

*Łukasz Duł**

PRZEGLĄD TECHNOLOGII ZASTOSOWANIA MATERIAŁÓW ZMIENNOFAZOWYCH W WYTWARZANIU INTELIGENTNYCH TKANIN OCHRONNYCH ORAZ MOŻLIWOŚCI OCENY ICH WYDAJNOŚCI

OVERVIEW OF THE TECHNOLOGIES OF APPLYING PCM IN THE MANUFACTURE OF INTELLIGENT PROTECTIVE FABRICS AND POSSIBILITIES OF EVALUATION THEIR PERFORMANCE

Wprowadzenie

Strażacy oraz inne osoby pracujące w odzieży ochronnej, podczas akcji ochrony przeciwpożarowej zużywają bardzo dużo energii na wykonywanie zadań gaśniczych oraz pomocniczych. Dodatkowo narażeni są na obciążenie związane jest z koniecznością noszenia ubrań ochronnych, które charakteryzują się znacznym ciężarem oraz niewielkim przepuszczeniem wilgoci. Alternatywą dla tego typu problemów może być wykorzystanie materiałów z dodatkiem mikrokapsulek PCM. Zadaniem tego typu materiałów miałyby być utrzymanie temperatury w zakresie komfortowym przy równoczesnej ochronie przeciwpożarowej. Istotnym warunkiem przy wykorzystaniu materiałów do konstrukcji ubrań ochrony przeciwpożarowej jest spełnienie wymagań znajdujących się w standardach przeciwpożarowych, w tym traktujących o odpowiedniej ognioodporności materiałów.

Przegląd technologii wykorzystania materiałów zmiennofazowych w produkcji inteligentnych tkanin ochronnych

Materiały zmiennofazowe PCM charakteryzują się jest „utajonym” ciepłem, które może być magazynowane lub uwolnione w wąskim zakresie temperatury. Materiały zmiennofazowe posiadają możliwość zmiany swojego stanu w pewnym zakresie temperatur¹.

* doktorant, Politechnika Warszawska, Instytut Techniki Ciepłej.

¹ S. Mondal, *Phase change materials for smart textiles – An overview*, „Applied Thermal Engineering” 2007, nr 28, s. 11–12, 1536–1550.

Materiały te pochłaniają energię podczas ich podgrzewania, podczas zmiany fazy oraz oddawania energii do otoczenia w zakresie przemiany fazowej podczas odwrotnego procesu chłodzenia. Efekt izolacyjny uzyskiwany dzięki tego rodzaju materiałom zależy od temperatury oraz czasu. Włączenie materiału PCM do materiału tekstylnego poprzez powlekanie lub enkapsulację, w celu uzyskania termo-regulowanych, inteligentnych materiałów tekstylnych, może powodować określone korzyści. Dlatego też w ostatnim czasie PCM cieszy się rosnącym zainteresowaniem.

Przed zastosowaniem materiału zmiennofazowego w strukturze materiału tekstylnego, materiał tego rodzaju zostaje zamknięty w niewielkich przestrzeniach kulistych, w celu przechowania go, gdy znajduje się w stanie ciekłym. Tego rodzaju mikrokapsułki posiadają przybliżoną średnicę równą od 1 μm do 30 μm . Mikrokapsułki są odporne na oddziaływania mechaniczne, cieplne oraz większość chemicznych. W momencie, gdy poddawane są wzrostowi temperatury, w związku z wyższą temperaturą otoczenia, pochłaniają ciepło. Materiał zmiennofazowy znajdujący się w mikrokapsułkach topnieje. Pozyskują one ciepło z otoczenia i magazynują nadwyżki energii. W momencie, gdy dochodzi do spadku temperatury, w związku ze spadkiem temperatury w otoczeniu, oddają wcześniej magazynowaną energię. Oddziaływanie struktur tekstylnych z mikrokapsułkami PCM, w przypadku zastosowania do konstrukcji odzieży, może powodować korzyści w postaci efektu chłodzenia, będącego wynikiem absorpcji ciepła przez PCM, odwrotnego efektu ogrzewania oraz efektu termo-regulacji, powstającego w wyniku absorpcji lub emisji ciepła przez materiał zmiennofazowy, wykorzystywany do utrzymywania temperatury otaczającej powierzchni na stałym poziomie. Inną zaletą może być również efekt aktywnej bariery termicznej, powstający w wyniku absorpcji lub emisji ciepła przez PCM, który reguluje w systemie odzieży przepływ ciepła z ludzkiego ciała do otoczenia oraz adaptuje je do warunków termicznych.

Zmiana fazy materiału PCM, w zakresie temperatur nieco wyższych aniżeli temperatura ludzkiej skóry, byłaby odpowiednia do zastosowania w materiałach tekstylnych, co byłoby przydatne do produkcji materiałów dla różnych warunków pogodowych. Włókna, tkaniny i pianki z dodatkiem PCM mogłyby utrzymywać ciepło, jakie wytwarzane jest przez ludzkie ciało, a następnie dostarczać je z powrotem do ciała w razie potrzeby. Ponieważ zmiana fazy jest procesem dynamicznym, dlatego też materiały nieustannie przechodzą z jednego stanu skupienia do następnego, w zależności od aktywności fizycznej ciała użytkownika oraz temperatury zewnętrznej. Tego typu właściwości termo-regulacyjne możliwe są do uzyskania dla sztucznych włókien poprzez dodanie mikrokapsulek PCM do roztworu polimeru przed wytlaczaniem włókna. W tego typu procesie mikrokapsułki PCM podlegają procesowi integracji wewnątrz samego włókna. Powlekanie, laminowanie, wykańczanie, przędzenie ze stopu, dwuskładnikowe wytłaczanie włókien syntetycznych, formowanie wtryskowe, techniki z wykorzystaniem pianek są jednymi z efektywnych procesów włączania PCM w matryce materiału tekstylnego².

