



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00242**

(22) Data de depozit: **17.03.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.11.2012** BOPI nr. **11/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2010 BOPI nr. **9/2010**

(73) Titular:

- **ACADEMIA ROMÂNĂ, INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE ÎN CONSTRUCȚII, URBANISM ȘI DEZVOLTARE TERITORIALĂ DURABILĂ "URBAN- INCERC", ȘOS. PANTELIMON NR. 266, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **CONSTANTINESCU MARIELLA, STR.MARIA GHICULEASA NR.10, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **DUMITRACHE LIVIU, BD.IULIU MANIU NR.74-76, BL.5, SC.B, AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CONSTANTINESCU DAN, STR. POPA NAN NR. 11, AP. 2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **MARIN-PERIANU CONSTANȚA, ȘOS.MIHAI BRAVU NR.110, BL.D2, SC.2, AP.48, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **OLTEANU MIRCEA, STR.POMPILIU ELIADE NR.4, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **STOICA ALINA, STR.VICTOR MIHĂILESCU NR.3, BL.59, SC.1, AP.42, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ANGHEL ELENA MARIA, STR. ING.D.ZOSIMA NR.50, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **LADANIUC MAGDALENA, STR.CETATEA DE BALTĂ NR.43, BL.P15, SC.4, AP.44, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

M. CONSTANTINESCU, L. DUMITRACHE, S. ȘERBAN, P.M. PAVEL, A. STOICA, M. GHIUREA, M. LADANIUC, M. OLTEANU, "LATENT HEAT STORAGE IN BUILDING MATERIALS", POSTER FOR INTERNATIONAL CONFERENCE OF PHYSICAL CHEMISTRY ROMPHYSICHEM-13, BUCUREȘTI, 2008;
NIHAL SARIER, EMEL ONDER, "THERMAL INSULATION CAPABILITY OF PEG - CONTAINING POLYURETHANE FOAMS", THERMODINAMICA ACTA, VOL. 475, ISSUE 1-2, PP. 15-21, ED. ELSEVIER, 15 SEP. 2008

(54) **MATERIAL NANOCOMPOZIT PENTRU STOCAREA ENERGIEI TERMICE ÎN CONSTRUCȚII ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**



RO 125715 B1

1 Inventția se referă la un material nanocompozit cu schimbare de fază, destinat stocării
energiei termice, precum energia căldurii solare sau reziduale, și la un procedeu de obținere
3 a acestuia. Materialul este utilizat la realizarea elementelor de construcție pentru menținerea
unei temperaturi constante într-o încăpere, precum și la condiționarea termică a fluidelor care
5 circulă prin conducte, prin folosirea ambelor concepte (pasiv și activ) în cadrul unei con-
strucții cu consum redus de energie.

7 Pentru realizarea unui material de stocare convenabil, acesta trebuie să satisfacă
anumite criterii:

9 - termodinamice: temperatură de topire în domeniul cerut, căldură latentă de topire
pe unitatea de volum mare, căldură specifică mare pentru a putea stoca o căldură adițională
11 cât mai mare; topire congruentă. Pentru încărcarea și descărcarea sistemului, materialul
trebuie să prezinte o conductivitate termică ridicată în ambele faze;

13 - cinetice: viteza de nucleație mare, pentru a evita subrăcirea în faza lichidă;

15 - chimice: ciclul topire/solidificare complet reversibil, să nu se degradeze la un număr
mare de cicluri, să fie necorosive, netoxice, neinflamabile și neexplozive;

17 - de ordin fizic, ce se referă la stocarea și eliberarea căldurii, precum și la stabilitatea
materialului;

19 - economice: preț mic, pentru amortizarea cheltuielilor de instalare, și un grad bun de
reciclare.

21 Materialele cu schimbare de fază au nevoie de un spațiu în care să fie izolate de
mediul înconjurător deoarece ele pot reacționa fizic sau chimic cu acesta. Metoda cea mai
folosită este containerizarea, suprafața containerului acționând ca suprafață de transfer
23 termic, fiind și un factor de stabilitate mecanică în cazul fazei lichide.

25 S-au folosit containere compatibile cu materialul de construcție, cu dezavantajul
scurgerilor sau evaporării unor componente, și al unei manipulări greoaie.

