

ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA

Prototyp hybridních laminátů se zvýšenou tepelnou izolací

v rámci projektu

CZ.01.1.02/0.0/0.0/20_321/0024291

Výzkum a vývoj vysoce odolných hybridních laminátů

Záměrem projektu je prostřednictvím aktivit průmyslového výzkumu i experimentálního vývoje vyvinout vysoce odolné hybridní lamináty představujících kombinaci speciálních vlastností.



EVROPSKÁ UNIE

Evropský fond pro regionální rozvoj

OP Podnikání a inovace pro konkurenceschopnost



**MINISTERSTVO
PRŮMYSLU A OBCHODU**

Obsah

1. Cíl	3
2. Vývoj termoizolační vrstvy pro hybridní laminát se zvýšenou tepelnou izolací (1. fáze řešení)	3
2.1. Příprava vzorků termoizolačních vrstev pro hybridní lamináty	3
2.2. Optimalizace termoizolačního systému PHX	11
2.3. Optimalizace termoizolačního systému MFEG	14
2.4. Stanovení součinitele tepelné vodivosti termoizolačních desek	16
2.5. Shrnutí	22
3. Aplikace termoizolační vrstvy v hybridním laminátu a stanovení koeficientů tepelné vodivosti hybridních laminátů (2. fáze řešení)	23
3.1. Stanovení součinitele tepelné vodivosti hybridních laminátů	32
3.2. Shrnutí	34
4. Závěr	35

1. Cíl

Cílem průmyslového výzkumu a experimentálního vývoje byl prototyp hybridních laminátů se zvýšenou tepelnou izolací. Postup řešení zahrnuje přípravu termoizolační vrstvy se sníženou tepelnou vodivostí aplikovatelnou v hybridních laminátech se zvýšenou tepelnou izolací. Hlavním sledovaným parametrem byl součinitel tepelné vodivosti λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Řešení bylo rozděleno do dvou fází, první byla zaměřena na nalezení vhodného materiálu s dostatečně nízkým součinitelem tepelné vodivosti (prototyp 1 - vedlejší výsledek), druhá fáze byla zaměřena na aplikaci tepelně izolačního materiálu do hybridních laminátů (prototyp 2 – hlavní výsledek).

2. Vývoj termoizolační vrstvy pro hybridní laminát se zvýšenou tepelnou izolací (1. fáze řešení)

První fáze byla zaměřena na laboratorní přípravu termoizolační vrstvy – hlavní komponenty hybridních laminátů se zvýšenou tepelnou izolací. Nejvhodnější termoizolační vrstva byla vyhodnocena porovnáním hodnot součinitelů tepelné vodivosti λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) tak, aby laboratorně připravené vzorky byly srovnatelné nebo lepší než aktuálně používané komerčními izolační materiály. Výstupem fáze 1 bude prototyp (RIV G/A) – 183704 Prototyp materiálu pro přípravu hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací.

2.1 Příprava vzorků termoizolačních vrstev pro hybridní lamináty

V rámci vývoje byla, vedle použitých komerčních materiálů, připravena řada vzorků termoizolačních vrstev pro aplikaci v hybridních laminátech s různým složením vrstev, uvedeným v Tab. 1. Vyvíjená termoizolační vrstva je zásadním prvkem určujícím výsledné termoizolační vlastnosti hybridního laminátu.

V rámci experimentů byly připravovány dva typy termoizolačních vrstev:

- a) Termoizolační systém PHX: Systém mikroporézní polymerní plnivo (Havelex 1) + polymerní pojivo (poly(vinyl acetát), PVAc); aplikováno do hybridních laminátů s označením HXP (Tab. 1).
- b) Termoizolační systém MFEG: Systém porézní expandované uhlíkaté plnivo (expandovaný grafit, EG) + teplem tvrditelná melamin-formaldehydová pryskyřice (MF) + methyl celulóza (výztuha polymerní sítě); aplikováno do hybridních laminátů s označením AEG (Tab. 1).

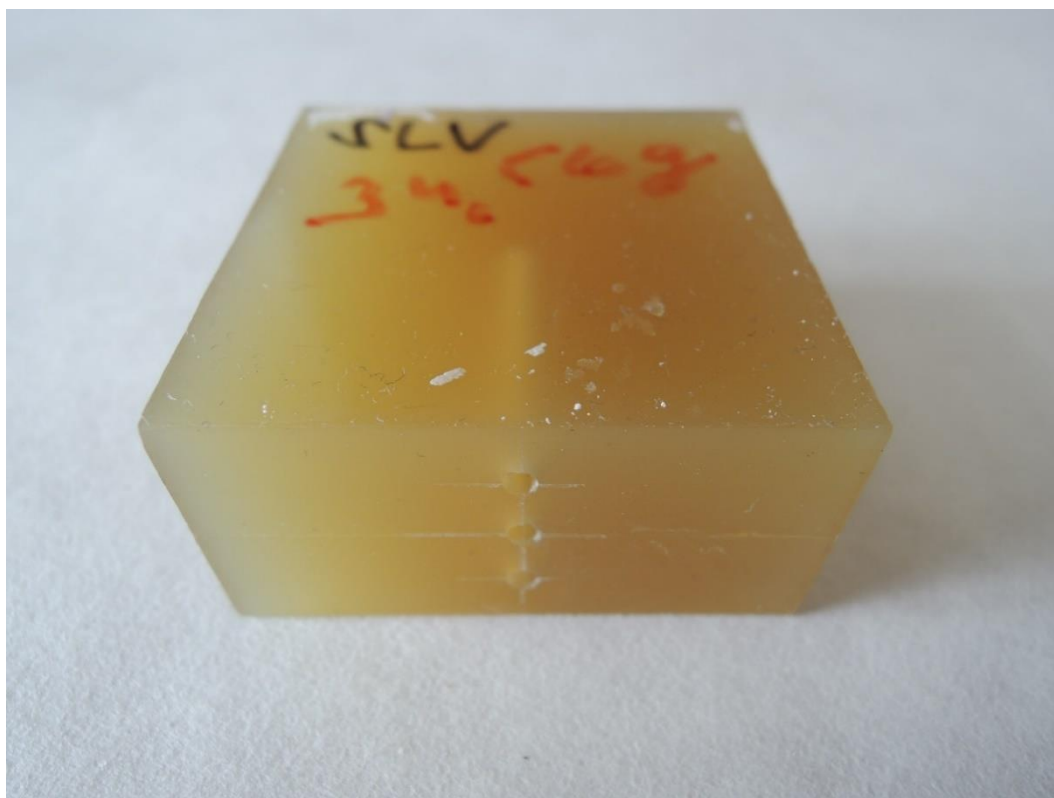
Ostatní termoizolační desky na bázi částicových kompozitů (viz Tab. 1), vyjma TIS1 a TIS2, byly připraveny aplikací vybraného plniva a aditiv pomocí hřídelové míchačky IKA RW16 do pryskyřice Synolite 5410-P-1, po homogenizaci následoval přídavek peroxidu Peroxan ME 50, opětovná homogenizace a odlévání do forem. Zkušební tělesa z částicových kompozitů byla připravena odléváním do silikonových forem o rozměrech 40×40×20 mm. Předem rozměrově upravené hybridní rohože Coremat XM nebo XI o velikosti 40×40 mm byly impregnovány pryskyřicí Synolite 5410-P-1 a kladeny do formy 40×40×20 mm.

Termoizolační vlastnosti hybridních laminátů obsahujících experimentálně vyvinuté termoizolační systémy PHX a MFEG byly porovnány s vlastnostmi hybridních laminátů obsahujících termoizolační vrstvy komerčně dostupných materiálů:

- a) Airex T90.100 – termoplastická pěna s uzavřenými póry; navržen pro snadné použití se všemi pryskyřičnými systémy a pro většinu technologií; výrobcem doporučena pro konstrukční sendvičové aplikace vyžadující požární odolnost; hustota 110 kg/m^3 , $\lambda (10^\circ\text{C}) = 0,035 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, aplikována do hybridních laminátů s označením AI (Tab. 1).
- b) ArmaPET Struct GR150 – termoplastická pěna s uzavřenými póry na bázi poly(ethylen tereftalátu); výrobcem navržena pro konstrukční sendvičové aplikace; hustota 150 kg/m^3 , $\lambda (23^\circ\text{C}) = 0,041 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$; aplikována do hybridních laminátů s označením AR (Tab. 1).
- c) PIR pěna – polyuretanová izolační deska; $\lambda (23^\circ\text{C}) = 0,022 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, aplikována do hybridních laminátů s označením PI (Tab. 1).
- d) Coremat XM – lehčená rohož, výrobcem doporučeno pro odlehčení sendvičových struktur kompozitů; aplikována do hybridních laminátů s označením CXMU a CXMI (Tab. 1).

Tab. 1. Seznam vzorků termoizolačních materiálů a popis složení vzorků

Označení	Popis
SLV	Reference z polyesterové pryskyřice Synolite 5410-P-1
AIR	<u>Airex T90.100</u> – termoplastická pěna s uzavřenými póry
APET	ArmaPET Struct GR150 – termoplastická pěna s uzavřenými póry na bázi poly(ethylen tereftalátu)
PIR	PIR pěna – polyuretanová izolační deska
HX1	Mikroporézní polymerní plnivo Havelex1 v polyesterové pryskyřici Synolite 5410-P-1
CXM	Hybridní rohož s mikroporézním polymerním plnivem CorematXM impregnovaná Synolite 5410-P-1
CXI	Hybridní rohož s mikroporézním polymerním plnivem CorematXI impregnovaná Synolite 5410-P-1
POR	Porézní plnivo na bázi expandovaného skla Poraver propojené polyesterovou pryskyřicí Synolite 5410-P-1
QC	Plnivo na bázi dutých skleněných mikrokuliček Q-cel 6019S propojené polyesterovou pryskyřicí Synolite 5410-P-1
EG	Porézní expandované uhlíkaté plnivo v polyesterové pryskyřici Synolite 5410-P-1
PHX	Mikroporézní polymerní plnivo Havelex1 pojené PVAc
MFEG	Porézní expandované uhlíkaté plnivo propojené melamin-formaldehydovou pryskyřicí s obsahem methyl celulózy



Obr. 1. Vzorek referenčního vzorku SLV.



Obr. 2. Vzorek termoizolační vrstvy AIR.



Obr. 3. Vzorek termoizolační vrstvy APET.



Obr. 4. Vzorek termoizolační vrstvy PIR.



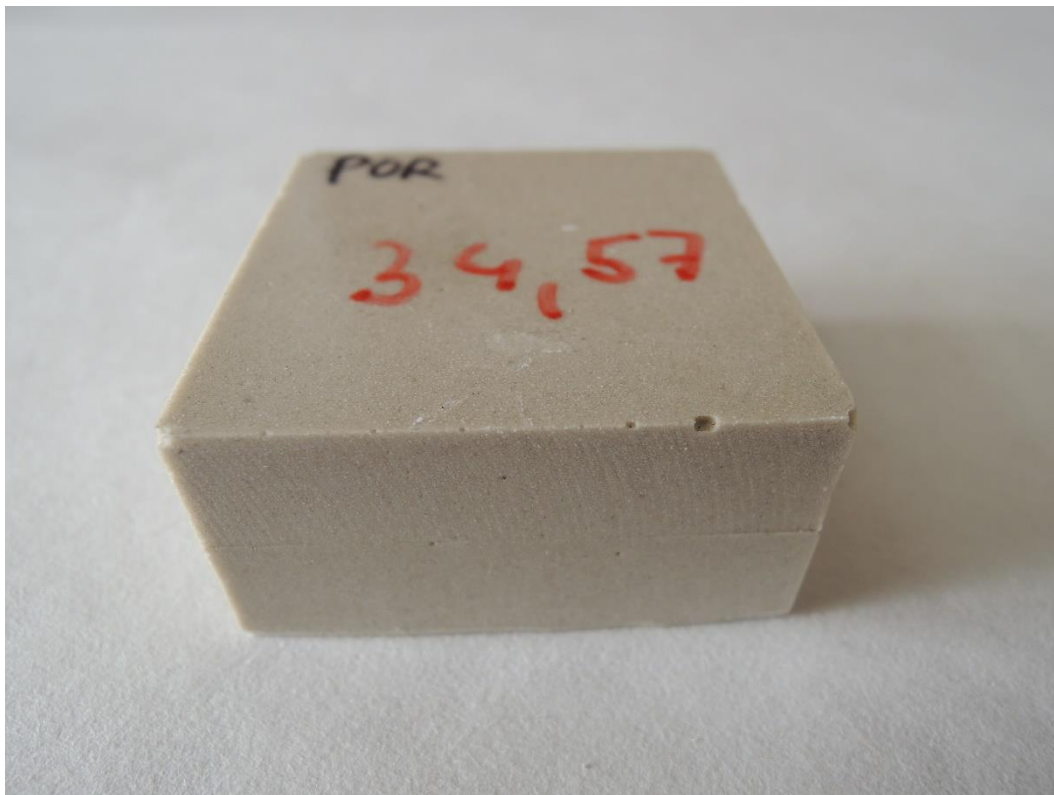
Obr. 5. Vzorek termoizolační vrstvy HX1.



Obr. 6. Vzorek termoizolační vrstvy CXM.



Obr. 7. Vzorek termoizolační vrstvy CXI.



Obr. 8. Vzorek termoizolační vrstvy POR.



Obr. 9. Vzorek termoizolační vrstvy QC.



Obr. 10. Vzorek termoizolační vrstvy EG.