² F. L. Tan, S. C. Fok, *Cooling of helmet with phase change material*, „Applied Thermal Engineering” 2006, nr 26, s. 2067–2072.

Technologie włókien

Włączenie PCM do struktury włókna wymaga, aby PCM był w formie mikrokapsulek. PCM może zostać dodany do ciekłego polimeru, roztworu polimeru lub materiału bazowego i następnie dochodzi do odwirowania włókna według konwencjonalnych metod, takich jak suche lub mokre przędzenie i wytłaczanie roztopionego polimeru. Włókna poddane tego typu technologii są w stanie magazynować ciepło przez długie okresy czasu. W momencie, gdy spada temperatura otoczenia, włókno zaczyna powoli emitować ciepło. W tego typu procesie zaobserwowano, że zawartość PCM we włóknie, stosunek materiału otaczającego i rdzenia oraz zawartość włókien „PET 4-dziurowych spiralnych złączenia”, wpływa na zdolność do regulacji temperatury przez włókninę. Istnieje możliwość wystąpienia maksymalnej różnicy temperatury równej $9,3^{\circ}\text{C}$ pomiędzy włókniną wykonaną z kompozytów a włóknami kontrolnymi (polipropylenowymi) w czasie wzrostu temperatury, oraz $10,2^{\circ}\text{C}$ w czasie spadku temperatury. Konwersja fototermiczna oraz włókna termo-regulacyjne zostały przygotowane przy użyciu włókna formującego polimerowego zawierającego ceramikę o własnościach konwersji fototermicznej, jako materiał otaczający oraz włókna formującego polimerowego zawierający mikrokapsułki PCM jako rdzeń. Zaobserwowano, że tego typu materiały mają lepsze właściwości termo-regulacyjne. Różnice temperatur maksymalnych podczas pochłaniania oraz uwalniania ciepła wynoszą odpowiednio $4,5^{\circ}\text{C}$ oraz $6,5^{\circ}$, w przypadku porównania włókniny PCTF z włókniną PP³.

Powlekanie

Kompozycja powlekana, w przypadku materiałów tekstylnych, składa się ze zwilżonych mikrosfer zawierających rozproszony (przez polimer wiążący) materiał PCM, środek powierzchniowo czynny, środek dyspergujący, substancję przeciwpieniącą oraz substancję zagęszczającą. Najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest sytuacja, gdy PCM zawiera węglowodory parafinowe, natomiast mikrosfery mogą zostać poddane procesowi zamiany w mikrokapsułki. W celu przygotowania tego typu kompozycji mikrosfery poddawane są zwilżaniu, a następnie rozpraszane w wodnym roztworze zawierającym środek powierzchniowo czynny, dyspergujący, substancję przeciwpieniącą oraz mieszaninę polimerów. Następnie dochodzi do naniesienia powłoki na podłoże tekstylne. W alternatywnym rozwiązaniu rozciągliwa tkanina zostaje pokryta rozszerzalnym spoiwem zawierającym mikrokapsułki PCM, w celu utworzenia powlekanego materiału rozszerzalnego. Materiał PCM może zostać włączony do materiału tekstylnego poprzez powlekanie z użyciem polimerów, takich jak akryl, poliuretan itd., a następnie naniesiony na

³X. X. Zhang, X. C. Wang, H. Zhang, J. J. Niu, R. B. Yin, *Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven*, „Indian Journal of Fibre and Textile Research” 2003, nr 28, s. 265–269.

tkaninę. Istnieje wiele procesów powlekania, np. knife-over-roll, knife-over-air, pad-dry-cure, gravure, dip coating, and transfer coating⁴.

Laminowanie

Materiał PCM może również zostać włączony do struktury cienkiej folii polimerowej, a następnie naniesiony na wewnętrzną stronę tkaniny poprzez proces laminacji. Efekt chłodzenia PCM może opóźnić wzrost temperatury, a zatem i zwiększenie wilgoci. Tego typu zjawisko powoduje, że odzież może być założona na użytkownika przez znacznie dłuższy czas, bez wystąpienia niepożądanego obciążenia cieplnego oraz uszkodzeń zdrowia. Dla tego rodzaju procesu mikrokapsułki zostają wymieszane w mieszaninie z wodnie-dmuchałą pianką poliuretanową, a następnie tego rodzaju pianka наносzona jest na tkaninę w procesie laminowania, gdzie woda jest usuwana z systemu w procesie suszenia. Doskonała struktura plastra uzyskana w trakcie powstawania pianki powoduje, że znaczące ilości powietrza zostają w niej uwiecznione, co prowadzi do zwiększenia izolacji pasywnej materiału⁵.