27 Din documentul N. Sarier, E. Onder, *Thermal insulation capability of PEG-containing
polyurethane foams*, *Thermodynamica Acta*, vol. 475, pp. 15-21, Ed. Elsevier, 15 sep. 2008,
se cunoaște un material pe bază de polietilenglicol și un polimer uretanic sub formă de
29 spumă, utilizat pentru izolare termică în construcții.

31 O metodă utilizată este microîncapsularea materialelor cu schimbare de fază
(anorganice sau organice) în polimeri: poliacrilat de sodiu, poliamide sau rășini epoxidice.
Nihal Sarier și Emel Onder au studiat compozitele (Poliuretan) PU-PEG. Astfel: PU I,
33 conținând 44% PEG 600, prezintă o regularizare moderată a temperaturii ambientale; PU II
(49% PEG 1000) este convenabil pentru controlul temperaturii în medii moderate sau
35 fierbinți; PU III, cu 53% PEG 1500, prezintă o stocare termică convenabilă, în timp ce PUIV,
conținând 38% PEG 600/PEG 1000/PEG 1500, confirmă caracteristicile termice și
37 durabilitatea.

39 S-au obținut și comercializat compozite de parafină încapsulată în polietilenă de
înaltă densitate (Yinping 2006), sau produsele RUBITHERM7: PK, PX și granulele, care
conțin parafine încapsulate în diferite matrice, respectiv: polimeri, silice sau argilă poroasă.

41 DuPont a comercializat recent un material compozit (Energain) pe bază de parafină
60% și un copolimer încorporat în paneele de Al laminat, care poate fi folosit la pereții
43 interiori, planșee, în sistemul de ventilație. Intervalul de topire/solidificare este 18...22°C.

45 De asemenea, BASF a microîncapsulat și comercializat parafinele ca Micronal și
Micronal DS, care se prezintă ca dispersie fluidă și, respectiv, pudră, și au temperaturi de
topire de 26 și, respectiv, 23°C.

RO 125715 B1

Cabeza și colaboratorii, în 2007, au microîncapsulat Micronal în beton, încorporat în construcție la pereții de sud, vest și acoperiș. Documentul descris de L.F. Cabeza, M. Medrano, C. Castellon, A. Castell, C. Solle, J. Roca, N. Nogues, *Thermal energy storage with phase change materials in building envelopes*, Univ. din Leida, ES, 2007, are ca obiectiv principal demonstrarea posibilității utilizării materialelor cu schimbare de fază microîncapsulate în beton, pentru izolare termică, fără ca acestea să-și piardă capacitățile de izolare și pe cele mecanice.

Problema pe care o rezolvă invenția constă din realizarea unui material nanocompozit pentru stocarea căldurii, și dintr-un procedeu prin care să se realizeze materialul nanocompozit cu caracteristici adecvate utilizării.

Soluția la această problemă constă din asocierea unei componente epoxidice cu materiale de schimbare de fază organică, cu întăritorul specific și aluminiu, precum și stabilirea succesiunii de faze de procedeu adecvate asocierii componentelor.

Materialul nanocompozit pentru stocarea energiei termice în construcții, conform invenției, este constituit din 70% polietilenglicol ales dintre polietilenglicol cu masă moleculară de 1000, cu căldură latentă de 90 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 25...36°C, polietilenglicol cu masă moleculară 1500, căldură latentă de 149 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 42...46°C, și polietilenglicol cu masă moleculară 2000, căldură latentă de 192 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 46...52°C, 1% pulbere de aluminiu nanometrică, având particule sferice cu dimensiune medie de 100 nm, densitate de 2,7 g/cm³ și puritate de 99,9%, 26% amestec de rășină epoxidică și 3% trietilenterțamină, aflate în raport în greutate epoxi:amină de 8,5...8,6.

Procedeu de obținere a unui material nanocompozit pentru stocarea energiei termice în construcții, conform invenției, constă în aceea că se amestecă un timp de 10 min, la temperatura camerei, rășina epoxidică și polietilenglicolul topit la temperaturi de 50±10°C, și se adaugă pulberea de aluminiu, apoi se adaugă trietilenterțamina, se omogenizează amestecul la o temperatură de 25...40°C și se menține 0,5 h în aceste condiții, după care se toarnă în forme, se lasă să polimerizeze timp de 24 h și să se stabilizeze 7 zile în mediul ambiant, materialul rezultat având o căldură latentă de 90...192 kJ/kg.

Materialele nanocompozite PEG-epoxi, cu temperaturi de topire cuprinse între 26 și 52°C, pot fi folosite ca elemente de stocare în case ecologice, pentru încălzire/răcire.

