

Preparation of Melamine - Formaldehyde Microcapsules Containing Hexadecane as a Phase Change Material: The Effect of Surfactants Type and Concentration

Zeinab Alinejad, Fahimeh Khakzad, Abbas Rezaee Shirin-Abadi,
Maryam Ghasemi, and Ali Reza Mahdavian*

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

Received 30 August 2012, accepted 7 April 2013

ABSTRACT

Microcapsules containing n-hexadecane (HD) as the core and melamine-formaldehyde (MF) prepolymer as the shell were prepared by in-situ dispersion polymerization. The effects of surfactants type and amount were studied in relation to the morphology and thermal properties of microcapsules. The morphology of the microcapsules was studied using scanning electron microscopy (SEM) and thermal properties were detected by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). SEM images showed that the increase in the amount of Triton X-100 (non-ionic) to SDS (ionic) ratio resulted in the agglomeration of the prepared microcapsules. This increase led also to lower encapsulated hexadecane and thermal stability of microcapsules. As a result, the optimum composition of the above surfactants for obtaining higher thermal stability and proper morphology was found to be 20 wt% of Triton X-100 and 80 wt% of SDS in the recipe. The optimum total amounts of surfactants was 4 wt%, which resulted in spherical and separate microcapsules. DSC and TGA analyses revealed that a sample prepared with 4 wt% of surfactants was not only successful in encapsulation of hexadecane but also showed higher thermal stability compared with other formulations.

Keywords:

microcapsule,
melamine-formaldehyde,
surfactant,
morphology,
thermal properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

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

تهیه میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید حاوی هگزادکان به عنوان ماده تغییر فاز: اثر مقدار و نوع مواد سطح فعال

زینب علی‌نژاد، فهیمه خاکزاد اسفهلان، عباس رضائی شیرین‌آبادی، مریم قاسمی، علیرضا مهدویان*

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

دریافت: ۹۱/۶/۹، پذیرش: ۹۲/۱/۱۸

چکیده

در این پژوهش، میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید حاوی هگزادکان به روش پلیمرشدن درجای پراکنشی تهیه و اثر نوع و مقدار ماده سطح فعال بر شکل‌شناسی و خواص گرمایی آنها بررسی شد. شکل‌شناسی نمونه‌ها به کمک میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و خواص گرمایی با آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن‌سنجی (TGA) ارزیابی شد. تصاویر SEM حاکی از به هم چسبیدگی میکروکپسول‌ها با افزایش نسبت Triton X-100 (ماده سطح فعال غیریونی) به سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان ماده سطح فعال یونی بود. مقدار هگزادکان کپسولی شده و پایداری گرمایی با افزایش این نسبت کاهش یافت. نتایج آزمون‌های SEM، DSC و TGA نشان داد، ترکیب ۲۰ درصد وزنی Triton X-100 و ۸۰ درصد وزنی SDS علاوه بر شکل‌شناسی مناسب، پایداری گرمایی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. کاهش مقدار کلی ماده سطح فعال منجر به چسبیدگی میکروکپسول‌ها شد و در مقدار کل ۴٪ وزنی ماده سطح فعال، میکروکپسول‌های کروی و جدا از یکدیگر تشکیل شد. طبق نتایج آزمون‌های DSC و TGA نیز نمونه‌های دارای ۴٪ وزنی ماده سطح فعال، در کپسولی‌کردن هگزادکان هم‌زمان با افزایش پایداری گرمایی نسبت به سایر نمونه‌ها بهتر بودند.

واژه‌های کلیدی

میکروکپسول،
ملامین- فرمالدهید،
ماده سطح فعال،
شکل‌شناسی،
خواص گرمایی

مقدمه

امروزه یکی از چالش‌های جوامع، مسئله انرژی است. در دهه‌های اخیر، با توجه به افزایش نیاز به سامانه‌های تهویه هوا، انرژی الکتریکی، کاهش سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از آنها، موضوع ذخیره انرژی گرمایی مسئله اصلی بسیاری از پژوهش‌ها در ۲۰ سال اخیر بوده است [۱].

به‌طور کلی، به دو روش فیزیکی و شیمیایی می‌توان انرژی گرمایی را ذخیره کرد. در یک واکنش شیمیایی به دلیل اختلاف آنتالپی محصولات و مواد اولیه، انرژی جذب یا رها می‌شود که آن را گرمای واکنش می‌نامند. هر واکنش شیمیایی را که دارای گرمای واکنش بیشتری باشد، می‌توان برای ذخیره‌سازی انرژی گرمایی به کار برد، مشروط بر اینکه امکان ذخیره‌سازی محصولات، گرمای واکنش و آزادسازی مجدد گرمای ذخیره شده در نتیجه واکنش برگشت فراهم باشد.

در روش فیزیکی انرژی گرمایی می‌تواند با تغییر انرژی درونی ماده به شکل‌های گرمای محسوس، گرمای نهان یا ترکیبی از آنها ذخیره شود. در ذخیره گرمایی محسوس، انرژی گرمایی معمولاً با افزایش دمای جامد یا مایع ذخیره می‌شود که آب به واسطه ارزان‌بودن و داشتن گرمای ویژه زیاد، بهترین مایع برای این کار به‌شمار می‌رود. ذخیره گرمای نهان بر مبنای جذب یا رهاسازی گرما هنگام تغییر فاز مواد است. از میان روش‌های مزبور، ذخیره انرژی گرمای نهان به دلیل قابلیت ایجاد چگالی زیاد ذخیره انرژی و خاصیت ذخیره انرژی در دمای ثابت (دمای تغییر فاز، ماده تغییر فاز) در واقع با نوسان دمایی کمتر، از توجه بیشتری برخوردار بوده است [۲،۳]. استفاده از تغییر فاز جامد - مایع مواد، مناسب‌ترین روش ذخیره‌سازی گرما یا سرماست. تغییر فاز مایع - بخار [۴] به‌طور عمده با تغییر زیاد آنتالپی همراه است، اما به دلیل ایجاد فشار بخار زیاد در حجم ثابت و نیاز به فضای بزرگ‌تر، برای تغییر فاز محدودیت دارد.

به‌طور کلی، موادی را که در نتیجه تغییر فاز، انرژی گرمایی در آنها ذخیره می‌شود، مواد ذخیره‌ساز گرمای نهان یا به‌طور ساده مواد تغییر فاز می‌نامند. مواد تغییر فاز رایج شامل مواد آلی (پارافین‌ها، اسیدهای چرب و پلی‌اتیلن گلیکول‌ها)، مواد معدنی (نمک‌های آبدار) و ترکیبات اوتکتیک هستند [۱،۵]. از میان این مواد، پارافین‌ها به دلیل پوشش‌دادن محدوده گسترده‌ای از دماها، فشار بخار کم و در نتیجه افزایش حجم کم، خنثی‌بودن شیمیایی، ایمنی زیاد و قیمت مناسب گزینه‌های خوبی برای کاربردهای عملی مواد تغییر فازند. پارافین‌ها اساساً شامل مخلوطی از n-آلکان‌های اشباع راست‌زنجیر $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ هستند. با افزایش طول زنجیر، دمای ذوب و گرمای نهان ذوب افزایش می‌یابند. پارافینی با دمای ذوب بین 30°C تا 90°C بین ۱۸

تا ۵۰ اتم کربن دارد. هگزادکان پارافینی با طول زنجیر ۱۶ کربن و دمای ذوب 18°C است. این پارافین در مواردی قابلیت کاربرد دارد که حفظ شرایط در محدوده دمای محیط مطلوب است [۵].