Hermetyzowanie

Tak zwane hermetyzowanie (zamykanie w mikrokapsułkach) cieczy i ciał stałych jest innowacyjną technologią mikropakowania, która może być zastosowane dla materiałów tekstylnych, powodując znaczące korzyści. Proces polega na wytwarzaniu mikrokapsulek, które zachowują się jak niewielkiej wielkości zbiorniki cząstek stałych. Mikrokapsułki, które posiadają ścianki o grubości poniżej 2 μm oraz średnicy od 20 do 40 μm mogą być wykorzystywane w zastosowaniach włókienniczych. Zbiorniki uwalniają ich podstawową zawartość w kontrolowanych warunkach w zależności od konkretnych celów. Wytwarzane są poprzez osadzanie cienkiej powłoki polimeru na niewielkich cząstkach stałych lub kroplach cieczy, lub zawiesinach ciał stałych w cieczach. Zawartość podstawowa kapsulek, aktywna substancja, może zostać uwolniona przez tarcie, ciśnienie, dyfuzję przez ściany polimeru, rozpuszczenie powłoki ścian polimeru lub przez biodegradację. Przy ich zastosowaniu w materiałach tekstylnych, parafiny są w stanie stałym lub ciekłym. W celu zapobiegnięcia rozpuszczeniu parafiny podczas stanu ciekłego, jest ona zamknięta w niewielkich, plastikowych kulkach o średnicy równej kilku mikrometrom. Tego rodzaju mikroskopijne kulki zawierające PCM nazywane są mikrokapsułkami PCM. Mikrokapsułkowana parafina jest na stałe zamknięta we włóknach akrylowych, w piankach poliuretanowych lub наносzona na po-

⁴ J. L. Zuckerman, R. J. Pushaw, B. T. Perry, D. M. Wyner, *Fabric coating containing energy absorbing phase change material and method of manufacturing same*, US Patent 6514362, 2003.

⁵ B. Pause, *Nonwoven protective garments with thermo-regulating properties*, „Journal of Industrial Textiles” 2003, nr, s. 33 93–99.

wierzchnię struktury materiału tekstylnego. Wytwarzanie mikrokapsulek może mieć miejsce za pomocą technik fizycznych lub chemicznych. Wykorzystanie niektórych technik jest ograniczone ze względu na wysokie koszty, regulacje wewnętrzne i stosowanie rozpuszczalników organicznych. Do metod fizycznych zalicza się suszenie rozpryskowe lub odśrodkowe oraz procesy złoża fluidalnego, które z natury nie pozwalają na wyprodukowanie mikrokapsulek mniejszych aniżeli 100 μm . Do najczęściej wykorzystywanych metod chemicznych należą procesy związane z prostą lub złożoną koacerwacją oraz technikami międzyfazowej (lub *in situ*) polimeryzacji. Techniki polimeryzacji *in situ* pozwalają na produkcję mikrokapsulek ze zwiększoną pojemnością cieplną w odniesieniu do zawartości PCM.

W czasie wzmożonego wysiłku temperatura ciała ludzkiego wzrasta wraz z zwiększoną produkcją ciepła. Aby utrzymać ten wzrost w kreślonych granicach, ciało poci się w celu usunięcia nadmiaru energii poprzez proces parowania. Jeżeli izolacja termiczna ubrania podlega zmniejszeniu podczas aktywności fizycznej, część wytwarzanego ciepła może być usunięta przez konwekcję poprzez ciało, a tak intensywne pocenie nie ma miejsca. Jakość izolacji odzieży uzależniona jest przede wszystkim od gęstości komponentów tkaniny. Duża grubość oraz niska gęstość wpływają na poprawę izolacji z powodu obecności dużej ilości szczelin powietrznych, jednak ubranie wykonane z grubej tkaniny będzie również charakteryzowało się większą wagą, a swoboda ruchów będzie ograniczona. Biorąc to pod uwagę zastosowanie inteligentnych tkanin (termo-regulacyjnych materiałów tekstylnych z dodatkiem PCM) w takich przypadkach znacząco wpływać będzie na zwiększenie ochrony.

Stopiona oraz niestopiona morfologia PCM może podlegać badaniu za pomocą spolaryzowanego mikroskopu optycznego. Badania z wykorzystaniem tego typu mikroskopu wykazały, że przed osiągnięciem temperatury przejścia kopolimero-wego, ze wzrostem temperatury, sferolity nie ulegają zmianie. W momencie, gdy temperatura osiągnie wartość jak dla punktu przejścia, sferolity znikają. Pomiary wykonywane za pomocą aparatury DSC mogą być wykorzystywane w celu określenia pojemności cieplnej, temperatury topnienia PCM i temperatury krystalizacji mikrokapsulek osadzonych w strukturze tekstylnej. Z drugiej strony, właściwości materiałów tekstylnych termo-regulacyjnych zawierających PCM mogą być mierzone za pomocą pomiarów szybkości chłodzenia powierzchni. Wielkości takie jak wskaźnik zdolności regulacji termicznej ld i Dtd , statyczna izolacja termiczna ls oraz termiczne natężenie psychosensoryczne TPI, mogą być mierzone za pomocą narzędzia, które nazywane jest Ręczny Tester Inteligentnych Tkanin FIHT. Wartość ls może być określona za pomocą danych testowych poprzez określenie średniego strumienia ciepła w stanie równowagi. Dtd i ld mogą zostać obliczone za pomocą różnic pomiędzy zmianą strumienia ciepła PCM i tkanin bez dodatku PCM.