Compozitele (epoxi-PEG) sunt rezistente mecanic și pot fi folosite ca elemente de construcție fără containerizare.

Materialele pot fi prelucrate ușor după geometria necesară aplicației.

Compozitele pot fi combinate într-un sistem multifuncțional cu mai multe temperaturi de schimbare de fază, în funcție de locul sau modul de aplicare în construcții.

Invenția prezintă ca noutate un material nanocompozit pe bază de polietilenglicol ca material cu schimbare de fază (PCM), unde, ca matrice, s-a folosit rășina epoxi, care polimerizează tridimensional la temperatură relativ scăzută.

Stocarea termică sub formă de căldură latentă a fost considerată ca o alternativă atractivă la stocarea sub formă de căldură sensibilă în construcții, datorită avantajelor pe care le oferă: domeniu de temperatură constant, ales în funcție de necesități, distribuția termică îmbunătățită, câștigul de spațiu și costul mai mic.

Din punct de vedere al criteriilor de confort termic, stocarea izotermă a căldurii este una dintre caracteristicile cele mai atractive ale componentei cu schimbare de fază.

Din punct de vedere al confortului uman în domeniul de temperatură 16...25°C, materialele de stocare cu o căldură latentă de schimbare de fază mare au fost considerate candidații cei mai eficienți.

RO 125715 B1

1 Cercetările au arătat că materialele de construcție care au în componență substanțe
2 cu schimbare de fază pot stoca de 5...14 ori mai multă căldură pe unitatea de volum decât
3 materialele de construcții tradiționale. Energia stocată într-o cantitate n de material este dată
4 de relația:

$$5 \quad Q = n \int_{T_f}^{T_1} C_{ps} dT + n\Delta H_f + n \int_{T_f}^{T_2} C_{pl} dT$$

7 unde: Q este cantitatea de căldură (kJ),

ΔH_f este entalpia specifică de topire pro Mol,

9 n este masa de material de stocare (kg),

C_{ps} , C_{pl} reprezintă căldura specifică a materialului solid, respectiv, lichid (kJ/kgK),

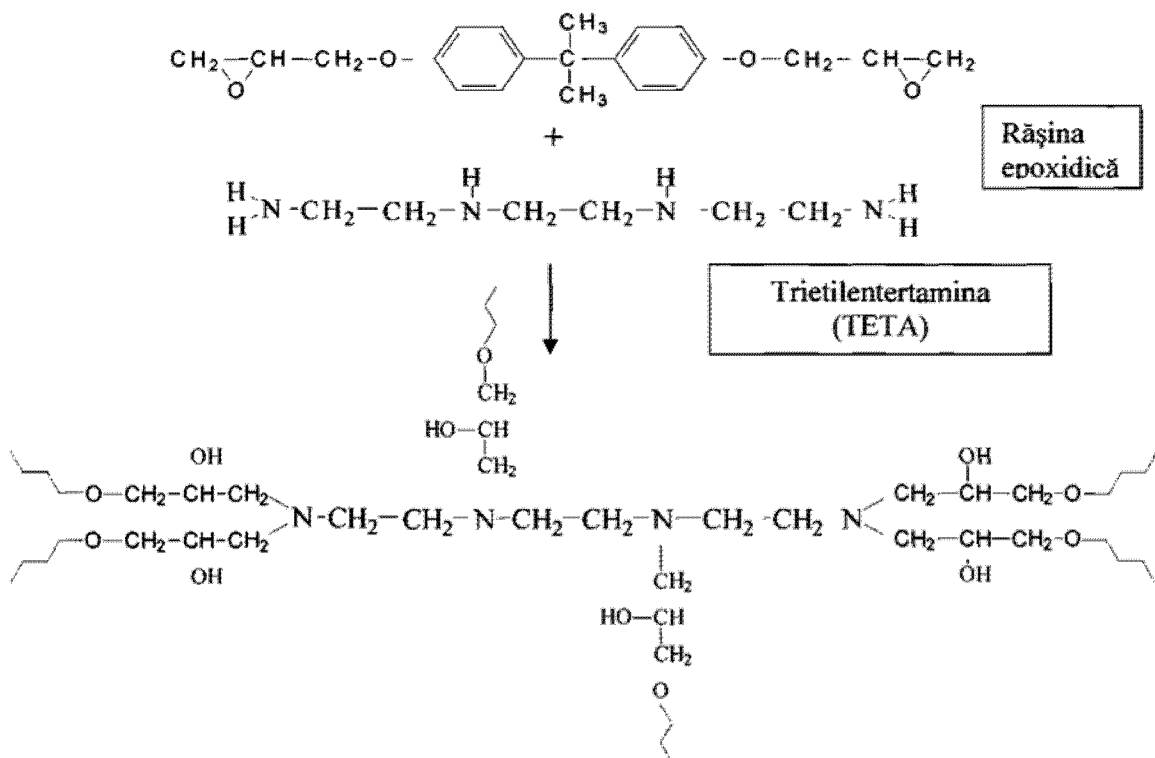
11 T_f reprezintă temperatura de fuziune (K).

