

Maling som isoleringsmateriale?

I en række industrielle sammenhænge er der brug for særligt fleksible og holdbare isoleringsløsninger. Det kan f.eks. være rørledninger på havbunden, eller hulrum hvor pladsen er meget begrænset. Maling med isolerende egenskaber kan være løsningen. En matematisk model er udviklet til at simulere effekten af visse typer isolerende maling.

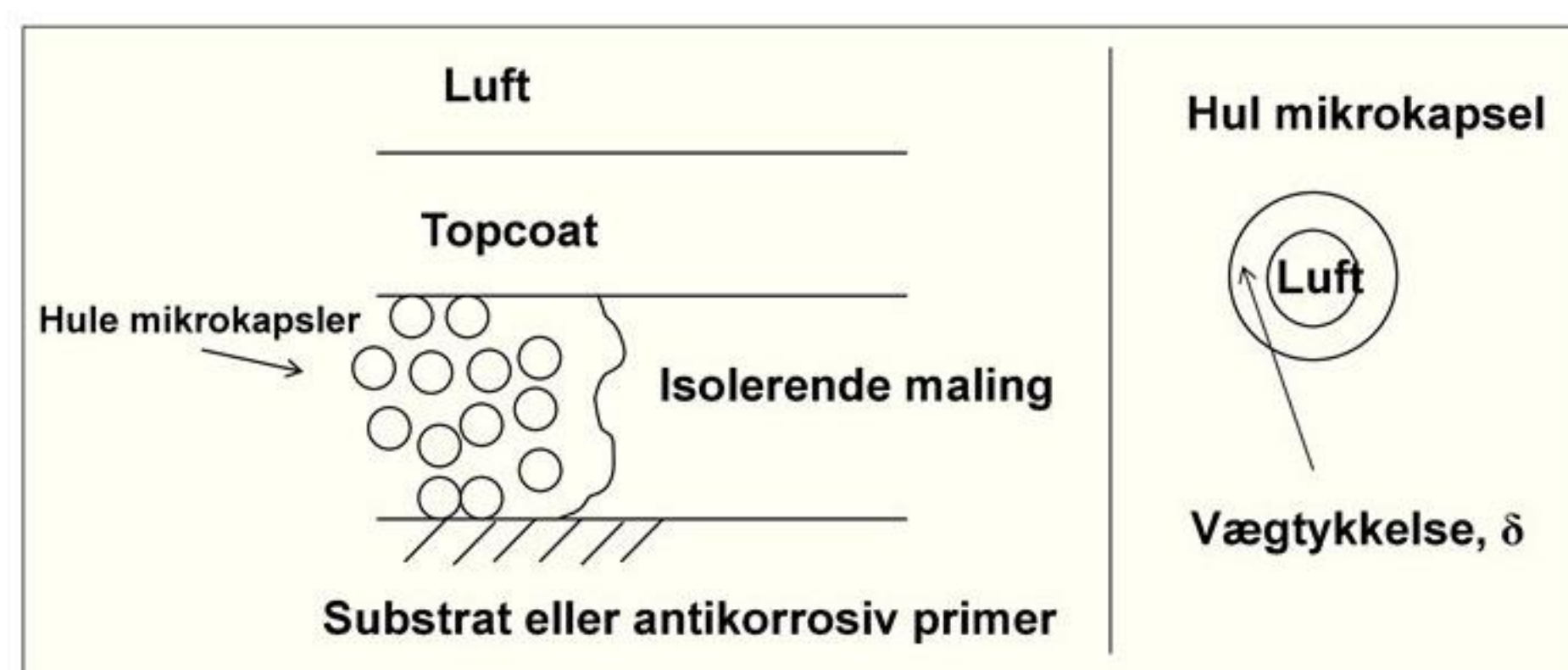
Af Søren Kiil, DTU Kemiteknik

Varmetab fra procesudstyr og rørføring reduceres typisk med mineral- eller glasuldsprodukter. Det er effektivt, men har den ulempe, at korrosion under isoleringen ofte ikke bliver opdaget i tide. I værste tilfælde kan der opstå brud på f.eks. et stålrør indeholdende varm væske eller damp. Selv i det tilfælde, hvor stålkonstruktionen er malet med en antikorrosiv maling, kan store temperaturforskelle og dannelse af kondensvand (med opløste urenheder) resultere i korrosion under maling og isolering. Særlig let vil det forekomme, hvis malingen har svage punkter eller er blevet skadet. Et alternativ til mineraluldsisolering er en isolerende maling, som indeholder fyldstoffer med lav varme-

på havbunden. Her kan malingerne reducere varmetabet betragteligt og andre former for isolering er vanskelige at anvende. Men hvilke fyldstoffer er mest velegnede, hvor effektive er de, og i hvor høje koncentrationer skal de tilsættes malingen?

