

УДК 541.11

Ф. Рёсснер, О.Б. Рудаков, Ю.С. Альбинская, Е.А. Иванова, В.Т. Перцев

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Рассмотрены возможности и перспективы применения в строительстве и создания новых микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом, обладающих улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками.

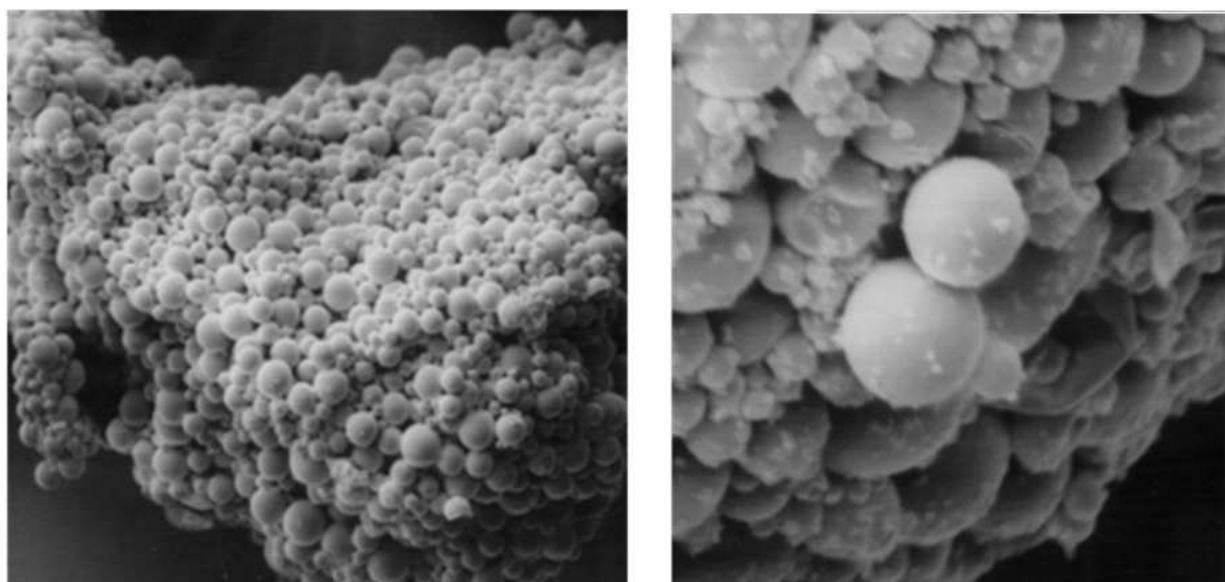
Ключевые слова: материалы с фазовым переходом, микрокапсулирование, сохранение тепла, строительство

Введение. Известный химический концерн BASF разработал и наладил промышленное производство нового материала Micronal PCM, который способен поглощать и высвобождать тепло. Такие материалы называют «материалами с фазовым переходом» (МФП). Они представляет собой микрокапсулы из полимеров, внутри которых находится вещество, имеющее фазовый переход при температурах близких к комнатной, например, парафин (рис. 1).

Над созданием продукта Micronal PCM работала группа исследователей - Ф. Виттвер, Э. Янс, П. Шоссиг и др. Они изучили серию ПФМ, высокая эффективность которых обусловлена проявлением теплофизических процессов. Так, при переходе из твердого состояния в жидкое, эти материалы без нагрева поглощают из окружающей среды значительное количество энергии. Данный эффект имеет место в определенном температурном диапазоне – от 21 до 26 °С. Поглощенное тепло как бы «прячется» внутри материала, хранится там в латентном (от латинского *latens* - "скрытый") виде, и высвобождается только при снижении внешней температуры (рис.2).

Когда комнатная температура поднимается выше определенного значения, соответствующего точке изменения агрегатного состояния воска (например, 23 °С), воск плавится, и в результате этого фазового перехода происходит поглощение избыточного тепла из помещения. Соответственно, увеличение температуры прекращается; никакие другие технологии не позволяют добиться подобного эффекта. При снижении комнатной температуры воск затвердевает, и капсулы «отдают» поглощенное тепло в окружающее пространство.