12 Se dă în continuare un exemplu de realizare a materialului nanocompozit prin
13 procedeul definit conform invenției.

14 Se realizează materialul nanocompozit prin procedeul conform invenției, care constă
15 în aceea că, după ce se cântăresc componentele pentru 100 g de produs, constând din 70 g
16 rășină epoxidică, 26 g polietilenglicol, 3 g întăritor trietilentertamină (TETA) și 1 g de pulbere
17 de aluminiu, se amestecă rășina epoxidică cu polietilenglicolul (Carbovax sau PEG) topit și
18 cu pudră de aluminiu, și, după omogenizare, se adaugă și cantitatea necesară de întăritor
19 TETA, apoi se omogenizează amestecul la temperaturi cuprinse între 15 și 30°C, după care
20 compoziția se toarnă în forme de geometria cerută, și se lasă 24 h să polimerizeze. Procesul
21 este definitiv încheiat după 7 zile.

22 Schema de procedeu de obținere este prezentată în figură.

23 În urma încercărilor de laborator a rezultat că sistemul epoxidic optim pentru
24 realizarea compozitelor este format din rășină epoxidică tip Ropoxid 501 și întăritor TETA
25 (trietilentertamina), ambele de la Policolor. Rășina epoxidică este constituită din diglicidileter
26 al bisfenolului A și, prin aceasta, cantitatea de rășină necesară realizării compozitului Epoxi-
27 PCM este minimă. Acesta este un sistem cu întărire la temperatura ambiantă, care permite
28 înglobarea unei cantități maxime de PCM (>70%).



RO 125715 B1

În funcție de raportul molar dintre epiclohidrină și bisfenolul A, precum și de condițiile de reacție, se obțin rășini epoxidice cu masa moleculară variind între 340 și 4000, care pot fi lichide sau solide cu punct de înmuiere la 160°C, depinzând de structura și de masa lor moleculară. Grupele epoxidice pot să participe la reacții de poliadiție cu întăritorii conținând H activ, sau să polimerizeze în prezență de catalizatori ionici, conducând la polimeri tridimensionali infuzibili și insolubili.

Alegerea întăritorului se face luând în considerare condițiile de prelucrare și de întărire impuse de utilizator: vâscozitate, timp de prelucrabilitate, temperatura de lucru și proprietățile rășinii întărite. În cazul nanocompozitelor, la care dimensiunile particulelor dispersate în matricea polimerică au dimensiuni nanometrice, atomii sau grupările de atomi ai substanței minerale sau ai materialului cu schimbare de fază pot interacționa cu grupările reactive ale sistemelor epoxidice, respectiv, se pot integra în matricea polimerică și vor apărea legături chimice și/sau fizice. Noile proprietăți care se obțin nu depind numai de proprietățile individuale ale componentelor, ci și de caracteristicile morfologice sau interfaciale ale acestora. Întărirea se poate face prin reacția dintre grupele reactive (epoxi și hidroxil) din rășina epoxidică, și agentul de întărire care intră în structura polimerului termorigid format. Studiile cinetice ale reacțiilor de întărire (evoluția în timp a exotermei de reacție) cu și fără materialul cu schimbare de fază au arătat că doar la începutul procesului sunt mici diferențe între curbele de întărire. Prin studii de calorimetrie diferențială (DSC) ale materialelor obținute s-au determinat temperaturile și căldurile latente de schimbare de fază prezentate în tabelul 1, ce redă compoziția și proprietățile materialelor care fac obiectul invenției.