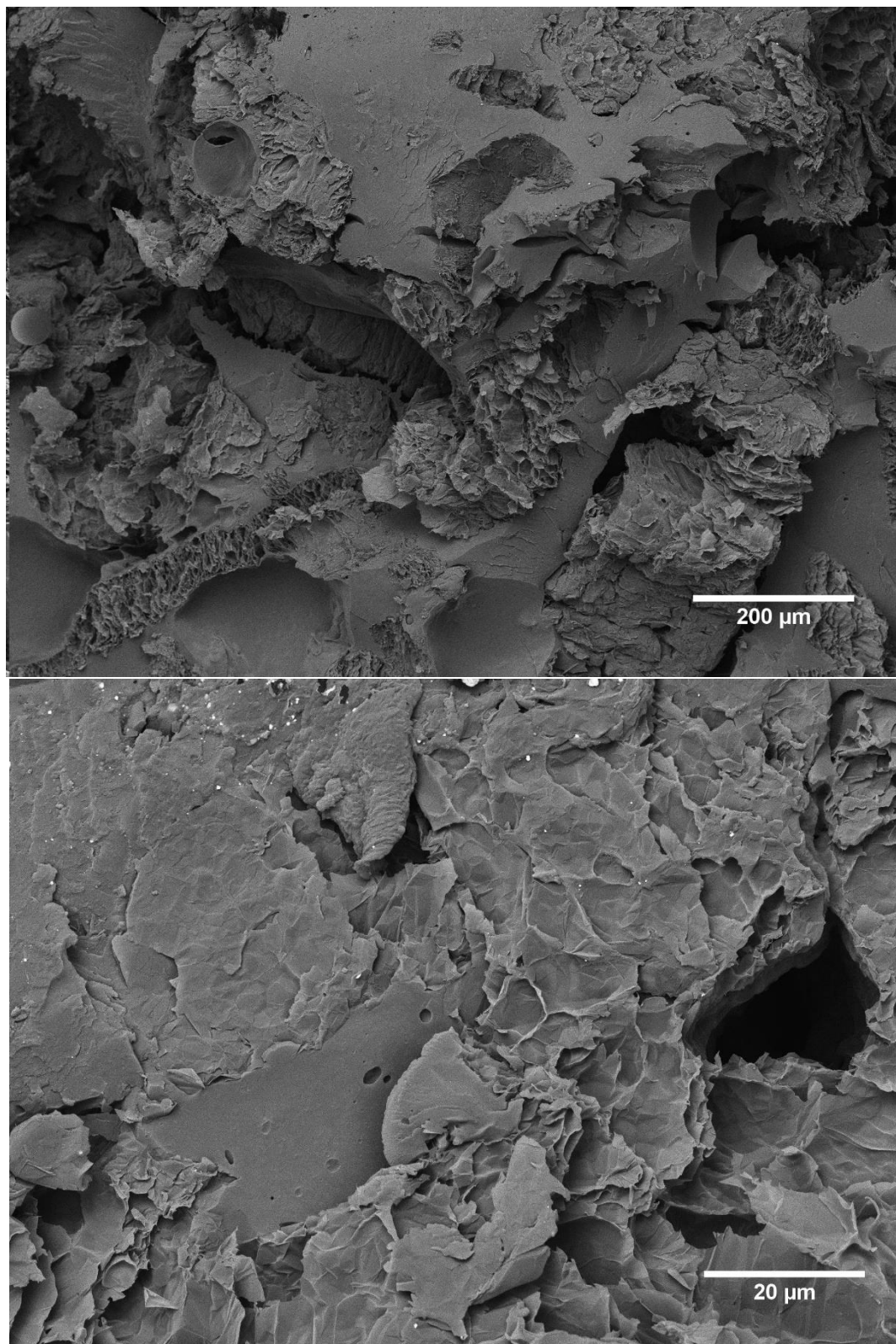


Obr. 11. Vzorek termoizolační vrstvy PHX – receptura HX1-BI10.

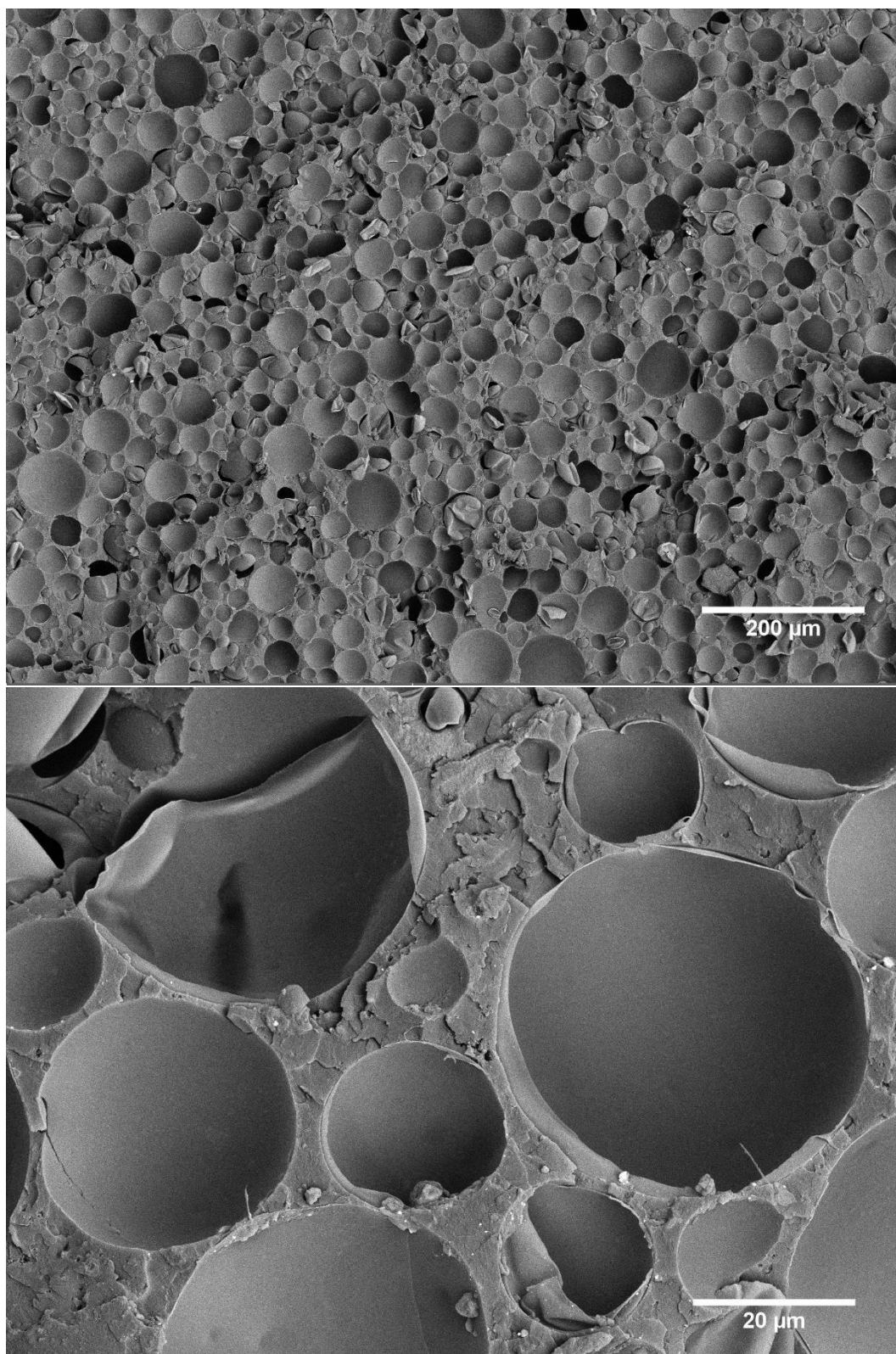


Obr. 12. Vzorek termoizolační vrstvy MFEG – receptura EG1-MC10-BI4.

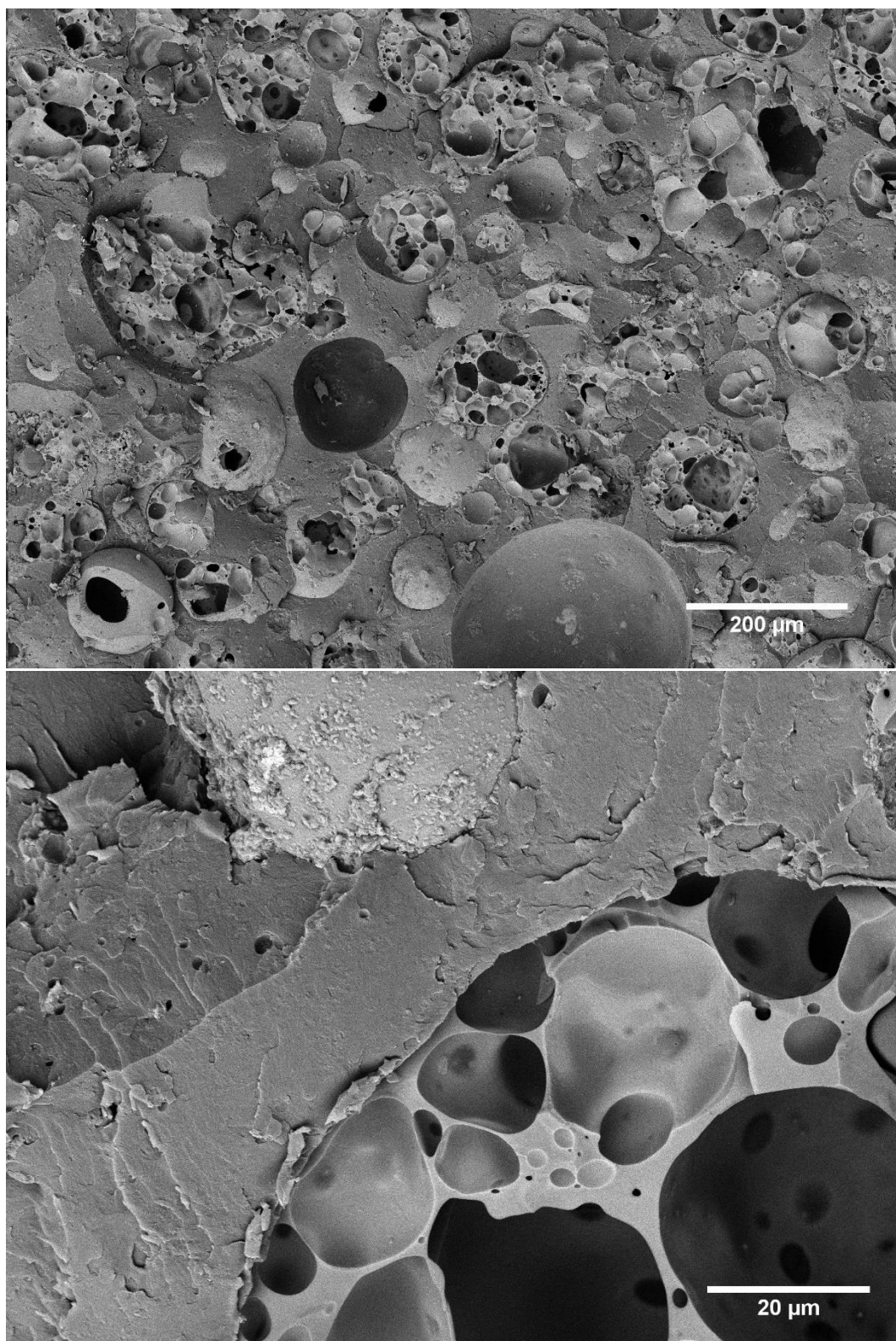
Na obr. 13-16 jsou zobrazeny morfologie vypraných termoizolačních vrstev v podobě SEM snímků.



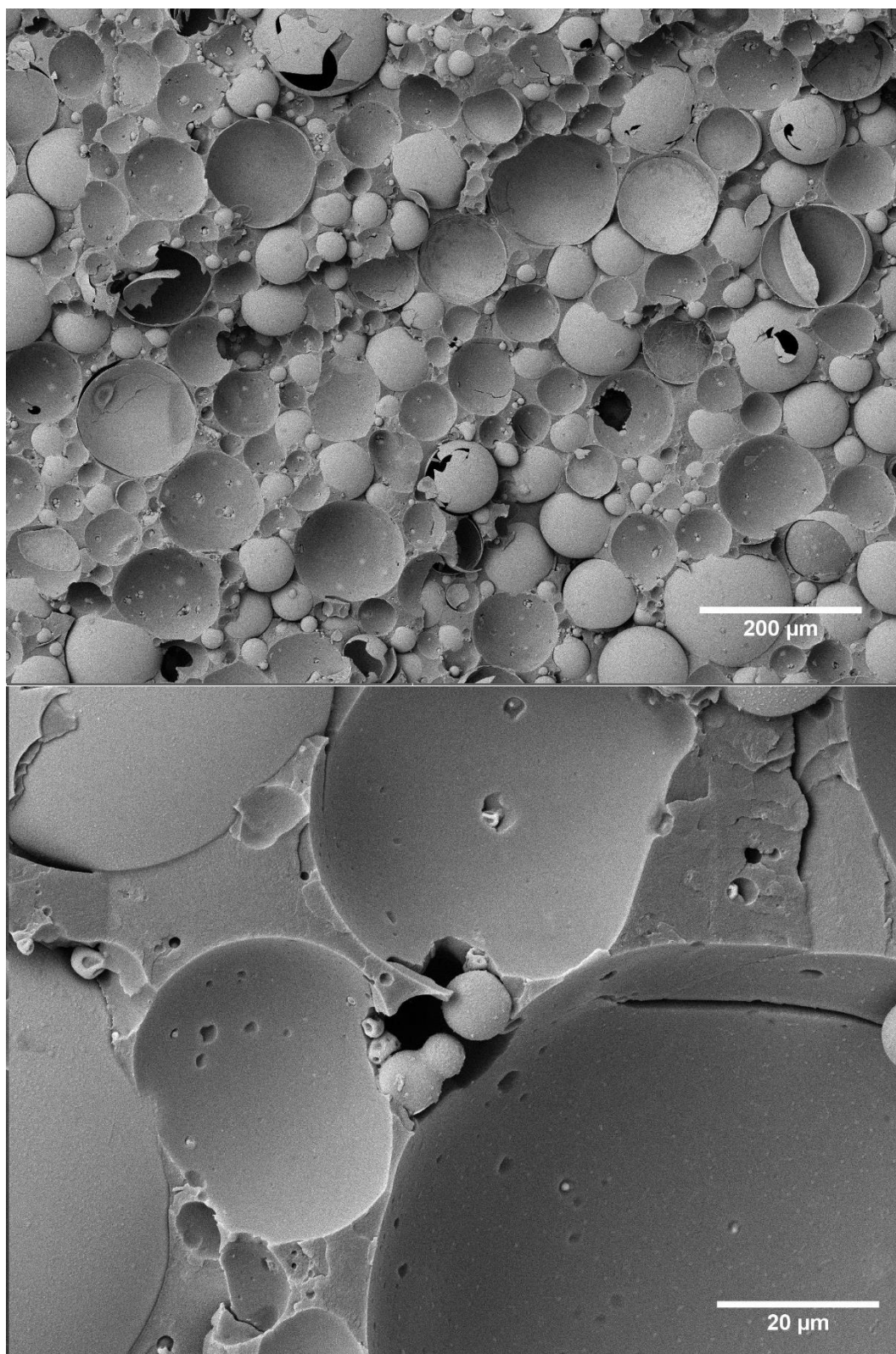
Obr. 13. SEM snímek lomové plochy termoizolační vrstvy EG1 – zvětšení 500× (nahore) a 5 000× (dole).