Температура ПФМ и окружающих его объектов остается почти постоянной на протяжении всего процесса. В ходе обратного процесса охлаждения скрытая теплота, которая сохраняется в ПФМ, высвобождается в окружающую среду в пределах определенного температурного диапазона, и происходит обратный фазовый переход из жидкого состояния в твердое. В ходе такого процесса кристаллизации температура ПФМ и окружающих его предметов остается постоянной. После того, как фазовый переход, завершится, продолжающийся процесс нагревания (или охлаждения) приводит к дальнейшему повышению (или понижению) температуры. Способность к такому поглощению или высвобождению большого количества скрытой теплоты без изменения температуры делает ПФМ привлекательными для использования в качестве подходящего средства сохранения теплоты.



увеличение 1000

увеличение 5000

Рис. 1. Электронное изображение микрокапсулированного гексадекана в меламинформальдегидной смоле

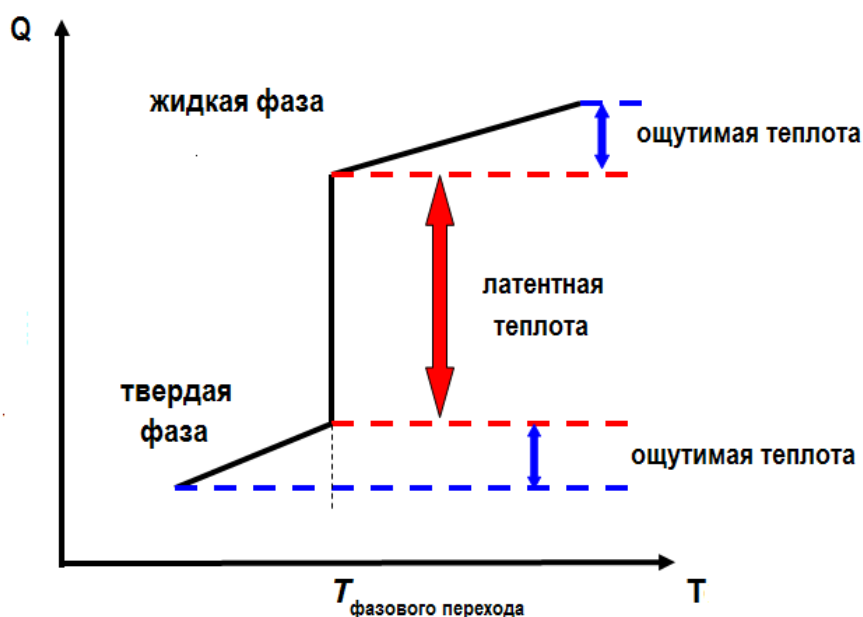


Рис. 2. Принципиальная схема образования латентной теплоты

Для того, чтобы сопоставить количество скрытой теплоты, поглощаемой ПФМ в течение реального фазового перехода, с соответствующим количеством физической теплоты, которая обычно поглощается в ходе стандартного процесса нагревания, возьмем для сравнения процесс фазового перехода льда в воду. При расплавлении льда происходит поглощение примерно 335 кДж/кг скрытой теплоты. При последующем нагревании воды она поглощает только 4 кДж/кг физической теплоты, в то время как ее температура повышается на 1 градус Цельсия. Таким образом, воду необходимо нагревать с ~ 1 °С до ~ 84 °С для того, чтобы обеспечить поглощение того же количества тепла, которое поглощается в ходе

процесса плавления льда. Помимо льда (воды) известно более 500 натуральных и синтетических ПФМ, таких как парафины, их производные и гидраты солей. Эти материалы отличаются друг от друга диапазонами температур фазового перехода и прочими параметрами сохранения скрытой теплоты.