Tabelul 1

Compus	% gr	% gr în compozit	Temperatura de schimbare de fază, °C	Căldura latentă de schimbare de fază, kJ/kg
Polietilenglicol 2000 Pudră de Al	99 1	70	52,2...33,4	149...113,7
Polietilenglicol 1000 Pudră de Al	99 1	70	26,2...29	90,3...79,39
Polietilenglicol 1500 Pudră de Al	99 1	70	46...31,9	192,2...187,6

* Determinările DSC au fost efectuate cu un termoanalizor DuPont 2000.

Studiile de microscopie electronică SEM (Scanning Electronic Microscope), pentru cele 3 fracții de PEG (1000, 1500, 2000), efectuate cu un aparat Quanta 200, indică o variație a structurii în funcție de masa moleculară a polietilenglicolului, de la omogenă la PEG 1000, la o structură aproape stratificată la PEG 2000.

Materialele au fost testate în condiții standard de climatizare izotermă, și au prezentat o variație dimensională de maximum 0,41% la temperatura schimbării de fază a materialului. Căldurile specifice masice au fost calculate după formula: $C = \lambda/\rho a$, unde a este difuzivitatea termică și λ este conductivitatea termică, iar ρ este densitatea (kg/m^3).

Conductivitatea termică, foarte importantă în stabilirea gradului de izolație termică, a fost determinată cu un aparat UNITHERM 6000, în regim staționar, și a fost calculată din relația: $\lambda = \phi/\Delta T$, unde d este grosimea probei în m, ΔT este diferența de temperatură dintre fețele plane (K) și ϕ este densitatea de flux termic (W/m^2)

RO 125715 B1

1 Pentru difuzivitate a fost construit un dispozitiv special, cu ajutorul căruia s-au
determinat coeficienții de difuzie termică ca gradient de temperatură între proba încălzită la
3 o temperatură dată și apoi introdusă într-un mediu mai rece, de temperatură constantă.
Difuzivitatea termică depinde de viteza de răcire $\Delta\theta = C_\lambda e^{-mr}$, unde m este ritmul de răcire,
5 t este intervalul de timp în care se face răcirea și C_λ este o constantă dependentă de
condițiile inițiale. Când viteza de răcire este constantă, difuzivitatea este $a = Km_{\dots}$, unde
7 K este o constantă ce depinde de geometria probei.

Pentru sferă: $K = (R/\pi)^2$.

9 Proprietățile termofizice ale materialelor studiate sunt prezentate în tabelul 2.

11 *Tabelul 2*

Proprietatea	Unitate de măsură	PEG 2000	PEG 1500	PEG 1000
ρ_{20}	kg/m ³	1182,7	1173,7	1183,2
ρ_{topire}	kg/m ³	1171	1197,9	1170
λ_{20}	W/mK	0,207	0,234	0,218
λ_{topire}	W/mK	0,250	0,267	0,232
C_{20}	kJ/kgK	2,65	2,32	
C_{topire}	kJ/kgK	3,20	2,65	
a	m ² /s	$8,43 \cdot 10^{-8}$	$6,55 \cdot 10^{-8}$	

RO 125715 B1

Revendicări

1. Material nanocompozit pentru stocarea energiei termice în construcții, pe bază de materiale organice cu schimbare de fază, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 70% polietilenglicol ales dintre polietilenglicol cu masă moleculară de 1000, cu căldură latentă de 90 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 25...36°C, polietilenglicol cu masă moleculară 1500, căldură latentă de 149 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 42...46°C, și polietilenglicol cu masă moleculară 2000, căldură latentă de 192 kJ/kg și interval de topire/solidificare de 46...52°C, 1% pulbere de aluminiu nanometrică, având particule sferice cu dimensiune medie de 100 nm, densitate de 2,7 g/cm³ și puritate de 99,9%, 26% amestec de rășină epoxidică și 3% trietilenterțamină, aflate în raport în greutate epoxi:amină de 8,5...8,6. 3 5 7 9 11
2. Procedeu de obținere a unui material nanocompozit pentru stocarea energiei termice în construcții, **caracterizat prin aceea că** se amestecă un timp de 10 min la temperatura camerei rășina epoxidică cu polietilenglicolul topit la temperaturi de 50±10°C, și se adaugă pulberea de aluminiu, apoi se adaugă trietilenterțamina, se omogenizează amestecul la o temperatură de 25...40°C și se menține 0,5 h în aceste condiții, după care se toarnă în forme, se lasă să polimerizeze timp de 24 h și să se stabilizeze 7 zile în mediul ambiant, materialul rezultat având o căldură latentă de 90...192 kJ/kg. 13 15 17 19