Obr. 14. SEM snímek lomové plochy termoizolační vrstvy HX1 – zvětšení 500× (nahore) a 5 000× (dole).



Obr. 15. SEM snímek lomové plochy termoizolační vrstvy POR – zvětšení 500× (nahore) a 5 000× (dole).



Obr. 16. SEM snímek lomové plochy termoizolační vrstvy QC – zvětšení 500× (nahore) a 5 000× (dole).

2.2 Optimalizace termoizolačního systému PHX

- a) Pro stanovení vhodného smáčedla pro mikroporézní plnivo Havelex 1 byla testována smáčivost plniva a rozpustnost polymerního pojiva ve vybraných rozpouštědlech (viz Tab. 2). Na základě výsledků testů smáčivosti/rozpustnosti bylo vybráno rozpouštědlo ethanol díky vyhovující smáčivosti plniva Havelex 1 a současné rozpustnosti polymerního pojiva.

Tab. 2. Přehled rozpustnosti/smáčivosti plniva Havelex 1 a pojiva PVAc Vinnex 2525.

	Aceton	Isopropanol	Ethanol	Voda	Voda + smáčedlo	Voda/ethanol 80/20
Havelex 1	+	/	/	//	//	//
PVAc Vinnex 2525	-	-	+	-	-	-

+ rozpustný; / smáčivý, nerozpustný; // nesmáčivý, nerozpustný; - nerozpustný

- b) Pro stanovení minimálního obsahu smáčedla potřebného pro zvolené množství 0,2 g plniva Havelex 1 bylo přidáváno smáčivé rozpouštědlo ethanol po kroku 1 ml. Optimální konzistence pasty plnivo + smáčedlo byla získána při objemu 5 ml ethanolu – mírně lepivá pasta konzistence hrudkovitého tvarohu, bez separace nadbytečného rozpouštědla, plnivo bez prašnosti, dobrá tvarovatelnost a aplikace do formy.
- c) Pro testování koncentrace pojiva byla zvolena navážka 0,2 g plniva Havelex 1. Bylo přidáváno 5 ml roztoku PVAc Vinnex 2525 (pojivo) v ethanolu. Koncentrace ethanolických roztoků PVAc byla zvolena s ohledem na aplikaci 5 ml roztoku pojiva na 0,2 g pojiva Havelex 1 pro dosažení optimální koncentrace pojiva vzhledem k plnivu (viz Tab. 3). Směs byla převedena do *i)* silikonové formy o rozměrech 40×40×20 mm pro přípravu testovacích tělísek pro stanovení koeficientu tepelné vodivosti termoizolačních desek (viz kap. 2.4.1.) a *ii)* separátorem naimpregnované dřevěné formy o rozměrech 220×220×20 mm pro přípravu finálních termoizolačních vrstev laminátů (viz kap. 2.4.2.). Smáčedlo bylo ponecháno odpařit volně při laboratorní teplotě po dobu 24 h a vzorek byl dosušen při 60 °C po dobu 4 h.

Tab. 3. Značení vzorků systému TIS1.

Vzorek	PVAc (hm.%) ^{a)}	PVAc (g/ml) ^{b)}
HX1-BI5	5	0,002
HX1-BI10	10	0,004
HX1-BI20	20	0,008
HX1-BI30	30	0,012
HX1-BI40	40	0,016
HX1-BI50	50	0,02

a) vztaženo na hmotnost plniva HX1

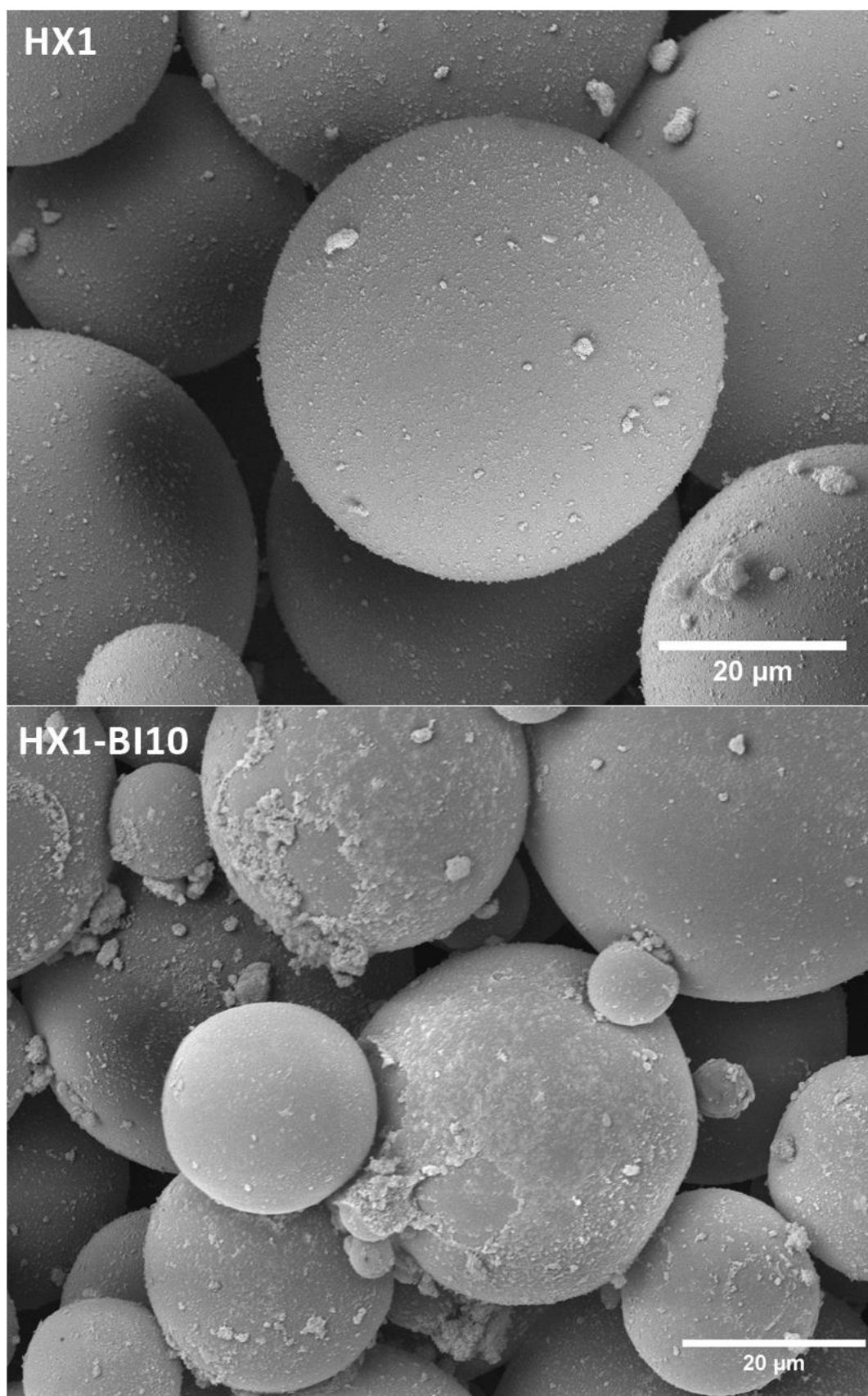
b) ethanolický roztok

Soudržnost vzorků s PVAc jako pojivem v systému PHX byla zhodnocena pozorováním (viz Obr. 17) a pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Na SEM snímcích systému plnivo-pojivo je patrná přítomnost polymerního filmu na povrchu částic HX1 (Obr. 18). Funkce pojiva PVAc se dostatečně projevila již při koncentraci 5 hm. % vzhledem k množství plniva HX1. Při objemovém vyjádření jde dokonce o 0,1 obj. % pojiva PVAc vzhledem k objemu plniva HX1.

Pro přípravu termoizolačního hybridního laminátu (vzorek HXP) byla vybrána receptura PHX - HX1-BI10.



Obr. 17. Testovací prototyp laboratorně připravené termo-izolační desky *TIS1* (vzorek *HX1-BI10*) pro optimalizaci koncentrace PVAc (vlevo) a testovací tělísko pro stanovení součinitele tepelné vodivosti (vpravo).



Obr. 18. Morfologie částic plniva HX1 a termoizolačního systému PHX – receptura HX1-BI10; zvětšení 5 000×. Na snímcích je patrné celkové obalení povrchu částic adhezivem a porušení při křehkém lomu.

2.3 Optimalizace termoizolačního systému MFEG

Cílem optimalizace bylo stanovení minimálního množství pojiva pro co nejnižší součinitel tepelné vodivosti při vyhovující soudržnosti termoizolačních vrstev MFEG skládajících se z expandovaného grafitu (EG, funkční plnivo), laboratorně syntetizované melamin-formaldehydové pryskyřice (MF, pojivo) a mikrocelulózy (MC, výztuha). MF bylo syntetizováno z melaminu a formaldehydu (molárně 1:3) kondenzací při 70 °C v přítomnosti změkčovadla a následným odstraněním vody a nezreagovaného formaldehydu vakuově. Následně byl vzniklý trimetylormelamin kondenzován termicky při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin a 120 °C po dobu 6 hodin.

EG byl nejprve ponechán v objemovém nadbytku vody po dobu 1 h za intenzivního míchání pro zaplnění pórů vodou namísto MF. Po odstranění nadbytečné vody z povrchu EG bylo vmícháno definované množství předpolymeru MF (viz Tab. 4) pomocí planetového míchače po dobu 15 min. Připravená směs byla umístěna do *i)* silikonové formy o rozměrech 40×40×20 mm pro přípravu testovacích tělísek pro stanovení termoizolačních desek a *ii)* separátorem naimpregnované dřevěné formy o rozměrech 220×220×20 mm pro přípravu finálních termo-izolačních vrstev pro stanovení termoizolačních vlastností laminátů.

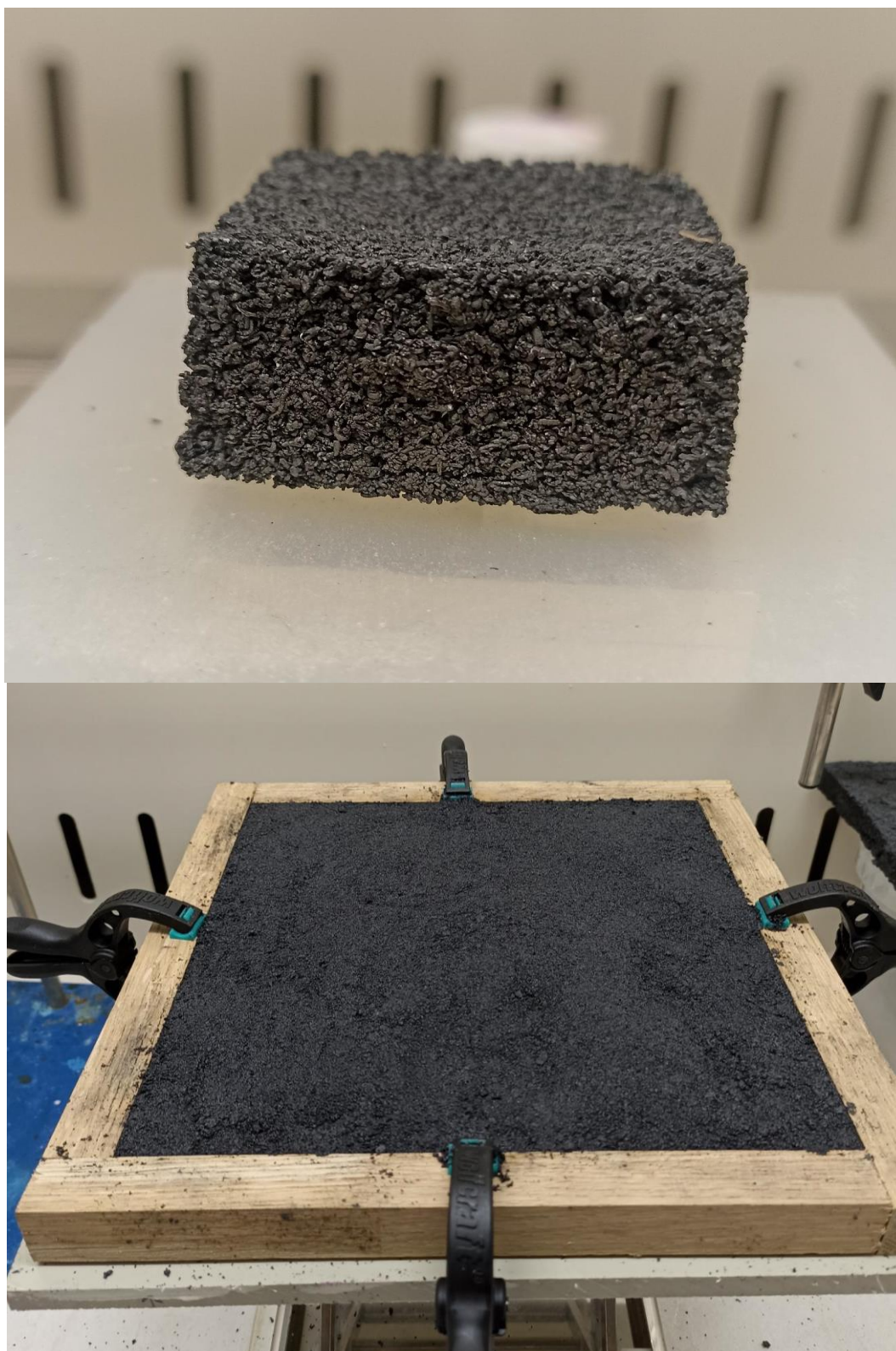
Směs EG/MF byla vytvrzena při 60 °C/12 h a 120 °C/6 h.