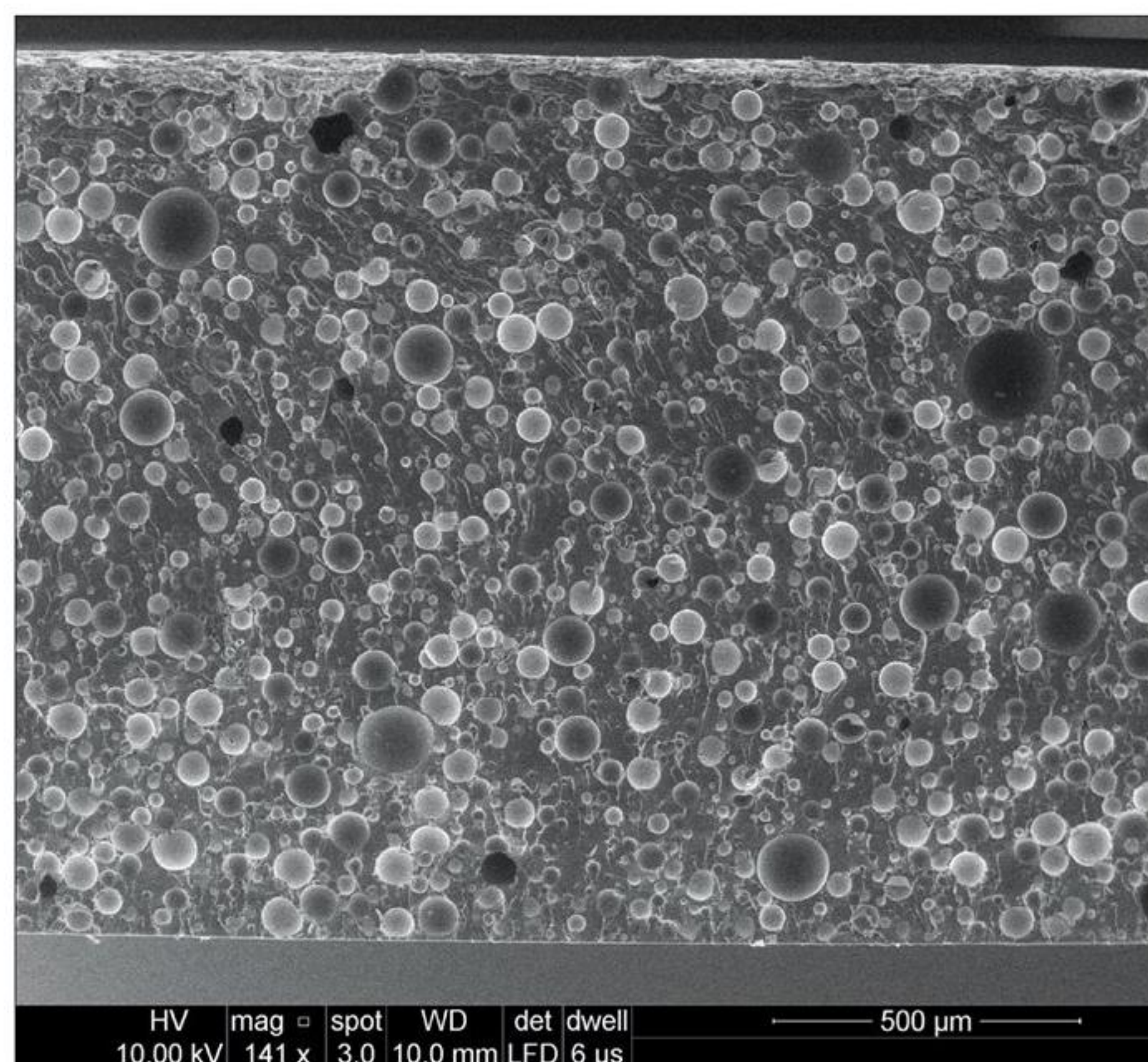
Fyldstoffernes varmeledningsevne

Ideen med isolerende maling i industrisammenhæng er ikke ny, men det er først i de senere år, måske især med debatten om global opvarmning, at interessen har bredt sig fra specialanvendelser til problemstillinger af mere general karakter [1]. Den hærdede maling består, lidt forenklet, af et bindermateriale med et særligt fyldstof fordelt i matrixstrukturen. Alt efter funktionen kan malingen påføres direkte på ståloverfladen



Figur 1. Skematisk illustration af tværsnit igennem en isolerende maling baseret på hule mikrokapsler (venstre). En typisk gennemsnitlig diameter af kapslerne er 40 μm . Til højre ses en enkelt kapsel (ikke korrekt skaleret). Efter [6].

ledningsevne [1]. Malingen sprøjtepåføres i et eller flere lag op til en tykkelse af nogle få mm og er særligt velegnet til vanskelige geometrier og svært tilgængelige hulrum. Malingen giver naturligvis slet ikke den samme isoleringseffekt som f.eks. 10 cm konventionel isolering, men er langt bedre end slet ingen isolering. Et vigtigt anvendelsesområde er beskyttelse af personale på procesanlæg ("safe-touch"-egenskaber), hvor relativt få graders forskel kan have stor betydning for graden af forbrænding, der fås ved f.eks. 5 sekunders kontakt med en overflade [2]. Isolerende malinger har igennem mange år også været anvendt til overfladebehandling af varmtvandsrør, der placeres



Figur 2. Elektronmikroskopibillede, som viser et tværsnit af en isolerende maling baseret på hule mikrokapsler af glas. De mørke "kugler" er huller, hvor kapsler er faldet ud under prøveforberedelsen. Indholdet af kapsler er 50 vol.%. Efter [6].

Materiale	Varmeledningsevne (mW/(m·K))
Luft	26
Silicium-baseret aerogel	4-30
Hule mikrokapsler af glas	30-200
Epoxy-binder	183
Gummi	150
Borsilikatglas	1000-2000

Tabel 1. Varmeledningsevner for forskellige materialer og luft omkring stuetemperatur.

(primer) eller som mellemlag i et 3-lags malingsystem. Fyldstofferne består primært af hulrum omgivet af et faststof, som skal sikre stillestående luft. De vigtigste typer af fyldstoffer samt nogle andre, for diskussionen relevante, materialer er vist i tabel 1. Hule mikrokapsler af borsilikatglas har højere varmeledningsevne end luft, da kugleskallen, som ganske vist er meget tynd, har en varmeledningsevne på over 1000 mW/(m·K). Kapslerne findes også i en polymerudgave, hvor varmeledningsevnen er en del lavere. Aerogeler, som har porestørrelser mindre end 20 nm, kan rent faktisk opnå en lavere varmeledningsevne end luft. Det blev konstateret allerede i begyndelsen af 1930'erne, hvor de første aerogeler blev fremstillet i laboratoriet [3]. Den meget lave varmeledningsevne kan henføres til de meget små porer, som reducerer *mean free path* af luftmolekylerne i aerogelen sammenlignet med større samlinger af luft. Kommercielt betragtet har de hule mikrokapsler været tilgængelige som råmateriale i mere end 50 år, de anvendes nemlig til meget andet end isolerende malinger, mens aerogeler mest har været forskningsemner på universiteterne og først i de senere år for alvor er blevet tilgængelige som fyldstof i pulverform. Af det globale marked for isoleringsmaterialer udgør aerogeler, som "superisolering", i øvrigt under en 0,5% [4]. En væsentlig årsag til den lille markedsandel er prisen, som er relativt høj sammenlignet med konventionel isolering. I farve- og laklitteraturen diskuteres egnetheden af de forskellige fyldstoffer. På den ene side hævdes det, at mikrokapsler kan blive knust under dispergering og malingspåføring (højt tryk) og derved miste deres isoleringsevne [5]. Tilsvarende menes bindermaterialer og solventer måske at kunne trænge ind i aerogelernes porer [1]. Isoleringseffekten af de to fyldstoffer er også et varmt emne.