برای استفاده از این ویژگی مواد تغییر فاز و جلوگیری از هدر رفتن آنها حین فرایند انجماد - ذوب و همچنین افزایش سطح انتقال گرما، این مواد را در پوسته‌های پلیمری قرار می‌دهند و میکرو یا نانوکپسول می‌سازند. میکروکپسولی کردن فرایندی است که در آن ذراتی به ابعاد میکرون از جامدات یا قطره‌های کوچکی از مایعات یا گازها در پوششی بی‌اثر قرار می‌گیرند. در واقع این پوشش، مواد دربرگرفته را از محیط پیرامون جدا کرده و محافظت می‌کند. از این روش برای محافظت، رهایش تدریجی و همچنین سازگاری مواد دربرگرفته شده استفاده می‌شود. روش‌های متنوعی برای تهیه کپسول‌ها وجود دارد که اغلب آنها برای تهیه کپسول در هر دو مقیاس نانو و میکرو مناسب‌اند و تفاوت در ترکیب درصد مواد است.

به‌طور کلی، روش‌های تهیه میکرو و نانوکپسول‌ها به دو گروه عمده فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند که روش‌های فیزیکی خود به دو نوع فیزیکی - شیمیایی و فیزیکی - مکانیکی تقسیم می‌شوند. از روش‌های فیزیکی - مکانیکی که بیشتر در صنایع غذایی و آرایشی بهداشتی توسعه یافته‌اند، می‌توان به روش‌های کواکستروژن، خشک‌کردن افشانه‌ای، بستر سیال افشان، دیسک چرخان، روش پوشش‌دهی ماهی‌تابه‌ای و نازل ارتعاشی اشاره کرد. از انواع روش‌های فیزیکی - شیمیایی می‌توان توده‌ای شدن، توده‌ای شدن کمپلکس، تبخیر حلال، سل - ژل، کپسولی کردن با چندلایه‌های پلی‌الکترولیت، کپسولی کردن پلیمری با انبساط سریع سیال‌های ابربحرانی را نام برد. کپسول‌های حاصل از روش‌های شیمیایی پوسته مقاوم‌تر و همچنین طول عمر بیشتری دارند. پلیمرشدن امولسیون، تعلیقی، رسوبی و پراکنشی جزو پلیمرشدن در جا هستند [۶].

رایج‌ترین روش گزارش شده تهیه میکروکپسول‌های حاوی مواد تغییر فاز، پلیمرشدن تراکمی پراکنشی پیش‌پلیمرهای اوره و ملامین - فرمالدهید است [۶-۱۱]. دلیل انتخاب این پیش‌پلیمرها، واکنش‌پذیری زیاد آنها در سامانه پلیمرشدن در جا و زمان واکنش کم است [۱۲]. از سوی دیگر، میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید در مقایسه با اوره - فرمالدهید مقاومت فشاری و استحکام مکانیکی [۷،۱۲]، مقاومت شیمیایی [۱۲] و خواص گرمایی [۷،۱۲] بیشتر و زمان واکنش کمتری [۱۲] دارند. بنا به دلایل یاد شده در این پژوهش، ماده پوسته ملامین - فرمالدهید انتخاب شد. برای این روش، اثر تعدادی از عوامل مؤثر فرایندی مانند سرعت تزریق پیش‌پلیمر [۱۳]، وجود مواد هسته‌زا [۱۳،۱۴]، مقدار ماده سطح‌فعال [۱۶-۲۰] و نوع آن [۱۸-۲۱]،

نوع ماده سطح فعال فقط شکل‌شناسی یا کشش سطحی را ارزیابی کرده‌اند. به هر حال، مطالعه‌ای که اثر ترکیب هم‌زمان ماده سطح فعال یونی و غیر یونی را بر شکل‌شناسی و به‌ویژه خواص گرمایی میکروکپسول‌های حاوی مواد تغییر فاز نشان دهد، مشاهده نشده است. از آنجا که در این پژوهش، تهیه میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید حاوی هگزادکان به عنوان ماده تغییر فاز با روش شیمیایی و با سامانه پراکنشی انجام می‌شود، بنابراین بررسی عوامل مؤثر بر تشکیل پراکنش اولیه و به‌هم‌چسبیدگی میکروکپسول‌های نهایی حائز اهمیت است. زیرا، به‌هم‌چسبیدگی و شکل‌شناسی میکروکپسول به‌طور مستقیم بر خواص گرمایی و مقدار انتقال گرمای آنها اثر دارد. به همین دلیل در کار حاضر، اثر نوع ماده سطح فعال و مقدار آن بر خواص نهایی میکروکپسول‌ها بررسی شده است.

تجربی

مواد

ملامین - فرمالدهید با ۶۰٪ وزنی جامد، pH معادل ۱۰ و چگالی $1/272 \text{ g/cm}^3$ از شرکت صنایع شیمیایی سامد خریداری شده و به همان شکل مصرف شد. سدیم دودسیل سولفات (SDS)، پلی‌وینیل الکل (PVA) با وزن مولکولی ۱۴۵۰۰۰ Da، آمونیوم کلرید، فرمیک اسید، هگزادکان و تری‌اتانول آمین همگی از شرکت Merck خریداری شده و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. Triton X-100 از شرکت PANEREAAC اسپانیا خریداری شد. در تمام واکنش‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Tescan VEGA-II ساخت جمهوری چک برای مشاهده شکل‌شناسی، دستگاه گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، مدل 200-F3 Maia از شرکت Netzsch، ساخت آلمان و دستگاه TGA، مدل PL ساخت انگلستان برای بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه میکروکپسول حاوی هگزادکان

در این دسته از مطالعات، ۷ مجموعه میکروکپسول تهیه شده است که با کدهای L1-L7 شناسایی می‌شوند. در ۴ نمونه اولیه (L1-L4) نسبت وزنی هسته (هگزادکان): پوسته (MF) برابر با ۴ : ۱ (یا

مواد افزودنی به پوسته مانند ذرات مغناطیسی [۲۲،۲۳]، اصلاح پوسته با رزورسینول [۲۱]، تغییر ترکیب پوسته با کومونومر [۲۷-۲۴]، نوع و ترکیب ماده تغییر فاز [۳۰-۲۸]، نسبت هسته به پوسته [۱۸]، سرعت همگن‌سازی [۳۱،۳۲-۲۷،۱۸] و زمان آن [۱۸،۲۰]، pH [۱۸،۲۶،۳۳]، زمان واکنش [۳۳-۱۸،۳۱] و دما [۳۳] بر خواص میکروکپسول‌ها توسط پژوهشگران مختلف گزارش شده است.

درباره اثر نوع و مقدار ماده سطح فعال که مورد بحث این مقاله است، Salau و همکاران اثر دو ماده سطح فعال غیر یونی Tween 20 و Brij 35 و مخلوط آنها را بر کشش سطحی محلول حاوی هگزادکان بررسی و مشاهده کردند که انرژی گیبس مخلوط این دو ماده سطح فعال منفی است. در نتیجه، برای امولسیون کردن هگزادکان ترکیب این دو ماده در آب، مناسب‌تر از هر یک از این مواد سطح فعال به تنهایی است [۱۸]. Lee و همکاران اثر مقدار ماده سطح فعال بر پایه استیرن - مائیک انیدرید را بر اندازه ذرات میکروکپسول‌های حاصل بررسی کردند. نتایج حاکی از کاهش اندازه میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید با افزایش مقدار ماده سطح فعال از ۲٪ به ۵٪ وزنی بود [۱۹].