Tab. 4. Značení vzorků systému MFEG.

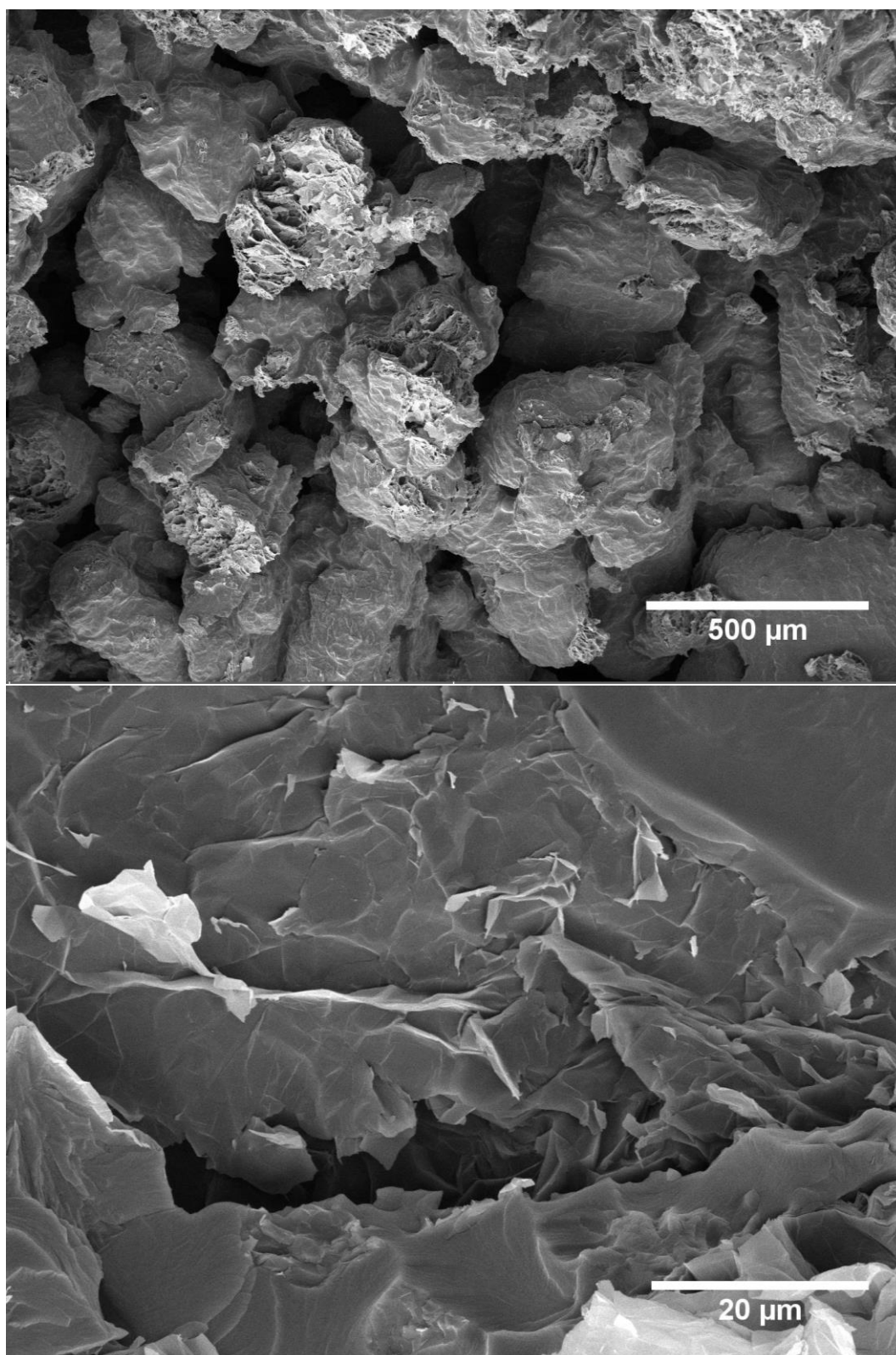
Vzorek	EG:MF (w:w)	MC (hm.%) ^{a)}
EG1-BI2	1:2	10
EG1-BI4	1:4	10
EG1-BI6	1:6	10
EG1-BI8	1:8	10
EG1-BI10	1:10	10

^{a)} vztaženo na hmotnost EG

Z hlediska výše uvedených kritérií byla pro termoizolační systém MFEG vyhodnocena jako vhodná receptura EG1-MC10-BI4 s poměrem EG:MF = 1:4.



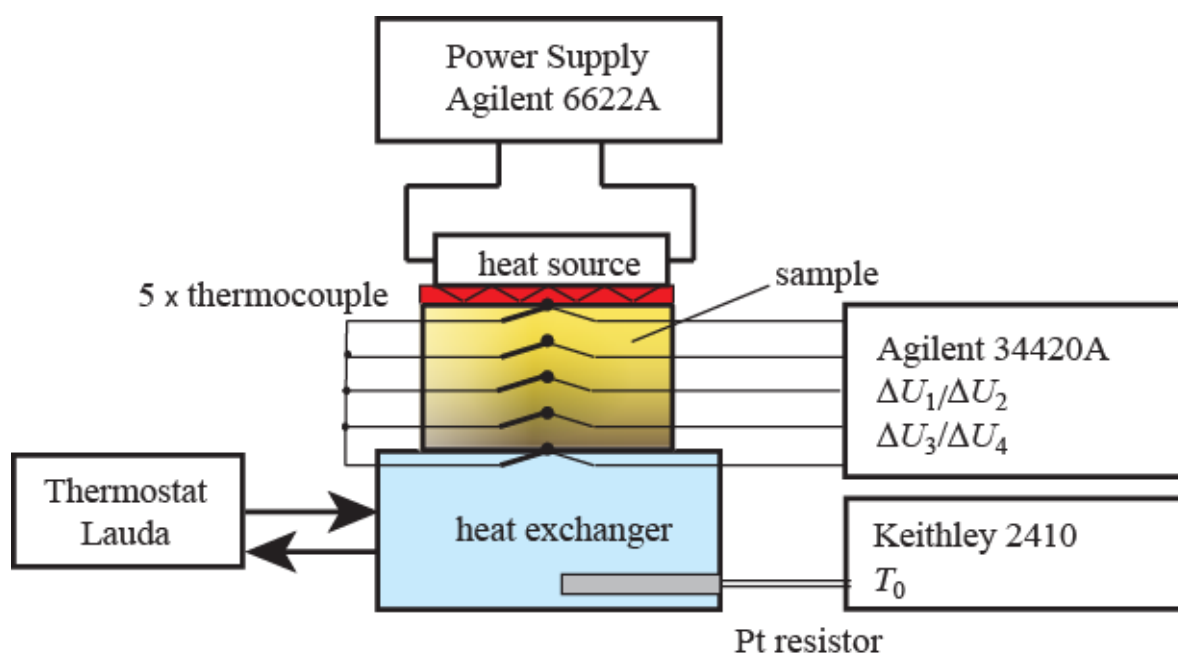
Obr. 19. Laboratorně připravená termo-izolační deska MFEG (vzorek EG1-BI4, Tab. 4) pro stanovení součinitele tepelné vodivosti (nahore) a pro aplikaci do vzorku hybridního laminátu pro stanovení součinitele tepelné vodivosti (dole).



Obr. 20. SEM snímky morfologie desky termoizolačního materiálu MFEG.

2.4 Stanovení součinitele tepelné vodivosti termoizolačních desek

Tepelné parametry termoizolačních vrstev byly stanoveny z teplotních odezev z výkonového zdroje Agilent 6622A na opakovaný pulzní ohřev různými příkony dodaného tepla ($P = 1,94 \text{ W}, 1,27 \text{ W}, 0,747 \text{ W}, 0,362 \text{ W}, 0,222 \text{ W}$). Měření bylo realizováno v teplotní cele o rozměrech ($40 \times 40 \times 20 \text{ mm}$). Čtyři termočlánky byly umístěny ve vzorku ve vzdálenostech 5 mm (viz Obr. 21), teplota byla měřena čtyřkanálovým teploměrem se záznamem dat (Extech SDL 200). Referenční teplota T_0 byla nastavena termostatem Lauda ECO RE415 a měřena společně s teplotou zdroje tepla (resistor RH 25) nanovoltmetrem Agilent 34420A, resp. elektrometrem Keithley 2410. Měřicí systém byl umístěn v komoře s definovanou konstantní teplotou "Thermophysical transient tester" [3], k měření byla použita modifikovaná tranzientní metoda popsaná v [1], [2]



Obr. 21. Uspořádání měřící aparatury pro stanovení koeficientu tepelné vodivosti vzorků termoizolačních materiálů.

Odezvy pro různé příkony dodaného tepla P společně s teplotními odezvami T_1, T_2, T_3, T_4 měřenými uvnitř cely a teplotou T_5 měřenou na zdroji tepla a referenčními teplotami T_0 (25 °C) jsou uvedeny na Obr. 22a (EG1), Obr. 22b (PIR), Obr. 22c (AIR). Již z těchto odezev lze odhadnout, že vzorek AIR má nejmenší součinitel teplotní vodivosti, protože u něho dochází k největší změně teploty, naopak výrazně nejmenší vzorek EG1. Ze strmosti odezev při zahájení ohřevu nebo chlazení lze naopak odhadnout měrnou tepelnou kapacitu.

Tepelná vodivost Λ byla stanovena z ustálené hodnoty teploty z Fourierova zákona

$$q = -\lambda \text{ grad} T, \quad \Lambda = \frac{\lambda S}{h} = \frac{P}{\Delta T_s}, \quad (1)$$

kde $q = P/S$ je hustota tepelné energie ($P = UI$ je výkon zdroje tepla, S je plocha tepelného zdroje, $\text{grad} T = \Delta T/h$ je změna teploty mezi stranami vzorku (ΔT_s je rozdíl teplot v ustáleném stavu, h je tloušťka vzorku), λ je součinitel tepelné vodivosti.

Měrná tepelná kapacita materiálu byla určena z největší změny teploty tranzientní odezvy (z derivace v inflexním bodě teplotní odezvy) užitím kalorimetrické rovnice

$$dQ = mc_p dT, \quad c_p = \frac{P}{m(dT_m/dt)}, \quad (2)$$

kde $dQ = Pdt$ je tepelná energie dodaná do vzorku za dobu dt , dT_m je odpovídající změna teploty mezi stranami vzorku v inflexním bodu, m je hmotnost měřeného vzorku, c_p je měrná tepelná kapacita (za konstantního tlaku). Teplotní vodivost pak byla určena rovnicí $a = \lambda/(c_p \rho)$.

Ze závislosti derivace tranzientní odezvy dT/dt na změně teploty ΔT je možné určit časovou konstantu ohřevu/chlazení studovaného materiálu [1]

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta T}{4\tau} = \frac{a}{h^2} \Delta T, \quad (3)$$

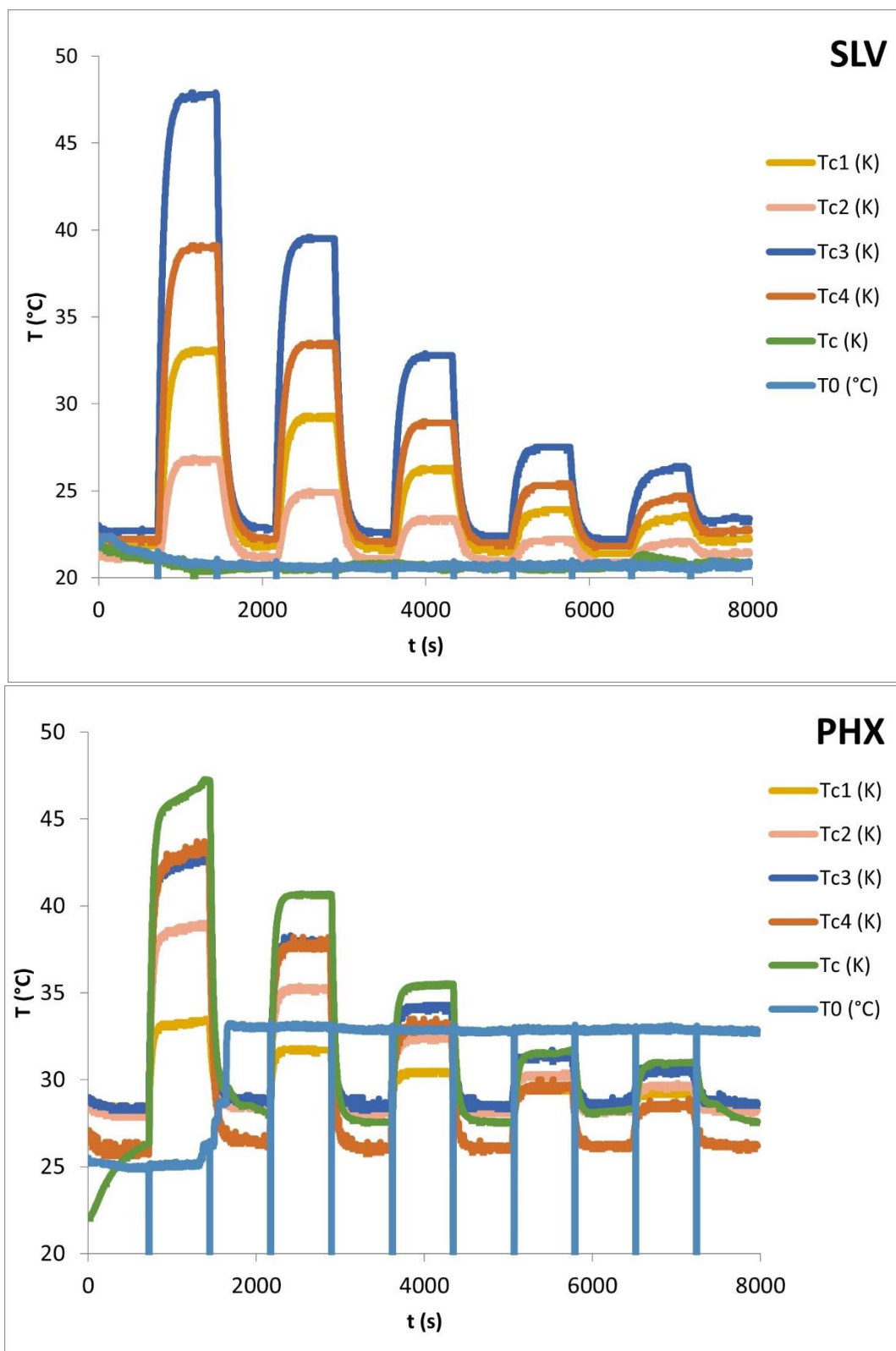
kde τ je časová konstanta procesu, $a = \lambda/(c_p \rho)$ je teplotní vodivost měřeného materiálu. Pro větší příkony dodaného tepla (kdy jsou zanedbatelné ztráty tepla do okolí) jsou tyto časové konstanty přibližně stejné.