Hermetyzacja (kapsułkowanie) PCM w powłokach polimerowych jest oczywistym wyborem produkcji tego rodzaju materiałów, jednak zwiększa on ciężar własny materiału aktywnego⁶.

⁶ P. Monllor, M. A. Bonet, F. Cases, *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics*, „European Polymer Journal” 2007, nr 43, 6 2481–2490.

Metody oceny wydajności tkanin zawierających w strukturze materiał zmiennofazowy

Materiały zmiennofazowe poddane procesowi mikrokapsułkowania mogą być włączane do roztworu przędzalniczego wytwarzanych włókien (np. akrylowych), włączone do struktury pianki, lub powlekane na tkaninie. Tkaniny poddawane tym procesom nazywane są „tkaninami PCM”. Tkaniny PCM, będąc tkaninami inteligentnymi, różnią się w wielu aspektach od innych tkanin, takich jak poliester, nylon, itd. Po pierwsze właściwości termiczne tkanin PCM są dynamiczne oraz aktywnie reagujące, tj. ich własności termiczne zależą od zmian temperatury i czasu, jak ma to miejsce podczas przemian fazowych. Po drugie, tkaniny PCM spełniają rolę skutecznego regulatora temperatury jedynie podczas zmiany fazy. W konsekwencji ich czas działania jest ograniczony poprzez zmianę fazy.

Z punktu widzenia właściwości termicznych, indeksów pomiarowych oraz metod badawczych, opracowanych zostało wiele standardów dla tkanin bez dodatku materiału typu PCM, takich jak na przykład ASTM Standard D1518-85 (standardowa metoda badania przepuszczalności cieplnej materiałów tekstylnych) oraz ASTM Standard F1291-99 (standard do pomiaru izolacji termicznej odzieży przy wykorzystaniu ogrzewanego manekina). Z drugiej strony, w przypadku tkanin PCM, w literaturze istnieje bardzo niewiele tego typu metod, co powoduje konieczność ich opracowania⁷.

W 1995 roku Barbara Pause⁸ zaprezentowała koncepcję dynamicznej izolacji termicznej w celu pomiaru efektu przejściowego dla wartości izolacji tkaniny PCM, wskazując, że całkowita izolacja tego typu materiału obejmuje podstawową izolację oraz dynamiczną izolację cieplną, która jest określona w zależności od czasu trwania zmiany temperatury podczas zmiany fazy. Metoda badawcza opracowana przez nią opiera się na zasadzie niestacjonarnego pomiaru. Poprzez doprowadzenie ciepła w postaci impulsu do próbki, procedura umożliwi uniknięcie zmiany fazy w tkaninie PCM. Wymaganiem dla tego typu metody jest rozpoczęcie w temperaturze z poza zakresu zmiany fazy. Z tego powodu wstępne ogrzewanie oraz schładzanie próbki jest niezbędne. Dynamiczna izolacja cieplna określana jest poprzez porównanie czasów niezbędnych do osiągnięcia temperatury końcowej w zakresie przemiany fazowej próbek, z oraz bez dodatku mikrokapsułek PCM oraz w porównaniu do podstawowej izolacji termicznej próbek.

Kolejna metoda badawcza została zaprezentowana w 2002 roku przez Hittle'a oraz Andre'a⁹. Wartość nazwana współczynnikiem regulacji temperatury została wykorzystana do określenia zdolności regulowania temperatury przez tkaniny PCM. Współczynnik jest liczbą bezwymiarową, mniejszą lub równą jedności, której wartość dla tkanin PCM będzie zawsze mniejsza aniżeli dla tkanin bez dodatku materiału

⁷ B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, Ch. Yeung, *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing” 2004, nr 23, s. 541–549.

⁸ B. Pause, *Development of heat and cold insulating membrane structures with phase change material*, „Journal of Coated Fabric” 1995, nr 25, s. 59–68.

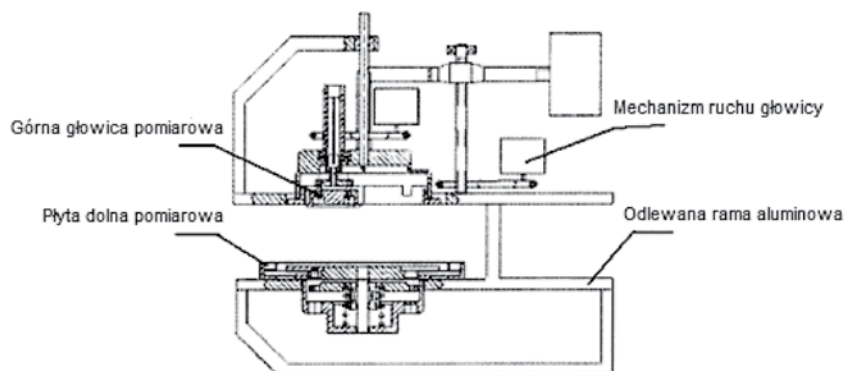
⁹ D. C. Hittle, T. L. Andre, *A new test instrument and procedure for evaluation of fabrics containing phase-change material*, „ASHRAE Transactions” 2002, nr 108, s. 175–182.