Немецкие исследователи нашли способ применения хранящих «скрытое» тепло материалов в качестве компонентов строительных конструкций. Сотрудники Института солнечных энергосистем (Германия) Ф. Виттвер и П. Шоссиг предложили оригинальную идею, суть которой заключалась в следующем. Небольшие частицы материала, обладающего способностью к фазовому переходу, подвергались процедуре микрокапсулирования, т.е. помещения внутрь крошечных капсул. Э. Янс разработал необходимую технологию, а также установил, что особо чистый парафиновый воск является подходящим для этого материалом. Разработчики поместили мельчайшие капельки воска в полиакриловые сферы, диаметр которых составлял всего несколько мкм. Полученные микрокапсулы можно без проблем вводить в состав различных строительных материалов (шпатлевки, штукатурки, ДСП, ДВП и др.). Эти капсулы обладают высокой прочностью, и поэтому их добавка не требует каких-либо ограничений либо изменений в технологиях работы со строительными материалами, и не препятствует таким операциям, как сверление отверстий и забивка гвоздей. Благодаря большой суммарной площади поверхности, многочисленные микрокапсулы способны быстро обмениваться энергией с окружающей средой. Избыточное тепло, поглощенное ими в течение дня, в ночное время высвобождается обратно, что "сглаживает" температурные колебания, создавая сбалансированный и комфортный климат внутри помещений.

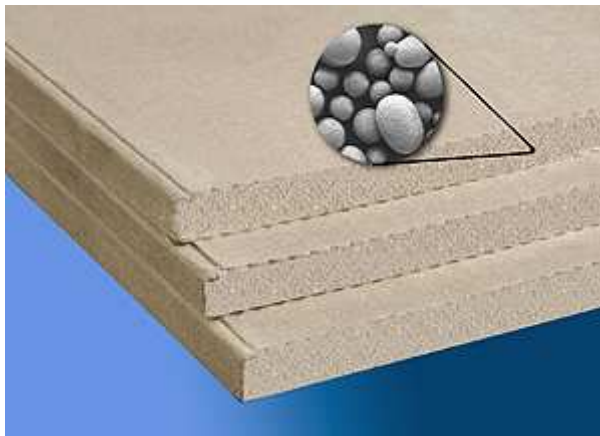


Рис. 3. Гипсокартон SmartBoard PCM с микрокапсулированным ПФМ (Knauf)

На рис. 3 приведен пример гипсокартона SmartBoard PCM фирмы Knauf (Германия), в который включено до 3 кг/м^2 гранул Micronal PCM. Теплоемкость 2 плит гипсокартона толщиной 15 мм каждая сопоставима с теплоемкостью стены из бетона толщиной 14 см или 36,5 см кирпичной стены.

Начиная с 1999 г. эти разработки были использованы в различных проектах в Европе, неизменно привлекая большое внимание архитекторов и строителей. Это связано, в частности, с тем фактом, что содержащие Micronal PCM строительные материалы (в качестве интегрированного элемента энергосберегающей концепции возведения и эксплуатации зданий) могут сделать возможным полный либо частичный отказ от традиционных систем охлаждения – без дополнительных затрат на электроэнергию и техническое обслуживание. Разработаны конструкционные материалы на основе сырьевого продукта Micronal® PCM, позволяющие осуществлять регулирование температуры внутри помещений: гипсовые

штукатурные смеси, гипсобетонные панели и модифицированные вакуумированные бетонные блоки.

Наличие ПФМ в строительных конструкциях является предпосылкой для того, чтобы в жилых помещениях, школах и офисах температура летом не поднималась выше, а зимой не опускалась ниже комфортных уровней. Кроме того, применение таких материалов ведёт к устойчивому сокращению выбросов углеродсодержащих соединений в атмосферу. В оптимальном случае применение ПФМ позволяет в течение летнего периода обходиться без использования кондиционеров. Эти разработки показали хорошую эффективность в условиях средиземноморского климата. [1-4].

На рис.4 представлена температурная кривая, получаемая в течение суток на внутренней стене неотапливаемого помещения (сезон – апрель, Германия) в случае использования ПФМ и без него [5]. За счет латентного тепла в районе 19 часов вечера возможно получение разницы в 7 градусов. Аналогичные натурные исследования проведены в [1-4].