Maximální hodnoty derivací (derivace v inflexním bodu odezvy, přibližně průsečíky s vertikální osou) určují měrnou tepelnou kapacitu materiálu c_p . Maximální hodnoty změny teploty (ustálená hodnota, průsečík tečny ke křivce s horizontální osou) určují součinitel tepelné vodivosti λ

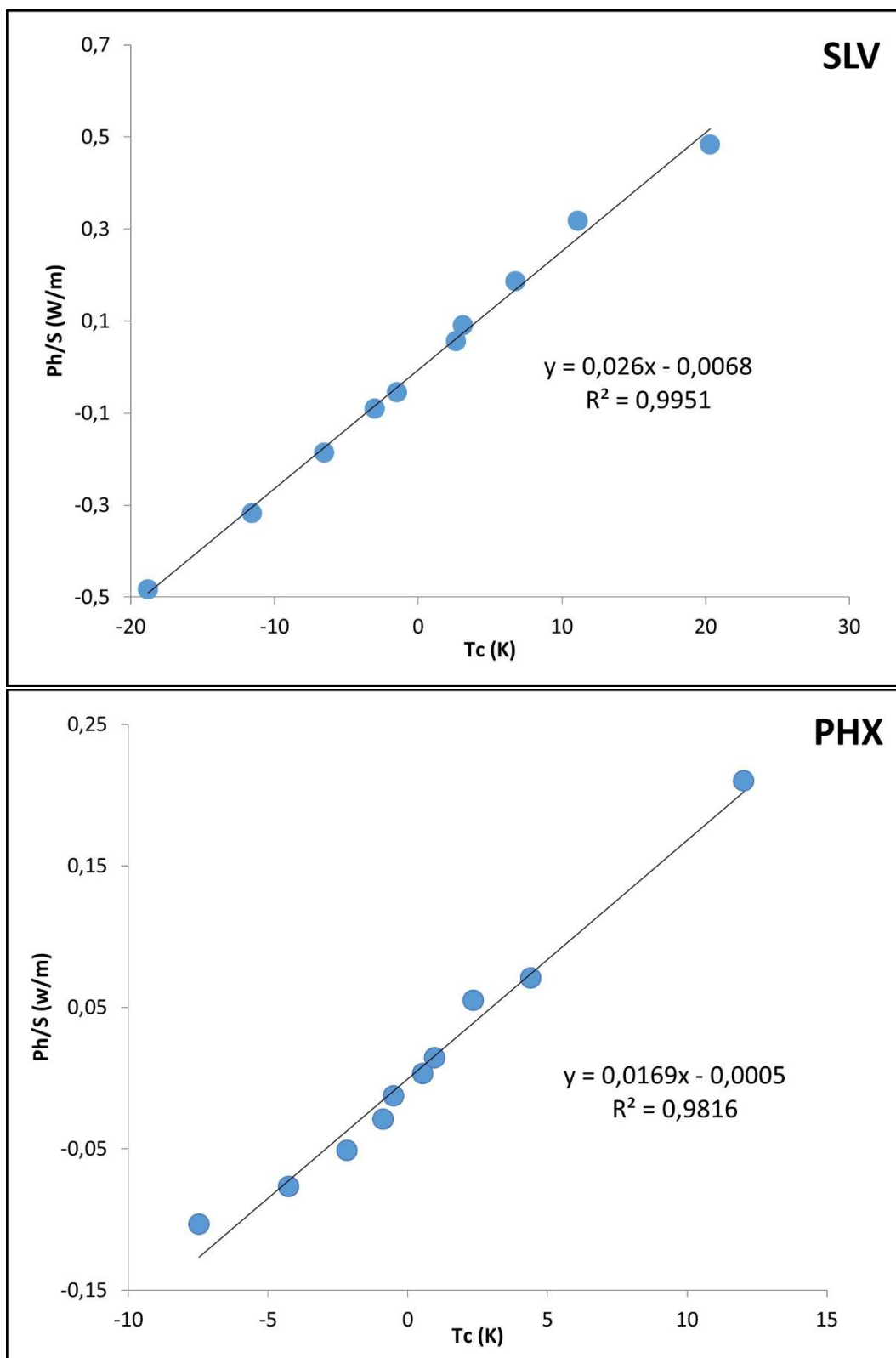
Na obr. Obr. 23 jsou vyneseny závislosti příkonu vztaženého k tloušťce h a ploše S vzorku na maximální změně teploty $\lambda \Delta T_s$ (Obr. 23a) a závislost příkonu vztaženého k hmotnosti m vzorku derivaci tranzientní odezvy v inflexním bodě dT_m/dt

$$\frac{Ph}{S} = \lambda \Delta T_s, \quad \frac{P}{m} = c_p \frac{dT_m}{dt}, \quad (4)$$

pro všechny příkony dodaného/odebraného tepla (ohřev/chlazení) a všechny měřené odezvy. Strmost těchto závislostí, jak vyplývá z rovnice (4) určuje součinitel tepelné vodivosti (Obr. 23a) a měrnou tepelnou kapacitu c_p (Obr. 23b).



Obr. 22. Měřené odezvy referenčního vzorku SLV a vzorku termoizolační hmoty PHX pro různé příkony tepla P , pozice termočlánu (T_c , T_{c1} – T_{c4}) a referenční teplotu $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

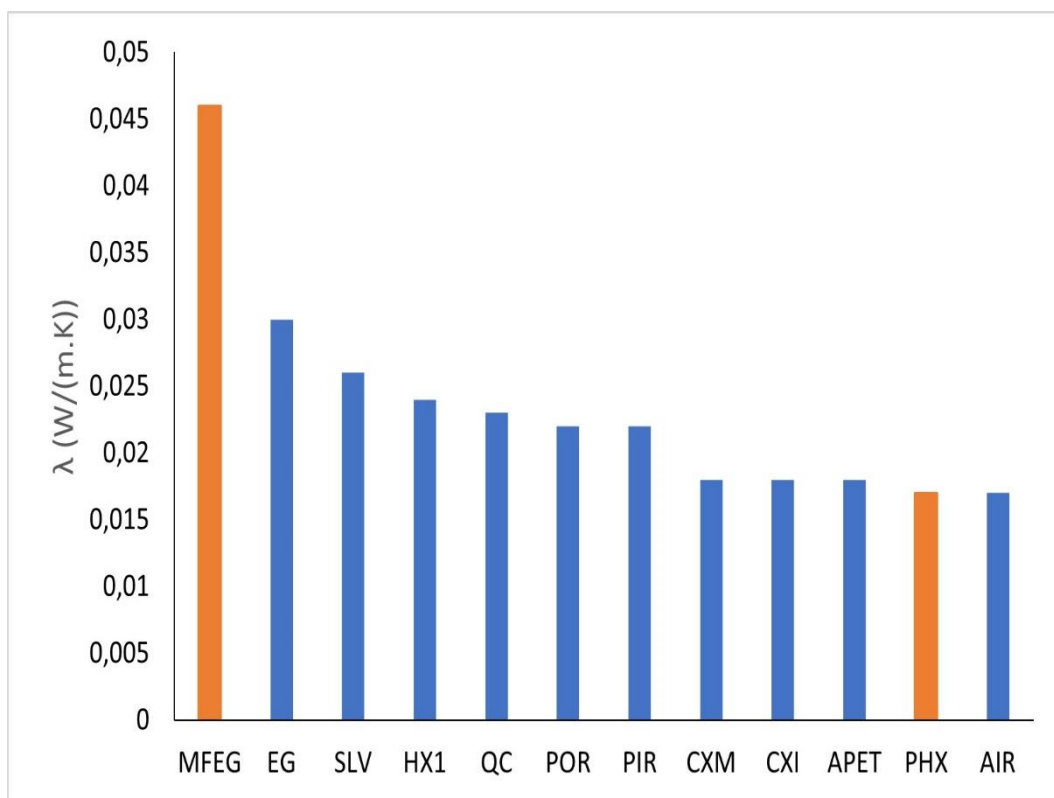


Obr. 23. Měřené odezvy pro různé příkony tepla a pozice termočlánu pro vzorky SLV a PHX.

Na Obr. 24 a v Tab. 5 jsou uvedeny stanovené tepelné parametry pro všechny studované vzorky.

Tab. 5. Stanovené koeficienty tepelné vodivosti λ a hustota ρ termoizolačních vrstev.

Vzorek	λ (W.m ⁻¹ K ⁻¹)	ρ (kg/m ³)	Popis
SLV	0,026	1080,0	Reference z polyesterové pryskyřice Synolite 5410-P-1
AIR	0,017	112,5	Airex T90.100 – termoplastická pěna s uzavřenými póry
APET	0,018	102,2	ArmaPET Struct GR150 – termoplastická pěna s uzavřenými póry na bázi poly(ethylen tereftalátu)
PIR	0,022	28,8	PIR pěna – polyuretanová izolační deska
HX1	0,024	697,4	Mikroporézní polymerní plnivo Havelex1 v polyesterové pryskyřici Synolite 5410-P-1
CXM	0,018	555,9	Hybridní rohož s mikroporézním polymerním plnivem CorematXM impregnovaná Synolite 5410-P-1
CXI	0,018	610,0	Hybridní rohož s mikroporézním polymerním plnivem CorematXI impregnovaná Synolite 5410-P-1
POR	0,022	1080,3	Porézní plnivo na bázi expandovaného skla Poraver propojené polyesterovou pryskyřicí Synolite 5410-P-1
QC	0,023	562,5	Plnivo na bázi dutých skleněných mikrokuliček Q-cel 6019S propojené polyesterovou pryskyřicí Synolite 5410-P-1
EG	0,030	712,5	Porézní expandované uhlíkaté plnivo v polyesterové pryskyřici Synolite 5410-P-1
PHX	0,017	18,2	Mikroporézní polymerní plnivo Havelex1 pojené PVAc
MFEG	0,046	215,9	Porézní expandované uhlíkaté plnivo propojené melamin-formaldehydovou pryskyřicí s obsahem methyl celulózy



Obr. 24. Výsledky 1 fáze charakterizace izolačních vlastností připravených vzorků měřením tepelné vodivosti dle metody uvedené v kap. 2.4.

Reference

- [1] S. CARSLAW and J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, 2. Ed. Clarendon Press, London (2003), pp. 510.
- [2] L. KUBICAR, Pulse Method of Measuring Basic Thermophysical Parameters (VEDA, Bratislava; Elsevier, Amsterdam, 1990), p. 344
- [3] Thermophysical Transient Tester RT 1.02, developed in SAV Bratislava

2.5 Shrnutí

V rámci první fáze byla připravena série kompozitních vrstev s různými termoizolačními vlastnostmi, které byly vyhodnoceny pomocí součinitele tepelné vodivosti. Na základě naměřených hodnot součinitelů tepelné vodivosti byl výstupem experimentálního vývoje prototyp termoizolační vrstvy založený na receptuře PHX (Prototyp materiálu pro přípravu hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací – vedlejší výsledek projektu).

3. Aplikace termoizolační vrstvy v hybridním laminátu a stanovení koeficientů tepelné vodivosti hybridních laminátů (2. fáze řešení)

Cílem druhé fáze byla příprava hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací spočívající v aplikaci vybraných termoizolačních vrstev experimentálně vyvinutých a komerčních materiálů.