PCM. Metoda oparta jest na dwóch założeniach. Po pierwsze, zakłada się, że proces przemiany fazowej zachodzący w tkaninie PCM może w przybliżeniu określić poprzez wysoką pojemność cieplną tego typu materiałów. Po drugie, przewodność cieplna, gęstość oraz ciepło właściwe są traktowane jako stałe dla tkanin PCM i że stosunkowo duże ciepło właściwe w zakresie temperatury zmiany fazowej niesie wystarczające przybliżenie dla magazynowania energii przez PCM w tkaninie. Przeprowadzane są dwa testy dla każdej tkaniny, jeden w celu pomiaru wartości współczynnika R w stanie ustalonym oraz drugi do określenia współczynnika regulacji temperatury. Wartość współczynnika R jest określana poprzez podzielenie różnicy temperatury w stanie ustalonym przez strumień, natomiast współczynnik regulacji poprzez podzielenie amplitudy temperatury przez amplitudę strumienia.

Transfer ciepła oraz wilgoci przez porowaty materiał tekstylny to zjawisko złożone. Tego typu transfer uwzględnia nie tylko przewodzenie, konwekcję i promieniowanie ciepła ale również transport wilgoci na drodze dyfuzji, sorpcji, odprowadzenia wilgoci oraz odparowania. Również w przypadku tkanin PCM, wydajność cieplna nie zależy wyłącznie od utajonego ciepła przemiany fazowej materiałów. Innymi czynnikami są również średnica mikrokapsulek PCM, ilość materiału PCM w tkaninie oraz metoda inkorporacji PCM do struktury materiału. Tak więc, nie wystarczy rozważać jeden czy dwa czynniki, w celu oceny właściwości cieplnych tkanin PCM. Dla oceny ogólnych właściwości termicznych tkanin PCM, koniecznym jest wprowadzenie wielu wskaźników, w celu oceny i analizy ogólnych fizycznych mechanizmów wymiany ciepła i wilgoci. Wśród wielu możliwych do wykorzystania wskaźników, proponuje się użycie trzech do oceny wydajności cieplnej tkanin PCM. Wskaźnikami tymi są zdolność regulacji termicznej I_d oraz d_{td} , termiczne natężenie psychosensoryczne TPI oraz statyczna izolacja termiczna I_s .

Wszystkie zaproponowane wskaźniki mogą zostać zmierzone za pomocą aparatu FIHT (Fabric Intelligent Hand Tester), którego schemat przedstawiono poniżej:

Rysunek 1
Schemat aparatu FIHT



Źródło: opracowanie własne na podstawie: B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, Ch. Yeung, *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing” 2004, nr 23, s. 541–549.

W momencie, gdy występuje gradient temperatury i ciśnienia pary wodnej w całej strukturze tekstylnej, występuje również wymiana ciepła oraz wilgoci przez tę strukturę. Te dwa rodzaje transportu energii obejmują wiele procesów w różnych warunkach. Łącząc mechanizmy wymiany ciepła oraz wilgoci w porowatych materiałach tekstylnych z procesem zmiany fazy zachodzącym w mikrokapsułkach dołączonych do materiału, opracowany został model matematyczny opisujący te procesy przez Li oraz Zhu. Model uwzględnia ciepło sorpcji/desorpcji par wilgoci przez włókna tkaniny, ciepło sorpcji/desorpcji ciekłej wody przez włókna, ciepło parowania wody, wymianę ciepłą na drodze przewodzenia, ciepło promieniowania oraz ciepło utajone, które jest pozyskiwane i tracone z mikrokapsulek PCM. Model uwzględnia również ilość mikrokapsulek w materiale, jak również ich wielkość. Z modelu wynika, że ostanie dwa elementy mają znaczący wpływ na wymianę ciepła poprzez porowaty materiał tekstylny. Ilość mikrokapsulek jest wprost proporcjonalna do ilości pozyskiwanego lub oddawanego ciepła. Tak więc, większy strumień ciepła jest opóźniany przez tkaninę PCM, a tym samym uzyskuje się lepsze wyniki regulacji termicznej. Ponadto, im mniejszy promień mikrokapsulek, tym większe możliwości regulacji termicznej porowatego materiału tekstylnego..

W badaniu za pomocą aparatu FIHT założono brak fazy ciekłej oraz czynników promieniowania. Przy uwzględnieniu tego typu założenia równanie Li i Zhu może zostać uproszczone do postaci dla materiałów PCM i bez dodatku PCM odpowiednio:

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_v \frac{\partial (C_f \varepsilon_f)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[K_{\text{mix}} \frac{\partial T}{\partial x} \right] - q(x, t)$$

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_v \frac{\partial (C_f \varepsilon_f)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left[K_{\text{mix}} \frac{\partial T}{\partial x} \right]$$

Podczas badania wszystkie dane testowe mierzone są na powierzchni powlekanej, gdzie:

$$x \in [L - \delta L, L], 0 < \delta \ll 1$$

Warunek brzegowy przedstawiono poniżej, gdzie T_{ab} jest stałą temperaturą otoczenia [K], a h_t to współczynnik ciepła konwekcji [W/m²k]

$$K_{\text{mix}} \varepsilon \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \in [L - \delta L, L]} = -h_t (T - T_{ab})$$

Po uwzględnieniu równanie bilansu energii dla materiału PCM i bez dodatku PCM przedstawia się następująco:

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{x \in [L - \delta_{L,L}]} = \lambda \frac{\partial (C_f \varepsilon_f)}{\partial t} \Big|_{x \in [L - \delta_{L,L}]} + \frac{h_t^2}{K_{\text{mix}} \varepsilon^2} (T - T_{ab}) - \dot{q}(L, t)$$

$$c_v \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{x \in [L - \delta_{L,L}]} = \lambda \frac{\partial (C_f \varepsilon_f)}{\partial t} \Big|_{x \in [L - \delta_{L,L}]} + \frac{h_t^2}{K_{\text{mix}} \varepsilon^2} (T - T_{ab})$$

Analiza fizycznych mechanizmów wymiany ciepła oraz wilgoci poprzez materiał PCM i bez dodatku PCM doprowadziła do opracowania trzech indeksów pomiarowych oraz metod badawczych do określania wydajności termicznej tkanin. Pierwszym indeksem który został zdefiniowany jest statyczna izolacja termiczna I_s , która wyrażona jest jako:

$$I_s = K_{\text{mix}} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{x \in [L - \delta_{L,L}]}$$

oraz przy uwzględnieniu warunku brzegowego, jako:

$$I_s = -\frac{h_t}{\varepsilon} (T - T_{ab})$$

Drugim indeksem jest możliwość regulacji termicznej I_d i dtd . Indeks ten w przypadku materiałów PCM zależy od temperatury oraz czasu. Indeks ma zastosowanie tylko dla zakresu temperatury zmiany fazy i przestaje być zasadny w momencie zakończenia zmiany fazy we wszystkich mikrokapsułkach PCM zawartych w tkaninie. Indeks jest zdefiniowany jako:

$$\Delta t_d = t_{d2} - t_{d1}$$

oraz

$$I_d = \frac{\int_{t_{d1}}^{t_{d2}} q(L, t) dt}{t_{d2} - t_{d1}}$$

gdzie t_{d2} i t_{d1} zakres czasu zmiany fazy.

Indeks I_d wyraża średni strumień ciepła opóźniony przez zmianę fazy. Całkowita wymiana ciepła związana ze zmianą fazy obliczana jest jako iloczyn dtd i I_d .

Dla określenia komfortu cieplnego materiałów tekstylnych i odzieży Ring i de Dear zaproponowali, że intensywność doznań termicznych PSI jest proporcjonalna do skumulowanych całkowitych impulsów z początku bodźca na termoreceptorze, do momentu, gdy prędkość spalania receptora rozpada się w ciągu jednego impulsu na sekundę ze stanu stacjonarnego. Z kolei na tej podstawie Wang opracował równanie w celu obliczenia częstotliwości impulsów termoreceptorów reagujących na strumień ciepła i profil temperatury na skórze:

$$Q(y, t) = C + K_s T_{sk}(y, t) + K_d \frac{\partial T_{sk}(y, t)}{\partial t}$$

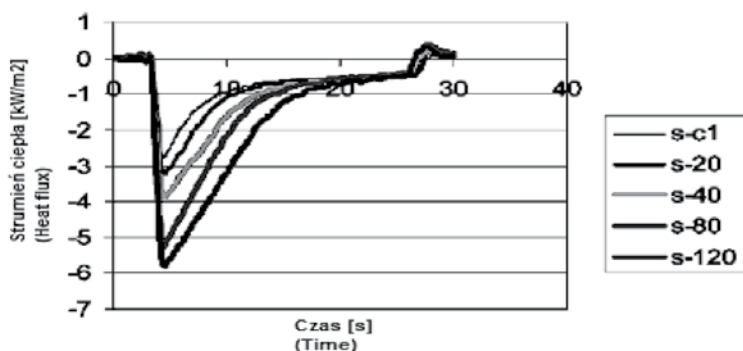
Dla materiału PCM indeks TPI jest zdefiniowany, w celu określenia percepcji ciepła przez ciało użytkownika. W warunkach badawczych temperatura mierzona jest na powierzchni tkaniny, $T(L, t)$ jest uwzględniona jako równa T_{sk} , tak więc indeks przyjmuje postać:

$$TPI = \int_{d1}^{d2} Q(L, t) dt$$

Badania przeprowadzone zostały w pomieszczeniu o kontrolowanej temperaturze. Temperatura otoczenia powinna wynosić około 2°C poniżej zakresu przemiany fazowej materiału PCM. Do badania wykorzystano próbki tkanin o wymiarach $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$, które po przygotowaniu umieszczane są na dolnej płycie pomiarowej. W przypadku tkanin PCM, powierzchnie powlekane umieszczane są w górę i tak, aby stykały się z górną głowicą pomiarową. Wymagania badania stanowią iż różnica temperatury górnej płyty pomiarowej oraz dolnej płyty powinna wynosić 10°C . Różnica ta powinna obejmować również zakres temperatury przemiany fazowej tkaniny PCM. Głowica pomiarowa opada i zatrzymuje próbkę pomiędzy wolną powierzchnią górnej głowicy a dolną płytą. Przepływ ciepła ma miejsce przechodząc od górnej głowicy przez próbkę do dolnej płyty pomiarowej. Wyniki badania przedstawiono poniżej:

Rysunek 2

Zmiana strumienia ciepła od czasu



Źródło: opracowanie własne na podstawie B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, Ch. Yeung, *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing” 2004, nr 23, s. 541–549.