Malinger baseret på hule mikrokapsler

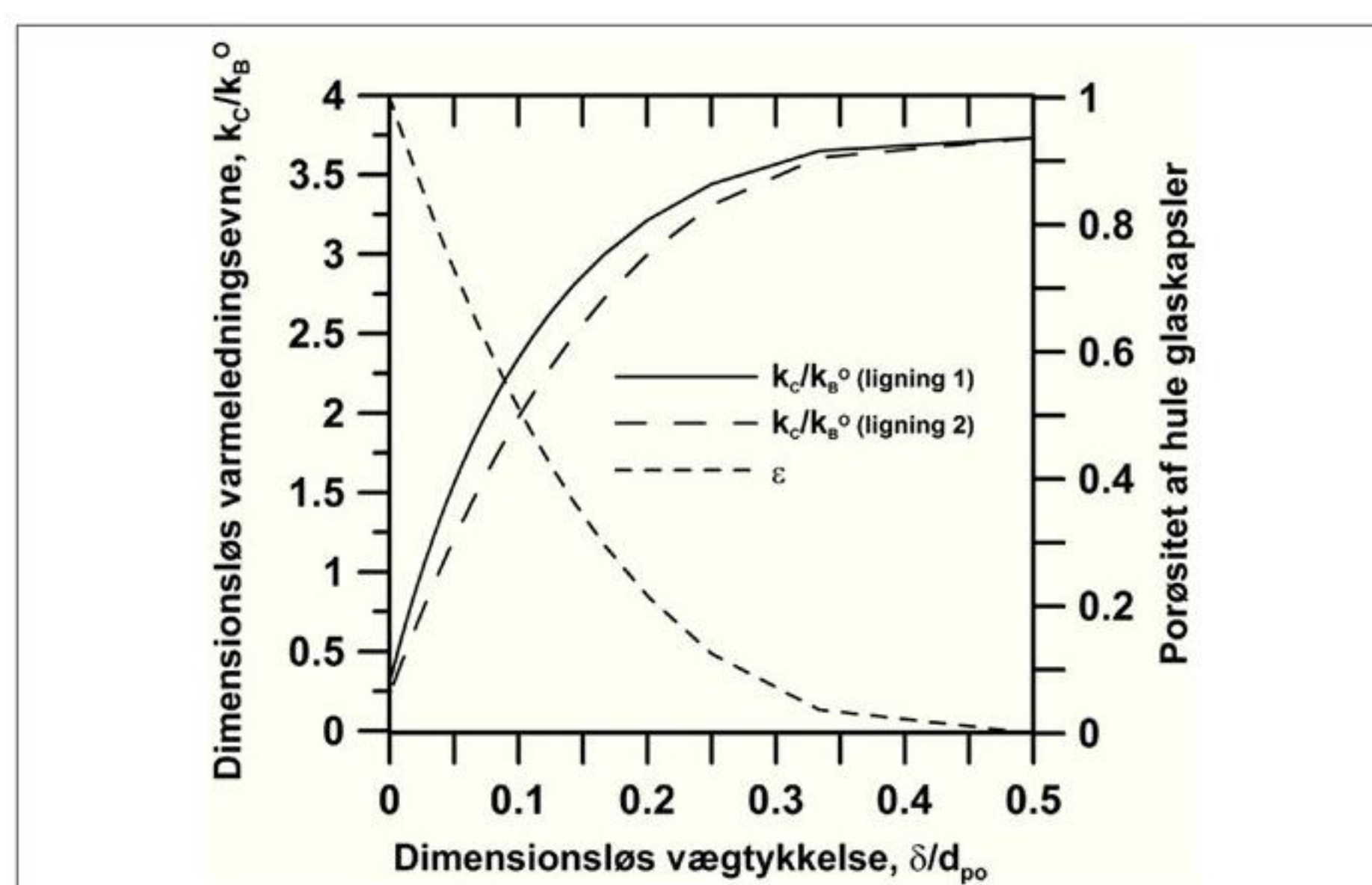
En skematisk illustration af en maling baseret på hule mikrokapsler er vist i figur 1. En topcoat er anvendt øverst i malingsystemet til at beskytte den isolerende maling mod solens skadelige stråler. I figur 2 er der vist et skanning elektron mikroskopibillede af et rigtigt malingstværsnit med mikrokapsler. Sidstnævnte er tydeligt kugleformede, relativt pænt fordelt i malingsfilmen og fremstår intakte på trods af dispergering efterfulgt af filmpåføring i laboratoriet [6]. Vægtykkelsen af kapslerne kan bestemmes til ca. 1 µm (estimeret ud fra andre, ikke viste, billeder).

Matematisk model til kortlægning af malingers varmeledningsevne

Hovedformålet med indeværende arbejde har været at udvikle en matematisk model, som kan estimere varmeledningsevnen af en isolerende maling baseret på hule mikrokapsler. Med en sådan model kan man simulere effekten på malingsisoleringen af vigtige parametre som f.eks. tykkelsen af kugleskallen, koncentrationen af fyldstoffet, varmeledningsevnen af binder og kugleskalsmateriale samt partikelstørrelsesfordelingen af

fyldstoffet. Den detaljerede beskrivelse af modellen og dens eksperimentelle verificering kan findes i [6], her vil kun blive givet en meget kort gennemgang.

I udviklingen af modellen for den isolerende maling har man i første omgang brug for en strukturmodel, der kan beskrive varmeledningsevnen af malingsmatricen, i tilfældet her en binder med homogent dispergeret fyldstof. I det generelle tilfælde kan der ikke gennemføres en direkte beregning, der må suppleres med forsøg til bestemmelse af empiriske parametre, men for kugleformede partikler er det muligt. Dernæst har man brug for en strukturmodel til beskrivelse af varmeledningsevnen af de hule mikrokapsler. Her er flere muligheder i litteraturen, dog ikke specifikt udviklede til mikrokapsler, men basalt set skal man kende varmeledningsevnen af det faste stof (vægmaterialiet) og porøsiteten (hulrumsvolumenet) af partiklen. Inputparametre til modellen er volumenkoncentration af fyldstof, vægtykkelse og partikelstørrelsesfordeling (eller gennemsnitlig diameter) af mikrokapslerne, og varmeledningsevner af binder og vægmateriale. Porøsiteten af kapslerne beregnes ud fra de andre parametre.



Figur 3. Simuleringer, som viser effekten af vægtykkelsen af mikrokapsler på den dimensionløse varmeledningsevne af en epoxybaseret isolerende maling. Ligning 1 og 2 henviser til to forskellige strukturmodeller brugt for varmeledningsevnen af en mikrokapsel baseret på borsilikatglas [6]. Effekten på porøsiteten er også vist. Koncentrationen af kapsler er 75 vol.% (se [6] for en diskussion af den høje værdi), diameteren af kapslerne 40 µm og temperaturen 25°C. $k_b^0=183$ mW/(m·K) (epoxy). Efter [6].

Simuleringer af varmeledningsevne

I figur 3 er vist, hvordan den dimensionløse varmeledningsevne af en epoxybaseret isolerende maling (relativt til en maling bestående udelukkende af epoxybinder) ændrer sig som ►

HIGH PERFORMANCE CRUSHING

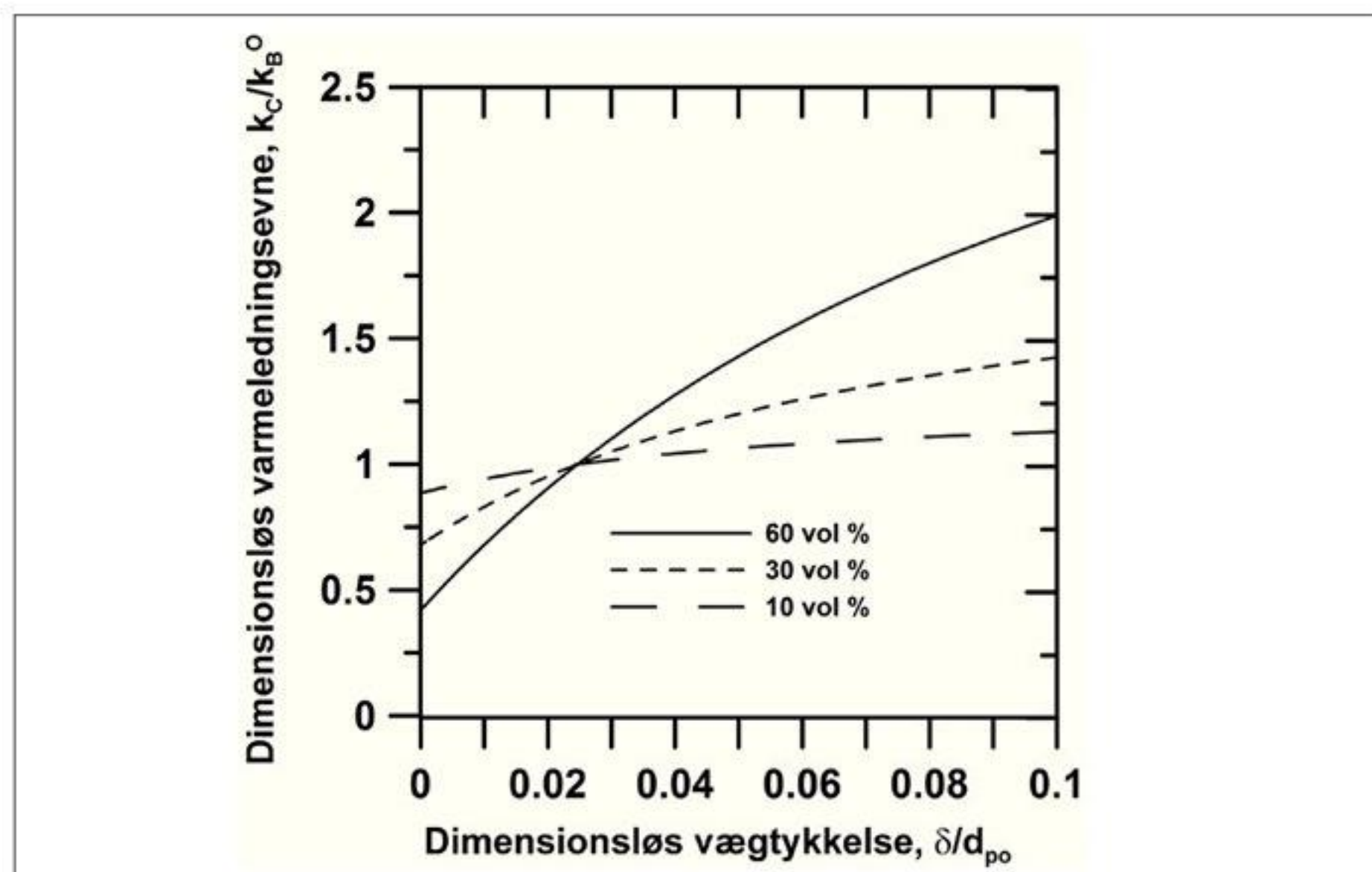
RETSCH's new benchtop jaw crusher BB 50 reduces hard, brittle and tough samples with a feed size of **up to 40 mm** in one single operation to a final fineness of **down to 0.5 mm**!

Solutions in Milling & Sieving

Nyhed!

SKANLAB

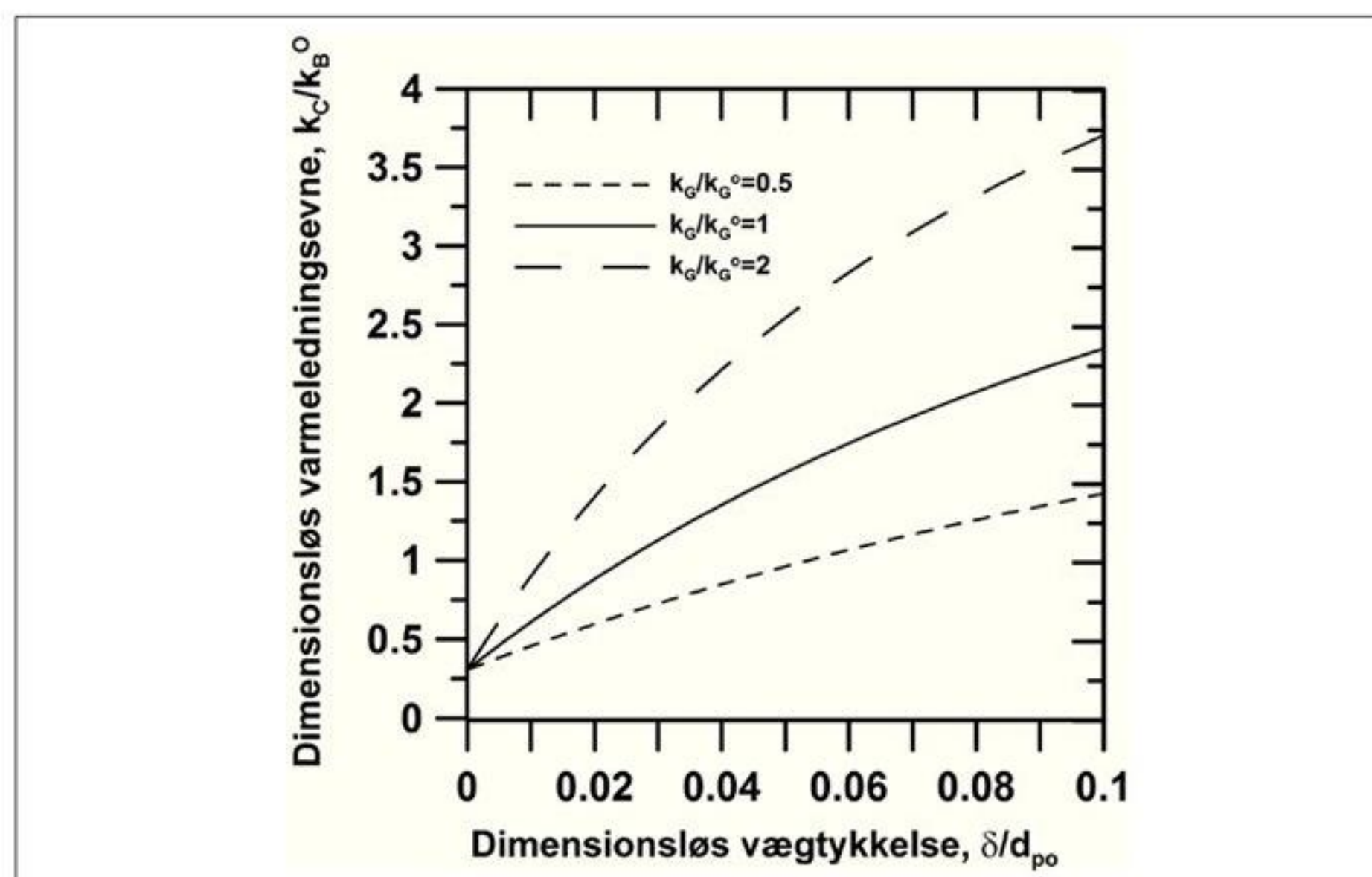
Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk



Figur 4. Simuleringer, som viser effekten af koncentrationen af mikrokapler på den dimensionsløse varmeledningsevne af en epoxybaseret isolerende maling. Diameteren af kapslerne, d_{po} , er fastholdt på 40 μm og temperaturen 25°C. $k_B^o=183 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (epoxy). Efter [6].

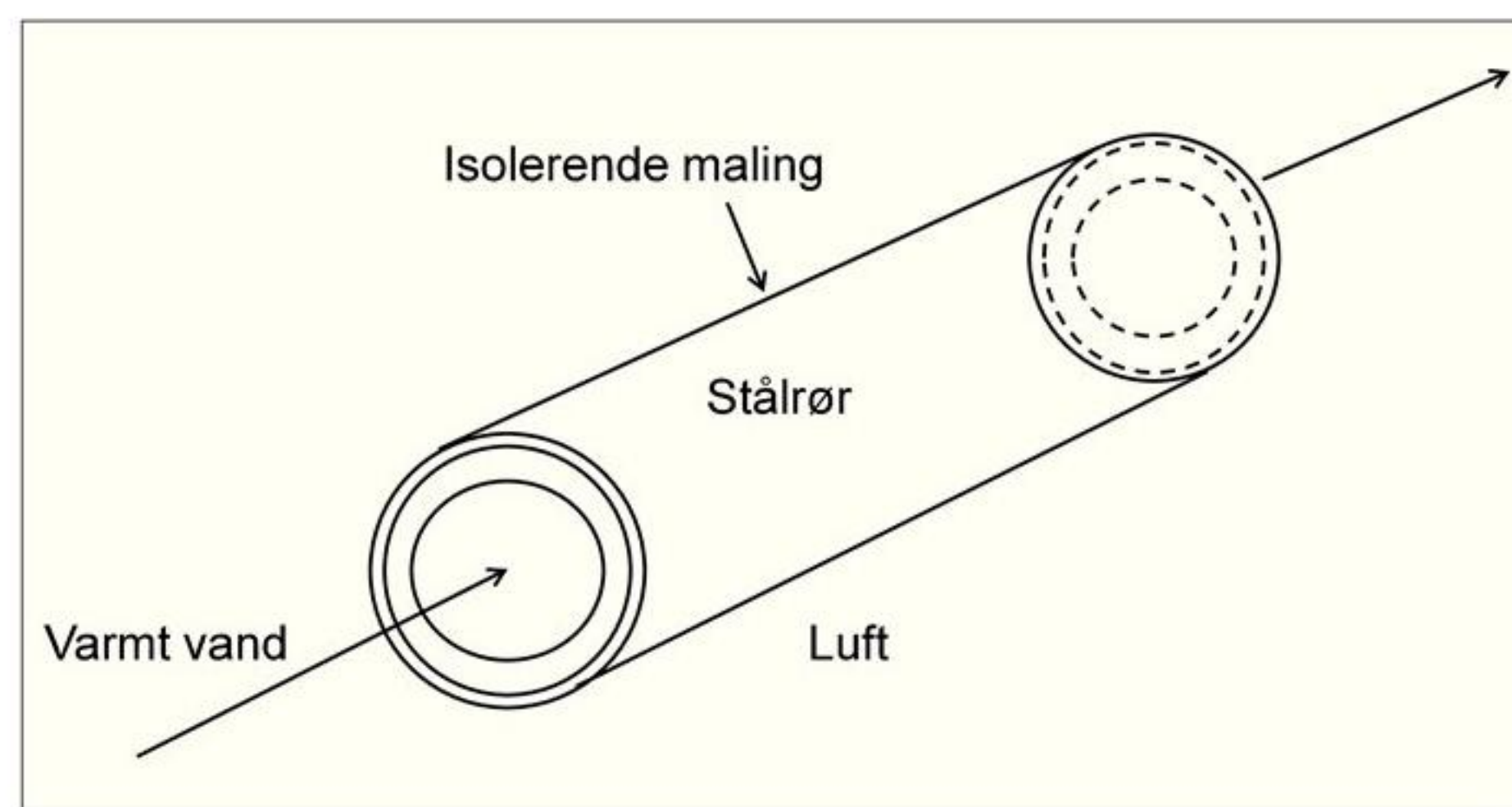
funktion af mikrokapslernes vægtykkelse, δ (diameteren, d_{po} , er i alle tilfælde fastholdt på 40 μm). For $\delta/d_p=0$ består mikrokaplerne af 100 % luft, og for $\delta/d_p=0.5$ er mikrokaplerne massive. Porøsitetens afhængighed er også simuleret og skal aflæses på den højre y-akse. Der er vist simuleringer for to forskellige beskrivelser af mikrokapslernes varmeledningsevne (her blot betegnet ligning 1 og 2). Det ses, at det ikke er helt ligegyldigt, hvilken ligning man vælger. Som beskrevet i [6] placerer den eksperimentelt målte værdi sig mellem de to simuleringer, og det kan ikke umiddelbart afgøres, hvilken strukturmodel der er mest præcis. Det mest interessante område i figuren er der, hvor $k_c/k_B^o < 1$. Det betyder nemlig, at malingen isolerer bedre end den rene binder, og det kan aflæses, hvor lille en vægtykkelse (δ), der er nødvendig for en given isoleringsevne. For $k_c/k_B^o > 1$, har vægmaterialet større betydning for varmeledningsevnen end luften i kapslerne. Sammenlignes isoleringsevnen med en maling indeholdende pigmenter som f.eks. TiO_2 , med høj varmeledningsevne, vil den opnåede effekt blive mere markant (ikke vist).

I figur 4 er vist effekten på varmeledningsevnen af koncentrationen af hule mikrokapler i malingen. Det ses, ikke overraskende, at være en vigtig parameter. Der skal en ret stor



Figur 5. Simuleringer, som viser effekten af den dimensionsløse varmeledningsevne af mikrokapslernes vægmateriale på den dimensionsløse varmeledningsevne af en epoxybaseret isolerende maling. Koncentrationen af kapsler er 75 vol.% (se [6] for en diskussion af den høje værdi), diameteren af kapslerne 40 μm og temperaturen 25°C. $k_B^o=183 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (epoxy) og $k_G^o=1140 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (borsilikatglas). Efter [6].

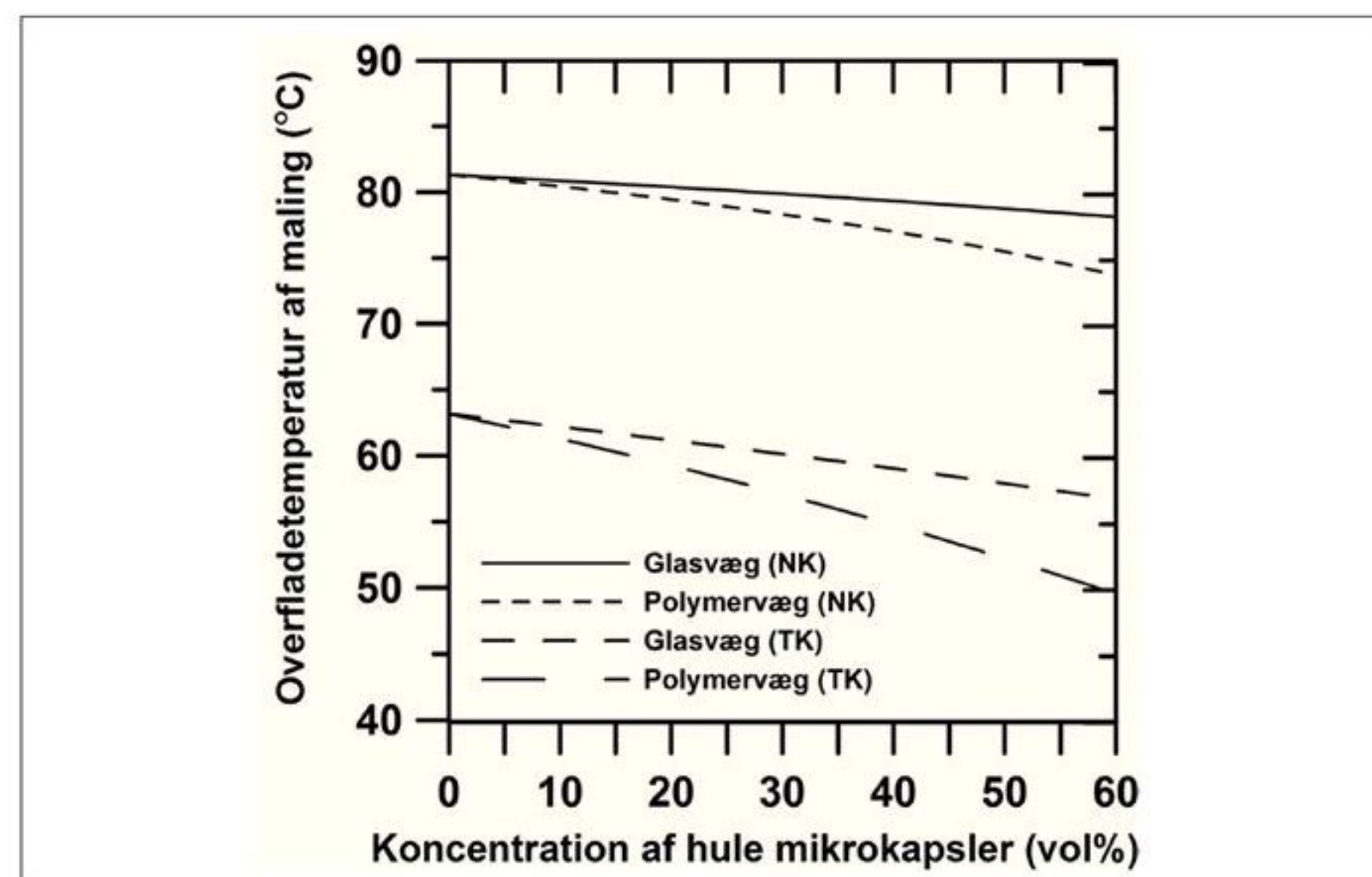
koncentration til (>50 vol.%) for at få en passende effekt. Figur 5 viser, hvordan varmeledningsevnen af kapslernes vægmateriale påvirker varmeledningsevnen. Indflydelsen er stor, og det kan derfor være en fordel at anvende f.eks. et polymermateriale fremfor borsilikatglas. Der er dog anvendelsesområder, hvor glas er at foretrække, f.eks. varmtvandsrør på dybder over 250 m, hvor polymerkapslerne vil implodere [7].



Figur 6. Skematisk illustration af varmtvandsrør med en isolerende maling på ydersiden. Efter [6].

Praktisk eksempel med varmtvandsrør

Til slut vil vi kigge på et praktisk eksempel med et varmtvandsrør (stål) placeret hhv. inde i og uden for en bygning. En skematisk gengivelse af røret med isolerende maling er vist i figur 6. Inde i bygningen vil der være varmetransmission ved naturlig konvektion (og stråling), mens placeringen udenfor i blæsevejr involverer tvungen konvektion. Vandet i røret er 90°C. Antagelser, energibalance og andre detaljer kan findes i [6]. Simuleringer af malingens overfladetemperatur mod koncentration af mikrokapler er vist i figur 7. Det ses, at selv uden mikrokapler yder malingen en vis varmeledningsmodstand, idet overfladetemperaturen er henholdsvis 82 og 63°C i de to tilfælde. Tilsættes mikrokapler af glas kan overfladetemperaturen sænkes yderligere med godt 5°C ved en koncentration på 60 vol.%. Polymerkapsler er mere effektive og kan sænke temperaturen med yderligere 10-15°C. I [6] er også vist, hvordan mikrokapler påvirker det samlede varmetab, hvis røret placeres på dybt havvand.



Figur 7. Simuleringer af overfladetemperaturer af en isolerende maling (2 mm tyk) på et stålrum. Stålrørets og omgivelsernes temperatur er henholdsvis 90 og 20°C. Malingen kan indeholde mikrokapler af glas eller polymer. Simuleringer for både naturlig (NK) og tvungen konvektion (TK) er vist. Efter [6].

Konklusion

Matematiske modeller kan give et interessant indblik i, hvordan fyldstoffer påvirker varmeledningsevnen af isolerende maling. Sådan information er værdifuld i arbejdet med udvikling af nye malingsformuleringer. Simuleringer kan også, såfremt priser på råmaterialer og energi er til stede, benyttes som supplerende information i en økonomisk vurdering af om et malearbejde bør gennemføres. Endelig kan der også udarbejdes forslag til, hvilke formuleringer, der bør måles på i det eksperimentelle udviklingsarbejde.

Det fremtidige mål er at videreudvikle modellen til også at kunne håndtere andre fyldstoffer som f.eks. aerogeler, hvorved en sammenligning af effekten af fyldstofferne bliver mulig.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til nedenstående referencer.

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet og til Maja Lind-Nielsen for formulering af maling og optagelsen af mange flotte mikroskopibilleder (bl.a. det her viste) i sit eksamensprojekt. Tak også til Lars Thorslund Pedersen, Hempel A/S, for spændende diskussioner om emnet.

E-mail

Søren Kiil, sk@kt.dtu.dk

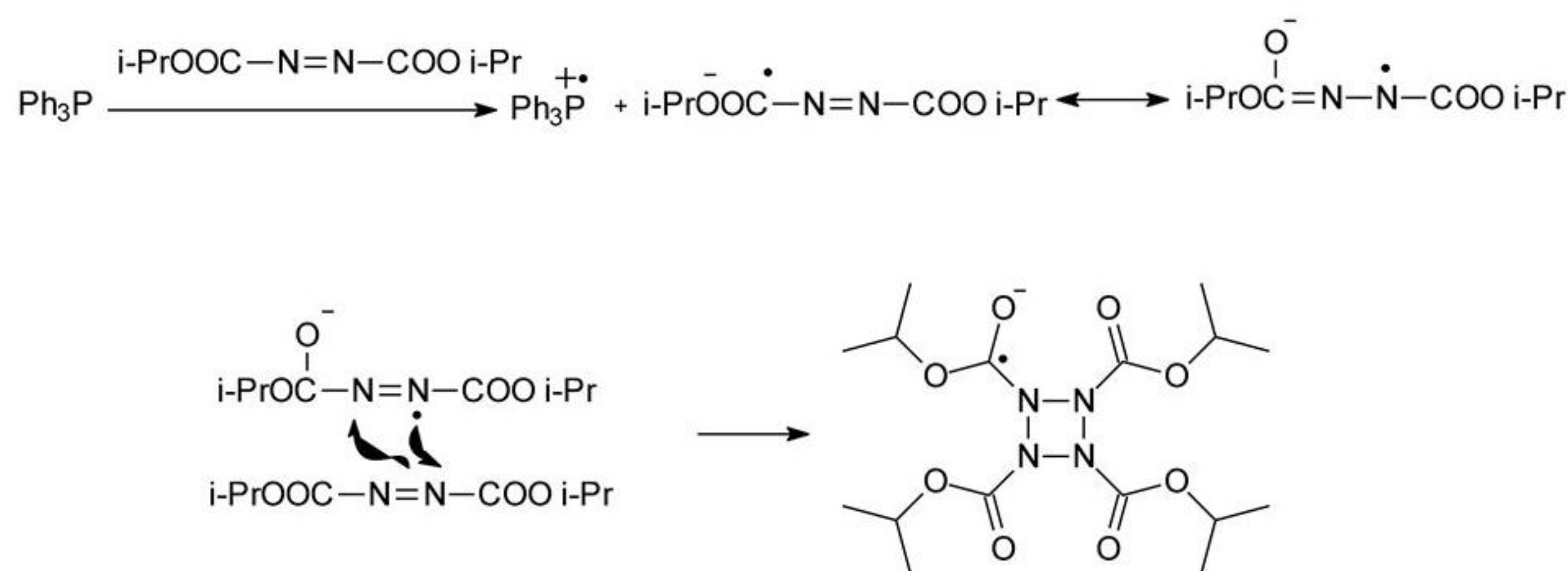
Referencer

1. Achar, S., Procopio, J., Developments in waterborne thermal insulation coatings, J. Prot. Coat. Linnings., March issue, 48-59, (2013).
2. Koravos, J., Norwood, C., Pescatore, P., Pidhurney, J., Aerogel insulative coatings for personnel protection, Paint & Coatings Industry, 48-50, (Juli 2013).
3. Kistler, S.S., Caldwell, A.G. Thermal conductivity of silica aerogel, Ind. Eng. Chem., 26(6), 658-662, (1934).
4. Koebel, M., Rigacci, A., Achard, P., Aerogel-based thermal superinsulation: an overview, J. Sol-Gel Sci Technol 63, 315-339, (2012).
5. Pidhurney, J., Pescatore, P.F., Aerogel for highly thermally insulative coatings, CoatingsTech, June issue, 46-48, (2012).
6. Kiil, S., Model-based analysis of thermal insulation coatings, JCT Research, accepteret artikel (januar 2014), i trykken.
7. "Dow Hyperlast", Silver Anniversary, brochure downloaded fra Dow.com i efteråret 2013.

Nyt om ...

... Tetrazetidin, et kvadrat med fire nitrogen

En fireleddet ring med fire nitrogenatomer er et af de få simple systemer, der hidtil ikke har været syntetiseret, selvom *ab initio*-beregninger allerede i 1989 viste, at det skulle være et kinetisk stabilt molekyle. Det er nu lykkedes en australsk gruppe fra Queensland at syntetisere dette system i opløsning og optage ESR-spektre af en radikal anion af det. Den er fremstillet ved at behandle en opløsning af triphenylfosphan i toluen ved 20°C med diisopropyldiazendicarboxylat. Opløsningen viser et tydeligt ESR-spektrum i



overensstemmelse med den foreslåede struktur. Spektret kunne stadig iagttages efter 3 timer ved stuetemperatur.

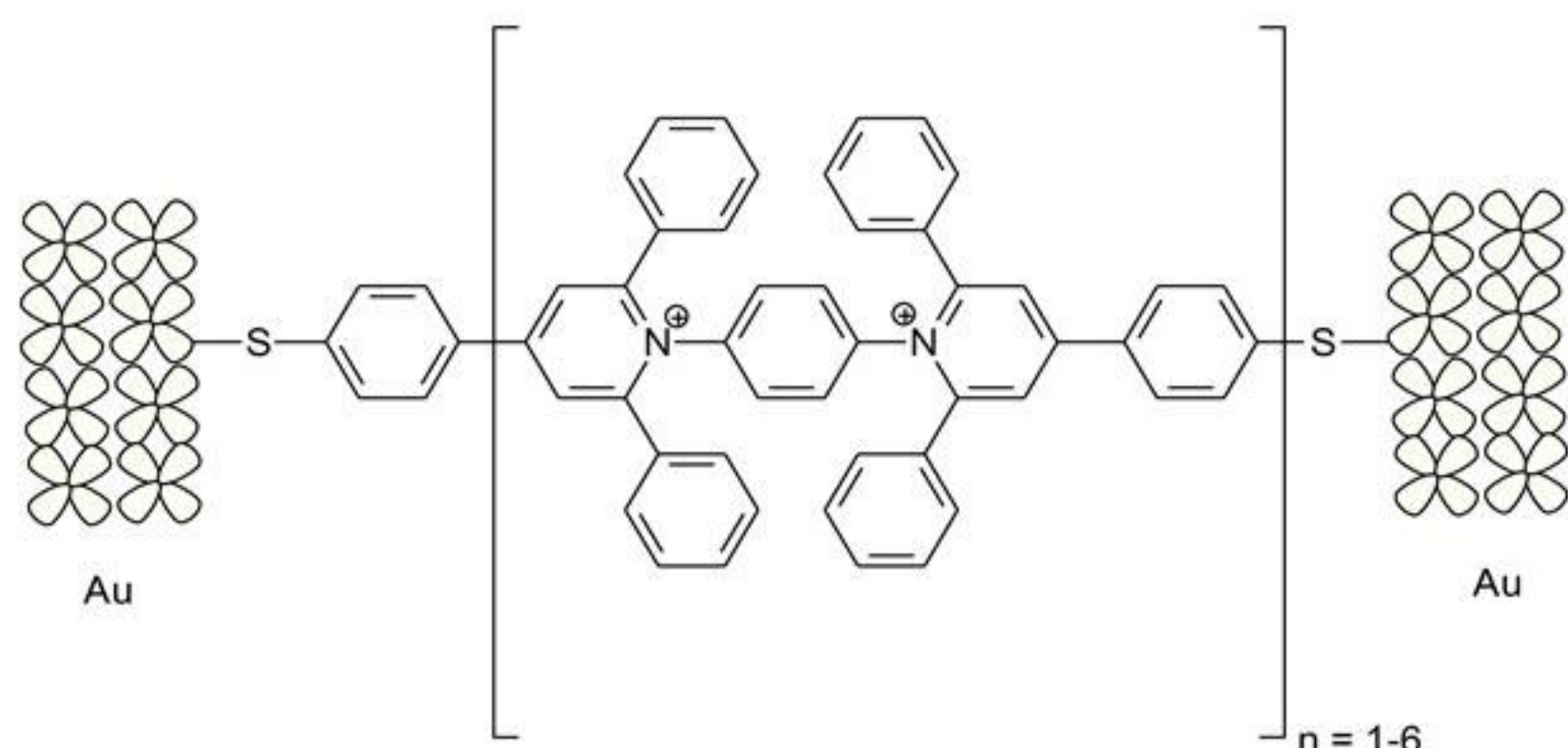
Carl Th.

Formation of an Unusual Four-Membered Nitrogen Ring (Tetrazetidine) Radical Cation, *Journal of the American Chemical Society* 2012, DOI: 10.1021/ja303019y,

Nyt om ...

... En molekylær ledning

I molekylære apparater har man brug for molekylære ledninger, der kan overføre ladninger over større afstande. En ledning, der er opbygget af en gentagen "bipyridin"-struktur med en ind-



skudt arylgruppe mellem de to pyridiner, viser en usædvanlig høj ledningsevne, som kan opretholdes over længere afstande end tidligere kendte molekylære ledninger. Når længden ændres fra 2,4 nm til 11,0 nm falder ledningsevnen kun lidt. Den længst syntetiserede ledning med $n = 6$ har en ledningsevne på 2,9 nanosiemens, hvilket er næsten 3 størrelsesordener mere end andre carbon-baserede molekylære ledninger af samme længde.

Carl Th.

Single-Molecule Conductance in a Series of Extended Viologen Molecules, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4, side 589.

SKANLAB

www.retsch.dk
birte@skanlab.com