Obecné složení vzorků prototypů hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací laminátů složených z vrstev:

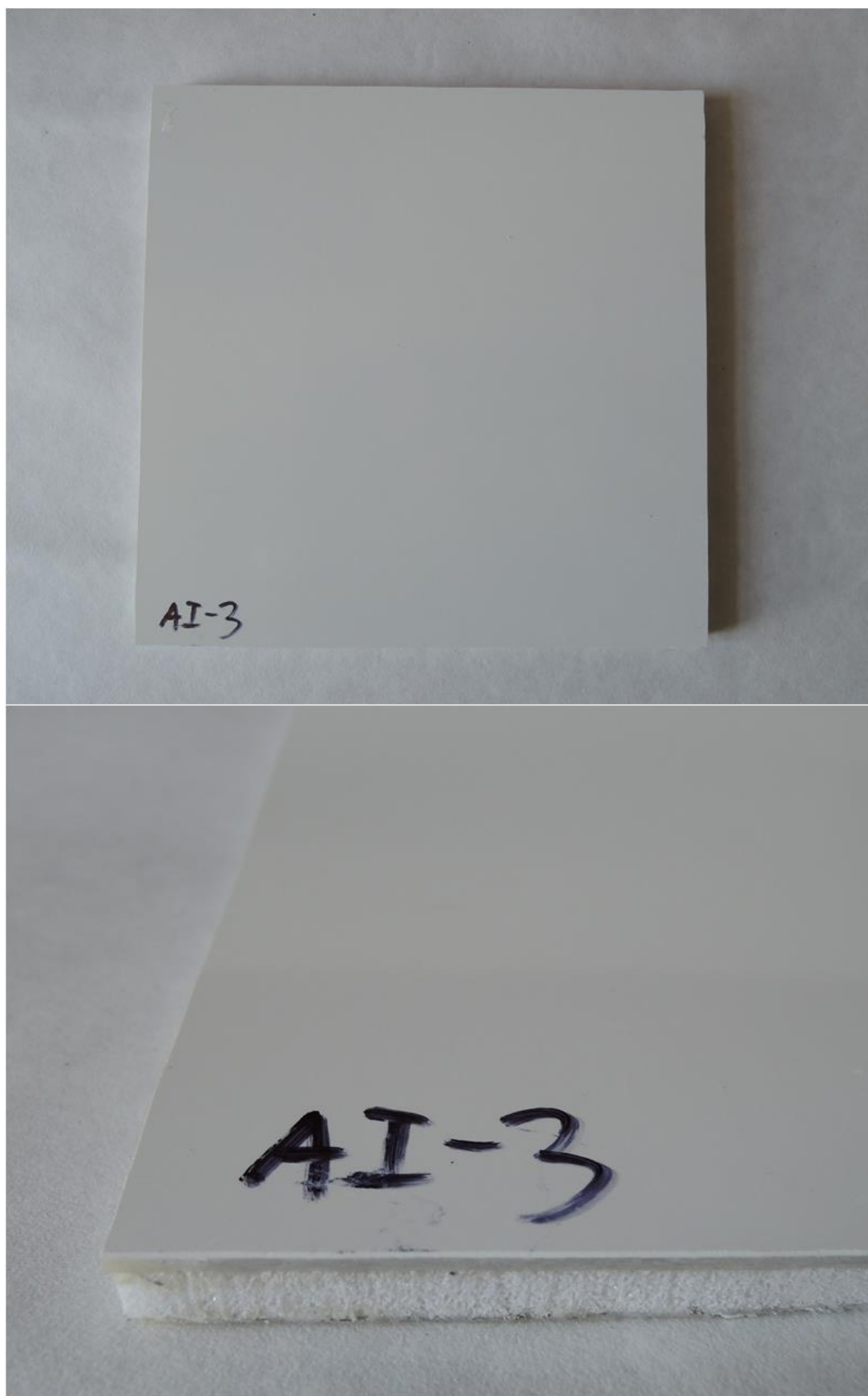
- a) Gel-coat Arctic
- b) 3× lamina Synolite/rohož 300 g/m² (4× pro Ref vzorek))
- c) Termoizolační vrstva (vynechána u vzorku Ref)
- d) 3× lamina Synolite/rohož 300 g/m²

Na podložní polypropylenovou desku byl nejprve nanesen gel-coat Arctic 9351 H. Po zgelovatění následovalo kladení tří lamin z práškové skleněné rohože 300 g·m⁻², která byla vždy prosycena pryskyřicí Synolite 1100-P-1. Posléze byla na laminy vložena termoizolační vrstva z vybraného materiálu a na horní vrstvě izolační vrstvy byla pryskyřicí Synolite 1100-P-1 prosycena jedna lamina práškové skleněné rohože 300 g·m⁻².

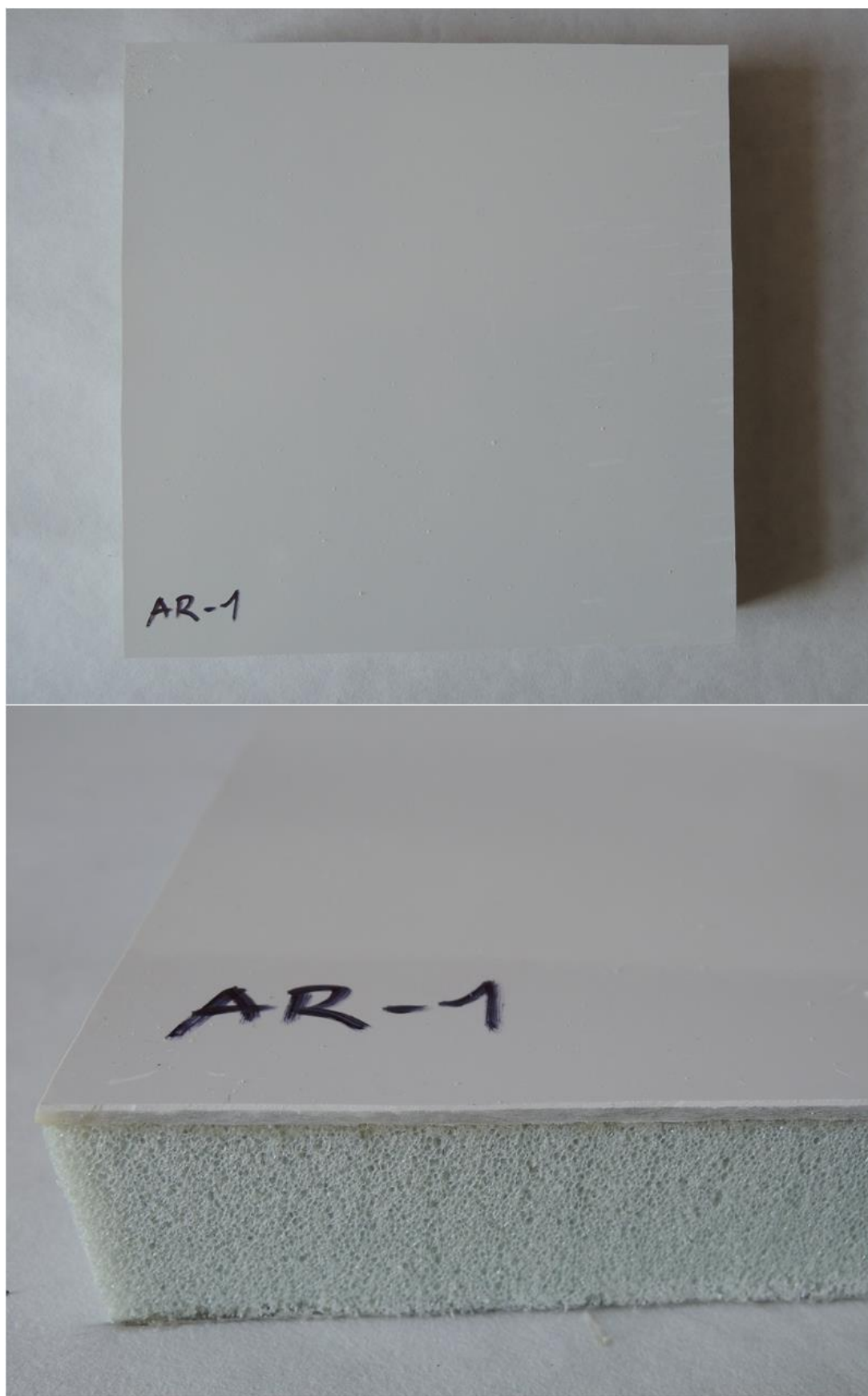
Seznam připravených vzorků hybridních laminátů je uveden v Tab. 6.

Tab. 6. Vzorky připravených hybridních laminátů s tloušťkou termoizolační vrstvy 20 mm pro stanovení koeficientu tepelné vodivosti.

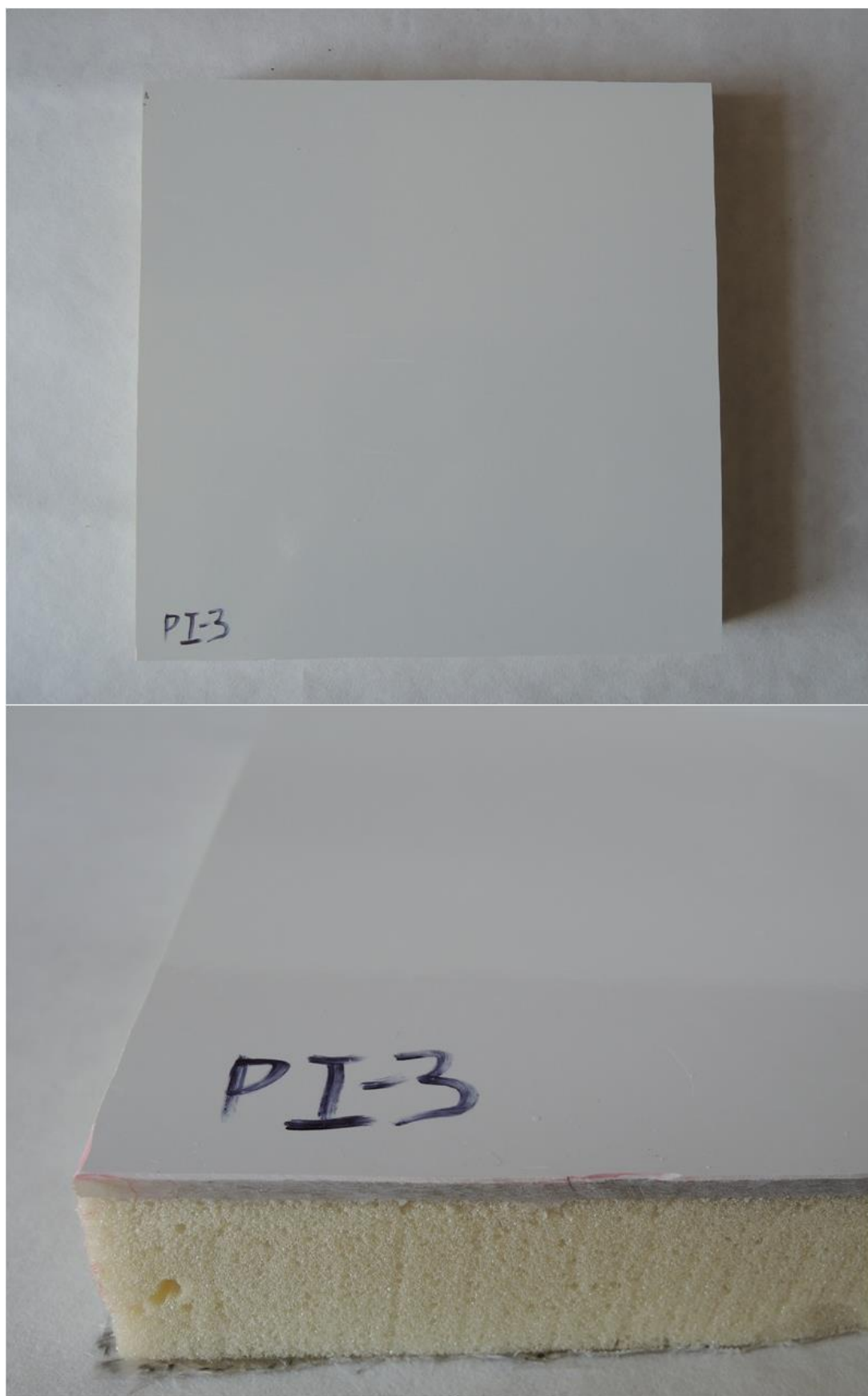
Označení	Termoizolační vrstva
Ref	Bez termoizolační vrstvy
AI	Airex T90.100
AR	Termoizolace ArmaPET Struct GR150
PI	PIR pěna
HXU	Kompozitní termoizolace Synolite/Havelex 1 – HX1
HXP	Termoizolační vrstva Havelex1 + polymerní pojivo – PHX (HX1-BI10)
AEG	Termoizolační vrstva MFEG (EG1-MC10-BI4)
CXMU	Impregnovaný Coremat XM
CXMI	Lepený Coremat XM



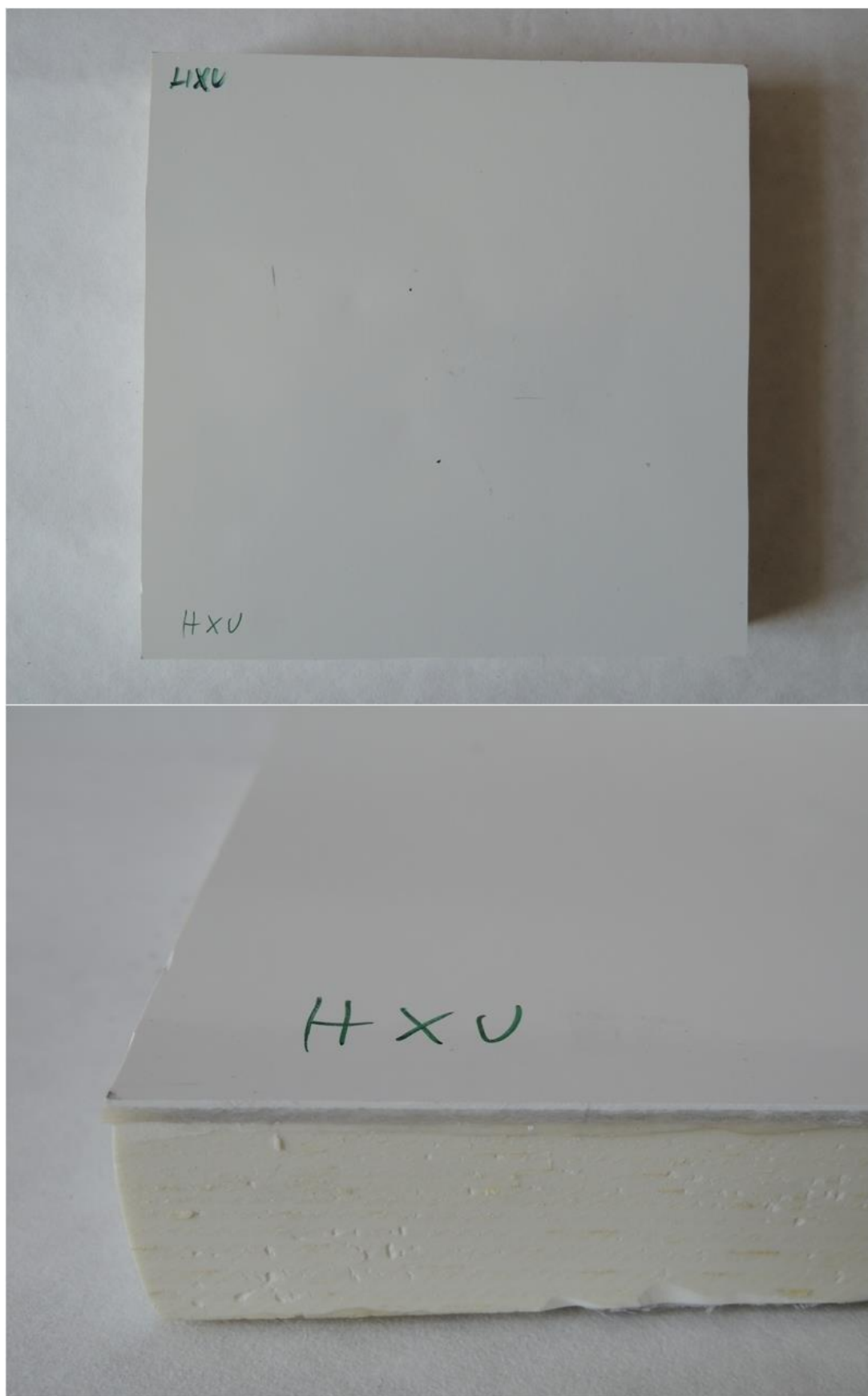
Obr. 25. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu Al.