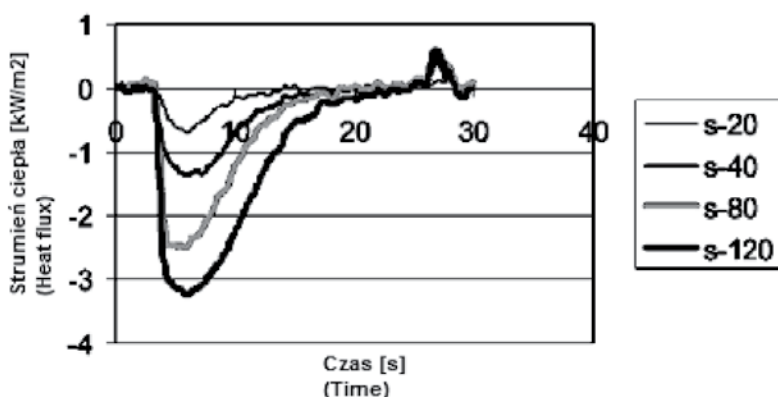
Analizując wykres można zauważyć, że strumień ciepła osiąga w przybliżeniu ten sam poziom dla każdej próbki w stanie równowagi. Tak więc, indeks statycznej

izolacji termicznej może zostać określony poprzez obliczenie średniego strumienia ciepła w stanie równowagi. Badanie materiału bez dodatku PCM pozwala na określenie zmiany strumienia ciepła tkaniny. Indeksy możliwości regulacji termicznej mogą zostać określone poprzez obliczenie różnicy pomiędzy zmianami strumienia ciepła materiału PCM i materiału bez dodatku PCM.

Na podstawie wyników przedstawionych na wykresie powyżej, zmiany strumienia ciepła odnoszące się do mikrokapsulek PCM dla każdej tkaniny PCM mogą zostać określone i przedstawione na wykresie poniżej:

Rysunek 3

Zmiany strumienia ciepła odnoszące się do mikrokapsulek PCM dla każdej tkaniny PCM



Źródło: opracowanie własne na podstawie B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, Ch. Yeung, *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing” 2004, nr 23, s. 541–549.

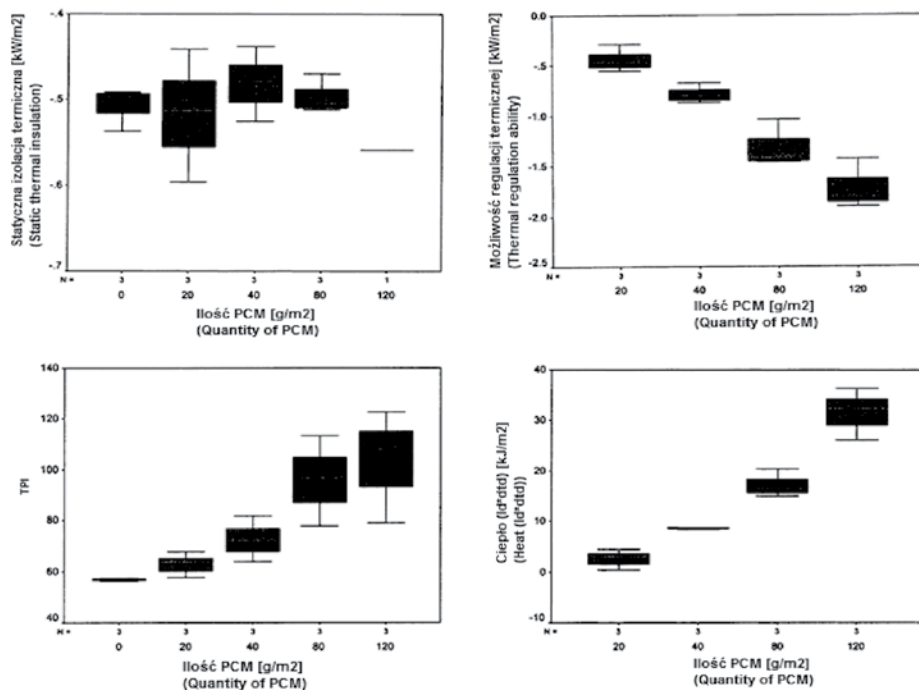
Dla każdej tkaniny każda krzywa na wykresie powyżej może zostać wyrażona jako funkcja $q=f(t)$, która wyraża proces przemiany fazowej. Na podstawie tych krzywych można zauważyć, że w czasie trwania zmiany fazy dwa punkty czasu td_1 i td_2 mogą zostać określone na podstawie początku procesu zmiany fazy gdzie $f(td_1)=0$ oraz końca zmiany fazy gdzie $f(td_2)=0$. Następnie, wykorzystując równanie pozwalające określić możliwość regulacji termicznej przedstawione wcześniej, można określić indeks I_d .

W przypadku wskaźnika TPI element równania $T(L,t)$ może zostać określony i rejestrowany w każdym punkcie procesu badawczego. $\partial T(L,t) / \partial t$ stanowi szybkość zmiany temperatury, która może zostać określona za pomocą danych badawczych, a tym samym indeks TPI może być obliczony za pomocą równania przedstawionego wcześniej.

Wykorzystując opisaną wyżej metodę badawczą przeprowadzono badania dla tkanin bez dodatku PCM oraz tkanin z udziałem PCM na poziomie 20, 40, 80, 120 g/m². Obliczenia wartości poszczególnych indeksów zamieszczono poniżej na wykresach:

Rysunek 4

Obliczenia wartości poszczególnych indeksów oceny wydajności



Źródło: opracowanie własne na podstawie B. Ying, Y. Kwok, Y. Li, Q. Zhu, Ch. Yeung, *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing” 2004, nr 23, s. 541–549.

