and Sharma, P. (2011) Microcapsulation as a novel drug delivery system, International Pharmacutica science: 1,issue:1
7. Jun,Seok Hwang (2006) Preparation and characterization of melamine –formaldehyde resin microcapsules containing fragrant oil, Biotechnology and Bioprocess Engneering: 11:332-336.
8. Liu Yaqing and Zhao Guizhe (2008) Study on the properties of microcapsulated chlorocyclophosphazene polypropylene composites, J. Chem.Eng.: 15 (3): 429-432.
9. Chung,Yun Hse; Feng Fu and Hui Pan (2008) Melamine-modified urea formaldehyde resin for building particleboard, Forest products Journal: 58(4):56-61.
10. Bojana Boh and Boštjan Šumiga (2008) RMZ - Materials and Geoenvironment: 55(3): 329-344.
11. Gohn, F. and Blais, (1959) Amino resins, Reinhold Publishing Corporation: 19-20.

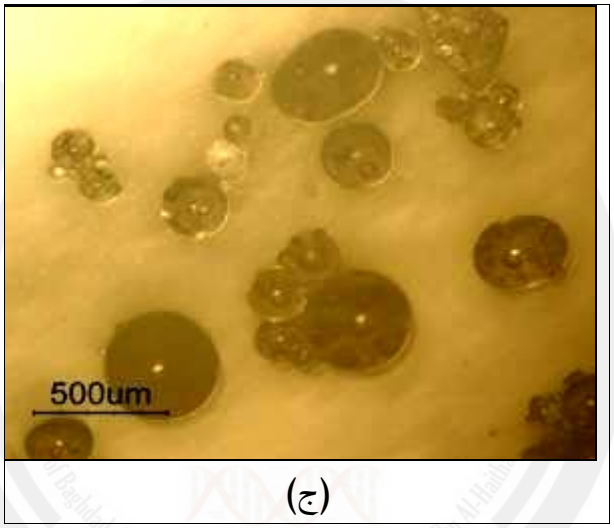


شكل (1): رسم توضيحي لعمليه تحضير الكبسولات بواسطه تكثيف البوليمر الاولي حول الشمع باضافه الحامض.



شكل (2): تحليل المسعر الحراري التفاضلي (DSC) وتظهر فيه قمم الانصهار: (1) لشمع البارافين، ΔH=210 جول/غم. (2) الكبسولات بحرارة بدء (60)°م، ΔH = 12جول/غم. (3) الكبسولات بحرارة بدء (50)°م، ΔH =3 جول/غم. (4) الكبسولات بحرارة بدء (40)°م، ΔH =1.2 جول/غم .





شكل(3): صور للكبسولات المايكروية بالمجهر الضوئي أ- محضرة بحرارة بدء (40˚ م) ،معدل أقطارها(170 مايكرون)، ب- محضرة بحرارة بدء(50˚ م) ، معدل أقطارها (205مايكرون)، ج- محضرة بحرارة بدء(60˚ م) ، معدل أقطارها(220مايكرون).

Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Science
مجلة إبن الهيثم للعلوم الصرفة و التطبيقية
No. 3 Vol. 25 Year 2012
العدد 3 المجلد 25 السنة 2012

A New Method For Preparation of Microencapsulated Phase Change Materials (PCMs) For Low Coast Energy in Cooling of Building

H.S.mohammed*, S.M.Abbas, S.S.Mohammed*****
*** Ministry of Science and Technology**
****Department of Chemistry ,Collage of Education, Ibn Al-Haithem , University of Baghdad**
*****Department of Chemistry , Collage of Science for Women, University of Baghdad**

Received in : 8 April 2012 Accepted in : 20 November 2012

Abstract

Microencapsulated of paraffin wax which acts as core material of phase change material covered by polymer was prepared by using rabid (physical-chemical) with lower energy (green) method. Prepolymer of condensed Melamine-Formaldehyde resin, was solidified by heat effect gradually and surrounds the Paraffin wax as microcapsules. The diameter of the prepared capsules was about (170-220) micron which has a proportion with the prepolymer temperature, otherwise the thermal analysis appears as a best value of enthalpy (**ΔH**) which was (12 J/gm) when the prepolymer temperature was (60˚C).

Key word: Microcapsolate, phase change material (PCM), Melamine–formaldehyde resin, paraffin wax