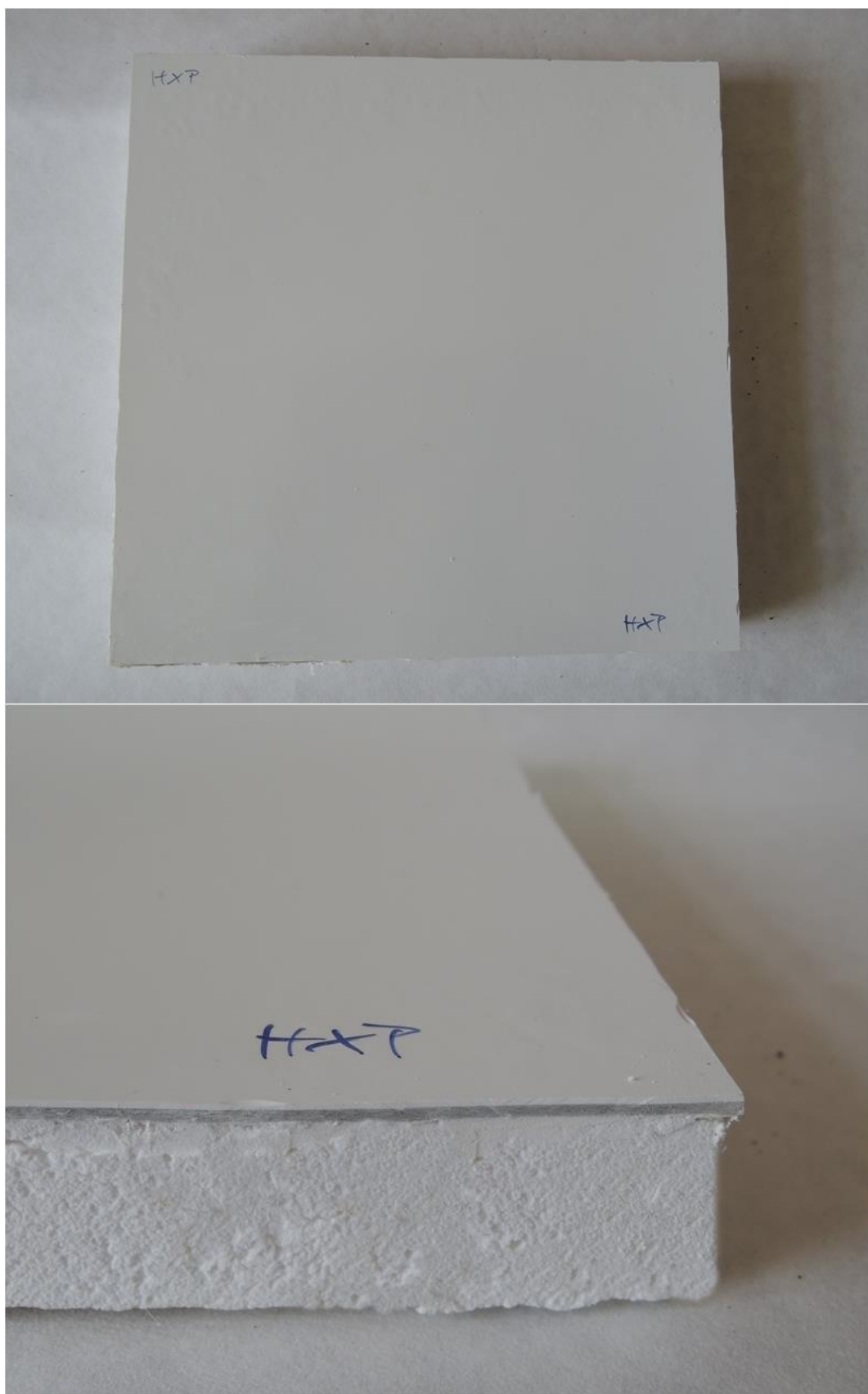
Obr. 26. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu AR.



Obr. 27. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu PI.



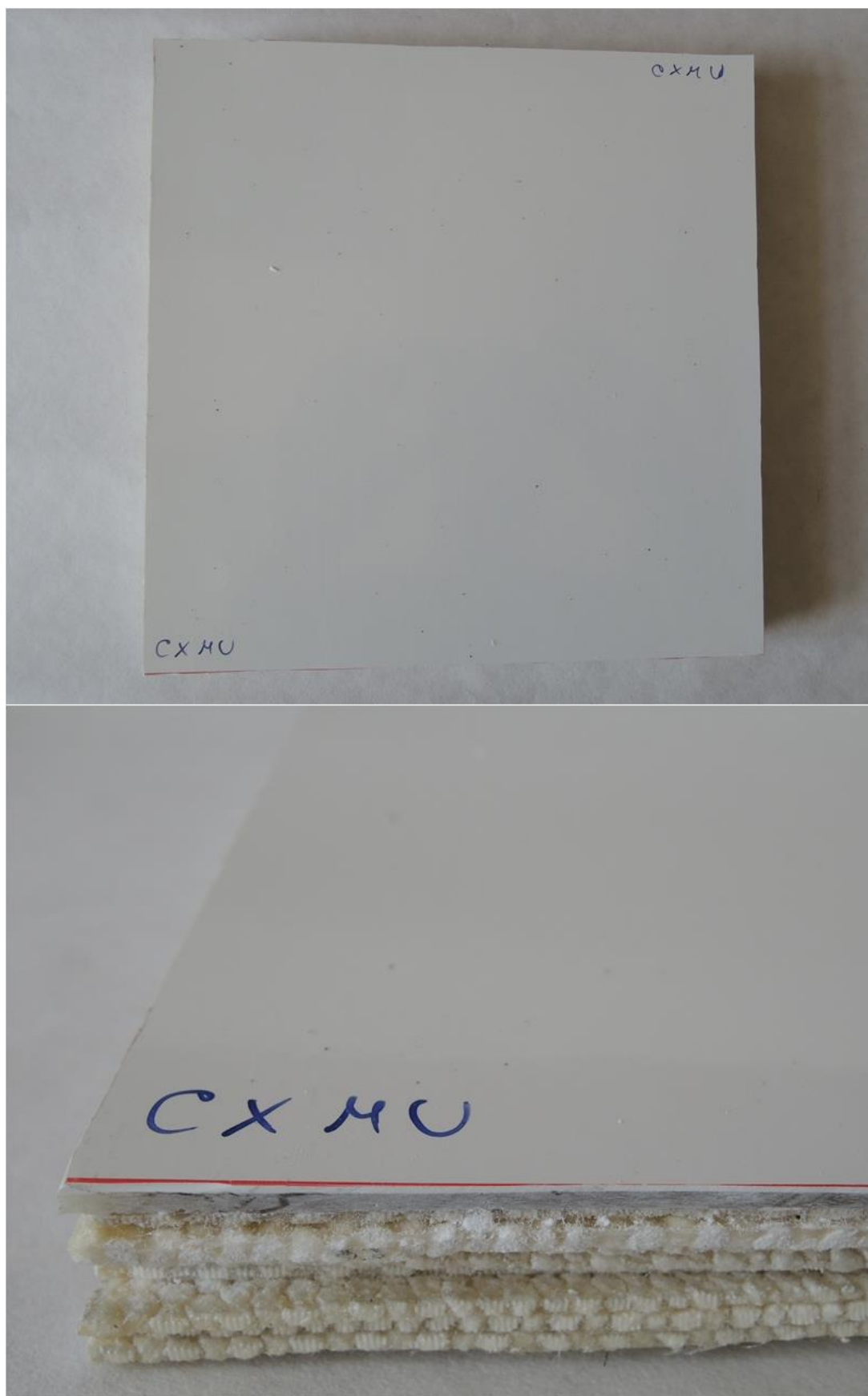
Obr. 28. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu HXU.



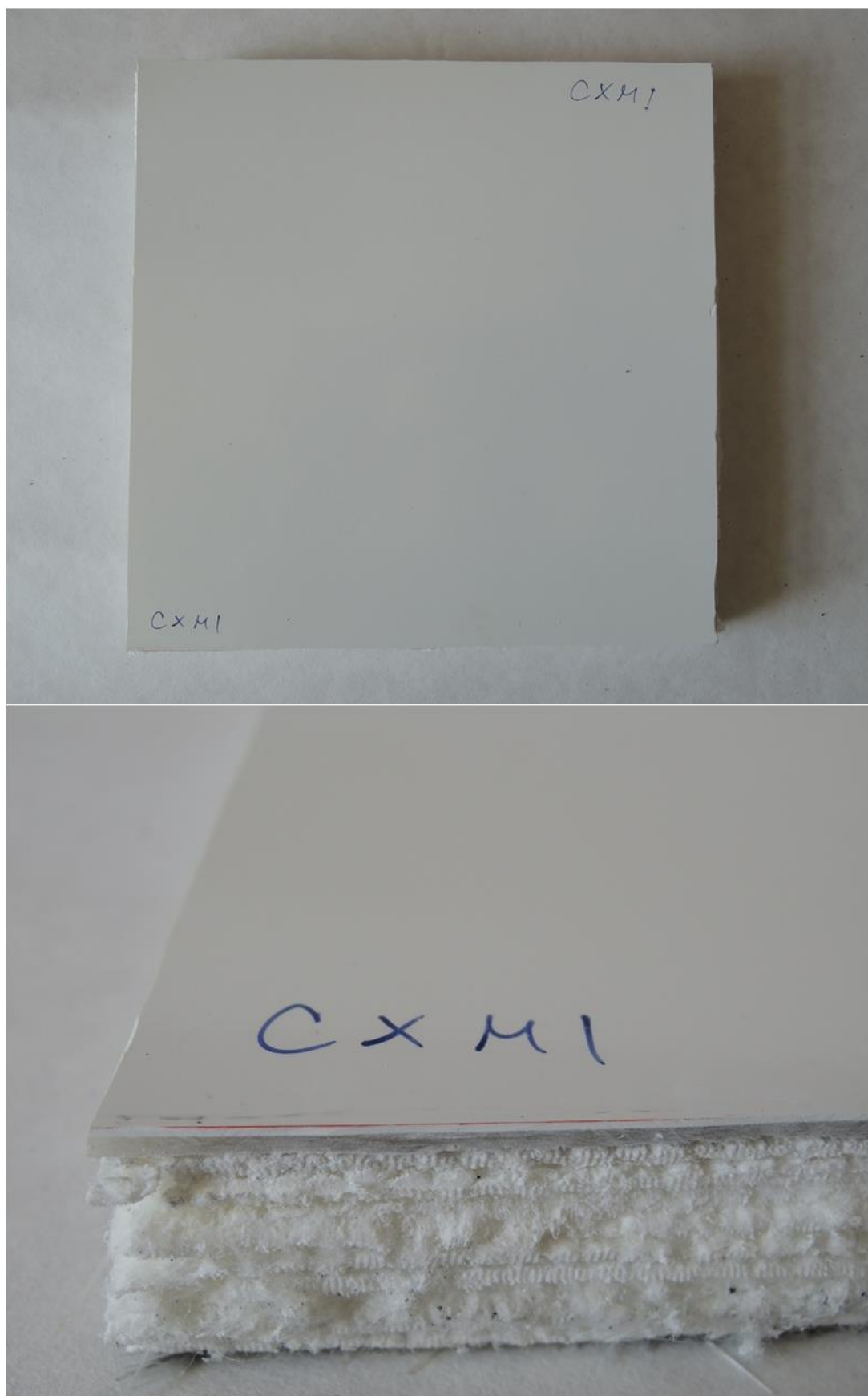
Obr. 29. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu HXP – Prototyp hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací.



Obr. 30. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu AEG.



Obr. 31. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu CXMU.



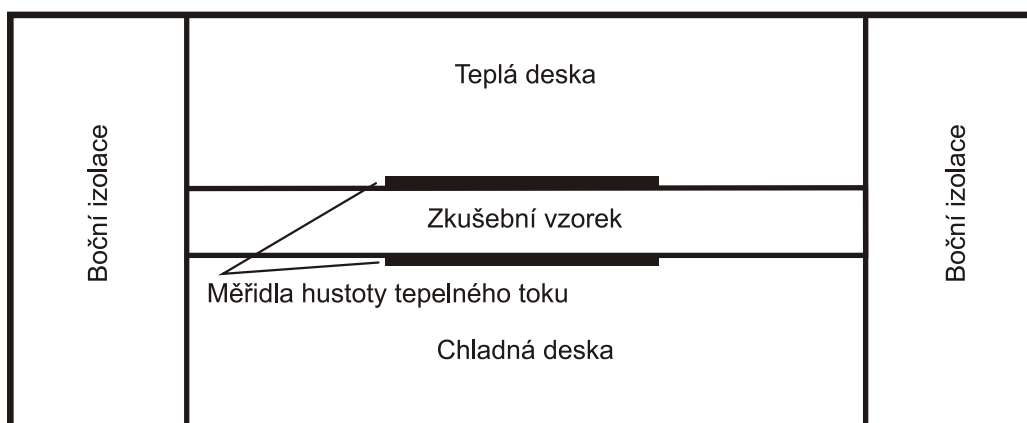
Obr. 32. Vzorek termoizolačního hybridního laminátu CXMI.