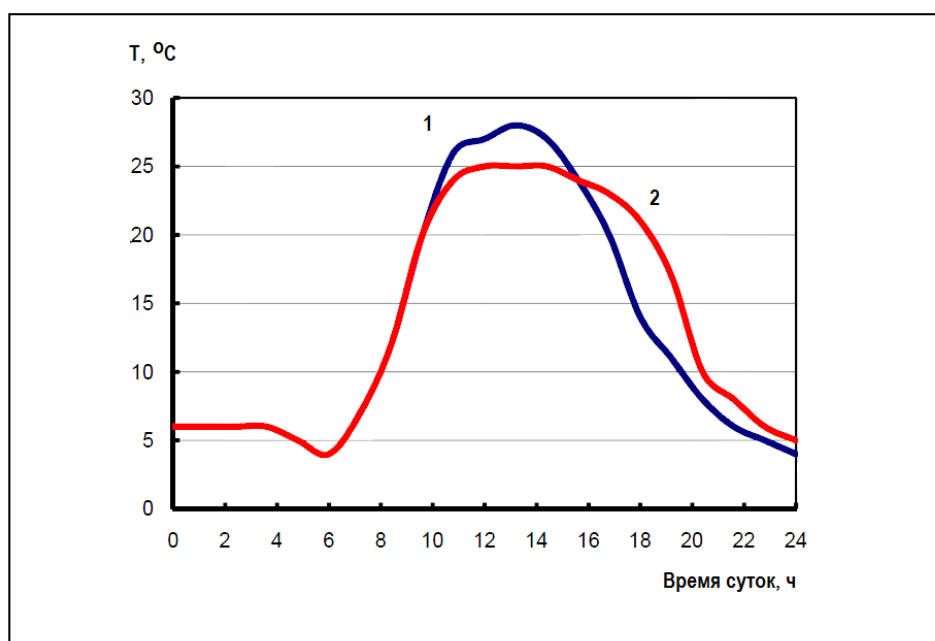
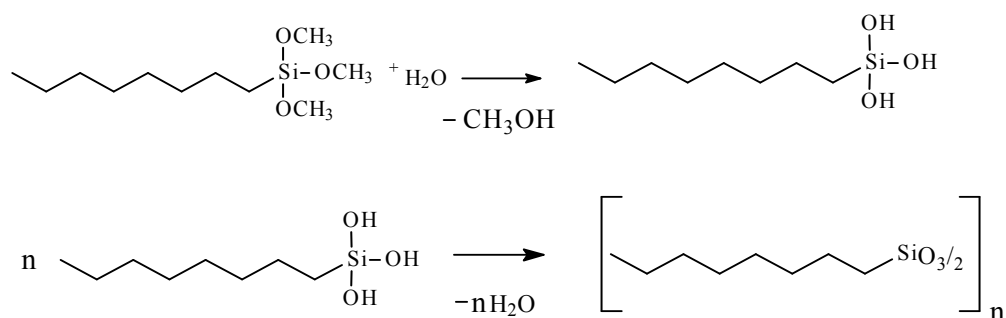


Рис. 4. Моделирование температурной кривой на внутренней стороне стены без (1) и со слоем шпатлевки (2), содержащей ПФМ [5]

Недостатком ПФМ инкапсулированных в меламинформальдегидные смолы, в другие типичные полимерные и поликонденсационные материалы является их горючесть и способность при термодеструкции или старении выделять токсичные продукты, что типично для достаточно широкого спектра полимерных материалов. Новым подходом, позволяющим получить менее пожароопасные ПФМ, которые при этом хорошо сочетаются с неорганическими вяжущими, является получение микрогранул ПФМ, заключенных в кремнеземную оболочку. Ф. Рёсснером и Д. Эльберфельд из Ольденбургского университета (Германия) был предложен способ инкапсулирования гексадекана и других парафинов, высших спиртов и высших карбоновых кислот с помощью кремнийорганических соединений – триалкилсилоксанов [5-8].