Pierwszy wykres pokazuje, że indeks statycznej izolacji termicznej nie zmienia się znacznie pod wpływem różnicy ilości PCM w tkaninie. Z kolei wraz ze wzrostem ilości PCM efekty opóźnienia transferu strumienia ciepła rosną, czas trwania tych efektów jest wydłużony, a zmiany energii cieplnej są większe. Ponadto, można zauważyć wzrost wartości współczynnika TPI wraz ze wzrostem poziomu PCM. Wykorzystano analizę regresji liniowej, w celu określenia relacji pomiędzy indeksami a ilością PCM. Wyniki analizy wskazują, iż indeks możliwości regulacji termicznej oraz współczynnik TPI charakteryzują się wyraźną liniową zależnością z ilością PCM. Z kolei indeks statycznej izolacji termicznej jest niezależny od ilości PCM.

Podsumowanie

W różnych gałęziach przemysłu, w tym również w ochronie przeciwpożarowej, pracownicy narażeni są na wysoką temperaturę i naprężenia termiczne. Wykorzystanie odzieży ochronnej pogarsza ilość wymienianego ciepła oraz wilgoci

z ciała użytkownika i może prowadzić do pojawiania się dodatkowych obciążeń cieplnych. Materiały PCM nie wymagają zasilania elektrycznego, jednak z drugiej strony wymagają określonego czasu do regeneracji. Między innymi z tych powodów idealnie nadają się do pracy, gdzie wysokie temperatury pojawiają się w interwałach, gdzie osoba narażona jest wielokrotnie przez kilka minut na działanie źródła ciepła.

W pracy stwierdzono, że do najważniejszych technologii wykorzystania materiałów PCM do wytwarzania inteligentnych tkanin ochronnych należy technologia włókien, powlekanie oraz laminowanie. Ponadto, zauważono, że efektywna ocena wydajności tkanin zawierających materiał zmiennofazowy może zostać przeprowadzona z wykorzystaniem wskaźników zdolności regulacji termicznej, termicznego natężenia psychosensorycznego oraz statycznej izolacji termicznej.

BIBLIOGRAFIA

- Hittle D.C., Andre T. L. 2002.** *A new test instrument and procedure for evaluation of fabrics containing phase-change material*, „ASHRAE Transactions”, nr 108, s. 175–182.
- Mondal S. 2007.** *Phase change materials for smart textiles – An overview*, „Applied Thermal Engineering”, nr 28, 11–12, s. 1536–1550.
- Monllor P., Bonet M. A., Cases F. 2007.** *Characterization of the behaviour of flavour microcapsules in cotton fabrics*, „European Polymer Journal”, nr 43, 6, s. 2481–2490.
- Pause B. 1995.** *Development of heat and cold insulating membrane structures with phase change material*, „Journal of Coated Fabric”, nr 25, s. 59–68.
- Pause B. 2003.** *Nonwoven protective garments with thermo-regulating properties*, „Journal of Industrial Textiles”, nr 33, s. 93–99.
- Tan F. L., Fok S. C. 2006.** *Cooling of helmet with phase change material*, „Applied Thermal Engineering”, nr 26, s. 2067–2072.
- Ying B., Kwok Y., Li Y., Zhu Q., Yeung Ch. 2004.** *Assessing the performance of textiles incorporating phase change materials*, „Polymer Testing”, nr 23, s. 541–549.
- Zhang X. X., Wang X. C., Zhang H., Niu J. J., Yin R. B. 2003.** *Effect of phase change material content on properties of heat-storage and thermo-regulated fibres nonwoven*, „Indian Journal of Fibre and Textile Research”, nr 28, s. 265–269.
- Zuckerman J. L., Pushaw R. J., Perry B. T., Wyner D. M. 2003.** *Fabric coating containing energy absorbing phase change material and method of manufacturing same*. US Patent 6514362.

STRESZCZENIE

W artykule dokonano przeglądu technologii zastosowania materiałów zmiennofazowych w wytwarzaniu inteligentnych tkanin ochronnych oraz możliwości oceny ich wydajności. W opracowaniu zauważono, że technologia włókien, powlekanie oraz laminowanie należą do najważniejszych technologii wykorzystania materiałów PCM do wytwarzania inteligentnych tkanin ochronnych. Ponadto, stwierdzono, że efektywna ocena wydajności tkanin zawierających materiał zmiennofazowy może zostać wykonana za pomocą wskaźników zdolności regulacji termicznej, termicznego natężenia psychosensorycznego oraz statycznej izolacji termicznej.

SŁOWA KLUCZOWE: wytwarzanie, materiały zmiennofazowe, inteligentne, wydajność

SUMMARY

The article reviews technologies of applying PCM in the manufacture of intelligent protective fabrics and possibilities of evaluation their performance. The study noted that the technologies of fibres, coating as well as lamination are included to the most important technologies for the use of phase-change materials in manufacturing smart protective fabrics. In addition, it was found that the effective evaluation of the performance of fabrics containing phase-change material can be performed using thermal regulation capacity, thermal psychosensory intensity and thermal insulation indicators.

KEYWORDS: manufacture, phase-change materials, intelligent, performance