3.1. Stanovení součinitele tepelné vodivosti hybridních laminátů

Součinitel tepelné vodivosti bylo provedeno v souladu s ČSN EN 12667 v ustáleném stavu metodou dle ISO 8301. Stanovení součinitele tepelné vodivosti bylo provedeno na vzorcích za běžné laboratorní vlhkosti při střední teplotě +10°C a teplotním spádu 10 K jako $\lambda_{23,50}$ [W/(m.K)]. Měření bylo provedeno v ustáleném stavu stacionární metodou desky – metoda měřidla tepelného toku (ČSN 727012-3; ISO 8301) pomocí měřicích přístrojů Lambda 2300 firmy Holometrix a FOX 200 do firmy TA Instruments. Měření bylo realizováno ve spolupráci s centrem AdMaS VUT v Brně, prof. Zach.

Stacionární metoda měřidla tepelného toku (ČSN 72 7012-3; ISO 8301) je modifikací metody chráněné teplé desky. Metoda tedy předpokládá navození ustáleného teplotního stavu před počátkem měření. Ustálený teplotní stav je pro potřeby této normy definován obdobně jako definice ustáleného teplotního stavu pro metodu chráněné teplé desky. Rovněž délka a počet měřicích intervalů je definován shodně jako u metody chráněné teplé desky.

Měření součinitele tepelné vodivosti probíhá na zařízení schematicky znázorněném na Obr. 33.



Obr. 33. Konstrukční schéma měřicího zařízení pro stanovení součinitele tepelné vodivosti dle ČSN 72 7012-3 (ISO 8301)

Principem stanovení hodnoty součinitele tepelné vodivosti je na rozdíl do metody chráněné teplé desky sledování hustoty tepelného toku pomocí měřidel hustoty tepelného toku (série diferenčních termočlánků), které jsou umístěny v rovině rozhraní zkušebního vzorku a měřicích desek. Měřicí desky jsou temperovány na konstantní teplotu a po dosažení ustáleného teplotního stavu se provádí odečet napětí na měřicích hustoty tepelného toku, které je úměrné hodnotě součinitele tepelné vodivosti zkušebního vzorku. Platí:

$$q_d = U \cdot k_m$$

kde: U průměrná hodnota napětí na obou měřidlech hustoty tepelného toku [V],
 k_m kalibrační konstanta [W.m⁻²].

Vzhledem k tomu, že se jedná o metodu sekundární, je nutné měřicí aparaturu předem kalibrovat referenčním vzorkem a určit konstantu k_m pro přepočet naměřeného napětí na hodnotu hustoty tepelného toku q_d . Z naměřených hodnot se vypočte hodnota součinitele tepelné vodivosti λ_{sam} [W.m⁻¹.K⁻¹] dle vztahu:

$$\lambda_{sam} = \frac{U \cdot k_m \cdot d_m}{\theta_{hd} - \theta_{cd}}$$

kde: d_m průměrná hodnota tloušťky zkušební vzorku [m],
 θ_{hd} výpočtová hodnota povrchové teploty teplé strany zkušební vzorku [°C],
 θ_{cd} výpočtová hodnota povrchové teploty chladné strany zkušební vzorku [°C].

Aplikací termoizolačních desek v hybridních laminátech došlo ke snížení tepelné vodivosti vyjma vzorku AEG (viz Tab. 7). Součinitel tepelné vodivosti pro hybridní laminát bez tepelné izolace byl stanoven na 0,1215 W.m⁻¹K⁻¹, přičemž aplikace systému MFEG vedla ke zvýšení tepelné vodivosti na hodnotu 0,3349 W.m⁻¹K⁻¹. Naopak experimentálně vyvinutý systém PHX snížil součinitel tepelné vodivosti na hodnotu 0,0354 W.m⁻¹K⁻¹, což je druhá nejnižší hodnota ze všech připravených vzorků po vzorku PI s termoizolační vrstvou PIR s tepelnou vodivostí 0,022 W.m⁻¹K⁻¹, která je na úrovni špičkových komerčně dostupných termoizolačních materiálů.

Tab. 7. Hodnoty součinitele tepelné vodivosti λ a nejistoty σ stanovení pro termoizolační hybridní lamináty.

Vzorek	Popis	λ (W.m ⁻¹ K ⁻¹)	σ (W.m ⁻¹ K ⁻¹)
Ref	Gel-coat Arctic Pryskyřice Synolite 4x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,1215	0,0033
AI	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² termoizolace Airex 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0559	0,0011
AR	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² termoizolace ArmaPET 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0410	0,0001
PI	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² termoizolace PIR 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0264	0,0004
HXU	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² termoizolace kompozit Synolite/Havelex 1 – HX1 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0698	0,0008
HXP	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² PHX: HX1-BI10 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0354	0,0006
AEG	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² MFEG: EG1-MC10-BI4 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,3349	0,0617
CXMU	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² Impregnovaná lehčená rohož Coremat XM	0,0617	-

	1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²		
CXMI	Gel-coat Arctic 3x lamina Synolite/rohož 300 g/m ² Lepená lehčená rohož Coremat 1x lamina Synolite/rohož 300 g/m ²	0,0391	-

3.2. Shrnutí

Ve druhé fázi bylo aplikováno celkem osm typů termoizolačních vrstev – šest komerčních a dvě experimentálně vyvinuté – v hybridním kompozitním laminátu, přičemž každý laminát obsahoval horní vrstvu gel-coat, 4 x laminu Synolite/rohož 300 g/m² a termoizolační vrstvu. Dle naměřených hodnot součinitelů tepelné vodivosti byl pozitivně hodnocen hybridní laminát s experimentálně vyvinutou termoizolační vrstvou PHX s hodnotou součinitele tepelné vodivosti 0,0354 W.m⁻¹K⁻¹, kterému konkuroval pouze hybridní laminát s komerčně dostupnou termoizolační vrstvou na bázi PIR pěny (0,0264 W.m⁻¹K⁻¹).

4. Závěr

Z experimentálně vyvinutých termoizolačních systémů byl ve srovnání s komerčními termoizolačními materiály vyhovující systém PHX založený na kombinaci mikroporézního polymerního plniva a polymerního pojiva, přičemž výsledný součinitel tepelné vodivosti 0,0354 W/(m.K) byl druhým nejnižším z celkového množství osmi vzorků – dva experimentálně vyvinuté vs. šest komerčních.

Výstupem experimentálního vývoje byly dva prototypy:

183704 Prototyp materiálu pro přípravu hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací (označení materiálu PHX).

VaV ID: 183704

Citace: KUČERA, F.; POLÁČEK, P.; PETRUŠ, J.: PHX; Prototyp materiálu pro přípravu hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací. CEITEC, B1.15. (prototyp)

Autor, garant VUT: Mgr. František Kučera, Ph.D. (2314)

Správce údajů o výsledku: Mgr. František Kučera, Ph.D. (2314)

Vykazováno do RIV: ANO

Podíly útvarů:

Útvar	Podíl v %
RG-2-03 - Pokročilé polymerní materiály a kompozit	100
ÚCHM - Ústav chemie materiálů	0

Podíly autorů:

Autor	Podíl v %
Kučera František, Mgr., Ph.D.	40
Poláček Petr, Ing., Ph.D.	30
Petruš Josef, Ing., Ph.D.	30

183703 Prototyp hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací (hlavní výsledek – indikátor 1,00, označení prototypu HXP (L16))

VaV ID: 183703

Cítace: KUČERA, F.; POLÁČEK, P.; PETRUŠ, J.: HXP (L16); Prototyp hybridních laminátů s vysokou tepelnou izolací. CEITEC, B1.15. (prototyp)

Autor, garant VUT: Mgr. František Kučera, Ph.D. (2314)

Správce údajů o výsledku: Mgr. František Kučera, Ph.D. (2314)

Vykazováno do RIV: ANO

Podíly útvarů:

Útvar	Podíl v %
RG-2-03 - Pokročilé polymerní materiály a kompozit	100
ÚCHM - Ústav chemie materiálů	0

Podíly autorů:

Autor	Podíl v %
Kučera František, Mgr., Ph.D.	40
Poláček Petr, Ing., Ph.D.	30
Petruš Josef, Ing., Ph.D.	30

CEITEC VUT v Brně 31. 5. 2023

Mgr. František Kučera, Ph.D.

Ing. Josef. Petruš, Ph.D.

Ing. Petr. Poláček, Ph.D.

Příloha 1: Vlastnosti použitých plniv pro přípravu termoizolačních desek

HAVELex 1

Technický list, instrukce k použití

Charakteristika:	Tixotropní plnivo na bázi mikrosférických částic s nadouvadlem
Aplikace:	Výroba laminátů Zahušťování pryskyřic
Parametry:	Velikost částice: 35-55 μ m D(0,5) Průměrná hustota: 25 $\pm$ 3 kg/m ³
Aplikační:	Nátěry a laminační systémy: pro snížení hmotnosti při zachování vlastností Polyesterové tmely: ke zlepšení brousitelnosti Umělé mramory: ke snížení hustoty a zlepšení tepelné rázové odolnosti Výroba modelů: ke zlepšení zpracovatelnosti a brousitelnosti Tmely a těsnicí materiály: snížení nákladů při zachování vlastností Tiskové desky: zlepšení stlačitelnosti
Výhody:	Snížování nákladů Nízká hustota Pružnost Brousitelnost Hladší povrch Žádné dírký

Úvod

HAVELex 1 expandované mikrokuličky je lehké plnivo s velmi nízkou hustotou, které spolu s dalšími zajímavými vlastnostmi, poskytuje výhody pro mnoho různých aplikací.

Naše standardní mikrokuličky mají hustoty přibližně 25 kg / m³ . To je mnohem méně, než například u skleněných mikrokuliček, to dělá z HAVELex vynikající lehké plnivo. Dokonce i malé přídavky našich mikrokuliček sníží hustotu konečného produktu.

Mikrosféry jsou lehká výplň s nízkou potřebou pojiva. To znamená, že můžete snížit množství pojiva ve výrobcích, aniž by došlo k ohrožení vlastností, a ušetřit peníze.

SORBETIN®

grafitový adsorbent Sorbetin

SORBETIN® se vyrábí z přírodního Grafitu, fyzikálně chemickým zpracováním, chemicky je u hraničních hodnot čistého uhlíku (90-99%)

Vlastnosti:

SORBETIN® vysoce účinný adsorbent s hydrofobním povrchem, tmavě šedé až černé barvy, ve tvaru vloček, extrudátů, vysoká tepelná odolnost mimořádně nízká objemová hmotnost.

Technické údaje:

1. - Chemické složení :

C (uhlík) 90 – 99 %

2. - Test požární bezpečnosti:

Použitý standard: ČSN ISO 871

Výsledek: Vzorek adsorbentu SORBETIN® do 650° C, nevzplanul ani se nevznítil.

Adsorpční vlastnosti pro vybrané chemikálie: Použitý standard :: ASTM F 726-81

Výsledek:	Adsorbát:	Adsorpční schopnost g adsorbátu / 1g SORBETIN®
	H ₃ PO ₄	98 g / 1g
	Motorový Olej Madit OH HM 46	52 g / 1g
	Ropa	53 g / 1g
	Voda	0,3 g / 1g

3. Adsorpční vlastnosti pro vybrané kovy:

Použitý standard: STN 68 4134

Výsledek:	Kov:	Adsorpce mg kovu / 1kg SORBETINU®
	Mangan (Mn)	130 – 160 mg/ 1kg
	Zinek (Zn)	230 – 250 mg/ 1kg
	Měď (Cu)	260 – 290 mg/ 1kg
	Chrom (Cr)	200 – 230 mg/ 1kg
	Kadmium (Cd)	280 – 320 mg/ 1kg
	Olovo (Pb)	910 – 950 mg/ 1kg
	Nikl (Ni)	160 – 190 mg/ 1kg

Druhy - informativní:

SORBETIN® L	C (uhlík) sypná hmotnost zrnitost	min. 99 % 0.01 g / cm³ (10kg / m³)
SORBETIN® M	C (uhlík) sypná hmotnost zrnitost	směs vloček a extrudátů průměru 0,1 – 0,5 mm min. 90 %
SORBETIN® H	C (uhlík) sypná hmotnost zrnitost	0.02 g / cm³ (20kg / m³) směs vloček a extrudátů průměru 0,2 – 0,5 mm min. 90 % 0.03 g / cm³ (30kg / m³)
SORBETIN® w		směs vloček a extrudátů průměru 0,2 – 0,5 mm
SORBETIN® P	některé z typu L, M, H speciálně upravený na vyšší sypnou hmotnost	
SORBETIN® B	sypná hmotnost 0.04 g / cm³ (40kg / m³) a více některý z typu L, M, H - balený ve polštářcích Rozměr polštářku dle požadavku od 10x10cm do 1,5x5.m sypná hmotnost 0.03 g / cm³ (30kg / m³) a více zrnitost válečky, kostky, desky tloušťky 1 - 25 cm	

Ostatní technické vlastnosti - informativní:

Adsorpční schopnost pro ropné látky:	30 až 80 g látky na 1g SORBETIN®
Adsorpční schopnost pro chemické látky:	10 až 100 g látky na 1g SORBETIN®
Nasákavost vody:	méně jak 0,3g vody na 1g SORBETIN®
Čas nasycení adsorbentu:	5 až 60 sekund
Rekuperace:	typicky více 65 jak %
Tepelné použití:	- Ø200 C / +800 oC
Chemická odolnost:	inertní, nereaktivní
Fyzikální vlastnosti:	stejně jako grafit elektricky vodivý
Balení: Skladovatelnost:	PE pytle po 146 l, v kartonové krabici recyklovatelné - neomezená, bez potřeby zvláštních podmínek Ty Wp dva roky