Установлено, что с увеличением гидрофобности (длины углеродной цепи) алкильного фрагмента триалкилсилоксана быстрее и качественнее проходит процесс микрокапсулирования [5-8]. Силоксановые полярные группы триалкилсилоксанов поликонденсируются в водной среде. В качестве катализатора предложен дибутилоловодидодеканат. Этот катализатор наряду с быстрой и контролируемой реакцией на поверхности капелек эмульсии оказывает эффективное эмульгирующее действие.

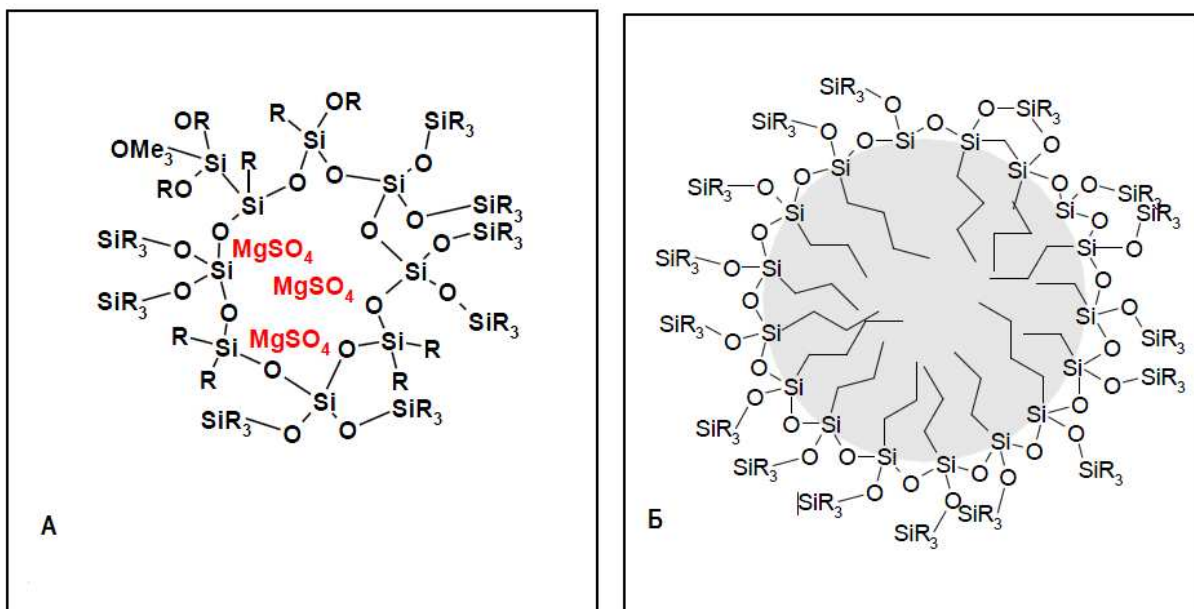


Рис. 5. Структура микрокапсул, полученных в результате конденсации триалкилсилоксанами:
 а) ПФМ - сульфат магния; б) ПФМ - парафин

Имеется принципиальная возможность, варьируя алкильные фрагменты в кремнийорганическом соединении инкапсулировать не только гидрофобные производные углеводородов, но и неорганические соли, обладающие свойствами ПФМ (рис. 5)[5-8].

На рис. 6 представлено электронное изображение ПФМ, полученного по способу Рёсснера. Предварительные исследования теплофизических свойств материалов представлены в [5], отработана технология получения материала в лабораторных условиях.

