



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

TERMICKÉ VLASTNOSTI PŘÍRODNÍCH MATERIÁLŮ S POTENCIÁLEM AKUMULACE TEPLA PŘI FÁZOVÝCH PŘEMĚNÁCH

THERMAL PROPERTIES OF BIO-MATERIALS FOR HEAT ACCUMULATION DURING PHASE
TRANSFORMATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Adéla Dvorská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1905/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Adéla Dvorská**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Termické vlastnosti přírodních materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázových přeměnách

Zadání bakalářské práce:

- Vypracování literární rešerše na téma přírodních materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázových přeměnách (bio-PCMs).
- Analýza vybraných bio-PCMs metodou diferenční skenovací (kompenzační) kalorimetrie (DSC).
- Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Adéla Dvorská
studentka

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá studiem termických vlastností přírodních látek, které by mohly vykazovat vlastnosti materiálů s fázovou přeměnou (bio-PCMs) a mohly být využitelné ve stavebnictví. Cílem této práce je vypracování literární rešerše na téma materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázových přeměnách, analýza vybraných bio materiálů metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) a přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků. V rámci experimentální části této práce je analyzováno celkem 23 látek. Z tohoto souboru jsou na základě výsledků DSC analýzy vybrány potenciálně vyhovující bio-PCMs. Ty jsou dále studovány z hlediska odezvy na změny teplotních podmínek a z hlediska krátkodobé stability.

Abstract

This bachelor's thesis focuses on the study of the thermal properties of natural substances that may exhibit phase change material (bio-PCMs) characteristics and could be used in construction. The aim of this thesis is to conduct literature research on materials with the potential for heat accumulation during phase changes, analyse selected bio-materials using differential scanning calorimetry (DSC), and comprehensively process and evaluate the obtained results. In the experimental part of this thesis, a total of 23 substances were analysed. Based on the DSC analysis results, potentially suitable bio-PCMs were selected. These materials were further studied in terms of their response to changes in temperature conditions and their short-term stability.

Klíčová slova

Přírodní materiály s fázovou přeměnou (bio-PCMs), uchování tepelné energie, diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), teplota tání.

Key words

Bio-based phase change materials (bio-PCMs), thermal energy storage, differential scanning calorimetry (DSC), melting point.

DVORSKÁ, Adéla. *Termické vlastnosti přírodních materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázových přeměnách* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-05-11]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/153663>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Veronika Řezáčová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla velmi poděkovat své vedoucí Ing. Veronice Řezáčové, Ph.D. za její ochotu, odborné vedení a čas, který mi věnovala při zpracovávání práce. Dále děkuji i své rodině, především mamince a přátelům za jejich podporu během studia.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Materiály s fázovou přeměnou	8
2.2	Latentní a citelné teplo	9
2.3	Konkrétní využití PCMs	10
2.4	Termická analýza.....	11
2.4.1	Termogravimetrická analýza	12
2.4.2	Diferenční termická analýza.....	13
2.4.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie	14
2.5	Materiály.....	16
2.5.1	Propolis.....	16
2.5.2	Včelí vosk.....	16
2.5.3	Živočišné tuky.....	17
2.5.3.1	Hovězí lůj	17
2.5.3.2	Máslo	17
2.5.3.3	Vepřové sádlo.....	17
2.5.4	Rostlinné oleje a tuky	17
2.5.4.1	Bambucké máslo (Karité).....	18
2.5.4.2	Jojobový olej.....	18
2.5.4.3	Kokosový olej	18
2.5.4.4	Mandlový olej	18
2.5.4.5	Olivový olej.....	19
2.5.4.6	Palmový olej	19
2.5.4.7	Sójový olej	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Použité vzorky	21
3.2	Použitý přístroj a další zařízení	23
3.3	Nastavení experimentu.....	23

4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	25
4.1	Základní screening bio-PCMs	25
4.2	Odezvy vybraných vzorků na různé rychlosti ohřevu	29
4.3	Odezva materiálů na opakování cyklů.....	32
5	ZÁVĚR.....	34
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	35
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	38

1 ÚVOD

Materiály s fázovou změnou (PCMs, phase change materials) jsou výjimečnou skupinou sloučenin. Vyznačují se schopností uchovávat a uvolňovat tepelnou energii při fázových přeměnách [1]. Díky těmto vlastnostem si získaly pozornost vědců po celém světě a jejich potenciální využití je studováno v celé řadě oblastí [2]. Aplikace nachází například v potravinářském sektoru, textilním a oděvním průmyslu a v medicíně či ve stavebnictví.

Tato práce se zabývá analýzou termických vlastností vybraných přírodních materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázové přeměně (bio-PCMs). Bio-PCMs by díky svým vlastnostem mohly potenciálně sloužit k lepší termoregulaci budov a díky svému původu nezatěžovat životní prostředí. Jejich aplikace ve stavebnictví by mohla zaručit obyvatelům udržení komfortní teploty prostor a snížení spotřeby tepelné energie. Různá aplikace PCMs v budovách je tedy jedním z významných prvků k přechodu konvenčních budov na budovy s nulovou spotřebou energie [2].

Zaměřením této práce je studium a zhodnocení vybraných přírodních materiálů z hlediska jejich termických vlastností. Analýzy jsou prováděny metodou diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), díky níž lze zaznamenávat exotermické a endotermické děje probíhající ve vzorku při změně teploty. Znalost chování materiálů umožňuje posoudit možnost jejich využití, a to nejen ve stavebnictví. Zaměření na stavebnictví vychází z dlouholeté spolupráce s Fakultou stavební VUT v Brně právě při studiu PCMs.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Materiály s fázovou přeměnou

Materiál s fázovou přeměnou (PCM, phase change material) je materiál schopný při konstantní teplotě, uchovávat a uvolňovat tepelnou energii. Zároveň si i po opakování cyklů ohřevů a chlazení zachovává beze změny své chemické a fyzikální [3].

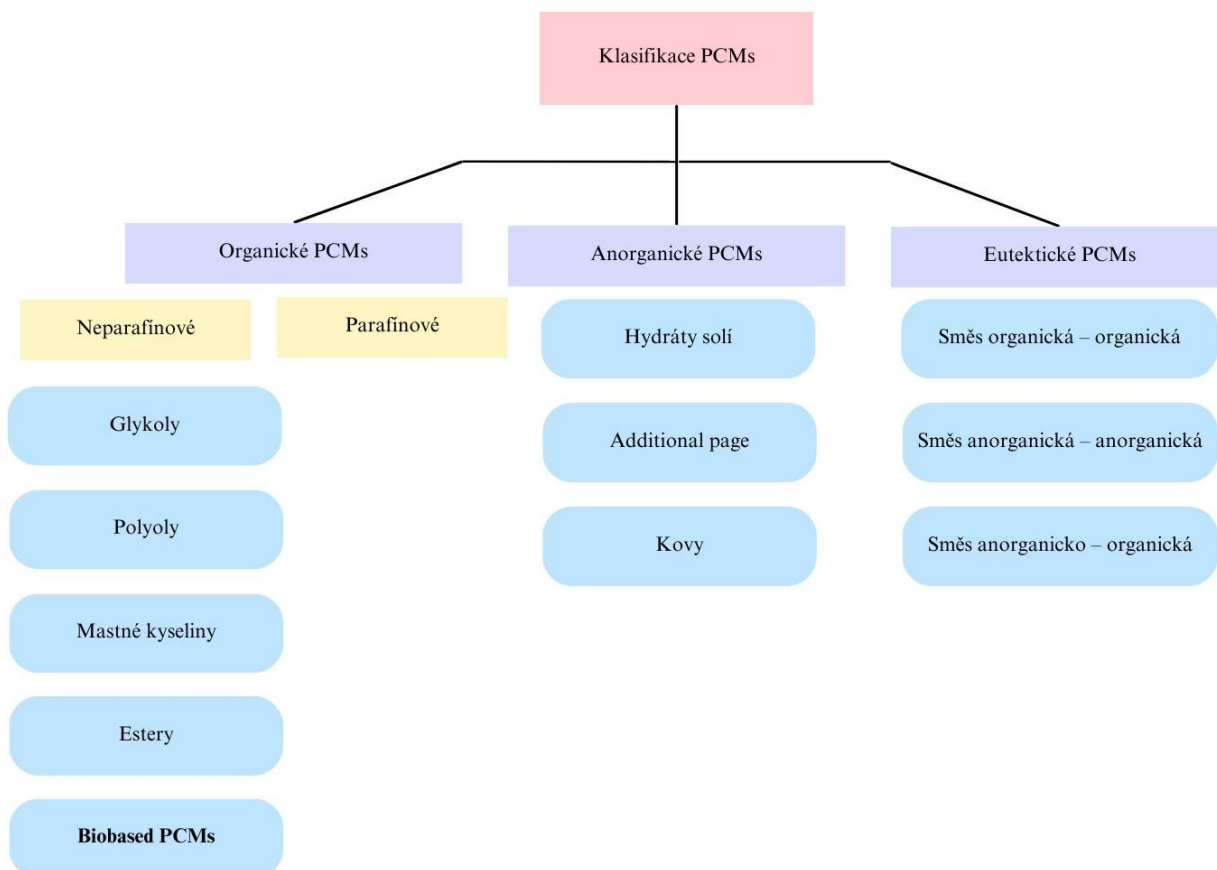
Na základě chemického složení dělíme PCMs do třech kategorií (viz Obrázek 1) První skupinou jsou PCMs organické. Organické PCMs jsou obecně tepelně a chemicky stabilní. Jsou recyklovatelné a ve většině případů nevykazují vlastnosti způsobující korozi kovů. Dále se vyznačují vysokým latentním teplem tání. Na druhou stranu jsou však hořlavé, těkavé a mají relativně nižší entalpii fázové změny a tepelnou vodivost než jiné typy PCMs [1].

Organické PCMs jsou momentálně nejpopulárnější skupinou materiálům s fázovou přeměnou [4]. Dělené jsou dále do dvou podskupin, na parafinové a neparafinové [1]. Samotné parafíny jsou nejvyužívanějším systémem pro akumulaci tepelné energie. Jsou produktem rafinace ropy, čímž nepřímo přispívají ke globálnímu oteplování [4]. Druhou skupinou organických PCMs jsou materiály neparafinové. Do této skupiny patří celá řada alkoholů, éterů, glykolů a mastných kyselin. Vlastnostmi jsou blízké parafinům, ale i přes vysokou latentní tepelnou kapacitu je u nich pozorována řada nedostatků. Mezi ně patří horší tepelná vodivost, hořlavost či přechodná toxicita [1]. Ze všech tříd organických neparafinových PCMs, se díky kombinaci velké řady žádoucích vlastností, těší největší pozornosti mastné kyseliny [4].

Do skupiny neparafinových PCMs také spadají látky přírodního původu tzv. bio-based PCMs (zkráceně bio-PCMs). Bio-PCMs jsou materiály získané z obnovitelného, udržitelného zdroje, šetrného vůči životnímu prostředí. Takovéto materiály mohou pocházet například ze zemědělsko-potravinářského sektoru a z jeho vedlejších výrobků, jako je například palmový olej, palmový olej, kokosový olej nebo olej sójový. Vzhledem k neustále rostoucí světové populaci, tudíž i neustále rostoucí poptávce po potravinách je potřeba, v návaznosti na druhý cíl udržitelného rozvoje 2030 schválený členskými státy OSN v roce 2015, zaměřit se na odpadové materiály, které mohou být potenciálně využity jako bio-PCMs [3], [4]. Příkladem může být odpad potravinový, vedlejší produkty potravinářského průmyslu nebo nepoživatelné složky zemědělských plodin [4].

Další kategorií materiálů s fázovou přeměnou jsou anorganické PCMs, jejímž hlavním zástupcem jsou hydratované soli. Dále sem také spadají vybrané kovy a slitiny. Jejich tepelná vodivost je až dvakrát vyšší než u PCMs organického původu. Dále mají korozivní povahu, schází jim tepelná stabilita a často podléhají fázové segregaci a separaci [4].

Třetí a poslední kategorií jsou eutické PCMs. Do této skupiny patří směsi složené vždy z dvou různých prvků nebo sloučenin. Jednotlivé složky společně tvoří dokonalou směs, která se vyznačuje nižším bodem tuhnutí než jiné směsi získané ze stejných složek. Rozdělují se dle původu složek, a to na eutektika: organická-organická, anorganická-anorganická nebo anorganicko-organická [4], [5].



Obrázek 1: Klasifikace materiálů s fázovou přeměnou, převzato a přeloženo z [3]

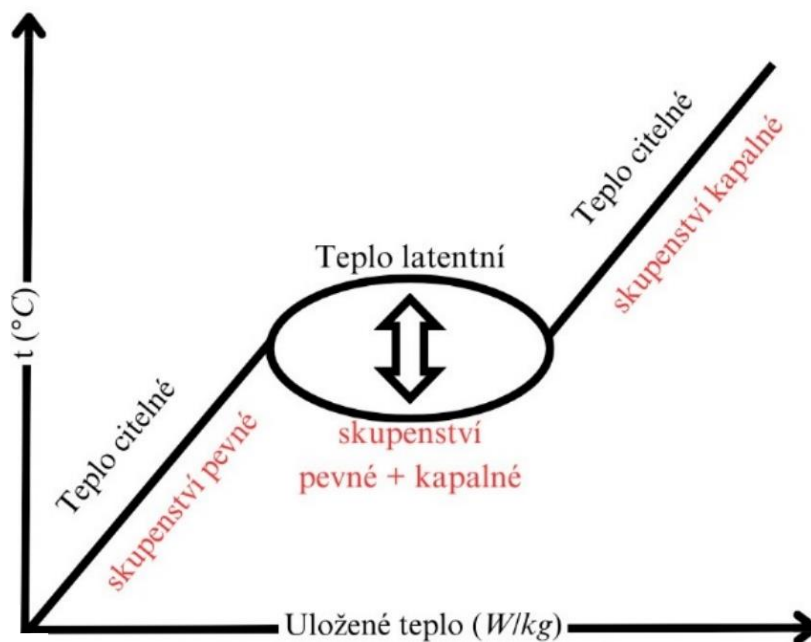
2.2 Latentní a citelné teplo

Materiály s fázovou přeměnou ukládají tepelnou energii ve dvou formách tepla, a to jako teplo latentní a teplo citelné [3]. Tyto pojmy popisují rozdílné procesy související s fázovou přeměnou.

Teplo latentní (latent heat) popisuje množství tepla, které materiál absorbuje či uvolní při fázové přeměně za konstantní teploty. Příkladem takového procesu je tání a tuhnutí. Právě tyto fázové přeměny jsou nejčastěji využívány pro akumulaci tepla. Materiály s vysokým latentním teplem jsou schopny teplo ukládat a uvolňovat efektivněji [3].

Teplo citelné (sensible heat) je taktéž spojeno s procesem absorbování nebo uvolňování tepla. Avšak v tomto případě dochází ke změně teploty materiálu [3]. Tento proces charakterizuje fyzikální veličina tepelná kapacita, jenž popisuje množství tepla, které je potřeba k ohřátí (ochlazení) látky o jeden stupeň Kelvinu. Značí se písmenem c a její jednotka je $J \cdot K^{-1}$.

Tepelně-akumulační systém (TES, thermal energy storage) charakterizující PCMs (viz Obrázek 2) je rozdělen do tří oblastí. V první a třetí oblasti se v důsledku dodávání či odebrání tepla mění teplota materiálu, jedná se tedy o citelnou formu tepla. V druhé oblasti dochází k absorpci tepelné energie, což vede za konstantní teploty k fázové přeměně. Tento proces je spojený s ukládáním tepelné energie ve formě latentního tepla. Níže představený systém tedy ukládá teplo ve dvou formách, a to jako teplo latentní a citelné [3].



Obrázek 2: Schéma termické akumulace tepla, převzato a přeloženo [3]

2.3 Konkrétní využití PCMs

Nejpoužívanějším a veřejnosti nejznámějším materiálem s fázovou přeměnou je voda. Ve formě ledu se již od dávných časů používá pro chlazení nápojů, potravin a mnoha dalšího. Avšak přestože voda je neškodný a dostupný materiál, její fázová přeměna je v mnoha směrech nevyužitelná. Proto výzkum PCMs, začínající v 70. letech minulého století, v současnosti jen zintenzivňuje [6]. Neopomenutelnou roli PCMs sehráli také při dobývání vesmíru. Skafandry obalené PCMs zaručily astronautům téměř izotermické podmínky pro vstup do vesmíru. Vrstva materiálu absorbovala či uvolňovala teplo dle potřeby a udržovala tělo astronauta v ideálním teplotním rozmezí [7].

Ve stavebnictví našly materiály s fázovou přeměnou celou řadu využití. Setkat se s nimi můžeme jak ve stavebních materiálech a různých komponentech pro stavbu, tak v podlahovém topení nebo systémech pro regulaci teploty v budově. Obecně jsou využívány pro lepší termoregulaci budov, ke skladování tepelné energie a regulaci její spotřeby.

Jejich aplikaci dělíme na pasivní a aktivní. Pasivně aplikované PCMs teplo skladují či uvolňují pouze v závislosti na okolní teplotě v dané části budovy. Tento typ slouží převážně ke zlepšení tepelně-akumulačních vlastností stavebních materiálů. Aktivně aplikovatelné PCMs teplo skladují či uvolňují s ohledem na určité zařízení, jako je například ventilátor či čerpadlo. Tento systém může představovat například klimatizace [6]. Aktuálním tématem je například výzkum využití PCMs v solárních systémech nebo jejich zakomponování do oken [2].

PCMs také hrají významnou roli při transportu zboží sensiblního na výkyvy teplot. Aplikovány jsou do různých chladících boxů a přihrádek v izolovaných kontejnerech, kamionech a vlacích, kde stabilizují vnitřní teplotu a zabraňují tak znehodnocení zboží, např. potravin. Všem známým příkladem mohou být běžné mobilní chladící boxy, či lednice a mrazničky, kde se PCMs aplikují do stěn zařízení a při výpadku proudu tak slouží jako záloha. Dále také výrazně zvyšují efektivitu chlazení těchto zařízení [6].

Ve zdravotnictví PCMs slouží k regulaci teploty a jedno z jejich mnoha využití je v terapii teplem a chladem. Například ve fyzioterapii nebo při revmatických onemocněních PCMs můžeme najít ve vyhřívaných polštářích a dekách, kde napomáhají regeneraci zraněné části těla. Dále zabraňují podchlazení pacienta a zvyšují komfort a snižují pocení při nošení ortéz a protéz. Neopomenutelná je také jejich přítomnost v inkubátorech, kde umožňují spolehlivě a po dlouhou dobu udržovat ideální teplotu kojence [6]. V kontextu s léčivými lze teplotu fázového přechodu materiálu upravit tak, aby se podávaná účinná látka uvolňovala při teplotě tání použitého PCM [8]. V biomedicínských aplikacích se často setkáme s PCMs jako jsou mastné kyseliny a mastné alkoholy. Tyto materiály vykazují dobrou biologickou odbouratelnost a nízkou toxicitu. Dále mají v tělech pacientů baktericidní účinky, což značně napomáhá například při hojení ran. V neposlední řadě byly kompozitní materiály s fázovou přeměnou testovány a použity v nových typech léčby rakoviny. Konkrétně v fototermální terapii, fotodynamické terapii, chemodynamické terapii a sonodynamické terapii [8].

V posledních letech vzbudilo značný zájem také začlenění PCMs do textilií. Takto použité PCMs totiž představují jedinečný způsob, jak zlepšit pohodlí a užité vlastnosti textilií [1]. Po zakomponování materiálu například do oblečení reagují PCMs na teplo vznikající lidskou aktivitou a metabolismem a regulují tak tepelnou výměnu mezi tělem a vnějším prostředím. Takto upravené mohou být například lůžkoviny, oblečení nebo ochranné oděvy hasičů, lékařů a dělníků pracujících v extrémních podmínkách [6]. Aplikace PCMs na textilie probíhá mnoha způsoby. Materiál může být permanentně začleněn již do syntetických vláken nebo je, jako jeden z posledních kroků výroby, nanesen na látku [2].

PCMs mají uplatnění také v technologiích pro přehřívání spalovacích motorů osobních i nákladních vozidel a u elektro-automobilů slouží jako tepelný regulátor baterií. V neposlední řadě jsou využívány v systémech ochlazujících a ohřívajících kabinu vozu. Jejich termoregulační schopnost je využita také v elektronice s vysokým počtem polovodičů a baterií. Díky jejich zakomponování dojde k výraznému zamezení výkyvů teplot, což prodlužuje životnost i výkon baterií [6].

V dnešní době nejčastěji využívanými materiály jsou parafiny, mastné kyseliny, cukerné alkoholy, hydráty solí a již zmíněná voda. V praxi jsou PCMs pro zachování jejich tvaru a zamezení migrace zapouzdřeny nebo inkorporovány do jiného materiálu, kde zapříčiní změnu i několika materiálových vlastností [6].

2.4 Termická analýza

Termická analýza (TA, thermal analysis) zahrnuje skupinu měřících technik, které sledují určitou vlastnost materiálu jako odezvu na zahřívání nebo ochlazování v předem definované atmosféře. Měření probíhá buď v závislosti na čase, nebo na teplotě. Výsledkem TA je tedy záznam zachycující souvislost mezi teplotou a specifickou fyzikální vlastností materiálu [9]. Sledovaným pochodem může být dehydratace, oxidace, tepelná disociace, krystalizace, tání, sublimace nebo polymerizace. Dílčí metody se poté zaměřují na záznam změn v hmotnosti vzorku měřením uvolněného či pohlceného tepla, objemové či rozměrové změny, vývoje nebo pohlcování plynů, či ve změnách v elektrické vodivosti [10]. Mezi nejpoužívanější techniky termické analýzy patří: termogravimetrická analýza (TGA), diferenční termická analýza (DTA) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC).

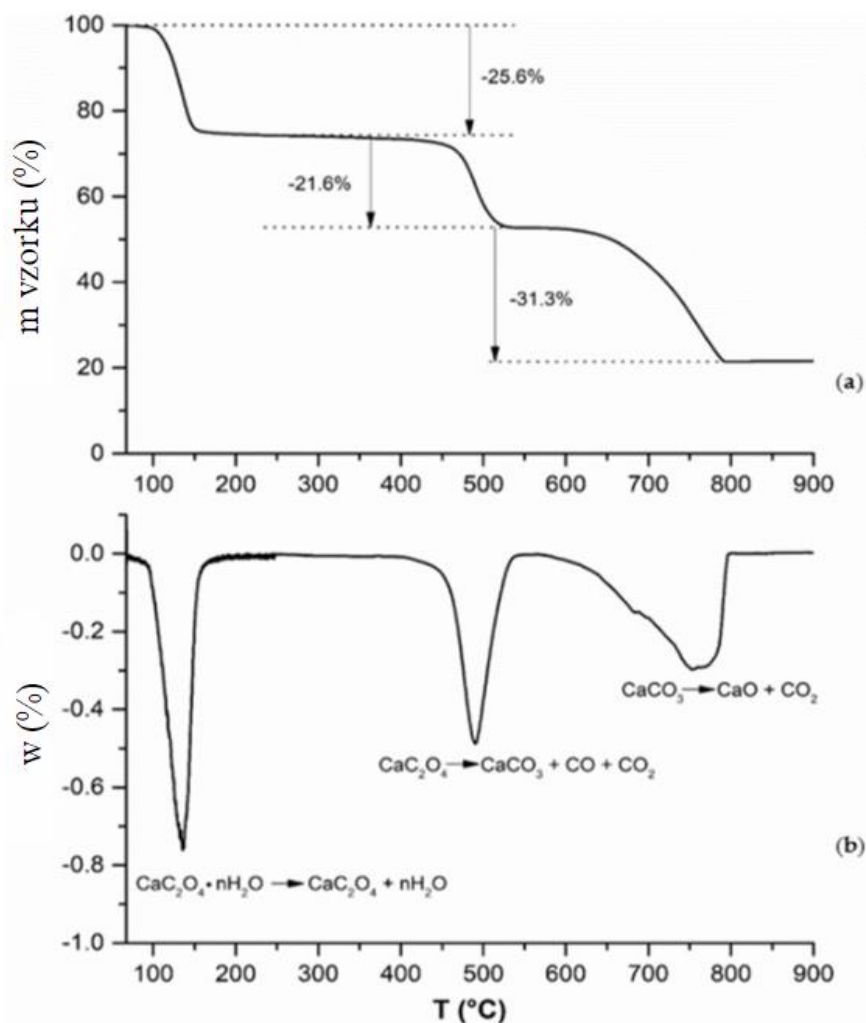
2.4.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA, thermogravimetric analysis), zkráceně též termogravimetrie, patří mezi základní metody termické analýzy. Jedná se o dynamickou analytickou metodu, jejíž princip spočívá ve sledování změn hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na jeho kontinuálním zahřívání nebo ochlazování. Změna hmotnosti je tedy vyjadřována v závislosti na teplotě $m = f(T)$, respektive na čase $m = f(t)$ termogravimetrickými křivkami. Ty poskytují informace o složení, tepelné stabilitě, teplotním rozkladu a možných produktech vznikajících při rozkladu zkoumaného vzorku.

Změny hmotností látek při termogravimetrické analýze vyjadřujeme pomocí rovnice

$$m_{AB}(s) = m_A(s) + m_B(g). \quad (1)$$

V důsledku zahřívání dochází k odpařování plynné složky vzorku, což způsobí snížení hmotnosti. Příkladem může být tepelný rozklad monohydrátu šřavelanu vápenatého (viz Obrázek 3). U toho nejprve dochází, postupným zvyšováním teploty, k odpaření krystalové vody. Následně dochází za vzniku uhličitanu vápenatého k odštěpení oxidu uhelnatého. Dalším zvyšováním teploty nastává rozklad uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý a oxid uhličitý.



Obrázek 3: Termogram tepelného rozkladu monohydrátu šřavelanu vápenatého (a) naměřená křivka (b) píky endotermické reakce získané derivací křivky, převzato z [19]

Další případ, který lze TGA sledovat, je proces, kdy látka s rostoucí teplotou zvyšuje svou hmotnost dle nadcházející rovnice.



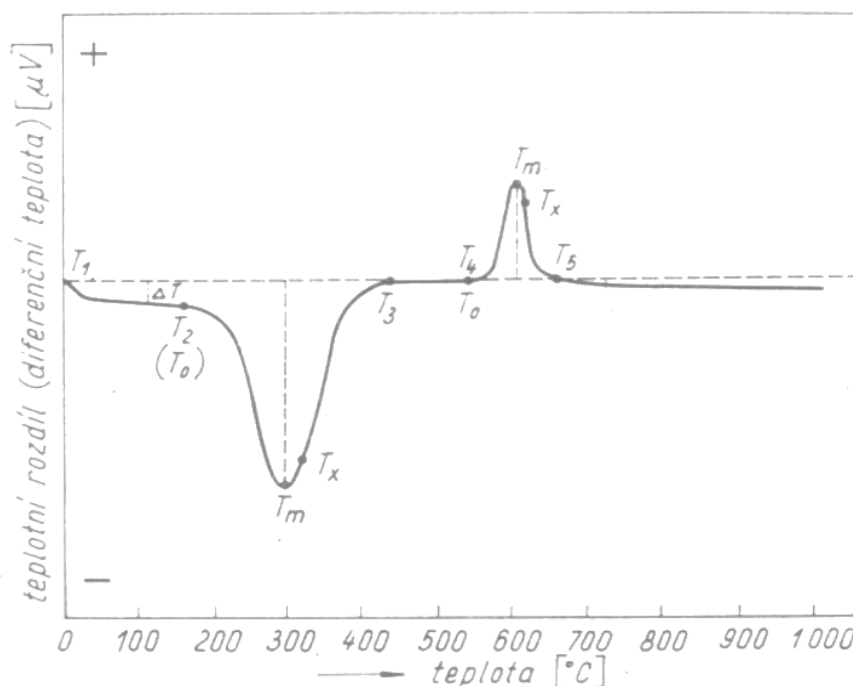
Konkrétně se například může jednat o oxidace neušlechtilých kovů, kdy produktem je oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

V případě, že ke změnám hmotnosti dochází v krátkých intervalech, je vhodnější provést derivaci termogravimetrické křivky. Tento princip využívá technika zvaná derivační termogravimetrie (DTG, differential thermal gravimetry). Inflexní body TGA křivky jsou pak pomocí funkce derivace transformovány na vrcholy píků.

Zařízení pro termogravimetrickou analýzu je složeno z elektrické pece, analytických vah, nosičů vzorků, čidla pro měření a řízení teploty a registračního zařízení. Z hlediska principu se rozlišují dva způsoby pro záznam změn hmotnosti. Jednou z možností je výchylková metoda, kdy senzor zaznamenává výchylky vahadla od rovnovážné polohy. Druhá, kompenzační metoda, vyrovnává výchylku vahadla do rovnovážné polohy [9], [10], [11].

2.4.2 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA, differential thermal analysis) je řazena mezi dynamickou analytickou metodu, jež sleduje fyzikální nebo chemické změny v analyzovaném vzorku. Projevem změn je uvolněná nebo spotřebovaná tepelná energie. V průběhu analýzy dochází k plynulému ohřevu nebo ochlazení jak vzorku, tak reference. Následně dochází k porovnání změny jejich teplot, přičemž srovnávací vzorek těmto vlivům nepodléhá. Naměřený teplotní rozdíl je graficky zaznamenán jako teplotní nebo časová závislost, $\Delta T = f(T)$ resp. $\Delta T = f(t)$. Vzniklá křivka (viz Obrázek 4) přímého ohřevu vykazuje maxima či minima, ve formě píků, znázorňující exotermické a endotermické reakce probíhající při analýze. Plocha vzniklých píků pak odpovídá množství pohlcené nebo uvolněné energie. Z takto naměřených údajů můžeme usuzovat na kvantitativní složení ve vzorku [12].



Obrázek 4: Modelová křivka DTA, převzato z [10]

Záznam DTA slouží jak ke kvalitativní, tak ke kvantitativní analýze. Při kvalitativní analýze dojde k porovnání naměřené křivky analyzovaného vzorku s knihovnou již naměřených křivek známých látek. Konkrétně dojde k porovnání teplot, které odpovídají vrcholům píků. Pro účely kvantitativní analýzy vyhodnotíme plochu jednotlivých píků. Ta odpovídá množství složky obsažené ve vzorku. DTA křivka pak umožňuje vyčíslit přítomnost a charakter děje, popisuje jejich časový průběh, vratnost děje a znázorňuje počáteční a koncovou teplotu. Metoda DTA umožňuje zkoumat minerály, horniny, rudy a také rozpoznat nečistoty [11].

Zařízení pro diferenční termickou analýzu jsou složena z pece, držáků vzorků, termoelektrických čidel pro záznam teploty a teplotních rozdílů mezi vzorkem a referencí, nádobek na vzorky, regulátorem teploty a zapisovačem dat [10].

Pokud je potřeba přesněji zjistit teploty začínajících změn nebo rozložit překrývající se jevy, využijeme, stejně jako u termogravimetrie, funkce derivace. Dochází tedy k derivaci křivky DTA podle času. Tento typ metody označujeme jako derivační diferenční termickou analýzu (DDTA) [10].

2.4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) spadá mezi kalorimetrické diferenční metody. DCS se zabývá měřením tepla a řadou dalších termodynamických vlastností látek, například tepelnou kapacitou, latentním teplem nebo entalpií a entropií. Dále sleduje a kvantifikuje množství uvolněného nebo absorbovaného tepla systémem během specifického procesu. V praxi rozlišujeme dva základní typy kalorimetrů, a to podle podmínek, za kterých pracují [11], [13].

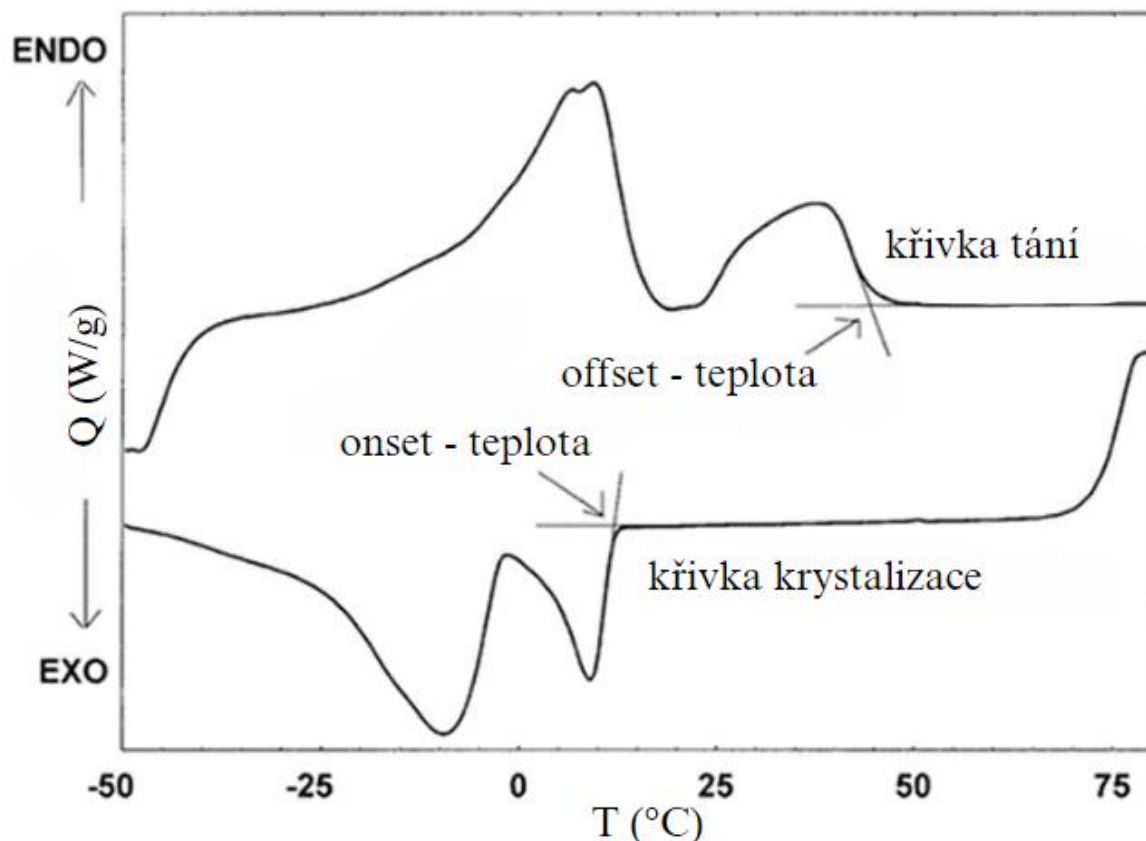
Prvním typem jsou kalorimetrie izotermní. Při této analýze je uvolněné nebo spotřebované teplo odváděno, resp. převáděno na signál, a teplota je tak na definovaný časový úsek udržována konstantní. Teplo odváděné ze vzorku je pak elektricky kompenzováno nebo zapříčiňuje fázovou přeměnu vzorku [13].

Druhým typem kalorimetru jsou kalorimetrie pracující za adiabatických podmínek. Ty spotřebovávají definovaný příkon tepla k ohřátí či ochlazení kalorimetru a vzorků. Sledovaným parametrem je změna jeho teploty. V praxi se dále můžeme setkat s celou řadou kalorimetrů, jež kombinují oba principy [13].

Kalorimetrie pro DSC obsahují dvě měřící pozice, jednu určenou pro zkoumaný vzorek a druhou pro referenci, nejčastěji představovanou prázdnou hliníkovou pánvičkou. V čase je pak zaznamenávána teplota a tepelný příkon sloužící k ohřívání a chlazení vzorku. Pro každou látku je teplota, při které dochází k fázové přeměně specifická [11].

Měření probíhají ve specifické atmosféře, nejčastěji tvořené inertním plynem jako je Ar, N₂ nebo Ne. Pracovní rozsah bývá u DSC široký. Jestliže je přístroj chlazený dusíkem, rozsah teplot při měření se může pohybovat v intervalu až od (−195) °C do 750 °C. Rychlost, jakou bude vzorek ohříván, je taktéž volitelná. Analyzované vzorky se umísťují do pánviček s víčkem, nejčastěji tvořených oxidem hlinitým. Množství vzorku potřebné pro analýzu je v rozmezí 1–100 mg [11].

S rostoucí nebo klesající teplotou při analýze dochází ke změnám hodnoty tepelného toku proudícího z materiálu nebo do materiálu. Tepelný tok působí jako vstupní signál pro diferenční kompenzační kalorimetr. Záznamem DSC měření je křivka závislosti tepelného toku, obvykle v [mW] nebo [mW/mg], na teplotě, uváděné ve [°C] nebo [K]. Plocha vzniklého píku je přímo úměrná teplotě uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci, respektive při změně a výška píku je přímo úměrná rychlosti proběhlé reakce. Kinetické přechody, jako je například vypařování či rozklad, posunou při rychlejší ohřevu píky k vyšším teplotám. Přestože však vyšší rychlost ohřevu citlivost zvyšuje, jednotlivé píky se tak přibližují k sobě a rozlišení jednotlivých dějů je pak mnohem náročnější (viz Obrázek 5) [11].



Obrázek 5: Příklad DSC záznamu, převzato a přeloženo [12]

Při studiu DSC záznamů se můžeme setkat s dvěma typy zobrazení exotermických a endotermických dějů. Pokud křivka vychází z International Confederation for Thermal Analysis (ICTA), endotermické změny budou zobrazeny směrem dolů a exotermické nahoru. V případě, že se přístroj řídí Deutsche Industrie Norm (DIN) 51005, píky endotermické změny budou směřovat vzhůru a exotermické dolů. Pro zamezení nejasností, nalezneme na záznamech orientaci změn [9].

V laboratořích se můžeme setkat se dvěma základními typy kalorimetrů. Prvním je diferenční kompenzační kalorimetr s kompenzací příkonu, jehož podstatou je zachování nulového teplotního rozdílu mezi analyzovaným vzorkem a referencí. Pánvičky jsou umístěny ve dvou dokonale izolovaných měřicích celách s dvěma tepelnými zdroji. Čidlo v každé pánvičce měří elektrický příkon potřebný pro zachování stejné teploty u vzorku a reference. Jakmile ve vzorku dojde k fázové přeměně, vznikne rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí. Tepelný tok je pak výsledek rozdílu příkonu jednotlivých pánviček. Pokud dojde k reakci endotermní teplo musí

dodáno do analyzovaného vzorku. V případě reakce exotermní je teplo dodáváno do srovnávacího vzorku [9].

Druhým typem je DSC s tepelným tokem. V tomto případě je měřen rozdíl teplot vzorku a reference umístěných ve společné peci, propojených teplotním mostem. U pánvičky se vzorkem dochází vlivem termických dějů a tepelné kapacity vzorku k pomalejším změnám v teplotě. Takto naměřený rozdíl teplot je převeden na hodnotu tepelného toku [9].

Pomocí diferenčních kompenzačních kalorimetrů lze studovat jak fázové přechody, tak tepelné kapacity vzorků. Na měření dějů jako je var nebo sublimace však DSC vhodný není [11].

2.5 Materiály

Následující materiály byly vybrány z důvodu potencionálního využití v systémech pro akumulaci tepla. Z větší části se jedná o materiály volně dostupné. Výběr byl omezen pouze na materiály skupiny bio-PCMs, tudíž materiály pocházející z obnovitelných zdrojů.

2.5.1 Propolis

Propolis, méně často zvaný jako včelí tmel, dluž a smoluňka, je složením velmi proměnlivá lepivá pryskyřičná hmota. Pro včelstvo ho zabezpečují včely létavky, které propolis sbírají pomocí třetího páru noh z růstových vrcholů a výhonů rostlin, kde mechanicky i chemicky chrání jejich zranitelná místa. Včely jej dokážou ústním ústrojím naředit do takové konzistence, aby jím mohly obalit vnitřní plochy obydlí. Propolis je pro včelstva velmi důležitý, jelikož významně napomáhá k udržování mikrobiální rovnováhy úlu [14].

Člověk ho získává velmi pracně, a to mechanickým oškrabáváním ze stěn úlu a vnitřních rámků. Samotné složení je odrazem toho, z jakých rostlin byl sesbíráán. Evropský propolis neboli propolis tolového typu je složen hlavně z látek fenolických, přibližně 57,3 %. Dále obsahuje asi 20,6 % falvanonů a dihydroflavanolů a 14,6 % flavanů a flavonolů. Je velmi dobře skladovatelný v suchu a chladu. Využití má například ve farmacii díky svým protizánětlivým účinkům [14].

2.5.2 Včelí vosk

Samotný pojem vosk zahrnuje velké spektrum látek jak rostlinného, tak živočišného původu. Člověk vyrábí z ropných derivátů syntetický vosk zvaný parafin [15]. Včelí vosk je tvořen ve voskotvorných žlázách včel. Ty se nachází vždy v páru, na zadečcích dělnic. Samotný vosk pak vzniká v buňkách zvaných oenocyty. Ty na vosk biochemickými procesy přeměňují uhlovodíky, mastné kyseliny, estery mastných kyselin a alkoholy [14].

Vosk je tvárná a chemicky inertní látka. Konkrétně vosk včely medonosné obsahuje až 284 různých složek, z nichž jsou z kvantitativního hlediska nejvýznamnější nasycené a nenasycené monoestery a diestery nasycených a nenasycených uhlovodíků, volných mastných kyselin a hydroxypolyesterů [15]. Uhlovodíky obsažené ve vosku mají vždy lichý počet atomů uhlíku. Alkoholy s jednou a dvěma alkoholickými skupinami, kyseliny a hydroxykyseliny mají vždy počet uhlíků sudý. Tvořen je ze 72 % estery kyselin a alkoholů, jako je například myricylpalmitát nebo myricylcerotát, dále obsahuje 13–13,5 % volných kyselin (cerotová nebo montanová) a ve větším množství jsou také zastoupeny uhlovodíky, hlavně nonakosan a hentriakontan, a to z 12–12,5 %.

Včelí vosk má využití jak v průmyslu farmaceutickém jako potahová látka na tablety, tak v potravinářském, kde je označován jako E901. Dále se využívá k výrobě svíček, jako příměs do krémů a mnoho dalšího.

2.5.3 Živočišné tuky

Živočišné tuky, jako je hovězí lůj a vepřové sádlo, vznikají jako vedlejší produkt při zpracování masa. Tyto výrobky jsou buďto využívány pro potravinářské účely nebo jsou dále předávány jako surovina pro tukový průmysl. Tuková tkáň je získávána při bourání masa částečně na jateční lince. Samotný tuk se získává vytavováním z tkání nepřímým parním ohřevem (suchý způsob vytavování), vytavováním z tkání za použití přímé pára a pouze pro oleochemické účely extrakcí organickými rozpouštědly. Při výrobě je také zapotřebí včasného chlazení k zamezení chemické oxidace, tzv. žluknutí [16].

2.5.3.1 Hovězí lůj

Poměr nasycených a nenasycených mastných kyselin v hovězím loji je 50:50. Nejvíce jsou v loji zastoupeny mastné kyseliny jako je kyselina palmitová 26 %, stearová 20 %, olejová 40 % a linolová 4,5 %. V hovězím loji najdeme převážně triacylglyceroly s nenasycenými mastnými kyselinami v poloze sn-2. Krystalizuje v modifikaci β' a má stejně jako sádlo dobrou oxidační stabilitu. Dnes má hlavně oleochemické využití, slouží jako základní surovina pro výrobu toaletních mýdel a samotných mastných kyselin [17].

2.5.3.2 Máslo

Výrobek označený pojmem máslo je emulze mléčné plazmy v mléčném tuku, obsahující minimálně 80 % tuku. Obsah netuků, jako je laktosa, mléčné bílkoviny a minerální látky obvykle činí 2 % a maximální povolený obsah vody je stanoven na 16 % [17].

2.5.3.3 Vepřové sádlo

Tento tuk je, až na specifické výjimky, směs různých triacylglycerolů s navázanými mastnými kyselinami se sudým počtem atomů uhlíku v řetězci. Poměr nasycených a nenasycených mastných kyselin ve vepřovém sádle je od 40:60 až k 45:55. Nejvíce jsou v sádle zastoupeny mastné kyseliny jako je kyselina palmitová 27 %, stearová 14 %, olejová 43 % a linolová 9 %. Triacylglyceroly mají v poloze sn-2 převážně navázané nasycené mastné kyseliny. Sádlo krystalizuje v modifikaci β a má velmi dobrou oxidační stabilitu. V potravinářském průmyslu se označuje jako krátký tuk a využívá se do tukových těst a pro smažení [17].

2.5.4 Rostlinné oleje a tuky

Rostlinné oleje a tuky je možné získat jak z dužin plodů, tak ze semen či bobů. Pokud se olej získává z dužiny, je potřeba plody na místě ihned zpracovávat. Plody není totiž možné převážet, a proto dochází k obchodu výhradně s finálním produktem, olejem. V případě, že je olej získáván ze semen či bobů, dochází k obchodu právě s nimi, jelikož mají delší trvanlivost a dají se dlouhodobě skladovat [17].

2.5.4.1 Bambucké máslo (Karité)

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Butyrospermum parkii*, česky máslovník africký. Původem africký strom dorůstající výšky až 20 metrů, plodí bobule podobné velkým švestkám. Každý plod obsahuje 3 semena a z jednoho stromu je možné získat až 1,5 kg másla karité [18].

V potravinářském průmyslu je bambucké máslo využíváno pro přípravu čokolády, margarínu a mnoha dalších výrobků. Bambucké máslo je dále hojně užíváno jako základ do kvalitních krémů, neboť je schopno chránit pokožku před ultrafialovými paprsky a má výbornou regenerační schopnost [18].

Karité vypadá jako hustá zelenožlutá až světle smetanová pasta. Složeno je převážně z kyseliny stearové (30–45 %) a olejové (40–45 %). Nezmýdlitelné triterpenové alkoholy, zejména α -amyrin a lupeol tvoří až 8 %. Dále máslo obsahuje 4–7 % sterolů a nezanedbatelné množství tokoferolů [18].

2.5.4.2 Jojobový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Simmondsia chinensis*, česky simondsie čínská (jojoba). Jojoba je stálezelený, divoce rostoucí keř, původem ze Spojených států. Jeho semena jsou velmi bohatá na olej, který tvoří až 60 % jejich hmotnosti. Nejvyšší kvalita oleje je získávána lisováním za studena a v surové formě má konzistenci tekutého vosku. Jojobový olej je složen z esterů mastných kyselin jako je například kyselina arachidová (66–71 %) nebo odokosenová (14–20 %) a mastných alkoholů, mezi něž patří eikosanol, dokosanol a další. Protože efektivně odolává oxidaci, olej se snadno skladuje a užívá. Díky obsahu protizánětlivých složek je využíván ve farmaceutickém průmyslu pro mírnění kožních obtíží [18].

2.5.4.3 Kokosový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Cocos nucifera*, česky kokosovník ořechoplodý. Jejím plodem je velký vejčitý ořech vážící až několik kilogramů. Bílá dužina (kopra), z níž se po sušení získává olej, je chráněna tlustou vláknitou skořápkou. Dutina uprostřed je plná sterilní tekutiny nazývané se koksová voda nebo mléko [18].

Existuje mnoho podob oleje v různé kvalitě, dostupná je například panenská nebo hydrogenovaná forma s vyšším bodem rozpustnosti. Panenský olej mívá bílou barvu a konzistenci měkkého másla.

Díky vysokému obsahu nasycených mastných kyselin jako je kyselina laurová (39–54 %) nebo myristová (15–23 %) je tuk poměrně stabilní a dá se snadno uchovávat. Rozpouští se při 25 °C a používá se jak v přípravcích na pleť a vlasy, tak v kuchyni na vaření [18].

2.5.4.4 Mandlový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Prunus amygdalis var. Dulcis*, česky mandloň obecná (sladká). Mandloň je 6–12 metrů vysoký strom původem ze střední Asie. Vyskytuje se ve dvou formách, a to jako mandloň obecná (hořká) a mandloň obecná (sladká), z jejichž plodů se olej získává. Plod má světle zelenou brávu a uvnitř obsahuje mandli, ze které se lisováním za studena získává olej bohatý na esenciální mastné kyseliny. Typická je kyselina olejová, která tvoří olej až z 82 %. Nezmýdlitelné látky, jako je β -sitosterol, α -tokoferol nebo skvalen jsou zastoupeny zhruba 1,5 %. Kvalitní oleje bývají hustější a oproti nekvalitnějším se rozpouští

pomaleji. Pasta z mandloně sladké se využívá k přípravě marcipánu nebo baklavy a olej v kosmetice a aromaterapii [16].

2.5.4.5 Olivový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Olea europaea*, česky olivovník evropský. Olivovník je stálezelený strom se zkrouceným kmenem a šedavou kůrou. Strom je původem z blízkého východu a dnes ho můžeme najít v krajinách kolem Středoziemního moře. Plodí malé, nejprve zelené, po uzrání červené olivy. Olej, vzniklý lipogenezí kyselin a cukrů, je získáván z dužiny. Nejvyšší je olej extra virgin získávaný lisováním za studena. Barva se mění v závislosti na zralosti oliv, od sytě zelené po světle žlutou. Obsahuje mononenasyčené kyseliny jako je kyselina olejová (60–85 %) a linolová (9–14 %). Jak v Evropě, tak po celém světě se využívá primárně jako olej potravinový [18].

2.5.4.6 Palmový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Elaeis guineensis*, česky palma olejová. Plodí objemné chomáče jednoho až dvou tisíc švestkovitých masitých plodů obsahujících olej. Barva oleje bývá žlutá nebo načervenalá v závislosti na hladině karotenů. Samotné jádro poskytuje palmojádrový olej žluté barvy, který v chladnějších podmínkách tuhne. Palmový olej označujeme jako ořechů prostý, protože se získává z měkké dužiny. Typickou mastnou kyselinou palmového oleje je kyselina palmitová (43–45 %) a kyselina olejová (38–41 %). Dále obsahuje 1,2 % nezmýdelnitelných částic jako je α - a β -karoten, které slouží jako prekurzory vitamínu A čímž zvyšují výrobní hodnotu. Palmojádrový olej se pak skládá hlavně z kyseliny laurové a myristové, díky kterým má podobnou konzistenci jako olej kokosový [18].

2.5.4.7 Sójový olej

Botanický název pro rostlinu je latinsky *Glycine max* nebo *Sója hispida*, česky sója luštinatá. Samotná je v dnešní době pěstována po celé Asii, pochází však z Číny. Jejím plodem jsou světlé boby, ze kterých se poměrně málo výtěžnou extrakcí získává olej, přibližně 15–20 % v závislosti na odrůdě rostliny. Sójový olej díky obsahu polynenasycených kyselin, jako je kyselina linolová (50–60 %) a olejová (17–26 %), připomíná margarín. Je bohatý na lecitiny a používá se jako výchozí surovina pro stabilizátory a emulgátory v přírodní kosmetice. Dále také obsahuje 0,5–1,6 % nezmýdelnitelných částic jako jsou tokoferoly.

Hojně se využívá v potravinářském průmyslu ovšem ne jako olej, ale najít ho můžeme v podobě potravinářských produktů jakými jsou např. tofu, miso, tempech nebo sójové mléko a omáčka. V dnešní době bývá sója často geneticky modifikována, což ovlivňuje samotnou kvalitu oleje [18].

V Tabulka 1: Materiály, jejich teploty tání a hlavní složky jsou přehledně shrnuty výše zmiňované materiály, jejich teploty tání a hlavní složky. Dále v Tabulka 2 je výběr nejčastěji vyskytujících se mastných kyselin ve vybraných materiálech s příslušnými teplotami tání.

Tabulka 1: Materiály, jejich teploty tání a hlavní složky

materiál	t_t (°C)	hlavní složky
propolis	70–100 [19]	fenolické látky 57,5 %, falvanonů a dihydro-flavanolů 20,6 %, flavanů a flavonolů 14,6 % [14]
včelí vosk	62–65 [15]	estery kyselin a alkoholů 72 % (myricylpalmitát nebo myricylcerotát) [15]
hovězí lůj	42–45 [20]	kyselina palmitová 26 %, stearová 20 %, olejová 40 % a linolová 4,5 % [17]
máslo	32–35 [21]	nasyčené mastné kyseliny [22]
vepřové sádlo	25 [23]	kyselina palmitová 27 %, stearová 14 %, olejová 43 % a linolová 9 % [17]
bambucké máslo	31,6–37,7 [24]	kyselina stearová 30–45 % a olejová 40–45 % [18]
jojobový olej	cca 10 [25]	kyselina arachidová 66–71 % a odokosenová 14–20 % [18]
kokosový olej	cca 25 [26]	kyselina laurová 39–54 % a myristová 15–23 % [18]
mandlový olej	–18 [27]	kyselina olejová až 82 % [18]
olivový olej	–6 [28]	kyselina olejová 60–85 % a linolová 9–14 % [18]
palmový olej	28–40 [28]	kyselina palmitová 43–45 % a olejová 38–41 % [18]
sójový olej	–16 [29]	kyselina linolová 50–60 % a olejová 17–26 % [18]

Tabulka 2: Nejčastěji vyskytující se mastné kyseliny (MK) ve zkoumaných materiálech

triviální název MK	t_t (°C)
kyselina olejová	13,4 [30]
kyselina palmitová	62–63,5 [31]
kyselina linolová	–6,9 [32]
kyselina stearová	68,8 [33]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této bakalářské práci byly termické vlastnosti vybraných přírodních materiálů s potenciálem akumulace tepla při fázové přeměně analyzovány metodou diferenční kompenzační kalorimetrie.

3.1 Použité vzorky

Bylo analyzováno celkem 23 vzorku bio-PCMs

- aloe vera olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- arganový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- bambucké máslo (Purity vision) (Obrázek 6)
- dýňový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- hovězí lůj (AMASO s.r.o.) (Obrázek 6)
- jojobový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- kokosový olej (Purity vision) (Obrázek 6)
- konopný olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- lněný olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- mandlový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- máslo (Milkpol) (Obrázek 6)
- měsíčkový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- olej z kukuřičných klíčků (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- olej z pšeničných klíčků (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- olivový olej (Franz Josef) (Obrázek 6)
- palmový olej (EBAN) (Obrázek 6)
- propolis (privátní, Doc. Komendová) (Obrázek 9)
- rakytníkový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- ricinový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 9)
- sójový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- švestkový olej (Saloos naturcosmetic s.r.o.) (Obrázek 7)
- včelí vosk (privátní, Doc. Komendová) (Obrázek 6)
- vepřové sádlo (PIKOK) (Obrázek 7)



Obrázek 8: Analyzované materiály



Obrázek 9: Analyzované materiály



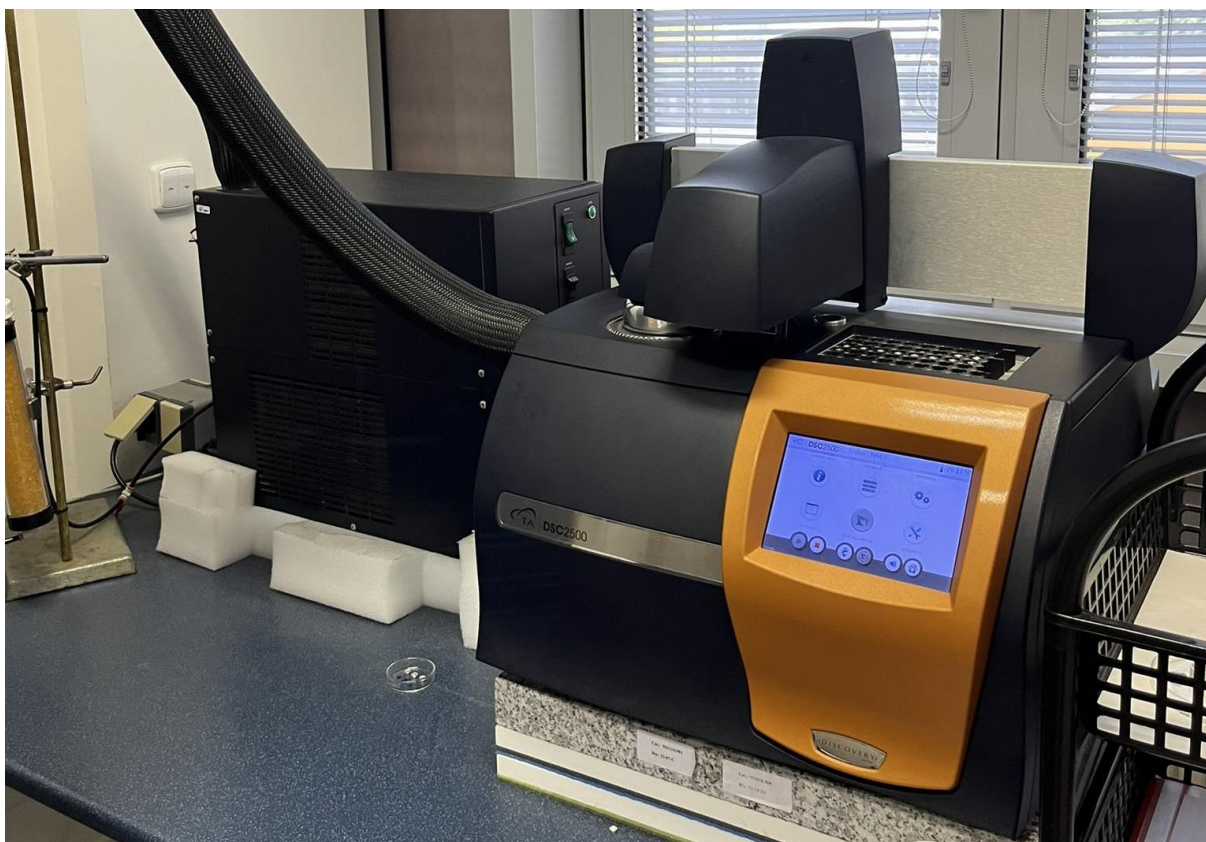
Obrázek 7: Analyzované materiály



Obrázek 6: Analyzované materiály

3.2 Použitý přístroj a další zařízení

Termické vlastnosti materiálů byly analyzovány pomocí kalorimetru DSC 2500, TA Instruments, USA, Delaware vybaveným chladicím systémem RCS90, viz Obrázek 10.



Obrázek 10: Použitý přístroj DSC 2500, TA Instruments

Pro navažování vzorků byly použity mikrováhy typu MYA 5.4Y, RADWAG Váhy s.r.o. Vzorky byly navažovány do hliníkových pánviček Tzero Pan, uzavřeny pomocí Tzero Press hliníkovými víčky Tzero Hermetic (vše TA Instruments).

3.3 Nastavení experimentu

Do hliníkové pánvičky bylo naváženo vždy 3–10 mg vzorku. Následně byla pánvička zalisována hliníkovým víčkem. Takto připravené hermeticky uzavřené pánvičky se vzorky byly umístěny do automatického vzorkovače kalorimetru. Jako reference byla pro měření použita prázdná zalisovaná pánvička.

Po automatickém umístění vzorku do pece byl vzorek a reference zahřívány rychlostí 5 °C/mim z počáteční teploty materiálu na 75 °C, následně byly stejnou rychlostí chlazeny na (–30) °C a opět stejnou rychlostí ohřívány na 75 °C.

Následně byly analyzované materiály rozděleny do tří skupin. Na materiály s vysokou teplotou tání, materiály s nízkou teplotou tání a na materiály s vyhovující teplotou tání.

Materiály, u kterých fázová přeměna probíhá v rozmezí 10–25 °C, byly opět navzorkovány a podrobeny další analýze. V nadcházející části byla zkoumána odezva těchto PCMs na různé rychlosti chlazení. Vzorek a reference byly zahřívány na 75 °C rychlostí 5 °C/mim. Následoval první cyklus chlazení rychlostí 1 °C/mim do koncové teploty (–30) °C. Dále proběhl ohřev

rychlostí 5 °C/mim. Druhý cyklus byl zakončen chlazením vzorku rychlostí 5 °C/mim opět na teplotu (–30) °C s následným ohřevem na 75 °C.

V neposlední řadě byla zkoumána krátkodobá stabilita vybraných materiálů při opakování cyklu ohřívání a chlazení rychlostí 5 °C/mim. Vzorek a reference byly zahřívány z počáteční teploty materiálu na 45 °C, poté byly stejnou rychlostí chlazeny na (–10) °C. Tento cyklus byl nepřetržitě opakován 6krát.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této práci bylo zkoumáno 23 vzorků bio-PCMs. Pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie byl sledován proces fázové přeměny dostupných materiálů. V teplotním intervalu (–30) °C až 75 °C byla u všech materiálů zaznamenána fázové přeměna ze skupenství pevného do skupenství kapalného, resp. naopak. Výstupem měření byl graf závislosti tepelného toku (heat flow, Q [W/g]) na teplotě (temperature, T [°C]). Exotermické děje spojené s uvolňováním tepla během procesu chlazení byly zobrazeny píky směrem nahoru a endotermické děje, probíhající při ohřevu, směrem dolů. Jednotlivé křivky byly vyhodnoceny pomocí softwaru TRIOS, TA Instrument.

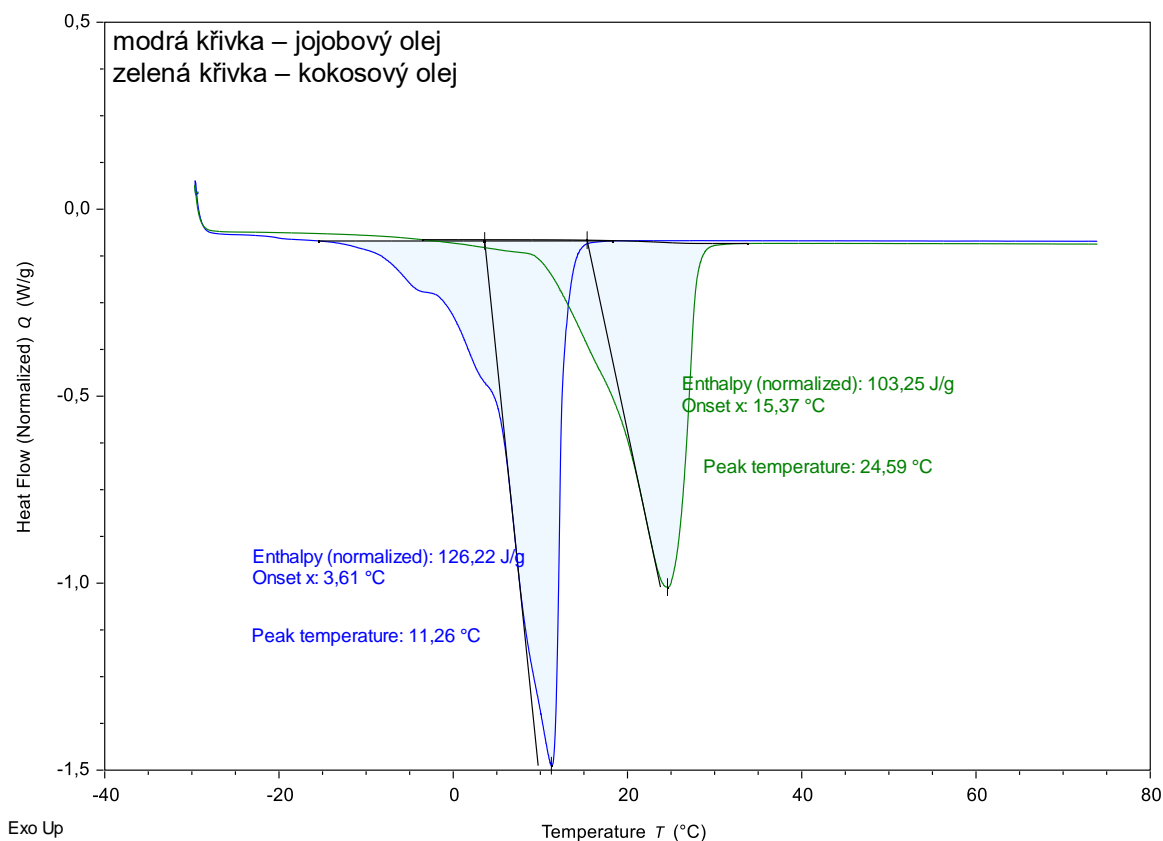
4.1 Základní screening bio-PCMs

Po souhrnné analýze všech vzorků byla především zkoumána odezva vzorku na ohřev a teplotní rozsah jejich fázové přeměny. Následně byla stanovena teplota, při které dochází k fázové přeměně. Současně byla, pomocí integrace plochy pod křivkou, softwarem vyhodnocena entalpie (enthalpy, H [J/g]) spojená s tímto fázovým přechodem. Ta odpovídá množství dodaného tepla potřebného k proběhnutí fázové přeměny.

Na Obrázku 11 jsou znázorněny křivky ohřevu jojobového a kokosového oleje, po předchozím ochlazení. Modrá křivka popisuje chování jojobového oleje. Teplota tání tohoto materiálu je 11,26 °C. Výška píku odpovídá rychlosti proběhlé fázové změny a plocha pak charakterizuje entalpii spojenou s tímto procesem. V porovnání s křivkou zelenou, popisující kokosový olej, fázová přeměna proběhla rychleji. Teplota tání kokosového oleje byla stanovena na 24,59 °C. Tyto dva materiály vyhovují požadovaným kritériím. Oba mají čistý fázový přechod ve vyhovujícím teplotním rozsahu. S ohledem na aplikaci ve stavebnictví je jojobový olej využitelný v teplotních pásech s nižší průměrnou roční teplotou, a to přibližně 10 °C. Kokosový olej má potenciální využití v krajinách s průměrnou roční teplotou pohybující se okolo 25 °C. Konkrétní oblasti potenciální aplikace viz Tabulka 3.

Tabulka 3: Potenciální místa aplikace PCMs a jejich průměrné roční teploty [34]

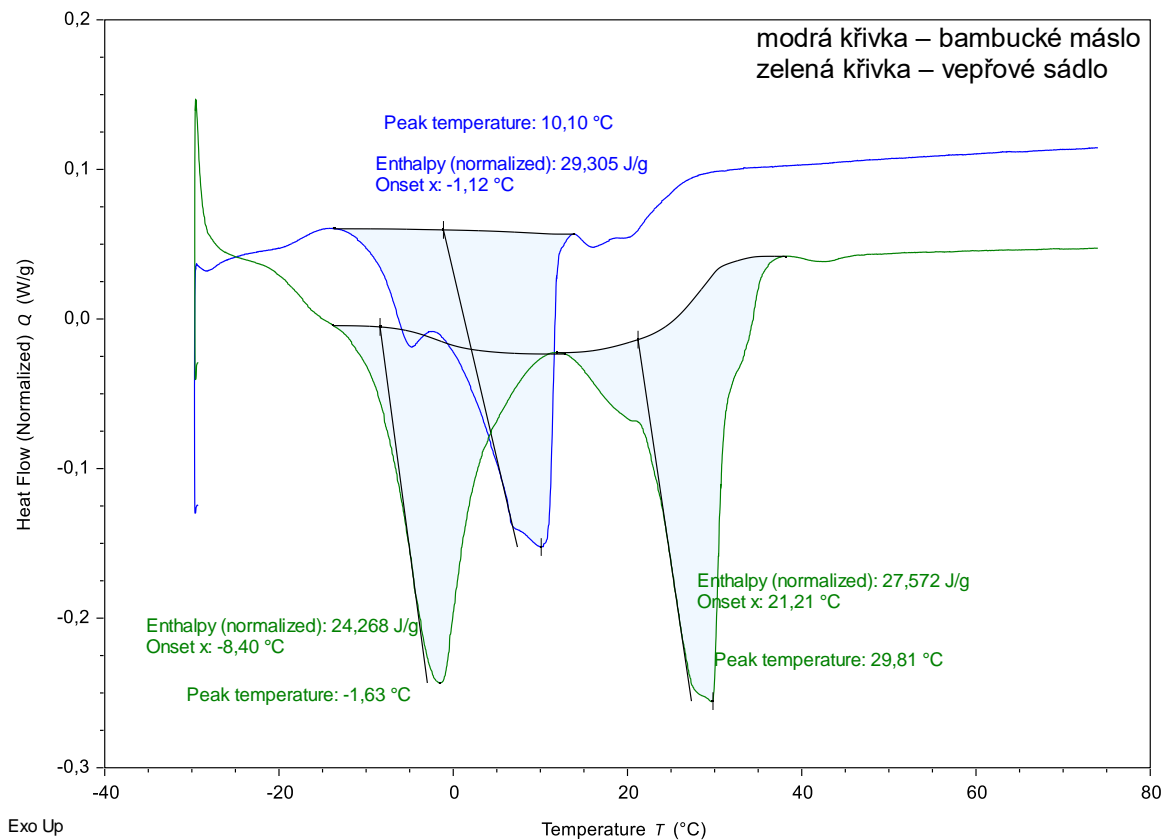
Jojobový olej	Průměrná teplota (°C)	
	V zimních měsících	V letních měsících
Dublin (Irsko)	5,3	15,6
Londýn (Velká Británie)	5,6	18,6
Kokosový olej	Průměrná teplota (°C)	
	V zimních měsících	V letních měsících
Atény (Řecko)	8,9	27,2
Madrid (Španělsko)	6,3	25,6



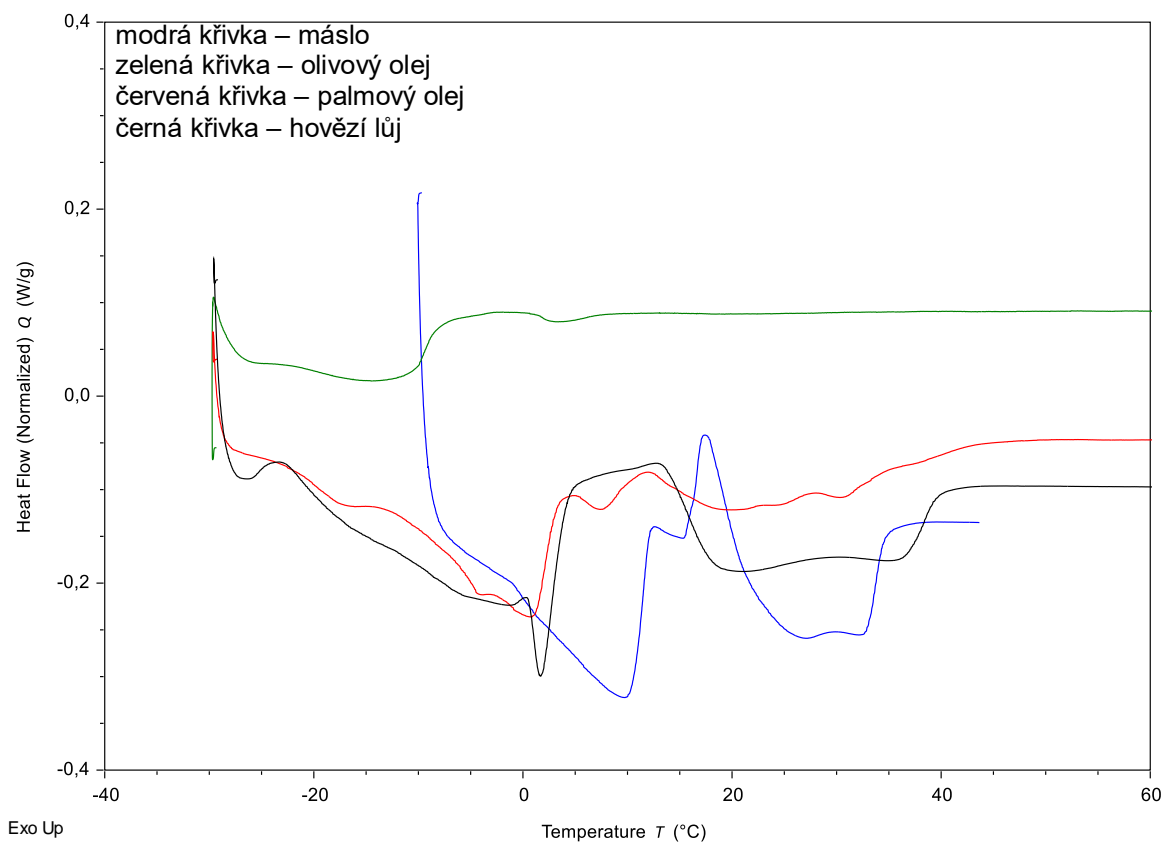
Obrázek 11: DSC záznam pro jojobový a kokosový olej

Na Obrázek 12 jsou znázorněny křivky ohřevu bambuckého másla a vepřového sádla. Bambucké máslo popsané modrou křivkou podleho fáze přeměně při 10,10 °C. Jeho transformace probíhala pozvolně, což by jeho potenciální využití mohlo komplikovat. Dále je v grafu uvedena zelená křivka popisující chování vepřového sádla. Při jeho ohřevu jsou pozorovatelné dva píky. Ty znamenají, že sádlo je složeno ze dvou hlavních složek, přičemž první podléhá fáze přeměně při -1,63 °C a druhá při 29,63 °C.

Na Obrázek 13 jsou vyneseny křivky ohřevu vzorku másla, hovězího loje a palmového a olivového oleje. Díky jejich srovnatelnému chování byly vzorky zařazeny do stejné skupiny. Fáze přeměna je u všech materiálů rozdělena do dvou částí. Ostrý pík při nižších teplotách je následován pozvolnou transformací vzorku při teplotách vyšších. Jejich fáze přechod není exaktní, tudíž nejsou pro aplikaci ve stavebnictví nevhodné.

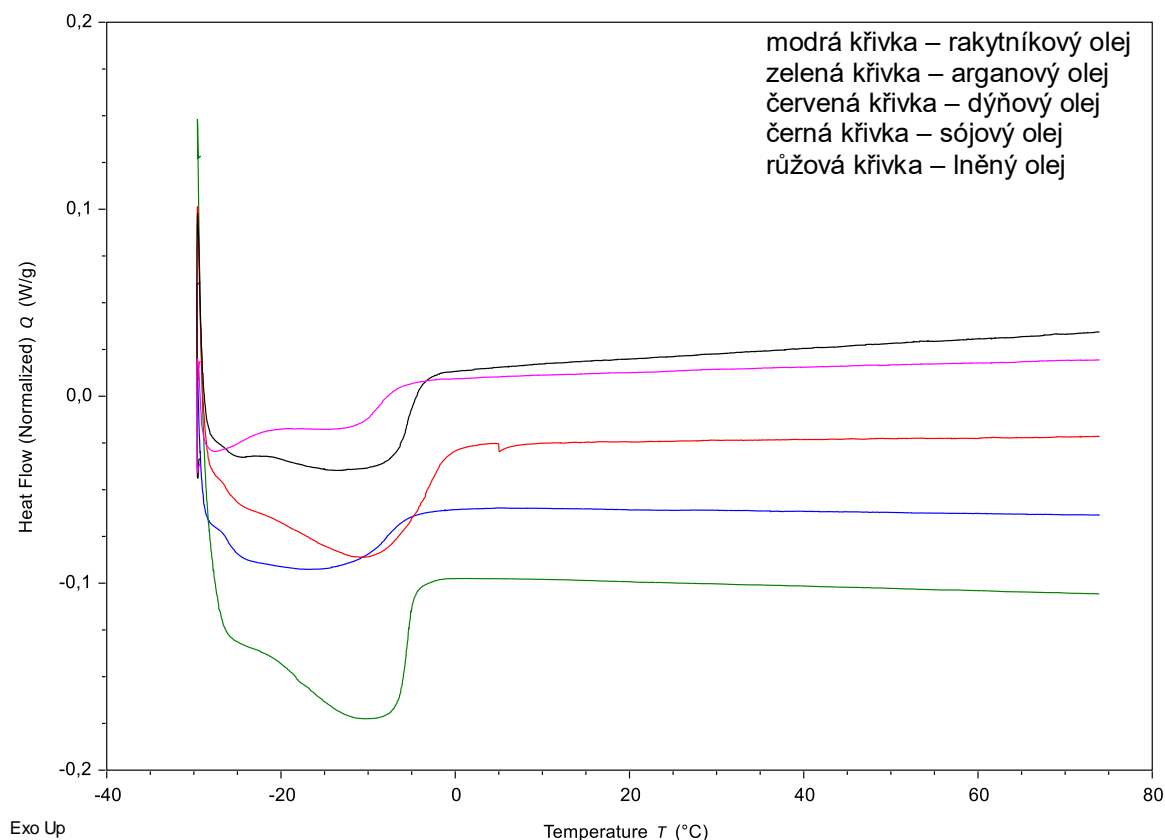


Obrázek 12: DSC záznam pro bambucké máslo a vepřové sádlo



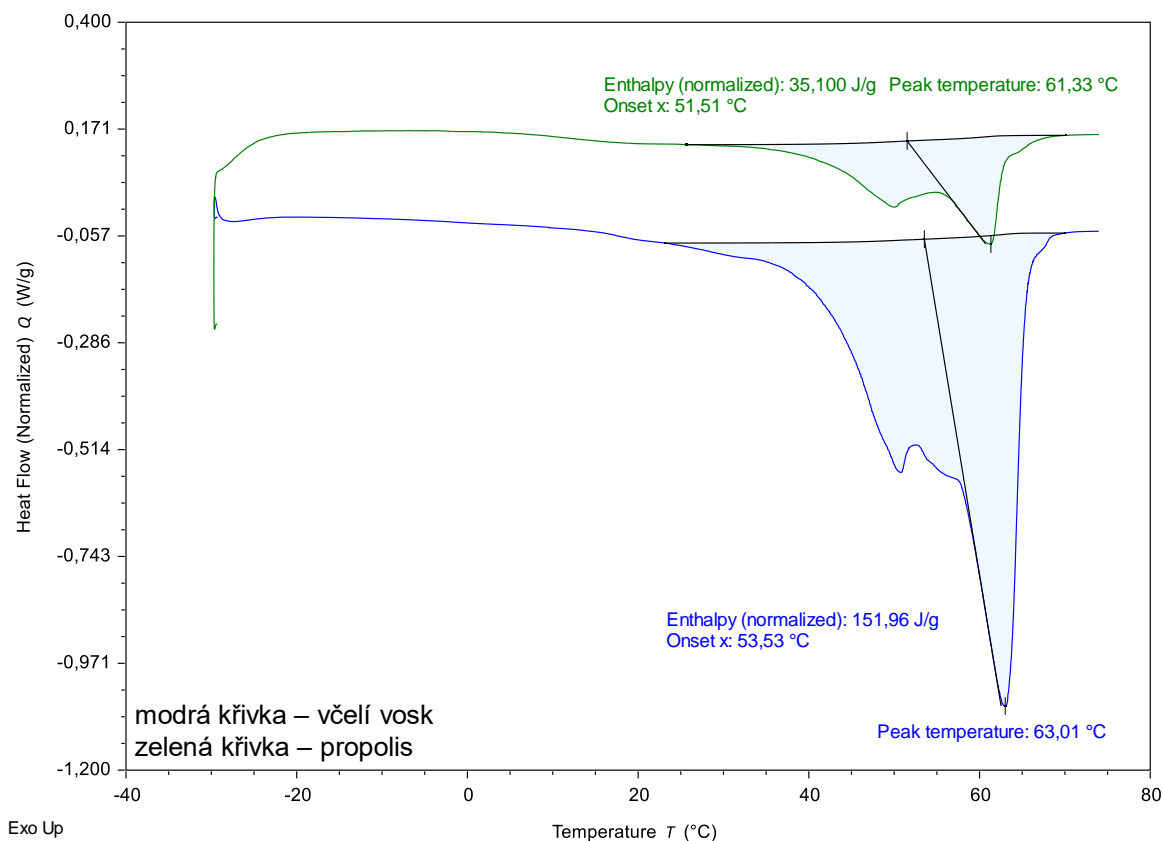
Obrázek 13: DSC záznam pro máslo, olivový olej, palmový olej a hovězí lůj

Na Obrázek 14 je vyčleněna skupina PCMs s fázovou přeměnou při teplotách pod 0 °C. Tyto oleje by uplatnění mohly najít v chladících, resp. mrazících systémech. Příkladem mohou být chladicí boxy v potravinářském průmyslu nebo izolované kontejnery na transportaci zboží sensiblního na výkyvy teplot. Dále u některých studovaných materiálů, konkrétně u aloe vera, konopného, mandlového, měsíčkového, ricinového, švestkového oleje a u oleje z pšeničných kukuřičných klíčků, neproběhl ani do teploty (-30) °C celý fázový proces tuhnutí. Neúplně DSC záznamy nejsou v práci uvedeny.



Obrázek 14: DSC záznam pro rakytníkový, arganový, dýňový, sójový a lněný olej

Na Obrázek 15 jsou DSC záznamy včelích produktů. Fázová přeměna včelího vosku i propolisu probíhá téměř totožně. Teplota píku u včelího vosku je 63,01 °C a teplota píku u propolisu je 61,33 °C. Značný rozdíl je v množství dodaného tepla pro průběh reakce. Hodnota entalpie včelího vosku činí 151,96 J/g. Hodnota entalpie propolisu je téměř 4,5krát nižší, a to 35,10 J/g. Z tohoto vyplývá, že jelikož je pro fázovou přeměnu včelího vosku potřeba více energie, je včelí vosk mnohem teplotně stabilnější materiál.



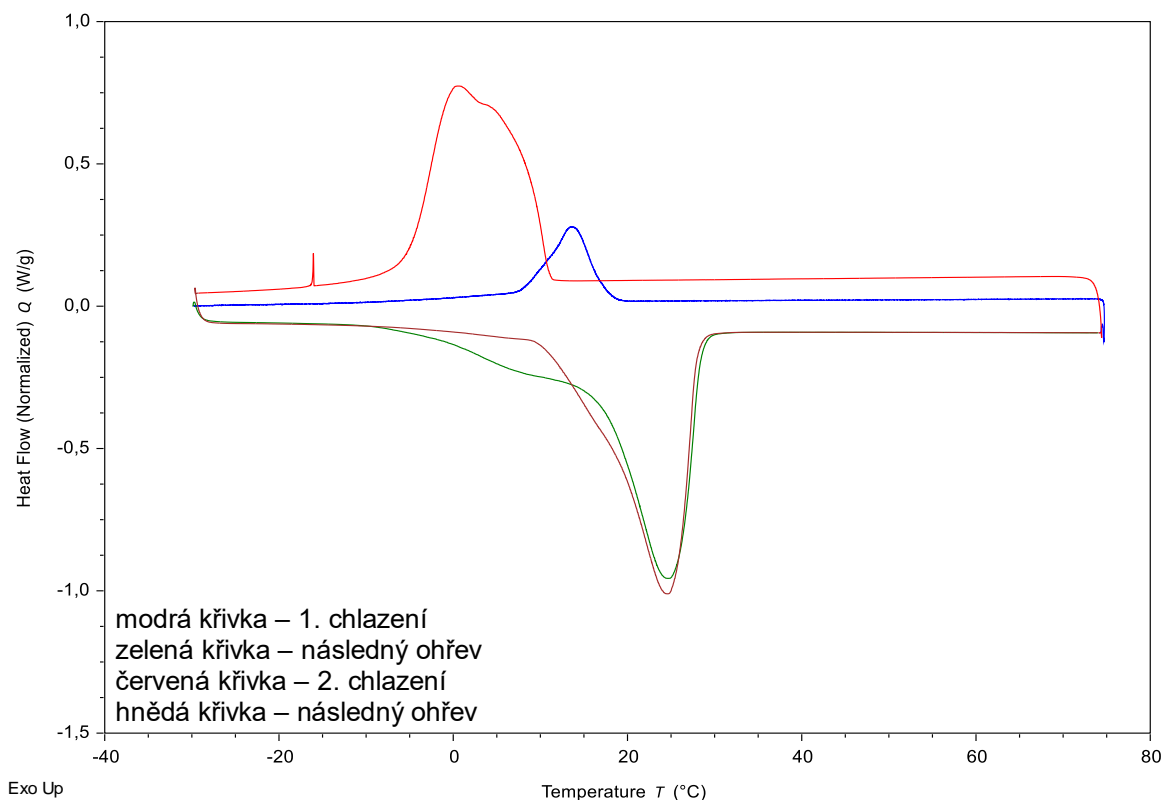
Obrázek 15: Výsledek DSC měření pro včelí vosk a propolis

4.2 Odezvy vybraných vzorků na různé rychlosti ohřevu

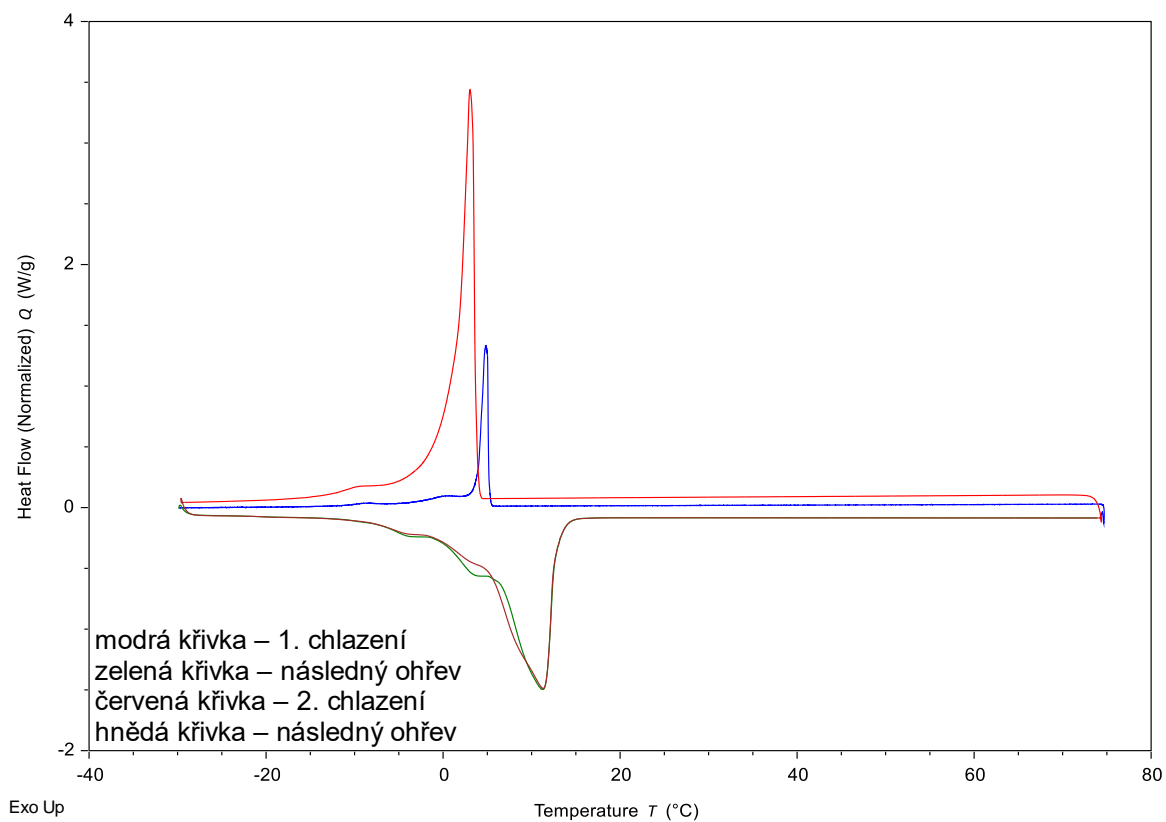
V této sérii měření bylo zkoumána odezva vybraných PCMs na různé rychlosti chlazení. Po prvním zahřívání rychlostí 5 °C/min byl materiál ochlazen rychlostí 1 °C/min. Této části cyklu vždy odpovídá křivka modrá. Následný ohřev proběhl opět rychlostí 5 °C/min (zelená křivka). Po tomto ohřevu byl materiál ochlazován rychleji, a to rychlostí 5 °C/min, této části cyklu odpovídá vždy červená křivka. Poté byl vzorek opět zahříván obvyklou rychlostí 5 °C/min, což je zaznamenáno hnědou křivkou.

Na Obrázek 16 jsou vyneseny DSC záznamy získané výše uvedeným teplotním procesem pro kokosový olej. V tomto měření můžeme pozorovat posun píků rychlejšího chlazení (červená křivka) doleva. Tudíž teploty, při kterých docházelo k uvolňování tepla a tuhnutí, jsou nižší než při pozvolnějším chlazení. U kokosového oleje, i po rozdílných rychlostech v ochlazování, nedošlo ke změnám v chování materiálu při zahřívání. Z tohoto vyplývá, že proces tání oleje není ovlivněn a zatížen teplotní historií.

Na Obrázek 17 lze pozorovat chování jojobového oleje. Ten, stejně jako olej kokosový, při rychlejším chlazení tuhne při nižších teplotách. Při následném stejně rychlém zahřívání se jeho chování nijak neliší. U jojobového oleje také není proces tání ovlivněn teplotní historií.

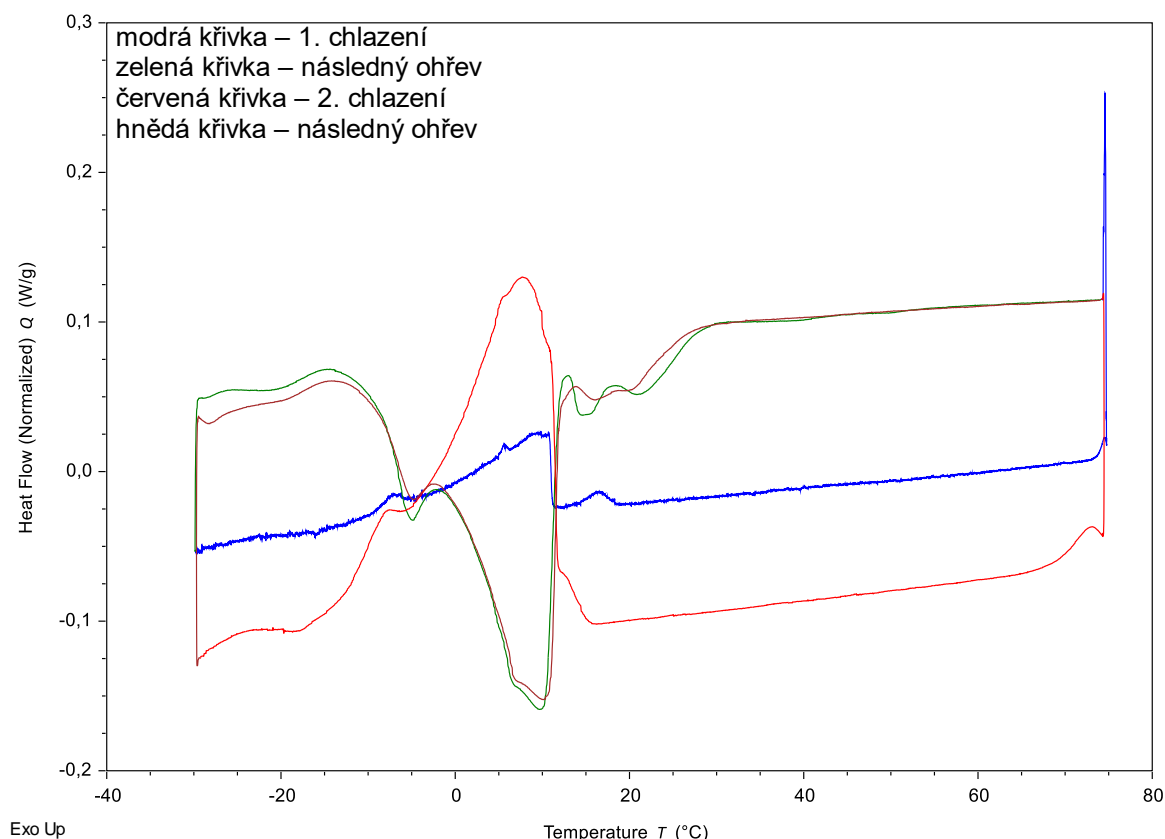


Obrázek 16: DSC záznam pro kokosový olej s různými rychlostmi chlazení a následným ohřevem



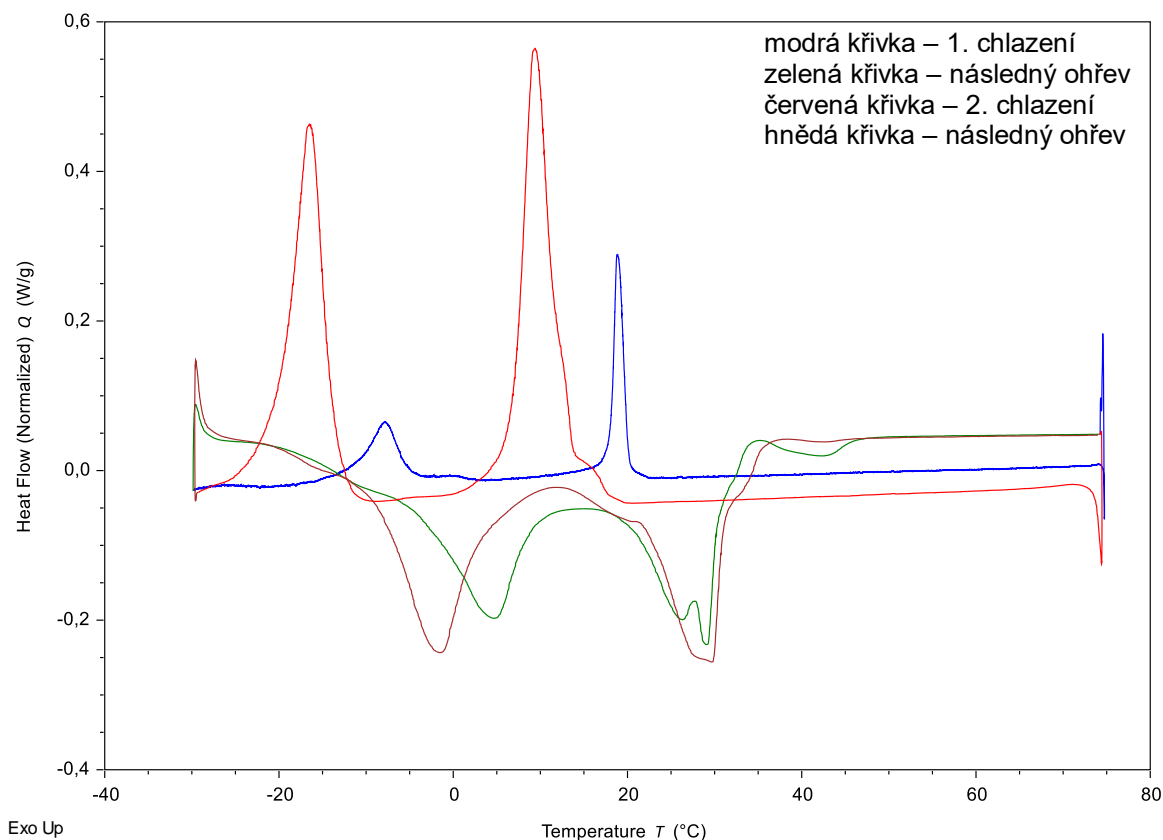
Obrázek 17: DSC záznam pro jojobový olej s různými rychlostmi chlazení a následným ohřevem

Na Obrázek 18 jsou znázorněny cykly pro bambucké máslo. V tomto případě poloha exotermické píku při obou chlazeních zcela koreluje. Rozdílná výška odpovídá rozdílné rychlosti změny teploty. V případě, že je vzorek ochlazován rychle, k jeho fázové přeměně je potřeba více energie. Pokud je vzorek ochlazován pomaleji, materiál má více času zareagovat na měnící se teplotu a změny ve skupenství mají tak mají více času na proběhnutí. Díky tomuto je pík pomalejšího chlazení výrazně nižší. U bambuckého másla, i po rozdílných rychlostech v ochlazování, nedošlo ke změnám v chování materiálu při následném zahřívání.



Obrázek 18: DSC záznam pro bambucké máslo s různými rychlostmi chlazení a následným ohřevem

Na Obrázek 19 je znázorněno chování vepřového sádla. U tohoto materiálu můžeme pozorovat změny v chování materiálu při obou cyklech. Stejně jako u kokosového a jojobového oleje dochází k posunu exotermických píků rychlejšího chlazení k nižším teplotám. Při druhém ohřevu vzorku můžeme pozorovat mnohem hladší křivku, což odpovídá pozvolnějšímu průběhu fázové přeměny. Poloha píků druhého ohřevu odpovídá chování vepřového sádla znázorněné na Obrázek 12.



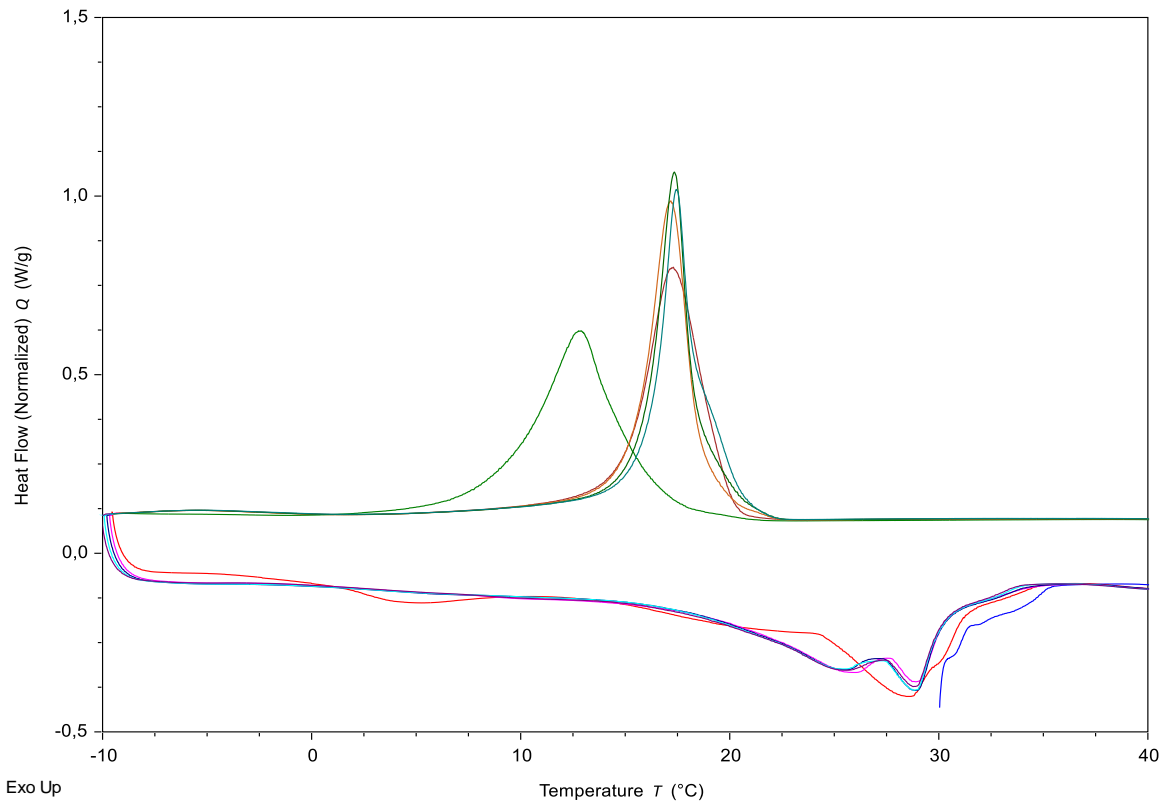
Obrázek 19: DSC záznam pro vepřové sádlo s různými rychlostmi chlazení a následným ohřevem

4.3 Odezva materiálů na opakování cyklů

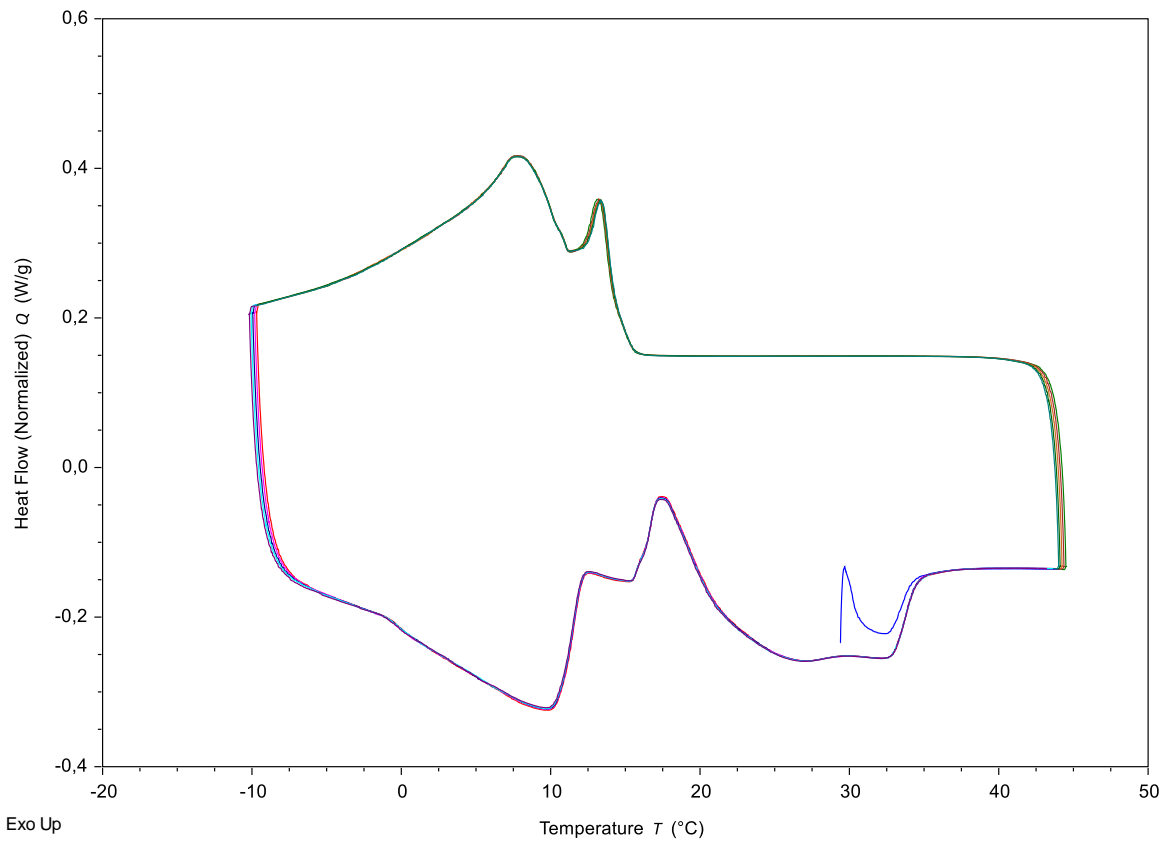
V neposlední řadě byla testována krátkodobá stabilita vybraných vzorků při opakovaných přeměnách. Z analyzovaných vzorků jsou zde uvedeny výsledky pro vepřové sádlo a máslo. Vzorky byly podrobeny ohřevu a chlazení za konstantní rychlosti 5 °C/min. Cyklus byl opakován 6x. Teplotní rozsah byl oproti předcházejícím měřením zúžen na interval (-10)–40 °C, tak aby se co nejvíce přiblížil reálným podmínkám, kterým by byl materiál v případě aplikace vystaven.

Na Obrázek 20 jsou vyneseny cykly vepřového sádla. U tohoto materiálu můžeme v prvním cyklu pozorovat odlišné chování (červená a zelená křivka). Po proběhnutí prvního cyklu ohřevu a chlazení se materiál ustálil a změny v chování dále nevykazoval. I přes prvotní odchylky by se dalo vepřové sádlo považovat za krátkodobě stabilní materiál.

Na Obrázek 21 je záznam kuchyňského másla při opakovaných cyklech ohřevu a chlazení. Z výsledných křivek můžeme usoudit, že máslo je krátkodobě stabilní materiál, a i po několika opakováních nevykazuje změny v chování.



Obrázek 20: DSC záznam cyklů ohřevu a chlazení pro vepřové sádlo



Obrázek 21: DSC záznam cyklů ohřevu a chlazení pro maslo

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se věnuje studiu termických vlastností vybraných přírodních materiálů. S využitím metody diferenční kompenzační kalorimetrie byly zkoumány materiály s cílem určit takové, které by mohly být potenciálně využitelné v tepelně akumulacích systémech aplikovaných ve stavbách mírného klimatického pásu. Testováno bylo celkem 23 přírodních materiálů.

Po základní analýze všech vzorků v rozsahu teplot (–30) až 70 °C byly výsledné DSC záznamy zhodnoceny a materiály rozděleny do skupin dle teploty tání. Vyhovující materiály mají fázovou přeměnu při teplotách 10 až 25 °C a jsou jimi jojobový a kokosový olej s teplotou tání 11,3 °C, resp. 24,6 °C. S ohledem na teplotu tání těchto materiálů by mohly být využity k termoregulaci budov v různých klimatických podmínkách. Materiály spadající do skupiny s teplotou tání pod 0 °C, tj. různé oleje, by mohly být v PCMs aplikacích využívány pro zabezpečení např. zmražených potravin.

V další části byla zkoumána odezva materiálů na rozdílné rychlosti chlazení. Vzorky kokosového a jojobového oleje, bambuckého másla a vepřového sádla nevykazovaly na rozdíl od ostatních materiálů významné rozdíly v odezvě.

V neposlední řadě byla v užším teplotním rozsahu testována krátkodobá stabilita vepřového sádla a másla. Vzorky byly podrobeny 6 cyklům zahřívání a chlazení. Až na odchylku v prvotním cyklu u vepřového sádla se oba materiály jeví jako krátkodobě teplotně stabilní.

Výsledkem této bakalářské práce je teplotní charakterizace řady přírodních materiálů a vyčlenění skupinu těchto materiálů vhodných pro další zkoumání v oblasti PCMs aplikací.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HOSSAIN, Md. Tanvir, Md. Abdus SHAHID, Md. Yousuf ALI, Soumen SAHA, Mohammad Salman Ibna JAMAL a Ahasan HABIB. Fabrications, Classifications, and Environmental Impact of PCM-Incorporated Textiles: Current State and Future Outlook. *ACS Omega* [online]. 2023, **8**(48), 45164-45176 [cit. 2024-02-20]. ISSN 2470-1343. Dostupné z: doi:10.1021/acsomega.3c05702
- [2] *Multifunctional Phase Change Materials* [online]. Elsevier, 2023 [cit. 2024-04-24]. ISBN 9780323857192.
- [3] A. YADAV, Mahendran SAMYKANO, A. K. PANDEY, V.V. TYAGI, R. DEVARAJAN, K. SUDHAKAR a M. M. NOOR. A Systematic Review on Bio-Based Phase Change Materials. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering* [online]. 2023, **20**(2), 10547-10558 [cit. 2023-11-08]. ISSN 2180-1606. Dostupné z: doi:10.15282/ijame.20.2.2023.16.0814
- [4] OKOGERI, Otu a Vassilis N. STATHOPOULOS. What about greener phase change materials? A review on biobased phase change materials for thermal energy storage applications. *International Journal of Thermofluids* [online]. 2021, **10** [cit. 2023-11-08]. ISSN 26662027. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijft.2021.100081
- [5] GIRO-PALOMA, Jessica, Mònica MARTÍNEZ, Luisa F. CABEZA a A. Inés FERNÁNDEZ. Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials (MPCM): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2016, **53**, 1059-1075 [cit. 2024-04-27]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.09.040
- [6] MEHLING, Harald, Michael BRÜTTING a Thomas HAUSSMANN. PCM products and their fields of application - An overview of the state in 2020/2021. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, **51** [cit. 2024-04-09]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.104354
- [7] KHAN, Junaid a Prashant SINGH. Review on phase change materials for spacecraft avionics thermal management. *Journal of Energy Storage* [online]. 2024, **87** [cit. 2024-04-26]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2024.111369
- [8] PIELICHOWSKA, Kinga, Piotr SZATKOWSKI a Krzysztof PIELICHOWSKI. PCMs in biomedical applications. In: *Multifunctional Phase Change Materials* [online]. Elsevier, 2023, s. 411-444 [cit. 2024-04-24]. ISBN 9780323857192. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-85719-2.00014-6
- [9] PRIME, R. Bruce, Joseph D. MENCZEL, ed. *THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS, Fundamentals and Applications*. Wiley, 2009. ISBN 978-0-471-76917-0.
- [10] BLAŽEK, Antonín. *Termická analýza*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1972. Řada chemické literatury.
- [11] ZÝKA, Jaroslav. *Analytická příručka*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1963, 860 s.
- [12] ROSICKÝ, J. *Termická analýza*. Praha, 1989.

- [13] HAINES, P. J. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. 29. Cambridge: NBN International, 2007, , 236 s. ISBN 0854046100.
- [14] TITĚRA, Dalibor. *Včelí produkty mýtů zbavené: med, vosk, pyl, materi kašička, propolis, včelí jed*. 1. vyd. Praha: Brázda, 2006, 175 s. : il. ISBN 80-209-0347-X.
- [15] PŘIDAL, Antonín. Včelí vosk – složení a využití. *Moderní včelař*. 2007, **4(5)**, 20-21. ISSN 1214-5793.
- [16] KADLEC, Pavel. *Technologie potravin I*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002a, 300 s. : il. ISBN 80-7080-509-9.
- [17] KADLEC, Pavel. *Technologie potravin II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002b, 236 s. : il. ISBN 80-7080-510-2.
- [18] KUSMIREK, Jan. *Tekuté slunce: rostlinné oleje pro masáže, aromaterapii, kosmetiku a výživu*. 1. vyd. Přeložil Viola SOMOGYI, přeložil Oldřich VYHNÁLEK. Praha: One Woman Press, 2005. ISBN 80-86356-41-8.
- [19] ADVERTISING-MEDIA.CZ. Co jste nevěděli o Propolisu. In: *Antibakteriální propolis, propolisová tinktura, mast* [online]. [cit. 2024-05-06]. Dostupné z: <https://www.ivcelarstvi.cz/propolis-310/>
- [20] OCKERMAN, Herbert W. a Conly L. HANSEN. *Animal By-Product Processing & Utilization* [online]. CRC Press, 1999 [cit. 2024-05-06]. ISBN 9781482293920. Dostupné z: doi:10.1201/9781482293920
- [21] LEE, Jiwon a Silvana MARTINI. Modifying the physical properties of butter using high-intensity ultrasound. *Journal of Dairy Science* [online]. 2019, **102(3)**, 1918-1926 [cit. 2024-05-06]. ISSN 00220302. Dostupné z: doi:10.3168/jds.2018-15075
- [22] HRNČÍŘOVÁ, Dana a Jolana RAMBOUSKOVÁ. *Výživa a zdraví*. Praha: Ministerstvo zemědělství, odbor bezpečnosti potravin, 2012. ISBN 978-80-7434-071-0.
- [23] JURA_ČERMÁK. Dadalova kuchařka. In: *Nenalezený vydavatel* [online]. [cit. 2024-05-06]. Dostupné z: <https://dadala.hyperlinx.cz/mas/masr0014.html>
- [24] AUTOR, Nenalezený. Shea Butter, Refined, High Melt Point. In: *Majestic Mountain Sage, Inc* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://www.thesage.com/products/shea-butter-refined-high-melt-point>
- [25] WISNIAK, Jaime. *The Chemistry and Technology of Jojoba Oil*. The American Oil Chemists Society, 1987. ISBN 978-0-935315-17-2.
- [26] AUTOR, Nenalezený. Coconut oil. In: *Transport Informations Service* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: https://www.tis-gdv.de/tis_e/ware/oele/kokosoel/kokosoel-htm/
- [27] AUTOR, Nenalezený. Almond oil. In: *Cosmacon* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://www.cosmacon.de/en/glossary/almond-oil/>
- [28] AUTOR, Nenalezený. Oils - Melting points. In: *Melting points* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/oil-melting-point-d_1088.html

- [29] CARPENTER, S. R., N. F. CARACO, D. L. CORRELL, R. W. HOWARTH, A. N. SHARPLEY a V. H. SMITH. NONPOINT POLLUTION OF SURFACE WATERS WITH PHOSPHORUS AND NITROGEN. *Ecological Applications* [online]. 1998, **8**(3), 559-568 [cit. 2023-12-02]. ISSN 1051-0761. Dostupné z: doi:10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2
- [30] PUBCHEM. Oleic Acid. In: *CID 445639 - PubChem* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639>
- [31] PUBCHEM. Palmitic Acid. In: *CID 985 - PubChem* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/985>
- [32] PUBCHEM. Linoleic Acid. In: *CID 5280450 - PubChem* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5280450>
- [33] PUBCHEM. Stearic Acid. In: *CID 5281 - PubChem* [online]. [cit. 2024-05-07]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5281>
- [34] BRZEZINA, Jáchym. infoviz. In: *Teploty vzduchu v evropských hlavních městech* [online]. [cit. 2024-05-09]. Dostupné z: <https://infoviz.cz/graphic.php?ID=130>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PCMs – materiály s fázovou přeměnou

bio-PCMs – bio-based materiály s fázovou přeměnou

DSC – diferenční kompenzační kalorimetr

TES – tepelně-akumulační systém

TA – termická analýza

TGA – termogravimetrická analýza

DTG – derivační termogravimetrie

DTA – diferenční termická analýza

DDTA – derivační diferenční termická analýza