در پژوهش دیگری نیز اثر مقدار ماده سطح فعال بر شکل‌شناسی و نوع آن بر اندازه ذرات بررسی شد. در این پژوهش سه نوع ماده سطح فعال صمغ عربی، سدیم لوریل سولفات (SLS) و Tween20 استفاده شد. نتایج نشانگر ناموفق بودن صمغ عربی در پراکنش بود. سطح میکروکپسول‌های به‌دست آمده با Tween 20 صاف و با SLS زیر و بی‌شکل بودند. افزایش مقدار ماده سطح فعال از ۱ تا ۴٪ وزنی کاهش اندازه را از $2/3 \mu\text{m}$ به $1/7 \mu\text{m}$ به دنبال داشت [۲۰].

Zhang و همکاران اثر مواد سطح فعال سدیم دودسیل سولفات (SDS)، پلی‌وینیل الکل (PVA) و استیرن - مائیک انیدرید (SMA) را بر شکل‌شناسی میکروکپسول‌های نهایی نیز بررسی کردند. نتایج حاکی از موفقیت SDS و SMA و عدم موفقیت PVA در تشکیل میکروکپسول است. شایان ذکر است، برای میکروکپسول‌های تهیه شده با SDS شکل منظمی گزارش نشده است [۱۹]. Rao نیز در کار دیگری اثر مقدار ماده سطح فعال SMA بر اندازه ذرات را بررسی و کاهش اندازه میکروکپسول‌ها را با افزایش مقدار SMA گزارش کرده است [۱۷].

در هیچ یک از پژوهش‌های یاد شده، اثر مقدار و نوع ماده سطح فعال به‌طور جامع بر تمام ویژگی‌های میکروکپسول‌های حاوی ماده تغییر فاز (شکل‌شناسی، مقدار ماده کپسول شده و پایداری گرمایی) بررسی نشده است و هر کدام یک یا چند ویژگی خاص را مطالعه کرده‌اند. برای مثال در بررسی اثر مقدار ماده سطح فعال، اغلب آنها فقط به بررسی اندازه ذرات اکتفا کرده یا در بررسی

آزمون میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM)

برای مشاهده اثر تغییر عوامل مؤثر بر شکل‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی پوششی استفاده شد. برای مشاهده شکل‌شناسی میکروکپسول‌ها، ابتدا پودر ذرات روی پایه‌های فلزی مخصوص که با چسب دوطرفه پوشیده شده بودند، قرار گرفت. سپس نمونه در خلأ به ضخامت $100-500 \text{ \AA}$ با طلا پوشش داده شدند و تصاویر آنها مشاهده شد.

آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) و گرماوزن سنجی (TGA)

برای بررسی رفتار گرمایی میکروکپسول‌ها، نمونه‌ها با سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ زیر جو نیتروژن و چرخه گرمایی سردکردن (25°C) تا 30°C ، گرم کردن (30°C - تا 130°C) و سردکردن مجدد (130°C تا 30°C) قرار گرفتند و مقادیر هگزادکان (DH) مربوط به ذوب و بلورینگی میکروکپسول‌ها به دست آمد. مقادیر نظری و اندازه‌گیری شده و بازده کپسولی شدن هگزادکان به کمک معادله‌های زیر [۳۴] محاسبه شد:

$$(1) \times 100 = \frac{\text{مقدار HD مصرفی (WHD)}}{\text{مقدار MF مصرفی (WFM)} + \text{مقدار HD مصرفی (WHD)}} \times \text{مقدار نظری هگزادکان}$$

$$(2) \times 100 = \frac{\text{انتالپی ذوب میکروکپسول}}{\text{انتالپی هگزادکان خالص}} \times \text{مقدار اندازه‌گیری شده هگزادکان}$$

$$(3) \times 100 = \frac{\text{مقدار اندازه‌گیری شده هگزادکان}}{\text{مقدار نظری هگزادکان}} \times \text{بازده کپسولی شدن}$$

پایداری و رفتار گرمایی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه TGA بررسی شد. میکروکپسول‌های تهیه شده در جو نیتروژن و با سرعت گرمادهی $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ، از دمای 25°C تا 600°C گرم داده شدند.

نتایج و بحث

در این پژوهش، میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید حاوی هگزادکان با استفاده از روش پلیمرشدن درجا تهیه شدند. روش تهیه دومرحله‌ای بود، بدین ترتیب که ابتدا امولسیون هگزادکان در فاز آبی با استفاده از ماده سطح‌فعال و پایدارکننده تهیه شد. سپس، با تزریق ملامین - فرمالدهید و کنترل pH و دما، فرایند پخت رزین MF و میکروکپسولی کردن انجام شد. مرحله امولسیون‌سازی تحت تأثیر پارامترهایی مانند سرعت همگن‌سازی، زمان همگن‌سازی، نوع و مقدار ماده سطح‌فعال است. این پارامترها کشش سطحی، گرانیوی و در نتیجه پایداری و اندازه ذرات امولسیون را کنترل می‌کنند. درباره

است. از مجموع 5% وزنی ماده سطح‌فعال با ترکیب درصد‌های وزنی مختلف از دو ماده سطح‌فعال Triton X-100 و SDS استفاده شده تا اثر این مواد بر شکل‌شناسی، کارایی و خواص گرمایی میکروکپسول‌های ملامین - فرمالدهید تهیه شده بررسی شود. در سه نمونه بعدی با تثبیت نسبت دو ماده سطح‌فعال، مقدار کل ماده سطح‌فعال حاضر در سامانه تغییر داده شد.

به‌طورکلی در هر آزمایش، مقادیری معین از مواد سطح‌فعال یونی (SDS) و غیریونی (Triton X-100) طبق ترکیب درصد‌های آمده در جدول ۱ در آب حل شد. سپس، همراه 150 mL محلول آبی 1% وزنی پایدارکننده (پلی‌وینیل‌الکل) و 155 mL ماده تشکیل‌دهنده هسته (هگزادکان) به ظرف همگن‌ساز افزوده شد. حجم کل به حدود 590 mL رسانده و به مدت 20 min در حمام با دمای 50°C به کمک همگن‌ساز با سرعت 8000 rpm یکنواخت شد. امولسیون حاصل به راکتور چهاردهانه منتقل شد، pH محیط با استفاده از محلول آبی 10% وزنی فرمیک اسید به حدود $5/3$ کاهش یافت و تزریق ملامین - فرمالدهید با سرعت 97 mL/h آغاز شد. در تمام طول واکنش، دمای راکتور 60°C و سرعت همزن 250 rpm تنظیم شد. پس از اتمام تزریق ملامین - فرمالدهید، 1 g از $1 \text{ NH}_4\text{Cl}$ (محلول آبی 20% وزنی) به محیط افزوده شد و واکنش به مدت 2 h دیگر ادامه یافت. در انتهای واکنش با افزودن محلول آبی 50% وزنی تری‌اتانول آمین pH به حدود $8/5$ رسانیده شد تا واکنش کند یا متوقف شود. پراکنش حاصل صاف و با محلول آبی داغ 30% وزنی اتانول شسته شد. میکروکپسول‌های به دست آمده در دمای 80°C به مدت 24 h در گرم‌خانه خلأ خشک شدند.

جدول ۱- ترکیب درصد مواد سطح‌فعال و مقدار آن برای نمونه‌های مختلف.

نمونه	ترکیب درصد ماده سطح‌فعال		مقدار کل ماده سطح‌فعال (%)
	SDS	Triton X-100	
L1	۱	۴	۵
L2	۲/۵	۲/۵	۵
L3	۴	۱	۵
L4	۵	-	۵
L5	۳/۲	۰/۸	۴
L6	۳/۲	۰/۸	۲
L7	۳/۲	۰/۸	۱
MF*	۳/۲	۰/۸	۴

*ملامین - فرمالدهید پخت شده در شرایط آزمون بدون وجود هگزادکان.

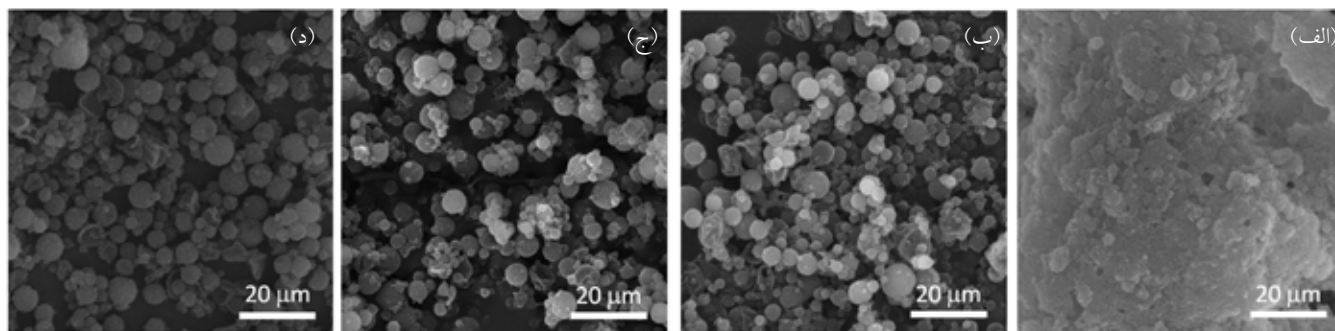
حالت، واکنش شبکه‌ای شدن بیشتر از اینکه در سطح قطره‌ها انجام شود، در فاز پراکنده انجام می‌شود و در نهایت هگزادکان به‌طور محبوس در یک توده پلیمری قرار می‌گیرد. با افزایش نسبت SDS به Triton X-100، چگالی بار سطح قطره‌ها افزایش می‌یابد که منجر به تشکیل میکروکپسول‌های کروی و مجزا می‌شود (شکل ۱ - ب تا د). در نمونه‌ای که با ماده سطح‌فعال یونی SDS به تنهایی تهیه شده است، سطح میکروکپسول‌ها زبرتر است و نانوذرات ملامین - فرمالدهید به سطح ذرات بزرگ‌تر چسبیده‌اند. دلیل این پدیده چگالی بار منفی زیاد سطح قطره‌هاست که از یک سو سبب تسریع و تسهیل جذب بر سطح قطره‌های هگزادکان می‌شود و از سوی دیگر دافعه بیشتری بین پیش‌پلیمرهای MF تازه وارد بر سطح ایجاد می‌کند که منجر به افزایش زبری سطح می‌شود. این پدیده زبری برای نمونه‌های تهیه شده با SDS تنها قبلاً نیز گزارش شده است [۱۸،۲۰].

برای دستیابی به میکروکپسول‌های حاوی مواد تغییر فاز که نقش تنظیم‌کنندگی دما دارند، نباید فقط به شکل‌شناسی بسنده کرد. میکروکپسول دارای ماده تغییر فاز مناسب، افزون بر شکل‌شناسی باید مقدار ماده تغییر فاز محبوس شده زیاد و در عین حال استحکام گرمایی مناسب را برای مقاومت در برابر تغییر حجم‌های ذوب - انجماد داشته باشد. بدین منظور، نتایج آزمون DSC که مقدار هگزادکان محبوس شده و TGA که دمای تخریب را بررسی می‌کنند، آورده شده است. منحنی DSC هگزادکان کپسولی نشده، هگزادکان کپسولی شده (میکروکپسول‌ها) و ملامین - فرمالدهید پخت شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. مقایسه منحنی میکروکپسول‌ها با منحنی هگزادکان خالص و نمونه پخت شده بدون وجود هگزادکان حاکی از کپسولی شدن هگزادکان است. از سوی دیگر، این شکل نشان می‌دهد، هگزادکان کپسولی شده دمای بلورینگی کمتر و دمای ذوب بیشتر از هگزادکان خالص دارد. همچنین، پیک‌های ذوب و بلورینگی هگزادکان در اثر کپسولی شدن پهن‌تر شده است. دلیل این پدیده نیز رسانایی گرمایی کم پوسته پلیمری تشکیل شده است [۱۳،۳۳].

میکروکپسول‌های MF، ماده سطح‌فعال علاوه بر کنترل پایداری و اندازه ذرات، سرعت و مقدار قرارگرفتن MF بر سطح قطره‌های هگزادکان را نیز کنترل می‌کند. به دلیل تشکیل امولسیون روغن در آب در مرحله اولیه و نیز کنترل رسوب پیش‌پلیمر در سطح قطره‌ها و تشکیل پوسته، بهتر است از یک ماده سطح‌فعال یونی به همراه نوع غیریونی استفاده شود. به همین دلیل در کار حاضر، اثر ترکیب این دو بر شکل‌شناسی، مقدار هگزادکان محبوس شده و پایداری گرمایی میکروکپسول‌ها بررسی و پس از انتخاب ترکیب بهینه، اثر مقدار کل ماده سطح‌فعال سامانه بر خواص میکروکپسول‌ها بررسی شد.

اثر ترکیب درصد ماده سطح‌فعال

شکل ۱ تصاویر SEM نمونه‌های تهیه شده را با ترکیب درصد‌های مختلف ماده سطح‌فعال یونی SDS و غیریونی Triton X-100 نشان می‌دهد. در شکل ۱-الف دیده می‌شود، در مقادیر زیاد Triton X-100، میکروکپسول‌ها، تشکیل نشده و ذرات به هم چسبیده به شکل توده وجود دارند. Triton X-100 ماده سطح‌فعال غیریونی و سازوکار پایدارسازی آن از راه ایجاد ممانعت فضایی است. در مقادیر زیاد مشاهده می‌شود، این ماده سطح‌فعال قابلیت پراکنش مناسب هگزادکان را در محیط قطبی آب ندارد. از طرفی، حتی اگر این ماده سطح‌فعال قابلیت پایدارسازی قطره‌های هگزادکان را در آب داشته باشد، قابلیت جذب و نشانیدن ملامین - فرمالدهید پروتون‌دار شده را در سطح قطره‌های هگزادکان محیط ندارد. زیرا در تهیه میکروکپسول‌ها، ملامین - فرمالدهید برای شروع واکنش پخت، طی اسیدی کردن (کاهش pH)، پروتون‌دار می‌شود. بنابراین، قرارگرفتن بهتر این پیش‌پلیمر در سطح قطره‌های هگزادکان نیازمند جاذبه قوی است که به‌طور عمده به وسیله نیروهای الکتروستاتیکی تأمین می‌شود. بنابراین، هنگامی نشانیدن MF به‌طور مناسب بر سطح قطره‌ها انجام نمی‌شود که فقط از ماده سطح‌فعال غیریونی یا از این ماده به همراه مقدار ناکافی ماده سطح‌فعال یونی استفاده شود. در این



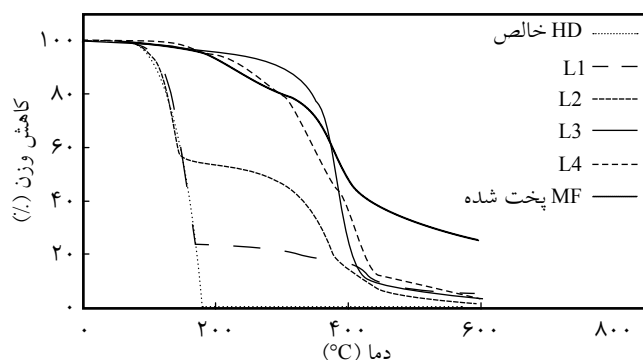
شکل ۱- تصاویر SEM میکروکپسول‌های نمونه‌های مختلف: (الف) L1، (ب) L2، (ج) L3 و (د) L4.

جدول ۲- مقدار تجربی هگزادکان کپسولی شده (C_p) و بازده کپسولی شدن (E) در نمونه‌های مختلف.

نمونه	Ce (%)	E (%)
L1	۶۵/۳۴	۸۱/۶۷
L2	۷۰/۶۳	۸۸/۲۸
L3	۷۶/۷۶	۹۵/۹۵
L4	۷۶/۱۲	۹۵/۱۵
L5	۷۶/۰۹	۹۵/۱۱
L6	۸۰/۰۱	۱۰۰/۳
L7	۱۰۵/۳۶	۱۲۱

مرحله اول در تمام نمونه‌ها را می‌توان به هگزادکان محبوس شده در پوسته یا نزدیکی سطح آن و نیز شکسته شدن احتمالی پوسته و در نتیجه آزاد شدن هگزادکان محبوس و تخریب آن نسبت داد. با توجه به منحنی تخریب ملامین - فرمالدهید پخت شده در شرایط آزمایش و بدون هگزادکان (شکل ۳) و مقایسه با سایر منحنی‌ها، مرحله دوم تخریب که برای تمام نمونه‌ها در دمای حدود 300°C و بیشتر رخ می‌دهد، مربوط به تخریب گرمایی شبکه ملامین - فرمالدهید موجود در پوسته و تبخیر هم‌زمان هگزادکان آزاد شده است (نمونه‌های L1 و L2 در شکل ۳).

برای توجیه تک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای بودن تخریب میکروکپسول‌ها باید سازوکار تخریب میکروکپسول‌ها را دانست. سازوکار تخریب در میکروکپسول‌های حاوی مواد تغییر فاز به این نحو است که با افزایش دما، ماده تغییر فاز داخل میکروکپسول تمایل به تبخیر دارد [۱۷]. اگر پوسته تشکیل شده خیلی سخت یا برعکس خیلی سست نباشد، این قابلیت را دارد که بدون اینکه از هم پاشیده شود، در برابر افزایش حجم ماده تغییر فاز داخل پوسته پایدار باشد و شبکه آن از

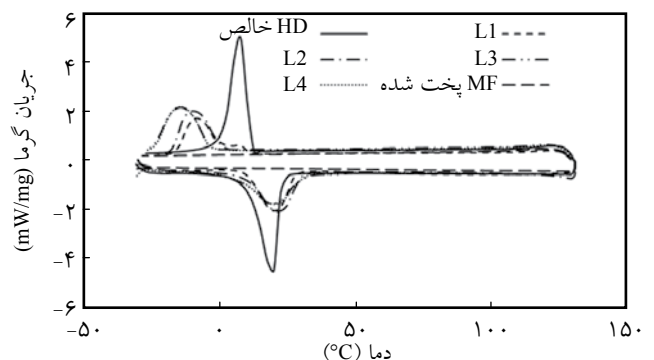


شکل ۳- دمانگاشت TGA نمونه‌های تهیه شده با نسبت‌های متغیر ماده سطح فعال SDS به Triton X-100.

نتایج استخراج شده از منحنی‌های DSC طبق معادله‌های (۱) و (۲) در جدول ۲ آمده است. C_p مقدار نظری هگزادکان مصرفی برای همه نمونه‌های با نسبت هسته:پوسته یکسان، برابر است و در این پژوهش با توجه به مقدار ثابت هگزادکان به ملامین - فرمالدهید در تمام نمونه‌ها، ۸۰ درصد محاسبه شده است. C_p مقدار هگزادکان کپسولی شده در میکروکپسول‌هاست که با آزمون DSC به دست آمده و E بازده کپسولی شدن است که درصد موفقیت فرایند را در کپسولی کردن هگزادکان ورودی نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد، در نمونه‌های تهیه شده با ترکیب درصدی مختلف ماده سطح فعال، مقدار هگزادکان کپسولی شده (C_p)، با افزایش نسبت SDS به Triton X-100 افزایش می‌یابد. این مسئله با توجه به نتایج SEM نیز قابل قبول است. زیرا همان‌طور که مشاهده شد، در درصدی کم SDS به Triton X-100 (L1)، کپسولی شدن کامل هگزادکان انجام نشده و فقط توده پلیمر شبکه‌ای شده مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار SDS به Triton X-100 (نمونه‌های L2-L4)، قابلیت ماده سطح فعال در تشکیل امولسیون پایدار و تسهیل در نشان دادن MF افزایش یافته و در نتیجه مقدار بیشتری هگزادکان محبوس شده و مقدار هگزادکان آزاد سامانه کاهش می‌یابد. این مسئله در نتایج TGA هم مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار SDS، مقدار هگزادکان آزاد یا نزدیک به سطح پوسته کاهش می‌یابد که در آزمون‌های بعدی توضیح داده می‌شود. با توجه به ثابت بودن C_p که به دلیل نسبت ثابت هسته: پوسته در این مجموعه از نمونه‌هاست، همین روند (برای C_p) در خصوص کارایی یا بازده کپسولی شدن (E) مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از آزمون TGA نشان می‌دهد، اکثر نمونه‌ها تخریب دو مرحله‌ای دارند (شکل ۳). تبخیر و تخریب کامل هگزادکان یا همان ماده داخل هسته، در دمای 200°C اتفاق می‌افتد. بنابراین، تخریب



شکل ۲- دمانگاشت DSC هگزادکان، ملامین - فرمالدهید و میکروکپسول‌های تهیه شده با نسبت‌های متغیر ماده سطح فعال SDS به Triton X-100.

امولسیون کردن و سپس کنترل بهتر قرار گرفتن ملامین - فرمالدهید بر سطح قطره و تشکیل پوسته مستحکم تر است. با توجه به نتایج شکل شناسی، بازده کپسولی شدن و پایداری گرمایی به نظر می‌رسد، نمونه L3 با نسبت ۴ به ۱، SDS به Triton X-100 میکروکپسول‌هایی با ویژگی‌های بهتر ایجاد می‌کند. بدین منظور، ترکیب درصد مزبور به عنوان ترکیب درصد بهینه مواد سطح فعال انتخاب شد تا در مرحله بعد اثر مقدار کل ماده سطح فعال در ترکیب ثابت آن بررسی شود.

اثر مقدار ماده سطح فعال

با توجه به نتایج حاصل از بخش قبل و به دست آمدن نسبت بهینه SDS به Triton X-100، در این بخش اثر مقدار کلی ماده سطح فعال بررسی می‌شود. تصاویر SEM نمونه‌های L5، L4 و L6 در شکل ۴ مشاهده می‌شود. مقایسه شکل‌های ۴ - الف تا ج نشان می‌دهد، با افزایش درصد ماده سطح فعال از ۱٪ به ۴٪، به هم چسبیدگی ذرات کمتر شده است. به عبارتی، با کاهش مقدار ماده سطح فعال از مجموع ۵٪ در نمونه L3 به ۴، ۲ و در نهایت ۱٪ چسبیدگی ذرات به یکدیگر بیشتر شده است. زمانی که مقدار ماده سطح فعال در محیط افزایش می‌یابد، مقدار بیشتری از مولکول‌های ماده سطح فعال بر سطح قطره‌های تشکیل شده قرار می‌گیرد که منجر به پایداری تر شدن قطره تشکیل شده و سهولت در جذب ملامین - فرمالدهید بر سطح قطره می‌شود.

در مقادیر کمتر از ۲٪ ماده سطح فعال، مقدار ماده سطح فعال برای پایداری سازی کامل قطره‌ها کافی نیست، در نتیجه در اثر برش اعمال شده، قطره‌ها به یکدیگر برخورد کرده و تمایل به به هم پیوستن دارند. از آنجا که در راکتور به طور هم‌زمان با این برخوردها، فرایند کپسولی شدن در حال انجام است، اگر سطح میکروکپسول در حال تشکیل استحکام لازم را نداشته باشد، میکروکپسول‌ها به یکدیگر می‌چسبند (شکل ۴- ب و ج). در مقادیر بیشتر ماده سطح فعال قطره‌های تشکیل شده در مرحله امولسیون سازی، پدیدارند و در نتیجه دیگر تمایلی به به هم پیوستگی ندارند. در این حالت، میکروکپسول‌ها کروی و جدا از یکدیگرند می‌شوند (شکل ۴- الف).

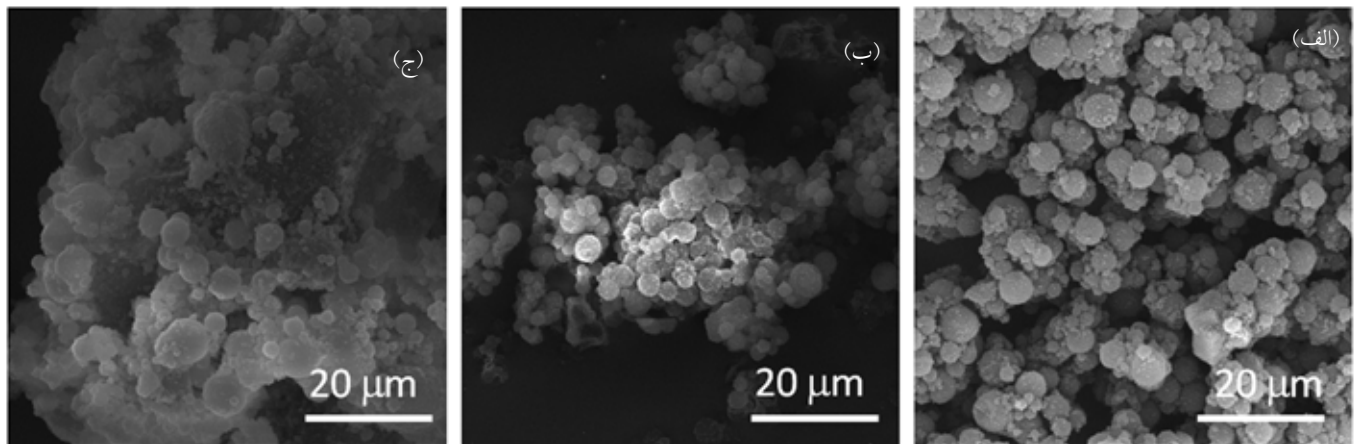
منحنی‌های DSC در شکل ۵ نیز همانند شکل ۲ کپسولی شدن هگزادکان را نشان می‌دهد. نتایج جدول ۲ برای نمونه‌های L5، L6 و L7 حاکی از آن است که با کاهش مقدار ماده سطح فعال، مقدار هگزادکان محبوس شده افزایش یافته و حتی در نمونه‌های L6 و L7 از مقدار نظری آن بیشتر است. در نتیجه، کارایی کپسولی شدن بیشتر از ۱۰۰ درصد است. بازده بیش از ۱۰۰ میکروکپسول‌های ملامین -

هم گسسته نشود. در این حالت انتظار می‌رود، تخریب تک‌مرحله‌ای نظیر نمونه L3 مشاهده شود که در آن نسبت SDS به Triton X-100، ۴ به ۱ است (L3 در شکل ۳). بنابراین در چنین سازوکاری، تخریب پوسته و تبخیر ماده تغییر فاز به طور هم‌زمان رخ می‌دهد. اگر سطح نقصی نداشته باشد و کاملاً یکنواخت باشد انتظار می‌رود، شیب کاهش وزن در منحنی وزن-دمای آزمون TGA، تند و زیاد باشد. اما، اگر سطح دارای نواقص یکنواخت باشد، شیب کاهش وزن در این سازوکار تک‌مرحله‌ای و به مقدار نقص سطحی و پراکندگی آنها بستگی می‌یابد.

در تخریب‌های چندمرحله‌ای نظیر میکروکپسول‌های L1 و L2 (شکل ۳)، در اثر افزایش دما پوسته چندان در برابر فشار داخلی ماده تغییر فاز برای تبخیر مقاومت نمی‌کند. به عبارتی، پوسته یا بیش از اندازه سست یا بیش از اندازه سخت و شبکه‌ای است که قابلیت تغییر شکل ندارد و می‌شکند. در این حالت، همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، مقدار کاهش وزن در مرحله اول، مربوط به تبخیر ماده تغییر فاز داخل هسته است که در اثر شکستن احتمالی پوسته بیرون آمده است و کاهش وزن مرحله دوم در دمای بیشتر در گرمانگاشت TGA مربوط به تخریب رزین ملامین - فرمالدهید یا همان پوسته میکروکپسول است.

به طور کلی، با افزایش نسبت ماده سطح فعال SDS به Triton X-100، مقاومت گرمایی پوسته افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. بدین ترتیب، در ابتدا دمای تخریب مرحله اول و دوم تغییر چندانی نکرده است. اما، مقدار کاهش وزن ناشی از تخریب مرحله اول کم شده و با مرحله دوم هم‌پوشانی می‌کند (L3 و L4 در شکل ۳). با افزایش مقدار SDS، مرحله اول تخریب حذف می‌شود و دمای شروع تخریب در مرحله دوم نیز افزایش می‌یابد. این موضوع تأییدی بر میکروکپسولی شدن بهتر هگزادکان است. از طرفی، به دلیل افزایش جاذبه الکتروستاتیک بین SDS و MF پروتون‌دار شده، پوسته تشکیل شده از استحکام بهتری برخوردار بوده و مقدار هگزادکان به دام افتاده در نزدیکی سطح به مرور کاهش می‌یابد. در نتیجه، دمای تخریب به سمت مرحله دوم تخریب منتقل می‌شود.

به طور کلی در میکروکپسول‌های حاوی مواد تغییر فاز تخریب تک‌مرحله‌ای سریع و در دمای زیاد مدنظر است. بنابراین، هر نمونه‌ای که تخریب گرمایی آن به شرایط یاد شده نزدیک باشد، مطلوب‌تر است. نکته جالب توجه اینکه دمای تخریب نمونه دارای ترکیب SDS به Triton X-100 با نسبت ۴ به ۱ (L3) بیشتر از نمونه تهیه شده با (L4) SDS تنهاست و شیب تخریب در آن نیز بیشتر است. این مسئله نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی SDS و Triton X-100 در



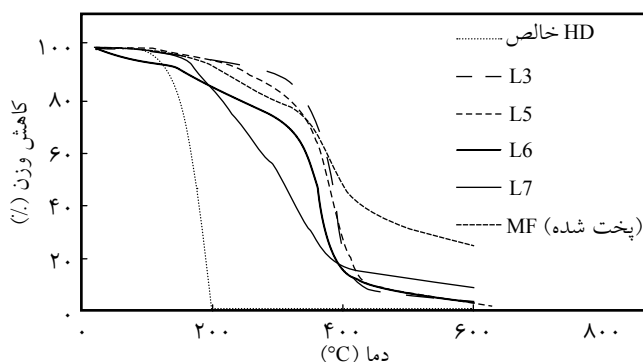
شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌ها با مقادیر مختلف ماده سطح فعال: (الف) L5، (ب) L6 و (ج) L7.

کاهش اندازه سبب افزایش چگالی بار بر سطح قطره‌ها با افزایش مقدار ماده سطح فعال یونی می‌شود که سهولت جذب را نیز به دنبال دارد. در مقادیر کم ماده سطح فعال چگالی بار موجود بر سطح قطره‌ها کم است، در نتیجه قابلیت جذب MF پروتون‌دار شده کمتر از مقادیر زیاد ماده سطح فعال است [۱۲].

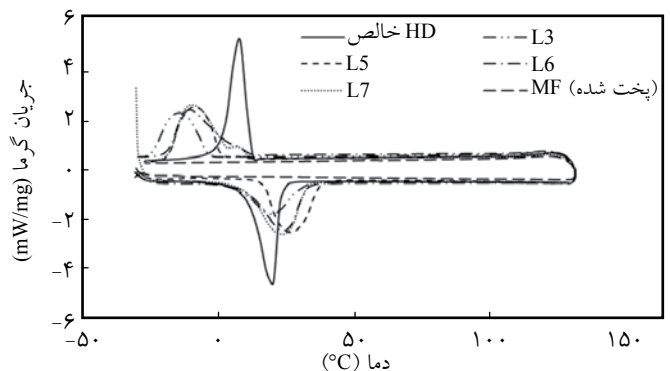
عدم جذب کامل MF موجود در محیط سبب می‌شود تا مقداری از آن از محیط واکنش خارج شود، در نتیجه هنگام محاسبه مقدار هگزادکان کپسولی شده، در عمل مقدار MF کمتری نسبت به مقدار نظری در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، بازده کپسولی کردن بیش از ۱۰۰ درصد می‌شود. با افزایش مقدار ماده سطح فعال از ۱٪ به ۲٪ وزنی سپس به ۴٪ وزنی، قابلیت ماده سطح فعال در جذب کامل MF موجود افزایش یافته و به مرور فاصله مقدار هگزادکان اندازه‌گیری شده (C_p) از مقدار نظری (C_t) بیشتر شده و بازده کپسول کردن به ۱۰۰ درصد و کمتر از آن نزدیک می‌شود. از طرفی، به دلیل کم بودن مقدار ماده سطح فعال در مقادیر کمتر از ۲٪، همچنان مسئله برخورد و پیوستن ذرات به هم مطرح است که قبلاً بر اساس نتایج SEM توضیح

فرمالدهیدی قبلاً نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است که علت را خروج MF واکنش نداده از سامانه بیان کرده‌اند [۱۸]. پدیده مشاهده شده نشان می‌دهد، در مقادیر کم ماده سطح فعال (L6 و L7) مقدار ماده سطح فعال برای کپسولی شدن هگزادکان کافی است (نتایج TGA نیز حاکی از محبوس شدن هگزادکان است که در ادامه توضیح داده می‌شود). اما برای تشکیل میکروکپسول‌های مجزا، مقدار ماده سطح فعال برای جلوگیری از چسبیدگی کافی نیست (شکل ۶). به عبارت دیگر، ماده سطح فعال موجود بر سطح قطره‌های هگزادکان تا حدی قابلیت جذب پیش‌پلیمر ملامین - فرمالدهید را دارد. اما، این مقدار جذب به اندازه‌ای نیست که بتواند همه MF موجود در محیط را بر سطح میکروکپسول در حال تشکیل جذب کند و پوسته‌ای با استحکام و فشردگی زیاد تشکیل شود [۱۸].

عامل مهمی که تحت تأثیر مقدار ماده سطح فعال است، اندازه میکروکپسول‌هاست که در اینجا آورده نشده است. اما، در کار دیگری بررسی شده است که با افزایش مقدار ماده سطح فعال از ۱٪ به ۵٪ اندازه ذرات از $4/81 \mu m$ به $4/16 \mu m$ کاهش یافته است [۳۵]. همین



شکل ۶- دمانگاشت TGA هگزادکان، ملامین - فرمالدهید و نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف کل ماده سطح فعال.



شکل ۵- دمانگاشت DSC هگزادکان، ملامین - فرمالدهید و نمونه‌های تهیه شده با مقادیر مختلف کل ماده سطح فعال.

شده و افزایش پایداری با مقدار ماده سطح فعال رشد قابل توجهی نشان نمی‌دهد (مقایسه L3 و L5 شکل ۶).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، میکروکپسول‌های حاوی ماده تغییر فاز هگزادکان با پوسته ملامین - فرمالدهید به روش پلیمر شدن پراکنشی درجا تهیه شد. تصاویر SEM نشان داد، با افزایش نسبت ماده سطح فعال یونی SDS به غیر یونی Triton X-100 و مقدار کل ماده سطح فعال چسبیدگی میکروکپسول‌های نهایی کاهش یافت. نتایج DSC حاکی از آن است که با افزایش مقدار ماده سطح فعال یونی به غیر یونی مقدار هگزادکان محبوس شده افزایش می‌یابد. همچنین در مقادیر کم مجموع ماده سطح فعال، مقدار هگزادکان کپسولی شده اندازه‌گیری شده، بیشتر از مقدار نظری است که دلیل آن عدم قابلیت مواد سطح فعال در جذب تمام MF موجود در محیط است. طبق دمانگاشت‌های TGA پایداری گرمایی نمونه‌ها با افزایش نسبت SDS به Triton X-100 افزایش می‌یابد. البته برای این افزایش، مقدار بهینه‌ای در نسبت ۴ به ۱، SDS به Triton X-100 معین شد. به‌طور کلی می‌توان گفت، با افزایش مقدار مجموع ماده سطح فعال، دمای تخریب و پایداری گرمایی افزایش می‌یابد.

مراجع

- Ahmadi L.S., Bahramian A.R., and Kokabi M., Thermal Protection Performance of Phase Changing Material Based on Polyethylene Glycol, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 193-202, 2012.
- Dincer I. and Rosen M.A., *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*, John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
- Thermal Energy Storage for Solar and Low Energy Buildings*, Hadorn J.C. (Ed.), Servei (UDL), Lleida, 2005.
- Bales C., Gantenbein P., Hauer A., Jaehrig D., Kerskes H., and Henning H.M., Sorption and Thermo-chemical Storage, *Thermal Energy Storage for Solar and Low Energy Buildings*, Hadorn J.C. (Ed.), Servei (UDL), Lleida, 117-155, 2005.
- Pasupathy A., Velraj R., and Seeniraj R.V., Phase Change Material-based Building Architecture for Thermal Management in Residential and Commercial Establishments, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **12**, 39-64, 2008.
- Ghosh S.K., *Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective*, in *Functional Coatings*, Wiley-VCH, Weinheim, 12-23, 2006.
- Brown E.N., Kessler M.R., Sottosy N.R., and White S.R., In Situ Poly(urea-formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene, *J. Microencapsul.*, **20**, 719-730, 2003.
- Hirech K., Payan S., Carnelle G., Brujes L., and Legrand J., Microencapsulation of an Insecticide by Interfacial Polymerization, *Powder Technol.*, **130**, 324-330, 2003.
- Takahashi M., Taguchi Y., and Tanaka M., Microencapsulation of Hydrophilic Solid Powder as a Flame Retardant with Epoxy Resin by Using Interfacial Reaction Method, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 224-228, 2010.
- Jang I.B., Sung J.H., and Choi H.J., Synthesis of Microcapsule

- Containing Oil Phase via In-Situ Polymerization, *J. Mater. Sci.*, **40**, 1031-1033, 2005
11. Su J., Ren L., and Wang L., Preparation and Mechanical Properties of Thermal Energy Storage Microcapsules, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 224-228, 2005.
 12. Daiguji H., Makuta T., Kinoshita H., Oyabu T., and Takemura F., Fabrication of Hollow Melamine-Formaldehyde Microcapsules from Microbubble Template, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8879-8884, 2007.
 13. Wei L., Xing-Xiang Z., Xue-Chen W., and Jian-Jin N., Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Material with Low Remnant Formaldehyde Content, *Mater. Chem. Phys.*, **106**, 437-442, 2007.
 14. Fan Y.F., Zhang X.X., Wang X.C., Li J., and Zhu Q.B., Supercooling Prevention of Microencapsulated Phase Change Material, *Thermochimica Acta*, **413**, 1-6, 2004.
 15. Salaun F., Devaux E., Bourbigot S., Rumeau P., Chapuis P.O., Saha S.K., and Volz S., Polymer Nanoparticles to Decrease Thermal Conductivity of Phase Change Materials, *Thermochimica Acta*, **477**, 25-31, 2008.
 16. Jin Z., Wang Y., Liu J., and Yang Z., Synthesis and Properties of Paraffin Capsules as Phase Change Materials, *Polymer*, **49**, 2903-2910, 2008.
 17. Rao Y., Lin G., Luo Y., Chen S., and Wang L., Preparation and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Enhancing Fluid Flow Heat Transfer, *Heat Transfer-Asian Res.*, **36**, 28-37, 2007.
 18. Salaun F., Devaux E., Bourbigot S., and Rumeau P., Influence of Process Parameters on Microcapsules Loaded with n-Hexadecane Prepared by In Situ Polymerization, *Chem. Eng. J.*, **155**, 457-465, 2009.
 19. Lee S.H., Yoon S.J., Kim Y.G., Choi Y.C., Kim J.H., and Lee J.G., Development of Building Materials By Using Micro-Encapsulated Phase Change Material, *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 332-335, 2007.
 20. Hwang J.S., Kim J.N., Wee T.J., and Jung H., Factors Affecting the Characteristics of Melamine Resin Microcapsules Containing Fragrant Oils, *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, **11**, 391-395, 2006.
 21. Zhang H. and Wang X. Fabrication and Performances of Microencapsulated Phase Change Materials Based on n-Octadecane Core and Resorcinol-Modified Melamine-Formaldehyde Shell, *Colloid. Surface., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **332**, 129-138, 2009.
 22. Qingwen S., Yi L., Jianwei X., Hu J.Y and Yuen M., Thermal Stability of Composite Phase Change Material Microcapsules Incorporated with Silver Nano-Particles, *Polymer*, **48**, 3317-3323, 2007
 23. Yong H., YiMin X., Qiang L., and JianFei C., Preparation and Characterization of Magnetic Phase-Change Microcapsules, *Chinese Sci. Bull.*, **54**, 318-323, 2009.
 24. Zhang X.X., Tao X.M., Yick K.L., and Wang X.C., Structure and Thermal Stability of Microencapsulated Phase-Change Materials, *Colloid Polym. Sci.*, **282**, 330-336, 2004.
 25. Sumiga B., Vrtacnik E.K.M., Savec V.F., Staresinic M., and Boh B., Production of Melamine-Formaldehyde PCM Microcapsules with Ammonia Scavenger Used for Residual Formaldehyde Reduction, *Acta Chim. Slov.*, **58**, 14-25, 2011.
 26. Lee H.Y., Lee S.J., Cheong I.W., and Kim J.H., Microencapsulation of Fragrant Oil via In Situ Polymerization: Effects of pH and Melamine-Formaldehyde Molar Ratio, *J. Microencapsul.*, **19**, 559-569, 2002.
 27. Salaun F., Bedek G., Devaux E., Dupont D., and Gengembre L., Microencapsulation of a Cooling Agent by Interfacial Polymerization: Influence of the Parameters of Encapsulation on Poly(urethane-urea) Microparticles Characteristics, *J. Membr. Sci.*, **370**, 23-33, 2011.
 28. Sarier N. and Onder E., The Manufacture of Microencapsulated Phase Change Materials Suitable for the Design of Thermally Enhanced Fabrics, *Thermochim. Acta*, **452**, 149-160, 2007.
 29. Salaun F. and Vroman I., Influence of Core Materials on Thermal Properties of Melamine-Formaldehyde Microcapsules, *Eur. Polym. J.*, **44**, 849-860, 2008.
 30. Gong C., Zhang H., and Wang X., Effect of Shell Materials on Microstructure and Properties of Microencapsulated n-Octadecane, *Iran. Polym. J.*, **18**, 501-512, 2009.
 31. Hu J., Chen H.-Q., and Zhang Z., Mechanical Properties of Melamine Formaldehyde Microcapsules for Self-Healing Materials, *Mater. Chem. Phys.*, **118**, 63-70, 2009.
 32. Fallahi E., Barmar M., and Haghghat Kish M., Preparation of Phase-change Material Microcapsules with Paraffin or Camel Fat Cores: Application to Fabrics, *Iran. Polym. J.*, **19**, 277-286, 2010.
 33. Alic B., Sebenik U., and Krajnc M., Differential Scanning Calorimetric Examination of Melamine-Formaldehyde Microcap-

- sules Containing Decane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3687-3695, 2011.
34. Shirin-Abadi A.R., Mahdavian A.R., and Khoee S., New Approach for the Elucidation of PCM Nanocapsules Through Miniemulsion Polymerization with an Acrylic Shell, *Macromolecules*, **44**, 7405-7414, 2011.
35. Shirin-Abadi A.R., Alinejad Z., Khakzad F., Ghasemi M., and Mahdavian A.R., Verification of Affecting Parameters on Particle Size of HD-filled Microcapsules by SEM, *ISPST2012*, Tehran, Iran, 2012.
36. Su J.F., Wang L.X., and Ren L., Synthesis of Polyurethane MicroPCMs Containing n-Octadecane by Interfacial Polycondensation: Influence of Styrene-Maleic Anhydride as a Surfactant, *Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **299**, 268-275, 2007.