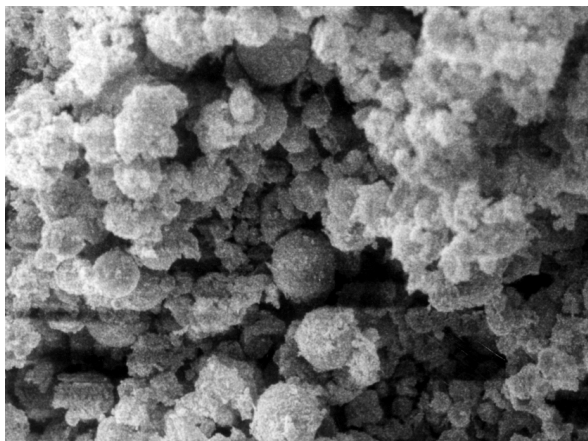


Рис. 6. Электронное изображение микрокапсулированного гексадекана в кремнийорганической матрице. Увеличение 1000.

Следующим этапом изучения возможностей применения немецких разработок в области создания ПФМ строительного назначения, к которому подключились исследователи Воронежского ГАСУ [9,10], являются сравнительные испытания продукции BASF и оригинального альтернативного ПФМ на основе кремнийорганики в составе отечественных строительных материалах в условиях Центрального Черноземья. Применение ПФМ в материалах и изделиях для стен, крыш и перекрытий позволят найти дополнительные решения в области теплоизоляции и регулирования климатических условий. Эта продукция может быть использована при сооружении промышленных и спортивных покрытий, а также для конструкций энергоэкономичных ("пассивных") зданий.

Список литературы

1. Konuklu Y. Paksoy H.Ö. Phase Change Material Sandwich Panels for Managing Solar Gain in Buildings//Journal of Solar Energy Engineering. - 2009. - V. 131, N.4. P. 041012.
2. Kuznik, F. Damien D., Kevyn J. Jean-Jacques R. A review on phase change materials integrated in building walls // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. - V.15, N1 - P. 379-391.
3. Cabeza L. F., Castellón C., Nogués M., Medrano M., Leppers R., Zubillaga O. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings // Energy and Buildings. – 2007. - V. 39, N. 2. - P. 113-119.
4. Voelker, C., Kornadt, O. Ostry, M. Temperature reduction due to the application of phase change materials Energy and Buildings. – 2007. - V. 40, N 5. - P. 937-944.
5. Elberfeld D. Verkapselung von Latentwärmespeichern in einer Siloxanhülle. - Ph.D. - Thesis, Universität Oldenburg. – 2001. – S. 114.
6. Roessner, F., Elberfeld, D. Verwendung von siliciumorganischen Mikrokapeln als Latentwärmespeicher (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany). DE000019954772A1, Anmeldung: 15.11.1999, Veröffentlichung: 17.05.2001.
7. Roessner, F., Elberfeld, D. Mikrokapeln umschließend einen wasserlöslichen Feststoff (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany). DE000019954771, Anmeldung: 15.11.1999 Veröffentlichung: 17.05.2001.
8. Roessner, F., Elberfeld, D. Mikroverkapselung enthaltend einen adsorptionsbeladenen Feststoff, (Remmers Bauchemie G.m.b.H., Germany), DE000019954769A1, Anmeldung: 15.11.1999, Veröffentlichung: 17.05.2001.
9. Рёсснер Ф., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Глазков С.С. Теплосберегающие материалы с микрокапсулированными парафинами // Докл. Всеросс. НПК «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья»

Белокуриха, 31 мая-2 июня 2006 г. - М.: ЦНИИХМ. - С. 88-91.

10. Roessner F., Rudakov O.B., Rudakova L.V. Microencapsulation of paraffin's by trialkylsiloxane // Book of Abstracts Intern. Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology", Krasnodar, 25-29 sept. 2006. - P. 51.

Roessner Frank - Prof. Dr. Dr. h.c. Chemical Technology II Institute of Pure and Applied Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Oldenburg.

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. E-mail: rudakov@vgsu.vrn.ru; тел.: (473) 2711617.

Альбинская Юлия Сергеевна – аспирантка, ведущий инженер кафедры физики и химии Воронежского государственно-архитектурного университета. E-mail: usa@vgsu.vrn.ru; тел.: (473) 2369350.

Иванова Екатерина Алексеевна – аспирантка Воронежского государственно-архитектурного университета.

Перцев Виктор Тихонович - д.т.н., профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций.