UNIVERZA V LJUBLJANI NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA

DOKTORSKA DISERTACIJA

POLONA KRANER ZRIM

LJUBLJANA 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI NARAVOSLOVNOTEHNIŠKA FAKULTETA ODDELEK ZA TEKSTILSTVO, GRAFIKO IN OBLIKOVANJE

UPORABNE LASTNOSTI TEKSTILIJ Z VGRAJENIMI AEROGELNIMI KOMPOZITI

DOKTORSKA DISERTACIJA

POLONA KRANER ZRIM

LJUBLJANA, november 2015

UNIVERSITY OF LJUBLJANA FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND ENGINEERING DEPARTMENT OF TEXTILES, GRAPHIC ARTS AND DESIGN

APPLICABLE PROPERTIES OF TEXTILES WITH INTEGRATED AEROGEL COMPOSITES

Ph.D. THESIS

POLONA KRANER ZRIM

LJUBLJANA, november 2015

IZJAVA

Podpisana Polona Kraner Zrim, rojena 15. 3. 1985 v Mariboru, izjavljam, da je doktorska disertacija z naslovom *Uporabne lastnosti tekstilij z vgrajenimi aerogelnimi kompoziti* rezultat mojega raziskovalnega dela.

Polona Kraner Zrim

Študijski program: doktorski študijski program 3. stopnje Tekstilstvo, grafika in tekstilno oblikovanje **Področje**: tekstilstvo

Ime in priimek: Polona Kraner Zrim

Kraj: Ljubljana *Leto*: 2015

Število strani: 112 **Število slik**: 64 **Število preglednic**: 28 **Število literaturnih virov**: 98 **Število prilog**: 2

Mentorica: izr. prof. dr. Tatjana Rijavec (Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta) *Somentor*: red. prof. dr. Igor B. Mekjavić (Inštitut Jožef Stefan)

Komisija za zagovor doktorske disertacije:

Predsednica: red. prof. dr. Petra Eva Forte Tavčer *Članica*: izr. prof. dr. Tatjana Rijavec *Član*: red. prof. dr. Igor B. Mekjavić *Članica*: izr. prof. dr. Matejka Bizjak *Članica*: izr. prof. dr. Simona Jevšnik

Zagovor doktorske disertacije:

Ljubljana, 4.december.2015

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici izr. prof. dr. Tatjani Rijavec in somentorju red. prof. dr. Igorju B. Mekjaviću za vodenje in pomoč pri pripravi doktorske disertacije.

Zahvaljujem se tudi podjetju Alpina, d. o. o., ki mi je omogočilo doktorski študij mlade raziskovalke v gospodarstvu, in vsem zaposlenim, ki so mi pomagali pri izvedbi meritev.

Zahvala gre tudi podjetjem Aerogel CARD, d. o. o., StiroLAB, d. o. o., in BSH Hišni aparati, d. o. o., za izposojo merilne opreme in strokovne nasvete.

Za spodbude in pomoč se iskreno zahvaljujem svojim staršem in možu za vse nasvete in strokovne debate.

Doktorsko disertacijo posvečam svoji družini. Vsem, ki so, ki so bili in ki še bodo.

Operacijo je delno financirala Evropska unija, in sicer iz Evropskega socialnega sklada, v okviru Operativnega programa razvoja človeških virov za obdobje 2007–2013.

IZVLEČEK

V pričujoči disertaciji SO predstavljene uporabne lastnosti toplotno visokoizolativnega laminata, izdelanega iz silicijevega aerogelnega kompozita Pyrogela[®] 2250 in neporozne paroprepustne membrane SympaTex[®], ojačene s poliestrskim snutkovnim pletivom. Da bi preprečili neposreden stik s silicijevim aerogelom in onemogočili širjenje aerogelnega prahu, ki nastane pri drobljenju aerogla ob prepogibanju, je bila izvedena obojestranska laminacija aerogelnega kompozita z membrano. Proučevani so bili morfološka zgradba, debelina, ploščinska masa, natezne lastnosti, odpornost na razslojevanje, prepustnost vodne pare, toplotna prevodnost in toplotni upor na novo razvitega laminata in referenčnih materialov, ki so v rabi v obutveni industriji. Toplotna prevodnost laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita je znašala 16 mW/m·K, prepustnost vodne pare pa 1.31 mg/cm²·h. Za raziskavo vpliva prepogibanja in drobljenja silicijevega aerogela v laminatu smo laminat izpostavili 30.000-kratnemu cikličnemu prepogibanju. Prepogibanje ni imelo znatnega vpliva na toplotni upor in paroprepustnost laminata, vplivalo je na zmanjšanje natezne trdnosti in poslabšalo odpornost proti razslojevanju. Zaradi visoke togosti laminiranega aerogelnega kompozita je bila izdelana prekatna konstrukcija laminata, ki omogoča njegovo uporabo tudi pri obutvi. Za študij vpliva prekatov na prepustnostne lastnosti laminata so bili pripravljeni vzorci iz laminiranega aerogelnega kompozita z različnim deležem in porazdelitvijo prekatov. Prekati niso spremenili prepustnosti vodne pare laminata, a so imeli v primerjavi z laminati brez prekatov maniši toplotni upor. V zadnjem delu raziskave so bili iz laminatov izdelani različni vzorci v obliki, ki ponazarja tridimenzionalni izolativni sloj v obutvi. Toplotni upor in prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev iz novorazvitega laminata in referenčnih materialov ter referenčne obutve sta bila izmerjena s pomočjo nožnega manikina. V raziskavi je bilo ugotovljeno, da je na novo razviti laminat primeren kot toplotnoizolacijski material za varovalno obutev za nošenje v okolju s skrajno nizkimi temperaturami.

Ključne besede: laminiran silicijev aerogelni kompozit, osebna varovalna oprema, obutev, toplotni upor, prepustnost vodne pare, nožni manikin, Pyrogel

ABSTRACT

The present thesis describes the applicable properties of a newly developt laminate of commercially-produced silica aerogel composite called Pyrogel[®] 2250 and a nonporous membrane called SympaTex[®], which is reinforced with polyester warp knitted fabric. The silica aerogel composite turns to dust when crushed during flexing and was thus laminated on both sides to prevent direct skin contact and the spreading of aerogel dust into the environment. The laminate was characterized for its morphological structure, thickness, mass per unit area, stiffness, tensile properties, delamination, water vapor pearmeability, thermal conductivity and thermal resistance. The newly developed laminate was compared to other materials which are usally used as isolative materials in footwear. The thermal conductivity of the laminate amounted to 16 mW/m K. and the water vapor permeability to 1.31 mg/cm² h. The laminated silica aerogel composite was subjected to 30,000 cycles of flexing. It was discovered that flexing had no significant effect on the thermal resistance and water vapor permeability, but it increased the tendency of to delamination and deteriorated its tensile properties. Because of the high stiffness a sectional construction of the laminate was introduced to make it suitable for the use in footwear. To study the influence of sections, samples of laminated silica aerogel composites with different proportion and distribution of sections inside of the aerogel composite were preapeard. Sections did not have an impact on the water vapor pearmeability, but they lower the thermal resistance. In the final part of the research different samples of laminated aerogel composites were preapared in a threedimensional form as an insulative layer in footwear. The thermal resistance and water vapor pearmeability of the new laminate and reference samples as well as on reference footwear were measured on a foot manikin. The thesis confirms that the newly developed laminate is suitable for introduction in protective footwear designed for use in environments with extremely low temperatures

Keywords: laminated silica aerogel composite, personal protective equipment, footwear, thermal resistance, water vapor permeability, foot manikin, Pyrogel

POVZETEK

Varovanje telesa v okoljih z ekstremnimi temperaturami ustvarja potrebo po toplotno visokoizolativnih oblačilih in obutvi, ki so izdelani iz posebnih tekstilij z velikim toplotnim uporom. Pri nizkih temperaturah in majhni telesni aktivnosti, ko človeškemu telesu ne uspe več proizvesti dovolj toplote, da bi ustrezno nadomestilo toplotno izgubo zaradi temperaturne razlike med človeškim telesom in okoljem, je treba človeško telo učinkovito varovati z materiali z zelo visoko toplotno izolativnostjo. Tehnološki razvoj je usmerjen predvsem v visokotehnološke in večfunkcionalne tekstilije, optimizirane za določen namen uporabe, kot na primer optimiziranje dobrih izolativnih lastnosti za oblačila za zimske športe. V doktorski disertaciji avtorica nadaljuje raziskavo visokoizolativnega silicijevega aerogelnega kompozita, prvotno namenjenega za izolacijo stavb, cevi, motorjev itd., ki ga je konstrukcijsko prilagodila in vgradila v oblačila in obutev za pilote ultralahkih letal. Silicijev aerogelni kompozit je s tekstilijo ojačen silicijev aerogel. Silicijev aerogelni kompozit se v primerjavi s čistim silicijevim aerogelom odlikuje po boljših nateznih lastnostih in upogibljivosti. Na voljo so zelo tanki silicijevi aerogelni kompoziti, tudi do 2 mm, kar je sprejemljiva debelina za uporabo pri oblačilih in obutvi. Pomanjkljivosti silicijevih aerogelnih kompozitov pri uporabi so povezane s krhkostjo matrice: drobljenje silicijevega aerogela in prašenje povzročata težave v samem tehnološkem procesu in pri uporabi izdelkov s silicijevim aerogelom, še zlasti tam, kjer je aerogel v neposrednem stiku s človeško kožo. Da bi preprečili prašenje, smo v raziskavi izdelali z membrano obojestransko laminiran silicijev aerogelni kompozit. Proučili smo njegove lastnosti z vidika uporabnosti za toplotno izolacijo obutve pri skrajno nizkih temperaturah, predvsem toplotnoizolacijske lastnosti. Razvili smo specifično prekatno konstrukcijo, ki izboljša upogibljivost laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita, in proučili, kako prekati vplivajo na prepustnostne lastnosti laminata. V raziskavo smo vključili tudi materiale, ki se uporabljajo za zimsko športno obutev (preglednica P1). Iz silicijevega aerogelnega kompozita (AK) in paroprepustne membrane (LM) smo izdelali petslojni laminiran silicijev aerogelni kompozit (LAK), njegovi različici, ki se medsebojno razlikujeta po oritacijii LM in AK (LAK_{II}, LAK_L), in različne laminate s prekatnimi strukturami in perforacijami (LAK I, LAK +, LAK II, LAK #, LAK ::, LAK).

Preglednica P1: Izhodiščni materiali

Oznake	Opis
AK	Silicijev aerogelni kompozit Pyrogel [®] 2250, proizvaljalec Aspen Aerogel, ZDA
1 1.4	Membrana SympaTex [®] z ojačitvenim pletivom, proizvajalec Sympatex,
	Nemčija
Т	Vlaknovina Thinsulate™, proizvajalec 3M, ZDA
E	Štirislojni laminat eVent®, proizvajalca eVent®FABRICS, ZDA
DF	Dvostransko usnje s krznom, proizvajalec Pistolesi, Italija
U	Usnje, prozvajalec Pistolesi, Italija

Proučili smo morfološko zgradbo, debelino, ploščinsko maso, natezne lastnosti, odpornost proti razslojevanju, prepustnost vodne pare in toplotni upor laminata ter jih primerjali z lastnostmi referenčnih materialov, ki jih uporabljajo v čevljarski industriji (T, E, DF, U). Za raziskavo vpliva linijskega prepogibanja in drobljenja silicijevega aerogela v laminatu smo silicijev aerogelni kompozit in laminati izpostavili 30.000-kratnemu cikličnemu prepogibanju (vzorca AK-f in LAK-f). Iz laminiranih vzorcev smo izdelali tridimenzionalne nogavice Nog 1, Nog 2, Nog 3, Nog 4, Nog 5, ki pomenijo izolativne sloje za obutev. Tridimenzionalne vzorce smo izdelali tudi iz dveh referenčnih materialov Nog T in Nog E. V raziskavo smo vključili štiri pare obutve: obutev iz dvostranskega usnja s krznom (Čev DF), pohodno obutev (TREK), obutev za tek na smučeh (CROS) in obutev za smučanje (SKI). Toplotni upor in prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev iz laminata in referenčnih materialov ter referenčne obutve smo izmerili na nožnem manikinu. Rezultati meritev so predstavljeni v preglednicah P2–P4.

Debelina laminata je primerljiva ali nekoliko večja od debeline referenčnih izolacijskih materialov, ki jih danes uporabljajo v oblačilih in obutvi. Ploščinska masa laminata je 652 g/m² in je večja od primerjanih materialov, razen krzna. Natezna trdnost laminata 1,70–4,50 MPa je primerljiva s štirislojnim laminatom eVent[®] in je za uporabo v oblačilih in obutvi zadostna brez dodatnih ojačitev. Upogibna kompleksna togost laminata je za 33-krat večja od štirislojnega laminata eVent[®] in skoraj 200-krat večja kot pri usnju, kar pa ne ovira njegove rabe v obutvi.

V obutev so poleg dokaj togega podplata vgrajeni še različni ojačitveni materiali v prstnem predelu in opetju. Prepogibanju sta bolj izpostavljena le predel narta in podplat. Razslojevanje laminata z merjenjem sile, potrebne za ločitev membrane od silicijevega aerogelnega kompozita, je pokazalo na enakomerno zlepljenost plasti po celotni površini na obeh straneh laminata, iz česar ocenjujemo, da je bila laminacija izbrane membrane na silicijev aerogelni kompozit na ploskovni toplotni stiskalnici ustrezna. Toplotni upor laminata, 0,1772 Km²/W, je dvakrat večji kot pri vlaknovini Thinsulate[™] in štirislojnem laminatu eVent[®], vendar skoraj za polovico manjši kot pri dvostranskem usnju z ovčjim krznom. Prepustnost vodne pare laminata, 1,31 mg/(cm²h), je 12,5-krat manjša kot pri štirislojnem laminatu eVent[®], ki je med primerjanimi materiali, ki so tudi vodoneprepustni, dosegel najvišjo vrednost. Meritve, opravljene na vzorcih s prekati (preglednica P3), potrjujejo vpliv prekatov na toplotni upor. Vzorci LAK# z največjim, 18-odstotnim deležem prekatov, so imeli najmanjše izmerjene toplotne upornosti. Toplotna upornost LAK# je za 13 % manjša od toplotne upornosti LAK-a brez prekatov. Ker je paroprepustnost določena s prepustnostjo membrane, ki tudi pri vzorcih LAK s prekati v celoti prekriva površino vzorcev, se vzorci s prekati po paroprepustnosti ne razlikujejo od tistih brez prekatov. Zmanjšanja toplotnega upora ni bilo opaziti pri meritvah tridimenzionalnih vzorcev LAK. Ravno nasprotno, vzorci s prekati so se ohlapno prilegali manikinu, zato je bila plast zraka v vzorcu debelejša, izmerjen toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev, ki so imeli več prekatov, pa nekoliko večji. Razlike med različnimi vzorci Nog LAK so bile relativno majhne, saj sta vpliv plasti zraka v vzorcih in vpliv upora mejne zračne plasti večja od vpliva manjšega upora na mestih prekatov. Prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev, izdelanih iz laminata, je manjša kot pri Nog T, Nog E in Čev DF in večja od prepustnosti vodne pare vzorcev TREK, CROS in SKI. Prototipni izolativni sloji iz laminata dosegajo le nekoliko manjši ali enak toplotni upor kot cela obutev, sestavljena iz sendviča materialov, kot na primer Čev DF, TREK, CROS in SKI. Če bi izolativne sloje v omenjenih obutvah zamenjali z materialom LAK, bi bistveno izboljšali njihovo toplotno izolativnost.

Preglednica P2: Lastnosti izhodiščnih materialov, laminata (LAK) in materialov po cikličnem prepogibanju (AK-f in LAK -f)

Legenda: Debelina pri obremenitvi 2,5 kPa – d, ploščinska masa – m, kompleksna togost – U_k, natezna trdnost – σ_p , sila razslojevanja – F_R, toplotni upor – R, prepustnost vodne pare – PVP, v – vzdolžna smer preizkušanja, p – prečna smer preizkušanja.

Vzorec	d [mm]	m [a/m²]	$\overline{U_k}$	ס [M	[[] p Pa]	F _R	R [m²K/W]		PVP [mg/cm²·
	[]	19 1	[90]	v	р]	h]
LM	0,27	81,75	0,773	14,6	8,15	-		-	7,19
AK	2,72	496,5	90,12	1,30	2,04	-	0,1705	0,1712*	2,86
LAK _{II}	3.00	651.8	307,89	3,40	2,40	7 20	0 1772	0.4004*	1 31
LAK⊥	5,00	,	300,92	1,70	4,52	1,29	0,1772	0,1861*	1,01
AK-f	2,73	494,35	-	1,21	1,64	-	0,1	692*	7,7
LAK _{II} -f	3.00	651 74	-	2,84	1,86	6.03	0.1	838*	13
LAK⊥-f	0,00	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	-	1,43	3,65	0,00	0,1000		1,0
Т	2,11	215,4	4,19	0,10	0,13	-	0,0)661	17,1
E	2,85	319,3	8,91	4,63	4,84	-	0,0)822	16,35
DF	10,51	1263,8	-	-	-	-	0,3	3196	11,8
U	1,53	936,9	1,56	6,17	6,97	-		-	11,5

*Meritve so bile opravljene na istih vzorcih pred prepogibanjem in po njem.

Preglednica P3: Lastnosti vzorcev LAK s prekati

Vzorec	Toplotni upor	Prepustnost vodne pare
	[m²K/W]	[mg/cm²·h]
LAK	0,1861	1,3
LAK I	0,1761	-
LAK II	0,1645	-
LAK+	0,1666	-
LAK::	0,1645	-
LAK#	0,1616	-
LAK∘	-	1,35

Vzorec	Toplotni upor	Prepustnost vodne pare
	[m²K/W]	[mg/cm²·h]
Nog 1	0,1915	2,35
Nog 2	0,2035	2,87
Nog 3	0,2085	2,66
Nog 4	0,2095	2,76
Nog 5	0,210	2,87
Nog T	0,184	7,06
Nog E	0,143	6,04
Čev DF	0,215	7,06
TREK	0,21	1,13
CROS	0,22	1,23
SKI	0,205	0,61

Preglednica P4: Toplotni upor in prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev iz LAK, vzorcev iz referenčnih materialov in referenčne obutve

Prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev iz laminata je manjša kot pri Nog T , Nog E in Čev DF in večja od prepustnosti vodne pare vzorcev TREK, CROS in SKI. Prototipni izolativni sloji iz laminata dosegajo le nekoliko manjši ali enak toplotni upor kot cela obutev, sestavljena iz sendviča materialov, kot so na primer Čev DF, TREK, CROS in SKI. Če bi izolativne sloje pri omenjenih obutvah zamenjali z novorazvitim laminatom LAK, bi lahko bistveno izboljšali izolativnost obutve. Laminirani silicijevi aerogelni kompoziti so na podlagi izvedenih meritev primerni za toplotno izolacijo oblačil in obutve v ekstremnih temperaturnih okoljih. Toplotni upor in paroprepustnost laminata LAK sta po lastnostih konkurenčna materialom, ki se uporabljajo za zimsko obutev. S pravilnim oblikovanjem konstrukcije obutve in izbiro preostalih materialov v obutvi bi bilo mogoče izdelati obutev, katere lastnosti bi bile tudi cenovno primerljive z obutvijo za zimske športe.

VSEBINSKO KAZALO

IZ	ZVLEČ	ĊЕК	iv
A	BSTR	ACT	v
V	SEBIN	NSKO KAZALO	xi
K	(AZAL)	O PREGLEDNIC	xiv
K	(AZAL)	O SLIK	xvi
S	EZNA	M OKRAJŠAV IN SIMBOLOV FIZIKALNIH KOLIČIN	xx
S	EZNA	M OZNAK VZORCEV	xxiii
1	U	JVOD	1
2	Т	ΈΟRΕΤΙČNI DEL	6
	2.1	TOPLOTNO UDOBJE	6
	2.1.2	Kondukcija	
	2.1.2	Konvekcija	19
	2.1.3	Sevanje	
	2.1.4	Izparevanje	
	2.3	PRENOS TOPLOTE IN VLAGE SKOZI OBLAČILA	
	2.3.1	Enostavni model prenosa toplote skozi oblačila	
	2.3.2	Dvoparametrni model prenosa toplote skozi oblačila	
	2.3.3	Vrednosti toplotne izolativnosti oblačil	
	2.4	TOPLOTNA IZOLATIVNOST OBLAČIL V HLADNEM OKOLJU	
	2.5	SILICIJEVI AEROGELNI KOMPOZITI	
	2.5.1	Silicijev aerogel	
	2.5.2	Silicijevi aerogelni kompoziti	
	2.5.3	Uporaba silicijevega aerogelnega kompozita v oblačilih	
3	E	KSPERIMENTALNI DEL	41
	3.1	OPIS IN OZNAKE VZORCEV	41

	3.1.1	Izhodiščni materiali	41
	3.1.2	Vzorci laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita	44
	3.1.3	Vzorci laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita s prekati	46
	3.1.4	Tridimenzionalni vzorci	48
	3.2	METODE PREISKAV	52
	3.2.1	Debelina	52
	3.2.2	Ploščinska masa	52
	3.2.3	Upogibna togost	52
	3.2.4	Linijsko prepogibanje	53
	3.2.5	Natezne lastnosti	54
	3.2.6	Merjenje sile razslojevanja	55
	3.2.7	Prepustnost vodne pare	56
	3.2.8	Toplotna prevodnost	57
	3.2.9	Površinska temperatura, izmerjena z IR-kamero in termočleni	58
	3.2.10	Videz površine v stereomikroskopu	59
	3.2.11	Videz površja v elektronskem vrstičnem mikroskopu	59
	3.2.12	Toplotna prevodnost in prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev	v na
	manik	inu	59
	3.2.13	Statistična obdelava meritev	61
	3.3	REZULTATI MERITEV	63
	3.3.1	Lastnosti izhodiščnih materialov	63
	3.3.3	Lastnosti tridimenzionalnih vzorcev	81
4	R	AZPRAVA	85
	4.2	PRIMERJAVA LAMINATA Z REFERENČNIMI MATERIALI	89
	4.3	VPLIV PREPOGIBANJA NA LASTNOSTI LAMINATA	92
	4.4	VPLIV PREKATOV NA PREPUSTNOSTNE LASTNOSTI	94
	4.5	LASTNOSTI TRIDIMENZIONALNIH VZORCEV	96

5	SKLEPI	
6	LITERATURNI VIRI	
PRILO	OGA	113
BIBL	IOGRAFIJA	114

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Količina toplote, oddane pri različnih fizičnih aktivnostih (Parsons, 2003,
str. 142), izražena s standardnim metaboličnim ekvivalentom, MET, in
hitrostjo presnove11
Preglednica 2: Predvideno povečanje telesne aktivnosti zaradi nošenja osebne varovalne
opreme (Parsons, 2003, str.155)12
Preglednica 3: Toplotna prevodnost materialov pri sobni temperaturi (Çengel in Ghajar,
2011; www.aspenindo.com, 2015)18
Preglednica 4: Tipične vrednosti toplotne prestopnosti (Çengel in Ghajar, 2011)21
Preglednica 5: Emisivnosti materialov (Optotherm.com, 2015, str. 51)
Preglednica 6: Vrednosti toplotne izolativnosti oblačilnih sistemov (ISO 9920, 1995) 31
Preglednica 7: Oznake in opisi izhodiščnih materialov41
Preglednica 8: Vzorci laminiranega aerogelnega kompozita
Preglednica 9: Oznake, videz in opisi vzorcev laminata s prekati
Preglednica 10: Oznake, videzi in opisi tridimenzionalnih vzorcev
Preglednica 11: Laboratorijske preiskave, izvedene na izhodiščnih materialih in
laminiranih vzorcih62
Preglednica 12: Laboratorijske preiskave na manikinu, izvedene na tridimenzionalnih
vzorcih
Preglednica 13: Debelina izhodiščnih vzorcev
Preglednica 14: Debelina vzorcev po linijskem prepogibanju64
Preglednica 15: Ploščinska masa izhodiščnih vzorcev64
Preglednica 16: Ploščinska masa vzorcev po linijskem prepogibanju
Preglednica 17: Upogibna togost v vzdolžni in prečni smeri ter kompleksna togost
izhodiščnih vzorcev65
Preglednica 18: Natezne lastnosti izhodiščnih vzorcev
Preglednica 19: Natezne lastnosti vzorcev po linijskem prepogibanju
Preglednica 20: Sila razslojevanja in delo, opravljeno pri razslojevanju
Preglednica 21: Prepusnost vodne pare vzorcev izhodiščnih vzorcev
Preglednica 22: Prepustnost vodne pare vzorcev po linijskem prepogibanju
Preglednica 23: Toplotna prevodnost in toplotni upor izhodiščnih vzorcev
Preglednica 24: Toplotna prevodnost vzorcev po prepogibanju70

Preglednica 25: Izračunan toplotni upor prekatov v vzorcih	78
Preglednica 26: Prepustnost vodne pare vzorcev LAK s prekatom in brez prekata	78
Preglednica 27: Temperatura, izmerjena na termočlenih po vzpostavitvi ravnovesnih	
pogojev, temperatura okolice -10 °C	80
Preglednica 28: Toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev iz LAK-a s prekati	82

KAZALO SLIK

Slika 1: Shema dejavnikov in mehanizmov, ki vplivajo na toplotno ravnovesje človeškega
telesa po Berkeleyevem modelu (Thermoanalytics.com, 2015)
Slika 2: Enodimenzionalni prenos toplote skozi ravno ploščo s konstantno toplotno
prevodnostjo (Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str.10)
Slika 3: Radialni stacionarni prenos toplote skozi steno valja in steno krogle pri konstantni
toplotni prevodnosti (Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str.11)
Slika 4: Shematski prikaz zaporedno vezanih toplotnih uporov za večslojni material, kjer
so sloji x, y in z položeni17
Slika 5: Shematski prikaz vzporedno vezanih toplotnih uporov za sloj, sestavljen iz dveh
materialov z različnimi toplotnimi upori, ki ležita drug ob drugem
Slika 6: Naravna konvekcija ob pokončni in nagnjeni vroči plošči, kjer je T _s temperatura na
površini telesa in T _f temperatura tekočine (Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008,
<i>str.</i> 27)
Slika 7: Naravna konvekcija ob vodoravni plošči: a) vroča zgornja površina, b) hladna
spodnja površina, c) hladna zgornja površina, d) vroča spodnja površina, kjer je
T_s temperatura na površini telesa in T_f temperatura tekočine (Goričanec in
Črepinšek Lipuš, 2008, str. 28)20
Slika 8: Naravna konvekcija ob vodoravnem valju in krogli, kjer je T _s temperatura na
površini telesa in T _f temperatura tekočine (Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008,
<i>str.</i> 29)21
Slika 9: Spekter EMS s toplotnim sevanjem v območju valovnih dolžin od 10^{-7} do 10^{-4} m
Slika 10: Porazdelitev gostote toplotnega toka na enoto valovne dolžine v odvisnosti od
valovne dolžine pri dani temperaturi (Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str.
51)
Slika 11: Odvisnost temperature od toplote, potrebne za fazne prehode vode
(Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, 2015)27
Slika 12: Stopnja znojenja v odvisnosti od hitrosti teka, temperature in relativne zračne
vlažnosti (Sawka, 1992)
Slika 13: Shema enostavnega modela prenosa toplote
Slika 14: Shema dvoparameternega modela prenosa toplote
Slika 15: Vrednosti IREQ _{nevtralna} [Clo]

Slika 16: Vrednosti IREQ _{min} [Clo]
Slika 17: Shematski prikaz procesa izdelave silicijevega aerogela
Slika 18: Silicijev aerogel (SEM JSM-6060LV) (Rijavec, 2012)
Slika 19: Shematski prikaz priprave silicijevega aerogelnega kompozita
Slika 20: Shema kontinuirnega nanosa komponent za nastanek silicijevega aerogela na
vlaknovino (<i>Lee et al., 2010</i>)
Slika 21: Bala silicijevega aerogelnega kompozita $Pyrogel^{\mathbb{R}}$ 2250 (a) in videz površine v
stereomikroskopu (b)42
Slika 22: Toplotna prevodnost silicijevega aerogelnega kompozita Pyrogel [®] 2250
(www.aspenindo.com, 2015)
Slika 23: Dvostransko ovčje usnje s krznom (a) in ovčje usnje (b)44
Slika 24: Sloji laminiranega aerogelnega kompozita
Slika 25: Prikaz procesa laminiranja v dveh korakih na ploskovni toplotni stiskalnici 45
Slika 26: Shema vzorca LAK z enojno, 5 mm široko prekinitvijo izolativnega sloja AK 46
Slika 27: Postopek merjenja previsne dolžine preizkušanca za določitev upogibne togosti
materiala52
Slika 28: Vzorci v napravi Bennewart v izravnanem (a) in prepognjenem položaju (b) 54
Slika 29: Primer prepogibanega preizkušanca, pripravljenega za merjenje natezne trdnosti
Slika 30: Prikaz pripravljenih in vpetih vzorcev laminata za merjenje sile razslojevanja (EN
15619:2008)
Slika 31: Posodica s silikagelom za preizkušanje PVP56
Slika 32: Naprava Pegasil
Slika 33: Shema Lambdametra s simetrično konfiguracijo merilnikov toplotnega toka (BS
<i>EN</i> 12667:2002)57
Slika 34: Lambdameter (a) in merilna celica lambdametra (b)
Slika 35: Prikaz posameznih merilnih segmentov na nožnem manikinu 60
Slika 36: Krivulje sila/raztezek LAK _{II} vzdolžno in njegovih komponent, preizkušanih v
vzdolžni smeri
Slika 37: Krivulje sila/raztezek LAK_{II} in njegovih komponent, preizkušanih v prečni smeri
Slika 38: Krivulje sila/raztezek LAK $_{\perp_1}$ in njegovih komponent, preizkušanih v prečni smeri

Slika 39 Krivulje sila/raztezek LAK $_{\perp 2}$ in njegovih komponent, preizkušanih v vzdolžni
smeri
Slika 40: Povprečni krivulji razslojevanja vzorcev LAK in LAK-f68
Slika 41: Vzorci po razslojevanju: po odstranitvi ene membrane (a) in po odstranitvi obeh
membran (b)
Slika 42: Prečni prerez vzorca AK (a) in videz njegove površine (b), pri 50-kratni
povečavi; posneto na SEM71
Slika 43: Vlakna, izvelečena iz vlaknovine AK, pri 170-kratni povečavi (a) in pri 3500-
kratni povečavi (b); posneto na SEM71
Slika 44: Prečni prerez LAK (a) in njegove površine (b); posneto s svetlobnim
mikroskopom72
Slika 45: Spoj med M in AK v LAK v prečnem prerezu pri 550-kratni povečavi (a) in
površina membrane pri 150-kratni povečavi; posneto na SEM72
Slika 46: Prečni prerez vzorca T pri 33-kratni povečavi (a) in videz njegove površine pri
350-kratni povečavi (b); posneto na SEM73
Slika 47: Prečni prerez vzorca E pri 25-kratni povečavi (a) in videz njegove površine na
strani z membrano pri 27-kratni povečavi (b); posneto na SEM73
Slika 48: Prečni prerez vzorca U pri 35-kratni povečavi (a) in videz njegove površine pri
1000-kratni povečavi (b); posneto na SEM74
Slika 49: Videz površine vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b); posneto s
svetlobnim mikroskopom74
Slika 50: Videz površine vzorca AK pred prepogibanjem (a, c) in po njem (b, d) pri 350-
kratni povečavi; posneto na SEM75
Slika 51: Prečni prerez vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b) pri 27-kratni
povečavi; posneto na SEM; puščici na sliki (a) kažeta na meje med plastmi v
vzorcu AK75
Slika 52: Prečni prerez vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b); posneto na
stereomikroskopu; puščice na sliki (a) kažejo na meje med plastmi v vzorcu AK
Slika 53: Videz površine vzorca LAK pred prepogibanjem (a) in po njem (b) pri 27-kratni
povečavi; posneto na SEM76
Slika 54: Toplotna prevodnost vzorcev LAK v odvisnosti od deleža površine prekatov 77
Slika 55: Odvisnost toplotnega upora vzorcev LAK od deleža površine prekatov78
Slika 56: Odvisnost toplotne prevodnosti vzorcev LAK od razporeditve prekatov

Slika 57 Odvisnost toplotnega upora vzorcev LAK od razporeditve prekatov
Slika 58: Termogram vzorca LAK s križno razporeditvijo prekatov in shemo razporeditve
termočlenov
Slika 59: Posnetek nihanja temperature na posameznih termočlenih na vzorcu LAK s
križno razporeditvijo prekatov81
Slika 60: Toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev iz LAK-a s prekati
Slika 61: Povprečni toplotni upor vzorcev Nog LAK na posameznih segmentih
Slika 62: Primerjava povprečnega toplotnega upora vzorcev Nog LAK z refrenečnimi
tridimenzionalnimi vzorci in obutvijo83
Slika 63: Prepustnost vodne pare vzorcev Nog LAK84
Slika 64: Primerjava povprečne prepustnosti vodne pare vzorcev Nog LAK z referenčnimi
tridimenzionalnimi vzorci in obutvijo84

SEZNAM OKRAJŠAV IN SIMBOLOV FIZIKALNIH KOLIČIN

- a absortivnost
- A površina
- \vec{A} orientirana površina
- A_i površina segmenta i
- As skupna površina
- BSA površina človeškega telesa
- C-konvekcija
- Clo enota za toplotno izolativnost oblačil
- d debelina vzorca
- E-izhlapevanje
- EMS elektromagnetno sevanje
- f-delež površine
- \overline{F}_p povprečna pretržna sila
- H-toplota
- H moč, dovedena do merilne površine grelne plošče
- H_i moč, dovajana do segmenta i
- Ia izolativnost mejne zračne plasti
- Icl izolativnost oblačilnega sistema
- I_{e-a} izparilna izolativnost mejne zračne plasti
- Ie-obl izparilna izolativnost tekstilije,
- Iobl izolativnost oblačilnega sloja
- I_t celotna izolativnost oblačila
- IREQ_{min} indeks minimalne izolativnosti oblačila, potrebne za preprečevanje podhladitve
- IREQ_{nevtralna} indeks izolativnosti oblačila, potrebne za zagotavljanje toplotnega udobja
- K kondukcija
- 1-previsna dolžina
- m masa
- m_{H20} masa vode
- m_n masa bombažne nogavice
- m_v masa vzorca

m_p – ploščinska masa

- MET standardni metabolični ekvivalent
- P_a parni tlak okolice
- P_{sa} parni tlak pri nasičenju vodne pare
- P_k parni tlak na površini kože
- Pobl parni tlak na površini oblačila
- PVP prepustnost vodne pare
- Q toplota
- q gostota toplotnega toka
- \vec{q} vektor gostote toplotnega toka
- R radiacija
- $R_{x,y\,ali\,z}$ toplotna upornost materiala x, y ali z
- R_i toplotna upornost segmenta i
- R_s skupni toplotni upor
- RH relativna vlažnost zraka
- S shranjena toplota
- $t \check{c}as$
- ∇T temperaturni gradient
- T_a temperatura okolice, ambienta oziroma zraka
- T_f temperatura tekočine
- T_i temperatura na površini segmenta i
- T_k temperatura na površini kože
- T_n notranja temperatura telesa
- Tobl temperatura na površini oblačila
- T_r temperatura okoliških površin
- T_{ros} temperatura rosišča
- T_s temperatura na površini materiala
- TČ toplotni člen
- U togost
- U_k kompleksna togost
- U_o-togost v vzdolžni smeri
- U_v togost v prečni smeri
- v hitrost
- W-delo

- **x** debelina materiala
- Δ sprememba
- δ debelina mejnega sloja
- ε emisivnost površine telesa
- λ toplotna prevodnost
- Φ toplotni tok
- τ prepustnost
- σ Stefan-Boltzmanova konstanta
- σ_p specifična pretržna napetost

SEZNAM OZNAK VZORCEV

AK – silicijev aerogelni kompozit Pyrogel[®] 2250 AK-f – prepogiban silicijev aerogelni kompozit Pyrogel[®] 2250 CROS – referenčni vzorec obutve za tek na smučeh Čev DF – referenčni vzorec zimske obutve iz materiala DF DF – dvostransko usnje s krznom E - štirislojni laminat eVent® f – prepogiban vzorec LM – membrana SympaTex[®] z ojačitvenim pletivom LM-AK – enostransko laminiran silicijev aerogelni kompozit brez definirane orientacije slojev LAK – obojestransko laminiran silicijev aerogelni kompozit brez definirane orientacije slojev LAK-f – prepogiban obojestransko laminiran silicijev aerogelni kompozit LAK_{II} – obojestransko laminiran silicijev aerogelni kompozit z vzporedno orientacijo slojev LAK^{\perp} – obojestransko laminiran silicijev aerogelni kompozit s pravokotno orientacijo slojev LAK I, +, II, #, :: ali - laminiran silicijev aerogelni kompozit z določenim tipom prekata Nog LAK - tridimenzionalni vzorec izolativnega sloja obutve iz LAK Nog 1, 2, 3, 4 ali 5 – tridminezionalni vzorec izolativnega sloja obutve iz LAK z določenim deležem prekatov

Nog T ali E – tridimenzionalni vzorec izolativnega sloja obutve iz T ali E

SKI - referenčni vzorec vložka obutve za smučanje

 $T - vlaknovina Thinsulate^{TM}$

TREK - referenčni vzorec pohodne obutve iz usnja

U – usnje

1 UVOD

Človek občuti toplotno udobje brez oblačil le v okolju s temperaturo med 28 in 30 °C, ki ga doživlja kot temperaturno nevtralno, in mu ni treba fiziološko uravnavati stalne telesne temperature. Okolje s temperaturo pod 28 °C, kjer se mu temperatura kože zniža, in okolje s temperaturo nad 30 °C, kjer se znoji, zaznava kot toplotno neudobni okolji (*Li in Wong, 2006*).

Na toplotno neudobno okolje se človek odziva predvsem z zavestnim spreminjanjem mikroklime s pomočjo oblačil. Varovanje telesa v okoljih z ekstremnimi temperaturami ustvarja potrebo po toplotno visokoizolativnih oblačilih in obutvi, ki so izdelani iz posebnih tekstilij z velikim toplotnim uporom. Izbiro materialov narekuje namen končne uporabe varovalnega oblačila oziroma obutve. Pri nizkih temperaturah in majhni telesni aktivnosti, ko človeško telo ne zmore več proizvesti dovolj toplote, da bi ustrezno nadomestilo toplotno izgubo zaradi temperaturne razlike med človeškim telesom in okoljem, je potrebno učinkovito varovanje človeškega telesa z materiali z zelo visoko toplotno izolativnostjo. Kadar gre za varovanje pred mrazom pri zimskih in drugih športih na prostem, ki ga spremljata intenzivna telesna aktivnost in povečano znojenje, morajo imeti materiali tudi veliko paroprepustnost. V okoljih z visokimi temperaturami in ognjem, ki so jim izpostavljeni nekateri poklici, kot so livarji, varilci in gasilci, morajo toplotno izolativni materiali sočasno zagotavljati tudi ognjevarnost.

Za udobno počutje človeka pri nošenju oblačil in obutve je poleg toplotnega udobja zelo pomembno tudi netoplotno udobje, to so predvsem kinestetične zaznave, ki vključujejo svobodno gibanje v oblačilih, otip in estetski videz. Udobje pri gibanju v oblačilih in obutvi zagotavljajo primerni kroji in materiali, ki so lahki, tanki, raztegljivi in gibki.

Oblačila in obutev, namenjena nošenju v hladnem okolju s temperaturami pod -5 °C (*EN 342:2004*), morajo biti dodatno podložena z materiali, ki so dobri toplotni izolatorji. Toplotna izolativnost oblačil je predvsem posledica zadrževanja mirujočega zraka znotraj tekstilij in mirujočega zraka med posameznimi plastmi v oblačilih.

Tehnološki napredek v razvoju oblačil je najbolj viden pri varovalnih in športnih oblačilih ter obutvi. Usmerjen je predvsem v uporabo visokotehnoloških in večfunkcionalnih tekstilij, optimiziranih za določeno vrsto športa, kot na primer dobrih izolativnih lastnosti za oblačila za zimske športe. Močna konkurenca na trgu sili izdelovalce športne opreme, da razmišljajo tudi o uporabi pametnih tekstilnih materialov in nosljive tehnologije. Potrošniki zahtevajo lahko, mehko, prožno, protimikrobno, trpežno, toplotno udobno in estetsko športno opremo (*Shishoo, 2005*).

Na področju obutve so danes na voljo različni tradicionalni toplotno izolativni materiali, kot so volna, puh in krzno, in moderni materiali iz zelo finih vlaken in mikrovlaken, kot so materiali ThinsulateTM (3M), Primaloft® (PrimaLoft, Inc.), HeatseekerTM (The North Face), Opti-WarmTM (Merrell) itd. Vsi omenjeni materiali imajo dobro toplotno izolativnost, ker so sposobni v svoji strukturi zadrževati večje količine mirujočega zraka. V ekstremnih vremenskih okoljih pa so učinkoviti le, če je izolativni sloj dovolj debel in če so všiti v goste, za veter in vodo (dež) neprepustne ali težko prepustne tkanine. Takšna oblačila ali obutev, kot so npr. puhovke in snežke, so običajno zelo voluminozni in relativno težki, zato ovirajo gibanje uporabnika.

V zadnjih desetletjih je največji razvojni izziv pri oblačilih in obutvi doseči varovanje pred različnimi vremenskimi vplivi – mrazom, dežjem in vetrom ob sočasno zagotovljeni ustrezni paroprepustnosti. Mokra oblačila in obutev so težki in intenzivneje prevajajo toploto kot suha oblačila. Če je zunanji sloj oblačila ali obutve popolnoma neprepusten za vodno paro, bo varovanje pred vetrom in dežjem maksimalno učinkovito le kratek čas. Zadrževana vodna para, ki jo izloča telo, kondenzira in prekrije kožo. Pri tem se oblačila in obutev omočijo z notranje strani, pri čemer se povečata toplotna prevodnost in ohlajanje človeškega telesa. Da bi hkrati zagotovili sočasno vodoneprepustnost in paroprepustnost, v oblačila in obutev za deževne zimske razmere vgrajujejo posebne membrane. Na trgu so na voljo različne mikroporozne (Gore-Tex[®] in eVent[®] idr.) in neporozne membrane (poliuretanske (PU) membrane, SympaTex[®] idr.).

Površinski nanosi tankih slojev nanovlaken na tekstilnem materialu dosegajo boljšo paroprepustnost od poroznih membran (*Gibson, Schreuder-Gibson in Rivin, 2001; Lee and Obendorf, 2007; Liu in Adanur, 2009*), obenem vodoodbojnost in vodotesnost v primeru uporabe hidrofobnih polimerov, kar je naprednejša tehnološka rešitev kot pri membranah.

Lahki materiali iz votlih sintetičnih vlaken so zaradi dodatnega zadrževanja mirujočega zraka znotraj vlaken toplotno visokoizolativni, a spadajo med dražje in voluminozne materiale (*Lizák, Murárová in Mojumdar, 2012*).

Že več desetletij potekajo številni poskusi vgradnje fazno spremenljivih snovi, predvsem mikrokapsuliranih parafinov, v medvloge ali tudi neposredno v kemična vlakna, da bi izboljšali toplotno udobje oblačil. Večinoma niso zadovoljili pričakovanj uporabnikov, saj je učinek gretja oziroma ohlajanja nezadosten in opazen le ob prehodu iz toplega v hladen prostor in nazaj. Še v letu 2014 zasledimo tovrstne raziskave z uporabo parafinov (*Tjønnås et al., 2014*) in hidriranih soli (*Kazemi in Mortazavi, 2014*).

Uporaba različnih keramičnih oksidov (cirkonijevega oksida ZrO_2 , magnezijevega oksida MgO_2 , kositrovega oksida SnO_2 , antimonovega oksida Sb_2O_5), ki absorbirajo sončno energijo in segreti sevajo IR-žarke, v dvokomponentnih vlaknih (vlakna Solar- α , Unitika) ali v obliki prahu (*Ziaei in Ghane, 2012*) je dvomljiva tako z vidika učinkovite rabe kot tudi ekologije, saj so med njimi tudi človeku in okolju škodljive kovine.

Kovinski premazi na tekstilijah, ki povečajo odboj sevane toplote, so dobri toplotni prevodniki (*Morrissey in Rossi, 2015*). Kovinski premazi, ki se nanašajo na tekstilije s pomočjo plazemske tehnologije, ki omogoča kovalentno vezanje kovin na organske makromolekule v tekstilijah (*Morrissey in Rossi, 2015*), so novejše tehnologije, ki omogočajo ohranjati uporabne lastnosti tekstilij.

Tudi uporaba pametnih zlitin z oblikovnim spominom v oblačilnih sistemih je nov pristop k reševanju problema toplotnega udobja oblačil v ekstremnih temperaturnih razmerah. Tanke vzmeti iz zlitine niklja in titana (nitinola), ki spremenijo obliko v temperaturnem območju med 33 in 45 °C, so vgradili v medvlogo gasilskega oblačila (*Yooa et al., 2006*). Z raztezanjem vzmeti pri višji temperaturi se zračna plast v oblačilu poveča s 7 na 40 mm, kar poveča toplotno izolativnost varovalnega oblačila.

Obstajajo tudi številni aktivni sistemi, npr. ogrevanje s toploto, ki nastaja pri prevajanju električnega toka skozi kovinske vodnike, vgrajene v tekstilijo, ali hlajenja z odvajanjem telesne toplote s segrevanjem vode, ki se pretaka skozi sistem cevk v oblačilih, ki jih uvrščamo med alternativne pristope zagotavljanja toplotnega udobja oblačil. Ogrevana

varovalna oblačila za pilote so poznali že med drugo svetovno vojno (*Grant, 2004*). Britanski standard BS EN 14225-3:2005 (*BS EN 14225-3:2005*) podaja predpise in testne metode za potapljaške obleke z aktivnimi sistemi ogrevanja. Razvoj sistemov aktivnega ohlajanja oblačil spada med smernice raziskav preprečevanja pregrevanja v ekstremno vročih okoljih (*Guo et al., 2015*).

Prek okončin, dlani in stopal ter glave poteka intenzivno ohlajanje telesa. Raziskovalci se še posebej posvečajo raziskovanju toplotnih lastnosti obutve (*Arezes et al., 2013; Borreguero et al., 2013; Fauland et al., 2011; Hofer et al., 2014; Kuklane, 1999*), rokavic (*Moss, Toler in Rehkemper, 1990*) in pokrival (*Tan in Fok, 2006*).

Vzporedno z raziskovanjem tekstilij, laminatov, varovalnih oblačilnih sistemov (*Nayak, Houshyar in Padhye, 2014*) in posameznih kosov oblačil poteka razvoj metod za ocenjevanje toplotno izolativnih lastnosti (*Gibson et al., 2014; prEN 16806-1*) in grelnih lastnosti (*prEN 16812*) ter njihovega vpliva na toplotno udobje (*Annaheim et al. 2015, Fukazawa et al., 2003, Lizák in Mojumdar, 2013; Ukponmwan, 1993*).

Pričujoča doktorska disertacija nadaljuje in nadgrajuje idejo, ki se je razvila v okviru diplomskega dela (*Kraner, 2009*). V njem je predstavljena konceptualna zasnova, kako visokoizolativne silicijeve aerogelne kompozite, ki so namenjeni za izolacijo stavb, cevi, motorjev itd., konstrukcijsko prilagoditi in uvesti v oblačila in obutev.

Namen doktorske disertacije je bil raziskati primernost tankih in lahkih laminiranih silicijevih aerogelnih kompozitov, ki zagotavljajo paroprepustnost in velik toplotni upor, pri obutvi za uporabo v okoljih s skrajno nizkimi temperaturami.

V raziskavi smo postavili naslednje cilje:

- 1. izdelati laminiran silicijev aerogelni kompozit in preveriti njegove lastnosti z vidika uporabnosti za toplotno izolacijo obutve pri skrajno nizkih temperaturah,
- oceniti, ali lahko z optimiziranjem tekstilno-tehnoloških lastnosti laminata (izbira membrane, debeline, mehanskih lastnosti) izdelamo toplotnoizolativni material, ki bo učinkovitejši od obstoječih izolativnih materialov pri obutvi,

- proučiti ali se in kako se zaradi mehanskega obremenjevanja pri uporabi obutve laminiranemu silicijevemu aerogelnemu kompozitu spremenijo toplotnoizolacijske lastnosti in ali se spremenijo do tolikšne mere, da material ne ustreza več prvotnim zahtevam toplotne izolacije, in
- raziskati, kako specifična prekatna konstrukcija, ki izboljša upogibljivost togega ploskovnega materiala, in perforacija, ki zmanjša maso materiala, vplivata na prepustnostne lastnosti laminata.

Oblikovali smo naslednje hipoteze:

- H1: izbrani postopek laminacije, ki je izveden diskontinuirno na ploskovni toplotni preši, ne bo vplival na morfološke spremembe silicijevega aerogelnega kompozita,
- H2: ciklično prepogibanje bo povzročilo morfološke spremembe silicijevega aerogela, ki bodo poslabšale njegove lastnosti do mere, ko ne bo več primeren za uporabo v obutvi,
- H3: vgradnja prekatov in perforacije v laminiran silicijev aerogelni kompozit bo zmanjšala toplotno prevodnost in ne bo vplivala na paroprepustnost laminatov in
- H4: delež površine, ki ga prekati zavzemajo v laminiranem silicijevem aerogelnem kompozitu, pomembno vpliva na toplotni upor, medtem ko razporeditev prekatov ne vpliva na toplotni upor.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 TOPLOTNO UDOBJE

Oblačila nas varujejo pred različnimi dejavniki okolja (padavine, UV-žarki, nevarne snovi idr.) in omogočajo laže ohranjati stalno telesno temperaturo. Toplotno ravnovesje, ki ga uravnava človeško telo s proizvajanjem toplote pri presnovi hrane in z mišičnim delom ter oddajanjem toplote s kondukcijo, konvekcijo, sevanjem in znojenjem, omogoča toplotno udobje človeka. Toplotno udobje je stanje duha, ki izraža zadovoljstvo z danimi toplotnimi pogoji okolice (*BS EN ISO 7730*). Gre za psihološko stanje duha, ki pove, ali je določeni osebi prevroče, premrzlo ali udobno. Težko je določiti pogoje, pri katerih se bo določena oseba nahajala v toplotnem ravnovesju, saj gre za subjektivno dojemanje, ki je odvisno od telesnih značilnosti in prilagoditev vsakega posameznika na neko toplotno okolje ... Med dejavnike okolja štejemo temperaturo zraka, temperaturo okoliških površin, ki sevajo toploto, hitrost gibanja zraka in vlažnost zraka. Človek vpliva na toplotno udobje/neudobje s telesno aktivnostjo in izbiro oblačil (*Havenith, Holmér in Parsons, 2002*).

Omenjeni dejavniki vplivajo na mehanizme prenosa toplote med telesom in okolico. Temperatura snovi, ki obdaja človeško telo (običajno zrak, voda pri plavanju, ...), določa temperaturni gradient med telesom in okolico, ki vpliva na stopnjo prenosa toplote z enega telesa na drugo. Toplotni tok teče prek snovi s kondukcijo in konvekcijo in brez snovi s pomočjo elektromagnetnih valov pri sevanju toplote od toplega k hladnemu telesu. Če je temperatura telesa višja od temperature zraka in okoliških površin, bo telo temperaturo oddajalo. Zato nas v prostoru s hladnimi stenami kljub dovolj visoki temperaturi zraka lahko zebe. Gibanje zračnih tokov, njihova smer in hitrost vplivajo na konvekcijski način prenosa toplote. Če ob toplo človeško telo priteka vedno nov hladen zrak, je prenos toplote hitrejši. Hkrati lahko gibanje zračne mase poruši mikroklimo človeškega telesa, to je mirujočo toplotno izolativno plast zraka tik ob koži in med plastmi v oblačilih, ki so izdelana iz materialov z visoko zračno prepustnostjo. Pri hitrosti vetra 10 m/s se toplotni upor oblačila zmanjša z 0,25 na 0,15 m²·K/W (*Gibson et al., 2014*). Visoke hitrosti vetra močno povečajo možnosti za nastanek ozeblin na okončinah (*Danielsson, 1996*).

Relativna zračna vlažnost vpliva na zmožnost telesa za ohlajanje z izhlapevanjem in znojenjem. V vročem, z vlago nasičenem zraku se izparevanje vodne pare s kože upočasni do stopnje, ko pride do kondenzacije. Raziskave kažejo, da se tekstilijam z višanjem stopnje vlažnosti v hidrofilnem materialu skoraj linearno znižuje zračna prepustnost zaradi nabrekanja vlaken in zmanjšanja por, a se hkrati počasi povečuje oddajanje toplote. Vlažne tekstilije imajo večjo toplotno prevodnost kot suhe, pri čemer je vezanje vode v tekstiliji eksotermni proces (nastajanje toplote), sušenje tekstilije pa endotermni proces (poraba toplote), povezan z ohlajanjem telesa (*Schneider, Hoschke in Goldsmid, 1999; Hes in Loghin, 2009*). Mokra oblačila se prilepijo na kožo, kar ustvarja tudi občutek neudobja. Raziskave kažejo, da enako stopnjo omočenosti sintetičnih in naravnih materialov subjektivno zaznavamo različno. Naravni materiali se nam pri enaki stopnji vsebovane vlage v materialu namreč zdijo bolj suhi kot sintetični (*Niedermann in Rossi, 2012*).

Aktivnost metabolizma določa, koliko toplote bo človeško telo proizvedlo. Človeško telo vedno teži k temu, da proizvede in odda dovolj toplote, da ohrani stalno notranjo telesno temperaturo 37±0,5 °C. Pri pregretju lahko pride do hipertermije, nad 40 °C, ali podhladitve, pod 35 °C, kar vodi v hude poškodbe notranjih organov (jetra, vranica, ...) in celo v smrt. Temperatura kože je na različnih delih telesa različna in se spreminja glede na temperaturo okolja ter psihično in fizično aktivnost človeka.

Kadar je stopnja telesne aktivnosti visoka, se ustvari presežek toplote, ki jo mora telo, da prepreči pregrevanje, oddati. Izbrati je treba oblačila, ki telesu omogočajo, da se z znojenjem in izhlapevanjem znoja s kože intenzivno ohlaja. Pri visoki stopnji telesne aktivnosti in nizki temperaturi okolice se telesu prav tako zviša temperatura jedra in se intenzivno znoji. Mokra oblačila in obutev pri nizki zunanji temperaturi zaradi velikega temperaturnega gradienta vodijo v intenzivno oddajanje telesne toplote, kar je nevarno za podhladitev.

Na sliki 1 so prikazani dejavniki vpliva na toplotno ravnovesje človeškega telesa po Berkeleyevem modelu (*Thermoanalytics.com, 2015*). Prikazuje dejavnike, ki povečujejo telesno toploto (presnova, mišično delo, okolje), in dejavnike, ki zmanjšujejo telesno toploto (oddajanje suhe toplote s kondukcijo, konvekcijo in sevanjem ter oddajanje vlažne toplote z izhlapevanjem in znojenjem). Hipotalamus je osrednji nadzorni sistem za uravnavanje telesne temperature, ki prek živčnih poti sprejema informacije termoreceptorjev iz kože in jedra telesa ter sproža mehanizme uravnavanja telesne temperature, kot so znojenje, širjenje in krčenje krvnih žil (kapilar), drgetanje, pilomotorično reakcijo in sproščanje ščitničnih hormonov.



Slika 1: Shema dejavnikov in mehanizmov, ki vplivajo na toplotno ravnovesje človeškega telesa po Berkeleyevem modelu (*Thermoanalytics.com, 2015*)

Učinkovit mehanizem ohranjanja toplotnega ravnovesja je drgetanje. Z drgetanjem mišic se poveča telesna aktivnost, ki lahko kar za petkrat kratkotrajno poveča proizvodnjo toplote (*Parsons, 2003, str. 43*). Vendar pa raziskave kažejo, da se mehanizma znojenja in drgetanja pri hitrih spremembah okoliške temperature pojavita pri enaki notranji temperaturi. Hitre spremembe okoliške temperature vplivajo predvsem na temperaturo krvi in tkiv na površini kože (*Mekjavić, 2006*). Pilomotorična reakcija kože poveča debelino mirujočega sloja zraka tik ob koži, ki se mu s tem poveča toplotni upor. Pri živalih z gosto dlako mehanizem dobro deluje, ker pa je človeško telo relativno slabo prekrito z dlakami, je ta mehanizem pri človeku manj učinkovit.

Naslednji enačbi (*Parsons, 2003, str 17*) toplotnega ravnovesja podajata odvisnost med proizvedeno in oddano telesno toploto:

$$\Delta Q_{proizvedena} - \Delta Q_{oddana} = \pm S \tag{1},$$

$$M - W = K + C + R + E_{res} + C_{res} \pm S$$
⁽²⁾

kjer je

 $\Delta Q_{proizvedena}$ – proizvedena toplota,

 ΔO_{oddana} – oddana toplota,

M – toplota, ki nastane pri presnovi,

W - toplota, ki nastane pri mišičnem delu,

K-toplota, oddana s kondukcijo,

- C-toplota, oddana s konvekcijo,
- R-toplota, oddana s sevanjem,
- E-toplota, oddana pri izhlapevanju vodne pare in znoja,

 $E_{res} + C_{res}$ – toplota, oddana pri dihanju in

S – skladiščena toplota.

V toplotnem neravnovesju je sprememba proizvedene toplote večja od spremembe oddane toplote (enačba 1), zato bo telo toploto skladiščilo in se segrevalo (S > 0), kar vodi v pregrevanje človeškega telesa. Če je sprememba proizvedene toplote ($\Delta Q_{proizvedena}$) manjša

od spremembe oddane toplote (ΔO_{oddana}), bo telo izgubilo preveč toplote (S < 0), kar vodi v podhladitev človeškega telesa.

Koliko toplote (Q = M - W) bo človeško telo proizvedlo, je odvisno od zaužite hrane in njene presnove in od telesne aktivnosti (kakšno delo človek opravlja). Presnova je eksotermni proces, ki obsega razgradnjo ogljikovih hidratov, maščob in beljakovin v jetrih do glukoze, aminokislin in maščobnih kislin. Te s krvjo potujejo v celice, kjer v reakcijah katabolizma reagirajo s kisikom in s pomočjo encimov nastajata presnovna produkta ogljikov dioksid in voda, pri čemer se sprosti toplota. Del presnove je namenjen shranjevanju toplote v molekulah ATP (adenozin-5'-trifosfat) in NADP (nikotinamid adenin dinukleotid fosfat), ki sodelujejo v anabolnih reakcijah pri gradnji telesu lastnih molekul. Večji delež – okrog 70 odstotkov presnove zavzema t. i. bazalni metabolizem, ki telo oskrbuje s toploto za vzdrževanje stalne telesne temperature. Okrog petino vsega kisika in četrtino vse glukoze pri presnovi človeško telo porabi v metabolizmu možganov za črpanje ionov skozi membrane nevronskih celic. Mišično delo, ki je povezano z delovnim metabolizmom, pomeni manjši delež presnove, to je odvisno od vrste fizične aktivnosti, pomeni pa največ četrtino celotne presnove. Pretežni del toplote, ki nastaja pri mišičnem metabolizmu, je usmerjen v segrevanje telesa.

Količino proizvedene in oddane toplote lahko podamo na enoto površine človeške kože kot gostoto toplotnega toka (Φ) v enotah [W/m²], pri čemer za izračun površine človeškega telesa, uporabimo Du Boisovo formulo (enačba 3) (*DuBois in DuBois, 1916*), ki omogoča natančen izračun površine človeškega telesa za vse tipe postav:

$$BSA = 0,007284 \cdot m^{0,425} \cdot h^{0,725}$$
(3),

kjer je BSA – površina človeškega telesa [m²], m – masa človeškega telesa [kg] in h – višina človeškega telesa [cm].

Količino toplote, ki jo človeško telo odda v okolje pri fizični in psihični aktivnosti, podajamo s standardnim metaboličnim ekvivalentom MET (ang. *metabolic equivalent of*
task). Določimo ga neposredno iz količine kisika, ki ga človek porabi pri neki aktivnosti. Vrednost 1 MET je po dogovoru definirana za toploto, proizvedeno v bazalnem metabolizmu povprečnega odraslega človeka (višina 178 cm, masa 63 kg, površina kože 1,80 m²) v sedečem mirujočem položaju. Vrednost 1 MET ustreza vrednosti 58,15 W/m². Kadar telo opravlja delo (W), se presnova pospeši in ustvarjena količina toplote se poveča. Delež z metabolizmom ustvarjene toplote (M) se porabi za opravljanje dela (W), preostanek (M-W) telo odda v obliki toplote (K, C, R, E). V preglednici 1 so podane vrednosti standardnega metaboličnega ekvivalenta za nekatere aktivnosti, ki so bile eksperimentalno določene (*Parsons, 2003, str. 142*). Aktivnosti so lahko preproste (preglednica 1) ali pa so kombinacija posameznih aktivnosti. Na povečanje vrednosti MET lahko vpliva tudi nošenje težkih oblačil in opreme (preglednica 2).

Preglednic	:a 1:	Količina	toplote,	oddane	pri	različnih	fizičnih	aktivnostih	(Parsons,	2003,
<i>str. 142</i>), i	zraže	ena s stan	dardnim	metabol	ični	m ekviva	lentom, l	MET, in hit	rostjo presi	nove

Aktivnost	MET [-]	Hitrost presnove [W/m ²]
Ležanje	0,8	45
Sedenje	1,0	58
Stanje na mestu	1,1	65
Hoja pri hitrosti 2 km/h	1,9	110
Hoja pri hitrosti 5 km/h	3,5	200
Vzpenjanje po stopnicah (0,172 m/korak), 80 stopnic na minuto	7,6	440
Prenašanje bremena 10 kg pri hitrosti 4 km/h	3,2	185

Preglednica 2: Predvideno povečanje telesne aktivnosti zaradi nošenja osebne varovalne opreme (*Parsons, 2003, str.155*)

Osebna varovalna	Povečanje hitrosti presnove glede na počitek [W/m ²]						
oprema	Počitek	Nizka aktivnost	Srednja aktivnost	Visoka aktivnost	Zelo visoka aktivnost		
Nizki čevlji (gležnjarji)	0	5	10	15	20		
Škornji	0	10	20	30	40		
OVO 1	5	10	20	30	40		
OVO 2	10	25	50	80	100		
OVO 3	15	35	75	115	155		

OVO 1 - lahek paroprepusten kombinezon za enkratno rabo

OVO 2 - paroneprepusten kombinezon iz PVC s kapuco, rokavicami in škornji

OVO 3 - polprepustna gasilska oprema, ki vključuje čelado, jakno, hlače, rokavice in škornje

2.2 PRENOS TOPLOTE IN VODNE PARE

Prenos toplote poteka s prevajanjem (kondukcijo), prenašanjem (konvekcijo) in sevanjem (radiacijo). Gre za dinamični proces, ki se nenehno spreminja, zaradi česar je merjenje toplote, oddane v okolje, zahtevno in vedno le bolj ali manj natančen približek dejanskega stanja. Metode, ki so v rabi, so pridobljene s teoretičnim in empiričnim raziskovanjem (*Parsons, 2003, str.157*). Prenos toplote s kondukcijo in konvekcijo poteka ob interakciji med molekulami, prenos toplote s sevanjem pa poteka brez snovi, z elektromagnetnim valovanjem.

Prenos vodne pare (izparevanje) omogoča toplota, ki je potrebna za izparevanje vode in difuzijo molekul vodne pare v okolje.

2.1.2 Kondukcija

Kondukcija je proces prevajanja toplote, do katerega pride v snovi enega telesa ali med dvema telesoma zaradi temperaturnih razlik v telesu ali med telesoma. Višja ko je temperatura nekega telesa, večjo kinetično in potencialno energijo imajo molekule oziroma atomi v snovi, hitreje vibrirajo in se premikajo. Pri trkih molekul pride do prenosa notranje

energije iz območja višje temperature v območje nižje temperature. Kondukcija je najbolj izrazita v trdih snoveh, vendar je ta način prenosa toplote prisoten v vseh snoveh, tudi tekočinah (kapljevinah in plinih) in v plazmi (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008,str. 7; Wikipedia, 2015; Šteflič, 2008*).

Prenos toplote opišemo s toplotnim tokom, ki je podan z enačbo 4 kot količina prenosa toplote v časovni enoti:

$$\Phi = \frac{Q}{t} \tag{4},$$

kjer je Φ – toplotni tok [W], Q – toplota [J] in t – čas [s].

Gostota toplotnega toka je skupna toplota, ki se prenese skozi določeno površino v enoti časa. Opisuje ga vektor gostote toplotnega toka, \vec{q} , katerega absolutna velikost je podana z enačbo 5:

$$q = \frac{\Phi}{A} \tag{5},$$

kjer je

q - gostota toplotnega toka [W/m²],

 Φ – toplotni tok [W] in

A – površina, skozi katero se toplota prenaša [m²].

Fourierjev zakon podaja gostoto toplotnega toka kot vektorsko količino:

$$\vec{q} = -\lambda \, \nabla T \tag{6},$$

kjer je

 \vec{q} – vektor gostote toplotnega toka [W/m²],

 $\lambda-\text{toplotna}$ prevodnost snovi [W/(m·K)] in

 ∇T – temperaturni gradient [K/m].

Fourierjev zakon poda gostoto toplotnega toka za enostaven enodimenzionalen prenos toplote kot:

$$q_x = -\lambda \frac{dT}{dx}$$
(7),

kjer je

 $\frac{dT}{dx}$ – temperaturni gradient, ki opiše spremembo temperature T s spremembo x.

Po integriranju enačbe 7 po površini S dobimo integralno obliko, enačbo 8, in integrirano obliko, enačbo 9, Fourierjevega zakona:

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = -\lambda \oint_{S} \nabla T \cdot \overrightarrow{dA}$$
(8),

kjer je

 $\frac{\delta Q}{\delta t}$ – stopnja prenosa toplote po času ali toplotni tok Φ [W] in

 \overline{dA} – orientirana površina [m²].

$$\Phi = -\lambda \cdot A \frac{\Delta T}{d} \tag{9},$$

kjer je

A – površina, skozi katero teče toplota $[m^2]$, ΔT – razlika v temperaturi med hladnejšo in toplejšo stranjo snovi [K] in **d** – debelina snovi [m].

Enačba 8 pokaže, da je toplotni tok v določeni smeri sorazmeren s temperaturnim gradientom v tej smeri. Toplota se prenaša v smeri x, od območja z višjo temperaturo k območju z nižjo temperaturo. Zato ima Δ T negativni predznak, toplotni tok v smeri x pa pozitivnega (*Cengel in Ghajar, 2011*).

Sliki 2 in 3 prikazujeta prehod toplote skozi ravno in ukrivljeno ploščo, ki imata v preseku enakomerno toplotno prevodnost. Naraščanje oziroma zniževanje temperature je pri ravni

steni skozi njen presek linearno, pri ukrivljeni steni pa logaritemsko. Shema na sliki 2 ustreza prenosu toplote skozi ravni del podplata. Ukrivljena oblika stene na sliki 3 ponazarja prenos toplote skozi materiale zgornjega dela obuvala, ki so ukrivljeni.



Slika 2: Enodimenzionalni prenos toplote skozi ravno ploščo s konstantno toplotno prevodnostjo (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str.10*)

Legenda: Φ – toplotni tok, x₁ in x₂ – ordinati mejnih površin plošče, razlika med njima pomeni spremembo x oziroma debelino plošče, T₁ in T₂ – sta temperaturi na obeh straneh plošče.



Slika 3: Radialni stacionarni prenos toplote skozi steno valja in steno krogle pri konstantni toplotni prevodnosti (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str.11*)

Legenda: Φ – toplotni tok, r₁ in r₂ – radija preseka notranje in zunanje površine stene valja, razlika med njima pomeni spremembo x oziroma debelino stene valja, T₁ in T₂ – sta temperaturi na obeh straneh stene valja.

Toplotni upor homogene stene, R_x , izrazimo z enačbo 10:

$$R_x = \frac{d_x}{\lambda_x} \tag{10},$$

kjer je,

 R_x – toplotni upor homogene stene [m²·K/W], λ_x – toplotna prevodnost homogene stene [W/m·K] in d_x – debelina homogene stene [m].

Ker so oblačila in obutev velikokrat iz večslojnih materialov ali iz laminiranih materialov, kjer ležijo posamezni sloji drug na drugem, je prenos toplote skozi takšne materiale po preseku nehomogen in imajo posamezni sloji različno toplotno prevodnost. Za večslojne stene velja, da je celotni toplotni upor stene (R_s) enak vsoti toplotnih uporov posameznih slojev (slika 4, enačba 11).

Vsoto toplotnih uporov večslojne stene (R_s) izrazimo kot:

$$R_s = R_x + R_y + R_z \tag{11}$$

kjer je

 R_s – povprečni skupni toplotni upor večslojne stene [m²·K/W], R_x – toplotni upor sloja x [m²·K/W], R_y – toplotni upor sloja y [m²·K/W] in R_z – toplotni upor sloja z [m²·K/W].

Pogosto je sloj oblačila ali obutve sestavljen iz več materialov različnih toplotnih uporov tako, da ležijo različni materiali drug ob drugem. Kadar imajo materiali, razporejeni po površju, tudi različen toplotni upor, izračunamo toplotni upor celotnega sloja po enačbi 10 (*SIST EN ISO 6946:2005*) (slika 5).

$$\frac{1}{R_s} = \frac{f_x}{R_x} + \frac{f_y}{R_y} \tag{12},$$

kjer je

- R_s skupni toplotni upor vzorca [m²·K/W],
- f_x delež površine materiala x [m²],
- R_x toplotni upor materiala x [m²·K/W],
- f_y delež površine materiala y $[m^2]$ in
- R_y toplotni upor materiala y $[m^2 \cdot K/W]$.





Slika 4: Shematski prikaz zaporedno vezanih toplotnih uporov za večslojni material, kjer so sloji x, y in z položeni drug na drugega Slika 5: Shematski prikaz vzporedno vezanih toplotnih uporov za sloj, sestavljen iz dveh materialov z različnim toplotnim uporom, ki ležita drug ob drugem

Največje toplotne prevodnosti dosegajo urejene kristalne snovi in kovine, najmanjše plini in porozni materiali. Na toplotno prevodnost snovi vplivata predvsem molekulska struktura snovi in temperatura. Temperatura določa kinetično energijo atomov in molekul v snovi. V kapljevinah in plinih se gibanje in število trkov molekul s temperaturo povečujeta, s tem se pospeši tudi prenos toplote. Ker se v plinih toplota prevaja s premočrtnim gibanjem molekul in ker so razdalje med molekulami v plinih večje kot v trdnih snoveh, je interakcij oziroma trkov molekul malo in je toplotna prevodnost manjša kot v trdnih snoveh. Večina plinov ima toplotno prevodnost v območju od 0,01 do 0,1 W/(m·K) (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 24*). Plini višje molarnosti imajo večjo toplotno prevodnost. Pri konstantni molarnosti se toplotna prevodnost povečuje z naraščajočo temperaturo, saj je gibanje molekul hitrejše, kar pomeni tudi več trkov in večji prenos toplote. V kapljevinah poteka kondukcija na podoben način kot v plinih, ker pa so razdalje med molekulami manjše, na prenos toplote vplivajo tudi medmolekulske interakcije. Večina kapljevin ima toplotno prevodnost v območju od 0,1 do 0,3 W/(m·K). Kovine, skozi katere teče električni tok, so dobri električni prevodniki in dobri toplotni prevodniki. Preglednica 3 podaja vrednosti toplotne prevodnosti nekaterih materialov pri sobni temperaturi.

Preglednica 3: Toplotna prevodnost materialov pri sobni temperaturi (*Çengel in Ghajar, 2011; www.aspenindo.com, 2015*)

Material	Toplotna prevodnost [W/(m·K)]			
Diamant	2300			
Srebro	429			
Baker	401			
Zlato	317			
Aluminij	237			
Železo	80,2			
Živo srebro	8,54			

	Toplotna
Material	prevodnost
	[W/(m·K)]
Voda	0,607
Človeška koža	0,37
Les	0,17
Steklena volna	0,043
Zrak	0,026
PU pena	0,026
Pyrogel® 2250	0,015

2.1.2 Konvekcija

Konvekcija je prenos toplote, ki je prisoten le v tekočinah. Gre za prenos toplote, ki je kombinacija prenosa po principu kondukcije, in prenosa toplote s premikanjem snovi v tokovih plinov in kapljevinah, ki je bistveno hitrejši, kot bi bil prenos toplote s kondukcijo. Kadar gre za prenos toplote med mirujočo tekočino, v kateri ni tokov, in trdno snovjo, obravnavamo prenos toplote zgolj kot prenos s kondukcijo.

Poznamo naravno in prisilno konvekcijo. Pri naravni konvekciji se mirujoča tekočina, ki je v stiku s toplim telesom, segreva. Zaradi segrevanja se gostota snovi na tem delu zmanjšuje, tekočina se začne dvigovati, na njeno mesto pa začne dotekati hladnejša tekočina. O prisilni konvekciji govorimo, kadar mešanje tekočin dodatno pospešujemo z mešalom oz. ventilatorjem. Hitrejši ko so tokovi v tekočini, hitrejši je prenos toplote, saj na stično mesto med toplo in hladno snovjo hitreje priteka hladna tekočina (*Wikipedia, 2015; Çengel in Ghajar, 2011*).

Fizik L. Prandtl (Wikipedia, 2015) je za konvekcijo ob steni postavil naslednjo zvezo:

$$\Phi = \lambda A \frac{T_s - T_f}{\delta}$$
(13),

kjer je

 Φ - toplotni tok [W],

A – površina $[m^2]$, skozi katero teče toplotni tok Φ ,

T_s-temperatura na površini materiala [K],

T_f – temperatura tekočine [K],

 λ – toplotna prevodnost tekočine [W/(m·K)] in

δ – debelina stičnega sloja [m].

Debelina stičnega sloja, δ , je odvisna od toplotne prevodnosti, λ , mejne snovi. Njuno razmerje podaja toplotna prestopnost, α , ki je koeficient med toplotno prevodnostjo tekočine in debelino mejnega sloja. Toplotna prestopnost ni lastnost tekočine, ampak eksperimentalno določen parameter, katerega vrednost je odvisna od dejavnikov, ki vplivajo na debelino mejnega sloja in porazdelitev temperature v njem: konfiguracija materiala, vrsta tekočine, hitrost in način premikanja tekočine. Gibanje tokovnic je odvisno od nagnjenosti površine, ob kateri poteka konvekcija (*Çengel in Ghajar, 2011*). Slike 6–8 prikazujejo sheme tokovnic pri konvekciji ob različnih konfiguracijah površja sten, ki ponazarjajo, kako se zrak, ki se zaradi temperature teles segreva in dviga, ali ohlaja in spušča, in kako geometrija teles vpliva na oblike tokovnic. Vrednosti fizikalnih parametrov zraka oziroma tekočine so odvisne od srednje temperature mejnega sloja tekočine, ki ga izrazimo z geometrijsko sredino med temperaturo na površini telesa in povprečno temperaturo tekočine. Sheme tokovnic ob pokončni ali nagnjeni navpični steni lahko uporabimo za simulacijo konvekcijskega prenosa toplote ob pokončnih delih telesa: ob nogah, rokah in trupu. Shema tokovnic konvekcije ob vodoravnem valju in krogli je dober približek stanja pri nartnem delu stopala in ob glavi.



Slika 6: Naravna konvekcija ob pokončni in nagnjeni vroči plošči, kjer je T_s temperatura na površini telesa in T_f temperatura tekočine (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 27*)



Slika 7: Naravna konvekcija ob vodoravni plošči: (a) vroča zgornja površina, (b) hladna spodnja površina, (c) hladna zgornja površina, (d) vroča spodnja površina, kjer je T_s temperatura na površini telesa in T_f temperatura tekočine (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 28*)



Slika 8: Naravna konvekcija ob vodoravnem valju in krogli, kjer je T_s temperatura na površini telesa in T_f temperatura tekočine (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 29*)

Nekaj tipičnih vrednosti toplotne prestopnosti, α , je podanih v preglednici 4. Prenos toplote, pri kateri zaradi premikanja tekočin pride do spremembe fizikalnega stanja snovi, kot je dvigovanje vodne pare pri izhlapevanju ali padanje vodnih kapljic pri kondenzaciji, lahko poenostavljeno obravnavamo kot prenos toplote s konvekcijo (*Çengel in Ghajar, 2011*).

Preglednica 4: Tipične vrednosti toplotne prestopnosti (Çengel in Ghajar, 2011)

Tip konvekcije	Toplotna prestopnost, α [W/(m ² ·K)]
Naravna konvekcija plinov	2–25
Naravna konvekcija kapljevin	10–1000
Prisilna konvekcija plinov	25–250
Prisilna konvekcija kapljevin	50-20.000
Vrenje in kondenzacija	2500-100.000

2.1.3 Sevanje

Prenos toplote s sevanjem poteka prek elektromagnetnih valov, ki nastajajo pri toplotnih trkih atomov ali molekul v snovi. V nasprotju s kondukcijo in konvekcijo pri prenosu toplote s sevanjem ni stika med telesoma ali prisotnosti vmesne tekočine. Elektromagnetni valovi se širijo celo skozi prazen prostor (vakuum). Prenos toplote s sevanjem, ki je hitrejši od prenosa toplote s kondukcijo in konvekcijo, poteka s hitrostjo svetlobe. Tako se prenaša toplota s Sonca na Zemljo. Vsa telesa, katerih temperatura je nad absolutno ničlo, sevajo elektromagnetno valovanje. Vendar je prenos toplote s sevanjem pomemben šele pri visokih temperaturah.

Jakost sevanja pri posameznih valovnih dolžinah elektromagnetnega sevanja (EMS) je odvisna od atomske zgradbe in temperature snovi. Spektri plinov so črtasti in so posledica vzbujanja elektronov v izoliranih atomih. Razdalje med atomi v kapljevinah in trdnih snoveh so manjše kot v plinih. Interakcije med atomi in molekulami vplivajo na nastanek zveznih energijskih nivojev, ki dajo zvezne energijske spektre tekočin in trdnih snovi. Toplotno sevanje spada v območje valovnih dolžin od 0,1 do 100 µm (slika 9). Sevanje je odvisno predvsem od temperature snovi, pri čemer je z naraščanjem temperature energija EMS večja (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 51*).



Slika 9: Spekter EMS s toplotnim sevanjem v območju valovnih dolžin od 10^{-7} do 10^{-4} m

EM-sevanje, ki pade na telo, lahko snov (atomi, molekule) odbije, prepusti ali absorbira. Deleži odbitega, prepuščenega in absorbiranega EM-sevanja so odvisni od konfiguracije površja, vrste snovi in njene temperature. Izrazimo jih s spodnjimi enačbami:

$$Odbojnost (o) = \frac{odbito \ EM \ sevanje}{vpadno \ EM \ sevanje}$$
(14),

$$Prepustnost (\tau) = \frac{prenesena \ EM \ sevanje}{vpadno \ EM \ sevanje}$$
(15),

$$Absorptivnost (a) = \frac{odbito \ EM \ sevanje}{vpadno \ EM \ sevanje}$$
(16).

Pri tem velja, da je vsota odbitega, prepuščenega in absorbiranega EMS enaka 1:

$$o + \tau + a = 1 \tag{17}.$$

Neprosojna telesa ne prepuščajo EM-valovanja ($\tau = 0$), zato se vpadlo sevanje razdeli le na odbito in absorbirano (o + a =1). Telesa, ki vpadlo sevanje v celoti absorbirajo, imenujemo črna telesa (a=1) (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 51*).

Z absorbiranjem EM-sevanja se telesa segrevajo in krati to toploto oddajajo v obliki EMsevanja – jo emitirajo. Največjo intenziteto sevanja imajo črna telesa, vsa druga sevajo le del te energije. Ta delež sevanja se imenuje emisivnost.

$$Emisivnost (\varepsilon) = \frac{oddana \ energija}{oddana \ energija} \quad (18).$$

Emisivnost realnih teles je odvisna od valovne dolžine emitiranega EMS. Monokromatska emisivnost, ε_{λ} , je emisivnost pri določeni valovni dolžini. S pojmom sivo telo poimenujemo tisto telo, katerega emisivnost je pri vseh valovnih dolžinah enaka. Iz slike 10 vidimo porazdelitev gostote toplotnega toka na enoto valovne dolžine za črno in sivo telo ter za realno površino. Preglednica 5 podaja emisivnosti izbranih materialov.



Slika 10: Porazdelitev gostote toplotnega toka na enoto valovne dolžine v odvisnosti od valovne dolžine pri dani temperaturi (*Goričanec in Črepinšek Lipuš, 2008, str. 51*)

Preglednica 5: Emisivnosti materialov (Optotherm.com, 2015, str. 51)

Material	Emisivnost, ε [-]
Zlato	0,05
Poliran aluminij	0,05–0,10
Ogljikova vlakna	0,50
Oblan les	0,80–0,95
Voda	0,90–0,95
Beton	0,95

Material	Emisivnost, ε [-]
Polietilen	0,10
Bombaž	0,80
Svila	0,80
Poliester	0,75–0,85
Človeška koža	0,99
Usnje	0,95–1,00

Na sliki 10 vidimo, da je krivulja emisivnosti za telo s sivo površino nižja od krivulje črnega telesa. Pri realnih telesih so prisotna nihanja na krivulji, saj imajo ta pri različnih valovnih dolžinah večjo ali manjšo emisivnost. Z naraščanjem temperature se intenziteta sevanja poveča, maksimumi krivulj pa se pomaknejo levo v smeri manjših valovnih dolžin.

Siva telesa so približki realnih teles, za katere velja osnovna zveza za toplotni tok z optično sive površine po Stefan-Boltzmannovem zakonu (enačba 19):

$$\Phi = \sigma \varepsilon A T_s^4 \tag{19},$$

kjer je

- Φ toplotni tok [W],
- A površina telesa $[m^2]$,
- T_s temperatura površine telesa [K],
- ε emisivnost površine telesa [-] in
- σ Stefan-Boltzmanova konstanta, ki znaša 5,6697•10⁻⁸ W/(m²·K⁴).

Toplota, ki jo seva realno telo, je odvisna od površine in temperature površja telesa in emisivnosti telesa, ki je odvisna od kakovosti površja. Sevana toplota je sorazmerna temperaturi površja telesa na četrto potenco.

2.1.4 Izparevanje

V primeru, ko je temperatura okolice višja od temperature človeškega telesa, telo sprejema toploto iz okolice prek kondukcije, konvekcije in sevanja okolice. Tedaj segreto človeško telo lahko uravnava telesno temperaturo s sevanjem toplote, z izločanjem znoja in izhlapevanjem vode s površja kože ter z oddajanjem vodne pare v izdihanem zraku.

Izhlapevanje vode je fazni prehod iz tekočega stanja v plinasto. Pojavi se, ko je parcialni tlak vodne pare v okolici tekoče vode nižji od parcialnega tlaka nasičene vodne pare pri določeni temperaturi. Molekule v tekoči vodi se premikajo in vibrirajo s hitrostjo, ki omogoči, da preidejo v okolico v obliki molekul vodne pare. Molekule vode izhlapevajo, dokler ni v zraku dovolj vlage, da se ustvari nasičeni parni tlak, pri katerem se vzpostavi ravnovesje med paro in tekočino.

Količino vlage v zraku podamo z relativno zračno vlažnostjo, ki pomeni razmerje med dejansko vlago v zraku in maksimalno vlago, pri kateri bi pri določeni temperaturi prišlo do nasičenja. Voda bo s kože izhlapevala tako dolgo, dokler zrak v njeni okolici ne bo nasičen z vodno paro. Gonilna sila za prenos vlage s kože v okolico je razlika med parcialnim tlakom vodne pare na površini kože in parcialnim tlakom vodne pare v njeni okolici. Stopnja izhlapevanja je odvisna od temperature okolice in njene relativne zračne vlažnosti. Relativno zračno vlažnost (RH) izrazimo z enačbo 20:

$$RH = \frac{P_a}{P_{sa}}$$
(20),

kjer je

 P_a – prevladujoči parcialni tlak vodne pare okolice [mbar] pri temperaturi T_a in

 P_{sa} – parcialni tlak nasičene vodne pare [mbar] pri temperaturi T_a .

Z izhlapevanjem vode se parcialni tlak vodne pare, P_a , povečuje, dokler ne doseže vrednosti P_{sa} , ko znaša relativna zračna vlažnost 100 %. Višja ko je temperatura, višji je parcialni tlak vodne pare. Parcialni tlak vodne pare pri nasičenju, P_{sa} [mbar], pri temperaturi T_a [°C] izrazimo z Antoinejevo enačbo:

$$P_{sa} = e^{\left(18,956 - \frac{4030,18}{T_a + 235}\right)} \tag{21}$$

Temperaturo rosišča, T_{ros}, če bi pri določeni zračni vlažnosti prišlo do nižanja temperature (*Parsons, 2003, str. 15*), določimo s pomočjo enačbe 22:

$$T_{ros} = \frac{4030,18}{18,956 - \ln P_a} \tag{22}.$$

Toplota, ki je potrebna za fazni prehod vode iz tekoče v plinasto obliko, je izparilna toplota vode. Za izparevanje vode pri vrenju je treba dovesti energijo 2260 kJ/kg, za izparevanje znoja s kože pri temperaturi kože 33 °C je treba dovesti 2426 kJ/kg. Pri nižjih temperaturah kože je treba dovesti še več toplote za porušitev vodikovih vezi med molekulami vode in da molekule vode dosežejo zadostno hitrost, da lahko zapustijo tekočino (*Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, 2015*).



Slika 11: Odvisnost temperature od toplote, potrebne za fazne prehode vode (*Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu*, 2015)

Športniki dosežejo najvišjo stopnjo znojenja med dolgotrajno visokointenzivno vadbo pri visoki temperaturi. Slika 12 prikazuje približno količino znoja, izločenega na uro, za tekače (podatki, pridobljeni iz več laboratorijev). Količina znoja lahko variira od 0,25 l/h pri nizki telesni aktivnosti (teku pri hitrosti 9,6 km/h) in nizki temperaturi okolice do več kot 2,5 l/h pri visoki telesni aktivnosti (teku 18 km/h) in visoki temperaturi okolice. Ena najvišjih stopenj znojenja, 3,7 l/h, je bila izmerjena pri maratonskem tekaču med tekom na

olimpijskih igrah 1984 (*Sawka, 1992*). Pri zmerni stopnji znojenja, okrog liter znoja v eni uri, je za izparevanje potrebne okoli 2.420 kJ toplote, kar ustreza energiji 672 W.



Slika 12: Stopnja znojenja v odvisnosti od hitrosti teka, temperature in relativne zračne vlažnosti (*Sawka, 1992*)

2.3 PRENOS TOPLOTE IN VLAGE SKOZI OBLAČILA

Človek poskuša doseči toplotno ravnovesje z oblačili, ker so ta ovira za izmenjavo toplote (toplotni upor) in vodne pare (izparilni upor) med telesom in okolico. Pri določanju izolativnosti tekstilij je najprej treba ovrednotiti sposobnost tekstilije za konduktivni prenos toplote. Lastno izolativnost oblačilnega sloja, I_{obl}, ki ga podamo v [m²·K/W], določimo glede na površino, skozi katero teče toploti tok [m²], temperaturno razliko med površino kože, T_k, in površino oblačila, T_{obl} [K] (slika 13) in glede na toplotno prevodnost materiala, iz katerega je oblačilo izdelano, λ_{obl} , [W/(m²·K)]. Zaradi poenostavitve opisa izolativnih vrednosti oblačil so vpeljali standardno enoto Clo (*Gagge, Burton in Bazett, 1941*).

Vrednosti oblačil so vpeljali standardno čloto člot (*Gugge, Barton in Bazen, 1941*). Vrednost enega Clo ustreza izolativnosti oblačila, ki je potrebna za ohranjanje toplotnega ravnovesja človeškega telesa v sedečem položaju pri temperaturi 21 °C, relativni zračni vlažnosti 50 % in hitrosti vetra 0,1 m/s. Toplotna izolativnost oblačilnega sistema s poslovno moško obleko znaša en Clo oziroma pomeni toplotni upor v vrednosti 0,155 m²·K/W, upoštevajoč površino standardnega človeškega telesa. Enota Clo temelji na predpostavki, da je telo v celoti prekrito z enakim oblačilnim slojem oziroma da je celo telo pokrito s slojem z enako stopnjo izolativnosti (*Parsons, 2003, str. 158*).

2.3.1 Enostavni model prenosa toplote skozi oblačila

Poleg oblačila je dodaten toplotni upor pri prehodu toplote od telesa v okolico mejna zračna plast, ki se nahaja tik ob površini oblačila (slika 13). Če mejna zračna plast ne bi imela upora, bi bila temperatura na površini oblačila enaka temperaturi okolja. Izolativnost mejne zračne plasti je odvisna predvsem od prenosa toplote s konvekcijo in z radiacijo.



Slika 13: Shema enostavnega modela prenosa toplote

Prenos toplote od telesa v okolico, pri kateri je poleg izolativnosti oblačilnega sloja, I_{obl} , upoštevana še izolativnost mejne zračne plasti, I_a , opišemo z enostavnim modelom prenosa

Legenda: T_n – notranja telesna temperatura, T_k – temperatura na površini kože, T_{obl} – temperatura na površini oblačila, T_a – temperatura okolice, T_r – temperatura okoliških površin, v- hitrost premikanja zraka, I_{obl} – izolativnost oblačila, I_a – izolativnost mejne zračne plasti.

toplote oziroma modelom prenosa suhe toplote, ki določa celotno izolativnost oblačilnega sloja, I_t, kot vsoto izolativnosti oblačilnega sloja in mejne zračne plasti.

2.3.2 Dvoparametrni model prenosa toplote skozi oblačila

Model prenosa suhe toplote zanemarja upor oblačila prenosu vodne pare, s katero človeško telo pospeši oddajanje toplote in ohlajanje telesa. Dvoparametrni model prenosa toplote (slika 14) vključuje poleg prenosa suhe toplote tudi prenos toplote z izhlapevanjem kot neodvisnim mehanizmom (*Parsons, 2003, str. 165*).



Slika 14: Shema dvoparametrnega modela prenosa toplote

Legenda: T_n – notranja telesna temperatura, T_k – temperatura na površini kože, P_k – parni tlak na površini kože, T_{obl} – temperatura na površini oblačila, P_{obl} – na zunanji strani oblačila, T_a – temperatura okolice, P_a – parni tlak okolice, T_r – temperatura okoliških površin, v – hitrost premikanja zraka, I_{obl} – izolativnost oblačila, I_{obl-e} – evaporativna upornost oblačila, I_a – izolativnost mejne zračne plasti, I_{a-e} – evaporativna upornost mejne zračne plasti.

Tekstilija, ki prekriva telo, ovira prenos vodne pare z lastno izparilno izolativnostjo, I_{e-obl} , in pomeni razliko v parcialnih tlakih vodne pare na eni in drugi strani oblačila, P_k in P_{obl} . Upor oblačilnega sloja prenosu vodne pare je izražen v enotah [m²·kPa/W]. Za parcialni tlak vodne pare na površini kože uporabljamo predpostavko, da je enak nasičenemu parnemu tlaku pri temperaturi kože, in ga izračunamo s pomočjo enačbe 21. Prehod vodne

pare ovira tudi mejna zračna plast, katere upor proti izparilnemu prenosu toplote označimo z I_{e-a.}

Prepustnost vodne pare je obratno sorazmerna uporu prenosa vodne pare. Primerjalna študija metod za merjenje prepustnosti vodne pare (PVP) tekstilnih materialov (*McCullough, Kwon in Shim, 2003*) je pokazala, da se rezultati PVP istega materiala, testiranega po različnih metodah, medsebojno zelo razlikujejo. Zato je pomembno, da med metodami izberemo tisto, ki dobro opisuje stanje, v katerem se material dejansko uporablja, in da za medsebojno primerjavo več materialov uporabimo isto metodo preizkušanja PVP.

2.3.3 Vrednosti toplotne izolativnosti oblačil

Standard ISO 9920: (*ISO 9920, 1995*) podaja vrednosti toplotne izolativnosti oblačilnih sistemov, I_{cl}, (preglednica 5), dobljenih po modelu prenosa suhe toplote.

Preglednica 6:	Vrednosti toplotne	izolativnosti	oblačilnih	sistemov	(ISO 99	20, 1995)
0	1				\	· · · ·

Oblačila	I _{cl} [Clo]
Spodnje hlače, srajca, hlače, jopa, nogavice, čevlji	0,85
Spodnje perilo (kratki rokavi in kratke hlačnice), srajca, hlače, jopa, zimska jakna, nogavice, čevlji	1,25
Spodnje perilo s kratkimi rokavi in hlačnicami, srajca, hlače, jopa, zimska jakna in hlače, nogavice, čevlji	1,55
Spodnje perilo s kratkimi rokavi in hlačnicami, srajca, hlače, jopa, dobro izolirana jakna in hlače z naramnicami, nogavice, čevlji, kapa, rokavice	1,85
Spodnje perilo z dolgimi rokavi in hlačnicami, prešita jakna, hlače, parka z izolacijo, hlače z izolacijo, nogavice, čevlji	2,20
Spodnje perilo z dolgimi rokavi in hlačnicami, prešita jakna, hlače, parka z debelo izolacijo, hlače z debelo izolacijo, nogavice, čevlji, kapa, rokavice	2,55

2.4 TOPLOTNA IZOLATIVNOST OBLAČIL V HLADNEM OKOLJU

Za oceno toplotnega stresa pri delu v hladnem okolju, ki upošteva temperaturo zraka, srednjo temperaturo sevanja teles, relativno zračno vlažnost, hitrost vetra, toploto, proizvedeno s presnovo, potrebno toplotno izolacijo z oblačilnim sistemom, ki je v skladu z dejanskimi razmerami v okolju, in aktivnostjo človeka za ohranjanje toplotnega ravnovesja, je Ingvar Holmér leta 1984 predlagal model določanja indeksa potrebne izolativnosti oblačil, IREQ (ang. *Index of Required Clothing Insulation*). Model IREQ je primeren za:

- a) oceno stresa zaradi mraza,
- b) specifikacijo potrebne toplotne izolativnosti oblačil in izbiro oblačil, da bi preprečili stres zaradi mraza, in za
- c) ugotavljanje relativnih vplivov na dejavnike stresa zaradi mraza in oceno meritev za izboljšanje delovnih razmer v mrzlem okolju.

IREQ lahko izračunamo iz enačbe toplotnega ravnovesja človeškega telesa (enačba 1). Podobno sta že leta 1955 predlagala Burton in Edholm, ki sta potrebno izolativnost oblačil podala z naslednjo enačbo:

$$I_t = \frac{0,082\ (91,4-T_a)}{M} \tag{23},$$

kjer je

 I_t – celotna upornost oblačila (Clo), sestavljena iz izolativnosti oblačila (I_{obl}) in mejne zračne plasti (I_a),

T_a – temperatura okolice [°F],

M - telesna aktivnost [MET] in

91,4 – temperatura kože v °F, ki ustreza približno 33 °C.

Iz enačbe 24 lahko izračunamo, da je oblačilo z uporom 1 Clo primerno za nošenje v okolju s temperaturo okoli 4 °C pri telesni aktivnosti, ki ustreza 3 MET (*Parsons, 2003, str. 307*).

IREQ je definiran kot vrednost, ki za dani izbor podnebnih razmer, aktivnost in fiziološke kriterije zadovolji enačbama 24 in 25. V enačbi toplotnega ravnovesja (en. 25) je predpostavljeno, da je prispevek prenosa toplote s kondukcijo v stacionarnih razmerah zanemarljiv (S = 0):

$$R + C = M - W - E_{res} - C_{res} - E = 0$$
(24),

kjer sta konvekcijska in sevana toplota povezani s temperaturo površine oblačila.

$$IREQ = \frac{(t_{sk} - t_{cl})}{(R+C)}$$
(25),

kjer je

IREQ – indeks potrebne izolativnosti oblačil,

 t_{cl} – temperatura površine oblačila [°C] in

 t_{sk} – povprečna temperatura kože [°C].

Holmér (*Holmér, 1988*) je podal metodo za izračun vrednosti IREQ, na katero se sklicuje standard ISO 11079:2007. V njej sta predlagana izračuna dveh indeksov potrebne izolativnosti oblačil:

- IREQ_{min}, ki opisuje minimalno potrebno izolativno vrednost oblačila za zagotavljanje toplotnega ravnovesja, in
- IREQ_{nevtralna}, ki podaja vrednosti, pri katerih se človek nahaja v območju toplotnega udobja.

Izračuni vrednosti IREQ so kompleksni, zato uporabljajo računalniške programe. Slika 15 prikazuje vrednosti IREQ_{nevtralna} (Clo), slika 16 pa vrednosti IREQ_{minimalna} (Clo). Oba diagrama podajata indeks potrebne izolativnosti oblačil v odvisnosti od temperature pri štirih različnih telesnih aktivnostih, pri hitrosti zraka 0,2 m/s in 50-odstotni relativni zračni vlažnosti.



Slika 15: Vrednosti IREQ_{nevtralna} [Clo]

Slika 16: Vrednosti IREQ_{min} [Clo]

Poudariti je treba, da se izračuni IREQ še vedno razvijajo in izboljšujejo. Ker izračuni IREQ_{min} in IREQ_{nevtralna} temeljijo na predpostavki, da je toplotno udobje odvisno predvsem od temperature na površini kože, indeksa ne ustrezata za roke, stopala in obraz. To še zlasti velja v primerih, ko sta hkrati prisotna znojenje in mirovanje, ki sledijo višjim stopnjam aktivnosti (*Parsons, 2003, str. 310*).

Okončine so še zlasti izpostavljene toplotni izgubi, kadar je telo izpostavljeno nizkim temperaturam. Razmerje med površino in volumnom pri dlani in stopalih je večje kot pri drugih delih telesa. Površina, prek katere okončine izgubljajo toploto, je relativno velika. Pri majhni telesni aktivnosti v hladnih razmerah se telo, da bi vzdrževalo stalno telesno temperaturo, odzove z vazokonstrikcijo. Pri tem se žile v okončinah skrčijo in zmanjša se pretok krvi, pri tem pa okončine prejmejo manj toplote, kot bi je sicer. Pri dolgotrajnem mirovanju v hladnem okolju so še posebno izpostavljena stopala, ki so v neposrednem stiku s hladnimi tlemi. Tudi če je preostalo telo dobro zaščiteno pred nizkimi temperaturami, bo oseba občutila neudobje, če bodo njena stopala vlažna in hladna. Starejše študije (Kuklane, 1999) navajajo, da občutimo stopala hladna, ko se temperatura na površini prstov zniža na 25 °C, skrajno neudobje pa naj bi zaznali pri temperaturi pod 21 °C. Za toplotno udobje bi morala imeti stopala na površini kože temperaturo 33 °C, relativna zračna vlažnost ob koži pa bi morala biti 60-odstotna. V nedavni raziskavi (Ciuha, 2015), v kateri so ocenjevali toplotno udobje posameznih delov telesa, so za stopala podali višje temperature. Študija ni pokazala razlik v toplotnem udobju med posameznimi območji človeškega telesa. Preiskovanci, ki so za vzdrževanje toplotnega udobja samostojno uravnavali temperaturo termoregulacijskega oblačila, so za udobno počutje za celo telo in za noge izbrali enako temperaturo. Ženske so za noge izbrale $35,2 \pm 0,7$ °C, moški $34,6 \pm 0,8$ °C, za celo telo pa ženske $35,1 \pm 0,4$ °C, moški pa $34,3 \pm 0,6$ °C, da so se počutili toplotno udobno.

Nizka temperatura stopal je velikokrat posledica vlažnosti stopal zaradi znojenja ali zunanjih vplivov. Ko zrak v materialu zamenja vlaga, se toplotna prevodnost materiala poveča. Voda prenaša toploto kar 23-krat hitreje kot zrak (preglednica 3). Pri temperaturah pod -10 °C stopalo lahko omoči znoj pri visokih telesnih aktivnostih ali celo vlaga, ki kondenzira pri nizkih temperaturah obutve. Raziskovalci ocenjujejo, da znaša stopnja znojenja med visoko telesno aktivnostjo okoli 10 g/h na stopalo. Razpon znojenja znaša od 3 g/h pri mirovanju do 15 g/h pri izjemno visoki telesni aktivnosti (*Kuklane, 1999*).

2.5 SILICIJEVI AEROGELNI KOMPOZITI

2.5.1 Silicijev aerogel

Visokoizolativen nanoporozen silicijev aerogel, ki ga danes v svetu proizvaja več podjetij (Aspen Aerogel Inc., Cabot Co., CF Technologies Inc., Dow Corning Co., Nano high-Tech Co.), je zaradi izjemno majhne toplotne prevodnosti, okrog 10 mW/(m.K), namenjen za toplotno izolacijo v okoljih z zelo nizkimi ali zelo visokimi temperaturami. Izdelujejo ga v tehnološkem postopku sôl-gel (*Soleimani Dorcheh in Abbasi, 2008; Hrubesh, Coronado in Satcher, 2001*). Silicijev aerogel vsebuje od 80 do 99,8 odstotka zraka, zato je eden najlažjih materialov, njegova gostota je okoli 3 kg/m³ (*Soleimani Dorcheh in Abbasi, 2008*). Je paroprepusten, hidrofoben, oleofilen, električno neprevoden, nevnetljiv in negorljiv material (*Gurav et al., 2010*).

Silicijev aerogel je odkril Steven Kistler (*Kistler, 1931*). Pojem aerogel je uporabil za gele, pri katerih je tekočo komponento gela zamenjal s plinom, pri tem pa se osnovna nadmolekulska struktura gela ni porušila.

Kemično je silicijev aerogel silicijev dioksid (SiO₂), ki ga sintetizirajo iz silicijevega tetraetil ortosilikata (Si(OCH₂CH₃)₄) v vodi:

$$Si(OCH_2CH_3)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HOCH_2CH_3$$

Postopek sôl-gel vključuje več faz (slika 17). Prva faza zajema hidrolizo osnovnih komponent v koloidno raztopino, poimenovano sôl, v kateri so enakomerno suspendirani delci s premerom od 1 nm do 100 nm. Pri polikondenzaciji koloidne raztopine nastajajo anorganske mreže, ki ustvarijo gel. Gel je koloidna suspenzija tekoče faze v trdni fazi. Kadar topilo iz gela odstranjujejo s klasičnim sušenjem oziroma izhlapevanjem, je končni izdelek postopka sôl-gel kserogel, katerega končni volumen je 5- do 10-krat manjši od volumna mokrega gela (*Veronovski, 2009; Grant in Glass, 1997*).



Slika 17: Shematski prikaz izdelave silicijevega aerogela

Kistler je ohranitev anorganske mreže gela dosegel tako, da je, namesto da bi gel sušil z odparevanjem topila, kot je bilo do tedaj v navadi, uporabil tehniko superkritičnega sušenja. Pri tem se gel segreva v avtoklavih pod pritiskom, dokler ne doseže kritične temperature, pri kateri tekočina spremeni svoje lastnosti in postane t. i. superkritična tekočina in lahko kot taka izstopi iz por v aerogelu (*Aegerter, Leventis in Koebel, 2011*). Pri nadkritičnih razmerah (za etanol pri temperaturi 243 °C in tlaku 6,36 MPa) (*Brinker in Scherer, 1990*) se faze izenačijo, tako da se razlike med tekočino in plinom zabrišejo. Pri takšnih razmerah tekočina nima površinske napetosti, ni fazne meje in ni kapilarnega pritiska, ki bi povzročal pritisk na stene por (*Rijavec, 2012*). Ker superkritična tekočina zapušča pore gela na enak način kot plin, se mreža, ki je bila prisotna v gelu pred sušenjem, ohrani, zaradi česar je volumen aerogela podoben volumnu začetnega sôla. Pri

najpogosteje uporabljenih silicijevih aerogelih zavzemajo pore kar 90 odstotkov ali več celotnega volumna. Zato imajo aerogeli edinstveno razmerje med gostoto in poroznostjo. Nanoporoznost daje aerogelom veliko notranjo specifično površino (okrog 900 m²/g). Na sliki 18 je prikazan videz površine silicijevega aerogela.



Slika 18: Silicijev aerogel (SEM JSM-6060LV) (Rijavec, 2012)

2.5.2 Silicijevi aerogelni kompoziti

Možnosti za uporabo silicijevega aerogela pri oblačilih, obutvi in tehničnih tekstilijah otežujejo predvsem njegova togost, slabe natezne lastnosti in krhkost. Silicijev aerogel ima ekstremno visoko razmerje med tlačno trdnostjo in maso, a nizek modul prožnosti, ki je posledica nanoporoznosti in je razlog za njegovo krhkost in drobljivost (*Rijavec, 2012*). Podjetje Aspen Aerogel iz ZDA je razvilo postopek za izdelavo silicijevega aerogela v obliki aerogelne odeje (ang. *aerogel blanket*) (*Stepanian, 2007; Lee et al., 2010*), ki omogoča rokovanje z aerogelom in uporabo za različne končne izdelke (*Koebel, Rigacci in Achard, 2012*).

Aerogelna odeja je kompozit tekstilije in silicijevega aerogela, pri katerem tekstilija pomeni ojačitveno komponento, silicijev aerogel pa matrico (sliki 19 in 20). Lastnosti silicijevega aerogelnega kompozita je z izbiro ojačitvene tekstilije in deleža aerogela mogoče prilagajati končnemu namenu uporabe. Silicijev aerogelni kompozit se v primerjavi s čistim silicijevim aerogelom odlikuje po boljših nateznih lastnostih in upogibljivosti. Na voljo so zelo tanki silicijevi aerogelni kompoziti, tudi do debeline 2 mm, kar je sprejemljiva debelina za uporabo pri oblačilih in obutvi. Silicijeve aerogelne

kompozite že uspešno uporabljajo za toplotno izolacijo v gradbeništvu (*Cuce et al., 2014; Riffat in Qiu, 2013; Baetens, Jelle in Gustavsen, 2011*).



Slika 19: Shematski prikaz priprave silicijevega aerogelnega kompozita



Slika 20: Shema kontinuirnega nanosa komponent za nastanek silicijevega aerogela na vlaknovino (*Lee et al., 2010*)

Pomanjkljivosti silicijevih aerogelnih kompozitov pri uporabi so povezane s krhkostjo matrice: drobljenje silicijevega aerogela in prašenje povzročata težave v samem tehnološkem procesu in pri uporabi izdelkov s silicijevim aerogelom, še zlasti tam, kjer je

aerogel v neposrednem stiku s človeško kožo. Silicijev aerogel sicer ni zdravju škodljiv (*Zrim, 2013*), ker pa je oleofilen, absorbira naravno maščobo s kože in na koži pušča suh, neprijeten občutek (*Rijavec, 2012*).

2.5.3 Uporaba silicijevega aerogelnega kompozita v oblačilih

Uporabo silicijevega aerogela v kombinaciji z drugimi tekstilnimi materiali so predlagali za toplotno izolacijo skafandrov (*Paul in Diller, 2003*). Na sestavnih delih astronavtskega oblačila, namenjenega za raziskovalne odprave na Luno in Mars (*Tang et al., 2006*), so proučevali toplotnoizolacijske lastnosti silicijevih aerogelnih kompozitov po izvedenem prepogibanju. Ugotovili so, da se toplotna izolativnost silicijevih aerogelnih kompozitov ohrani tudi po 250.000 ciklih prepogibanja. V članku so predstavljeni tudi problemi vgrajevanja silicijevih aerogelnih kompozitov v oblačila in podane so nekatere rešitve za preprečevanje prašenja materiala. Gnahore (*Gnahore, 2010*) je proučeval vpliv mikrostrukture, prašenja in izgub silicijevega aerogela na poslabšanje mehanskih lastnosti in zmanjšanje toplotne izolativnosti silicijevega aerogelnega kompozita. Poleg vpliva mehanskih obremenitev so raziskovali tudi vpliv vlaknovine oziroma finoče vlaken v njej na toplotno prevodnost silicijevih aerogelnih kompozitov (*Yang et al., 2015*).

V študiji toplotnega upora in tlačne deformacije silicijevega aerogelnega kompozita in sintetične pene za podvodne aplikacije pri atmosferskem in zvišanem hidrostatičnem tlaku (*Bardy, Mollendorf in Pendergast, 2006*) je bil namen proučiti primernost materiala za toplotno izolacijo pod vodo. Silicijev aerogelni kompozit so preizkušali pri pritisku 1,2 MPa (pritisk 107 m pod vodno gladino). Ugotovili so, da je silicijev aerogelni kompozit veliko boljši toplotni izolator kot klasični materiali za izoliranje pri atmosferskem in povišanem hidrostatičnem pritisku.

V raziskavi (*Hansen in Frame, 2008*) ognjevarnosti različnih tekstilnih materialov in kompozitov so bili vključeni tudi silicijevi aerogelni kompoziti, ki so dali poleg materialov iz ogljikovih vlaken najboljše rezultate.

Med uporabnimi lastnostmi silicijevih aerogelnih kompozitov so proučevali tudi njihovo zvočno izolativnost (*Oh, Kim in Kim, 2009*).

Pri preizkušanju večslojnih toplotnoizolacijskih struktur (*Johnson et al., 2009*) z vključenim silicijevim aerogelom pri različnem pritisku v kriogenem okolju so ugotovili, da imajo najvišje toplotnoizolacijske vrednosti večslojne izolacije s silicijevo aerogelno komponento v srednjem sloju materiala.

V raziskavi (*Kyung, Duk, in Seong, 2009*) so na ultraporoznih upogibljivih silicijevih aerogelnih kompozitih s poliestrsko vlaknovino opravili meritve akustičnih in toplotnoizolacijskih lastnosti. Študija je pokazala vpliv količine aerogela na izboljšanje zvočne in toplotne izolacije.

Na področju obutve so v prosti prodaji preprosti izdelki iz silicijevega aerogelnega kompozita, kot na primer steljke za obuvala (*McCormick, 2011*).

Razvijajo tudi nove tipe silicijevih aerogelnih kompozitov, v katerih vlaknovina ni popolnoma obdana s silicijevim aerogelom, ampak je ta na vlakna posebej nanesen. Omenjeni kompoziti imajo poleg velikega toplotnega upora tudi dobro zračno prepustnost (*Venkataraman et al., 2014*).

Vgradnja laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita v oblačilo za pilota ultralahkega letala je bila prototipno izvedena v okviru diplomskega dela (*Kraner, 2009*).

Da bi preprečili izgubo silicijevega aerogela v obliki prašnih delcev in izboljšali rokovanje z aerogelnimi kompoziti, so v Zvezdi, tekstilni tovarni, d. d., iz Kranja, razvili postopek kontinuiranega laminiranja silicijevega aerogelnega kompozita z neporozno paroprepustno membrano za ciljano uporabo v gasilskih oblačilih in vojaški opremi (spalne vreče, šotori) (*Preša, Nanut in Kuralt, 2008*). V študiji lastnosti tega kompozita (*Prevolnik, Kraner in Rijavec, 2014*) je bila ugotovljena izredna zamazanost površja laminata s prahom silicijevega aerogela in precejšnje morfološke spremembe strukture, ki so bile posledica kontinuirnega postopka laminiranja.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 OPIS IN OZNAKE VZORCEV

Iz izhodiščnih materialov (preglednica 7), ki smo jih pridobili od različnih proizvajalcev na trgu, smo izdelali vzorce laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita (preglednica 8) in jih uporabili za izdelavo vzorcev izolativnih slojev za obutev (preglednica 9).

3.1.1 Izhodiščni materiali

Iz silicijevega aerogelnega kompozita in paroprepustne membrane, ojačene s pletivom, smo izdelali petslojni laminirani silicijev aerogelni kompozit (laminat) (slika 24). Lastnosti laminata smo primerjali z materiali, ki jih uporabljajo v čevljarski industriji.

Oznake	Opis
AK	Silicijev aerogelni kompozit Pyrogel [®] 2250, proizvaljalec Aspen Aerogel, ZDA
LM	Membrana SympaTex [®] z ojačitvenim pletivom, proizvajalec Sympatex, Nemčija
Т	Vlaknovina Thinsulate [™] , proizvajalec 3M, ZDA
Е	Štirislojni laminat eVent®, proizvajalca eVent®FABRICS, ZDA
DF	Dvostransko usnje s krznom, proizvajalec Pistolesi, Italija
U	Usnje, prozvajalec Pistolesi, Italija

Silicijev aerogelni kompozit Pyrogel[®] 2250

Proizvajalec dobavlja silicijev aerogelni kompozit Pyrogel[®] 2250 v obliki bale, široke 145 cm in dolge 137 m (slika 21 a). Namenjen je za toplotno izolacijo transportne opreme, cevi z manjšim premerom in za požarno varovanje motorjev ali druge strojne opreme. Je grafitne barve, ki mu jo dajeta črna vlaknovina in sivi silicijev aerogel (slika 21 b).



Slika 21: Bala silicijevega aerogelnega kompozita Pyrogel[®] 2250 (a) in videz površine v stereomikroskopu (b)

Silicijev aerogelni kompozit Pyrogel[®] 2250 je daljši čas obstojen pri temperaturah do 200 °C. Je hidrofoben in oleofilen material z nizko stopnjo prašenja. V primerjavi z drugimi silicijevimi aerogelnimi kompoziti dosega višje vrednosti natezne in tlačne trdnosti (*www.aspenindo.com, 2015*). Toplotna prevodnost silicijevega aerogelnega kompozita pri sobni temperaturi, okrog 23 °C, znaša okrog 15 mW/(m.K) (slika 22).



Slika 22: Toplotna prevodnost silicijevega aerogelnega kompozita Pyrogel[®] 2250 (www.aspenindo.com, 2015)

Membrana SympaTex[®] z ojačitvenim pletivom

SympaTex[®] je neporozna, vodoneprepustna in paroprepustna membrana. Specifična poliester-polietrna kemična sestava omogoča difuzijske procese prenosa molekul vodne pare skozi membrano. Hidrofilna polietrna komponenta membrane absorbira vlago in jo z izhlapevanjem oddaja v okolje. Učinek se poveča, če je temperaturna razlika večja in je razlika v parnem tlaku vodne pare na eni in drugi strani membrane večja (*Sympatex.com, n.d; Kinkelin, Spindler in Poessnecker, 2002*).

Poliestrsko snutkovno pletivo, ki je laminirano na membrano, omogoča dobre mehanske lastnosti, predvsem visoko obstojnost na drgnjenje in visoko fleksibilnost membrane.

Vlaknovina Thinsulate[™]

Uporabljajo jo za toplotno izolacijo obutve, saj pri majhni debelini in majhni masi zagotavlja velik toplotni upor. Ta je posledica mirujočega zraka, ki je zajet v strukturi vlaknovine, izdelane iz poliestrskih mikrovlaken ali mešanice poliestrskih in polipropilenskih mikrovlaken. Vlaknovina je paroprepustna, hidrofobna, obstojna pri pranju in kemičnem čiščenju. Na trgu so različni tipi vlaknovine Thinsulate[™]:

- ploščinska masa okrog 200 g/m² primerna za obutev, ki jo uporabljajo v okoljih z nizko temperaturo in pri visoki telesni aktivnosti,
- ploščinska masa okrog 400 g/m² primerna za obutev namenjeno za srednje telesne aktivnosti,
- ploščinska masa okrog 600 g/m² za obutev za zelo hladna okolja, kadar je telesna aktivnost nizka, in
- ploščinska masa okrog 1000 g/m² za obutev, ki se uporablja za skrajno nizke temperature in ko je telesna aktivnost okolja minimalna (*Solutions.3m.com*, 2015).

V raziskavi smo uporabili vlaknovino Thinsulate[™] s ploščinsko maso okoli 200 g/m², ki je po debelini primerljiva s silicijevim aerogelnim kompozitom Pyrogel[®] 2250.

Štirislojni laminat eVent[®]

Zgornji sloj laminata eVent[®] je tkanina iz 100-odstotnega poliestra, vmesni izolacijski sloj poliuretanska pena, spodnji sloj pa membrana iz politetrafluoroetilena (PTFE) in tanko poliamidno pletivo, namenjeno ojačitvi membrane. Membrana eVent[®] prepušča vodno

paro skozi mikroporozno strukturo, a ne prepušča vodnih kapljic (*www.eventfabrics.com*, 2015).

Dvostransko ovčje usnje s krznom in ovčje usnje

Ovčje krzno, ki je obdelano tako, da je uporabna tudi usnjica, je dvostranski material (ang. *double face*), kjer sta kot licna stran lahko uporabni obe strani materiala. Večinoma se krznena stran materiala uporablja v notranjosti obutve. Prednost uporabe dvostranskega materiala je v zmanjšanju števila slojev materialov v obutvi, saj sta toplotno izolativni in konstrukcijsko nosilni del obutve združena v enem materialu.

Dvostransko usnje s krznom, ki smo ga uporabili v raziskavi, je bilo iz usnja velur/nubuk na eni strani in iz 14 mm visokega krznenega sloja na drugi (slika 23 a).

V raziskavi smo uporabili tudi ovčje usnje, ki je bilo izdelano z odstranitvijo krznenega sloja pri strojenju kože (slika 23 b).



(a) (b) Slika 23: Dvostransko ovčje usnje s krznom (a) in ovčje usnje (b)

3.1.2 Vzorci laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita

Laminiran silicijev aerogelni kompozit je sestavljen iz silicijevega aerogelnega kompozita Pyrogel[®] 2250, ki je bil obojestransko laminiran z membrano SympaTex[®] z nosilnim pletivom. Laminiranje s pomočjo točkovno nanesenega termoplastičnega lepila, ki je bilo naneseno na membrani, je bilo izvedeno v dveh korakih na toplotni stiskalnici Etipresor 590. Laminacija vsake strani je trajala 15 s pri temperaturi 150 °C in pritisku 500 kPa.



Slika 24: Sloji laminiranega aerogelnega kompozita Legenda: 1 in 2 ter 4 in 5 skupaj pomenita material LM, torej SympaTex[®] membrano z ojačitvenim pletivom, sloj 3 tvori AK



Slika 25: Prikaz laminiranja v dveh korakih na ploskovni toplotni stiskalnici Legenda: 1 – zgornja plošča toplotne stiskalnice, 2 – prvi sloj LM, 3 – AK, 4 – spodnja plošča toplotne stiskalnice, 5 – drugi sloj LM in 6 – enostransko laminiran AK.

Glede na orientacijo AK in LM sta bili pripravljeni dve različici laminata: LAK_{II} z vzporedno lego glede na vzdolžni smeri AK in LM in LAK_{\perp} s pravokotno lego glede na vzdolžni smeri AK in LM. Različici sta bili uporabljeni, kjer je anizotropna narava materialov vplivala na rezultate meritev (natezne lastnosti). Za raziskave paroprepustnosti smo pripravili še dodatni enostransko laminirani vzorec, LM-AK.

Preglednica 8: Vzorci laminiranega aerogelnega kompozita

Oznaka	Opis
LAK	Obojestransko laminiran AK – orientacija AK in LM ni definirana
LAK _{II}	Obojestransko laminiran AK – orientaciji AK in LM sta vzporedni
LAK	Obojestransko laminiran AK – orientaciji AK in LM sta pravokotni
LM-AK	Enostransko laminiran AK – orientacija AK in LM ni definirana

3.1.3 Vzorci laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita s prekati

Vzorce laminata LAK s prekati in perforacijami AK znotraj laminata (slika 26) smo pripravili za proučevanje vpliva prekinitev v izolativnem sloju AK na prepustnostne lastnosti.



Slika 26: Shema vzorca LAK z enojno, 5 mm široko prekinitvijo izolativnega sloja AK

Za merjenje toplotne prevodnosti smo izdelali preizkušance, velike 12 x 12 cm. Na tej površini, ki je ustrezala dimenziji merilne naprave za toplotno prevodnost, smo razporedili prekate, kot jih prikazuje preglednica 9.

Za testiranje prepustnosti vodne pare smo pripravili poseben preizkušanec s prekinitvijo v obliki kroga s premerom 6 mm, na sredini laminata, kot prikazuje shema v preglednici 9, ki smo ga lahko vstavili v testno posodico.
Oznaka	Videz	Opis
LAK I		LAK z enojno prekinitvijo, širina prekinitve 5 mm (delež površine prekinitve 5 %)
LAK +		LAK s križno prekinitvijo, širina prekinitve 5 mm (delež površine prekinitve 9,95 %)
LAK #		LAK z dvojno križno prekinitvijo, širina prekinitve 5 mm (delež površine prekinitve 18,2 %)
LAK II		LAK z dvojno 5-mm vzporedno prekinitvijo (delež površine prekinitve 10 %)
LAK ::		LAK s prekinitvijo s perforacijami (delež površine prekinitve 10 %)
LAK °		Vzorec LAK, namenjen testiranju PVP (delež površine prekinitve 4 %)

Preglednica 9: Oznake, videz in opisi vzorcev laminata s prekati

3.1.4 Tridimenzionalni vzorci

Za proučevanje prepustnostnih lastnosti izolativnega sloja v obutvi smo izdelali tridimenzionalne vzorce v obliki nogavic (preglednica 10). Nogavice so bile krojene tako, da so se tesno prilegale testni nogi oziroma manikinu. Vsi vzorci nogavic, razen vzorca Nog1, so bili izdelani iz krojnih delov, ki so se na robovih zaključili z membrano brez AK, da smo jih lahko sestavljali. Tako so prekati mesta, kjer se sestavijo posamezni krojni deli obutve, ali mesta, kjer se z njimi omogoči boljše prepogibanje obutve pri hoji. V raziskavo smo vključili tudi nogavice iz referenčnih materialov in štiri kose zimske obutve iz redne proizvodnje tovarne Alpina, d. o. o., v katerih so bili vgrajeni referenčni materiali.

Oznaka	Videz	Opis
Nog 1		Nogavica iz laminata z zapiranjem z zadrgo na zadnjem delu. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Brez prekatov na krojnih delih. Posamezne krojne dele medsebojno, brez vmesnega prostora med krojnimi deli, povezujejo cikcak šivi.
Nog 2		Nogavica iz laminata z zapiranjem z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Brez prekatov na krojnih delih. Posamezni krojni deli so medsebojno povezani z ravnimi šivi. Med posameznimi krojnimi deli je 8-mm razmik za šiv, ki ga tvorita dva sloja membrane.

Preglednica 10: Oznake, videz in opis tridimenzionalnih vzorcev



Nogavica iz laminata z zapiranjem z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Notranji in zunanji del vsebujeta 4 prečne prekate, široke 5 mm. Posamezni krojni deli so med seboj povezani z ravnimi šivi. Med posameznimi krojnimi deli je 8-mm razmik za šiv, ki ga tvorita dva sloja membrane.

Nogavica iz laminata z zapiranjem z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Notranji in zunanji del vsebujeta 8 prečnih prekatov, širokih 5 mm, ki se križajo. Posamezni krojni deli so med seboj povezani z ravnimi šivi. Med posameznimi krojnimi deli je 8-mm razmik za šiv, ki ga tvorita dva sloja membrane.

Nogavica iz laminata z zapiranjem z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Notranji in zunanji del sta v laminatu perforirana z luknjicami s premerom 6 mm. Delež površine luknjic je enak deležu površine prekatov Nog 3. Posamezni krojni deli so med seboj povezani z ravnimi šivi. Med posameznimi krojnimi deli je 8-mm razmik za šiv, ki ga tvorita dva sloja membrane.

Nog T	Nogavica iz materiala T, z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Posamezni krojni deli so med seboj stično povezani s šivi cikcak.
Nog E	Nogavica iz materiala E, z zadrgo na zadnjem delu nogavice. Sestavljena je iz treh krojnih delov: podplata, notranjega in zunanjega dela. Posamezni krojni deli so med seboj stično povezani s šivi cikcak.
Čev DF	Vzorec zimske obutve iz referenčnega materiala DF, z gumijastim podplatom in zapiranjem na preklop.

TREK	Vzorec pohodne obutve, ki v sendviču vsebuje tudi material E. Podplat je iz umetne mase. Čevelj se zapira z zavezovanjem.
CROS	Vzorec obutve za tek na smučeh. Osnovni čevelj, ki se zapira z zavezovanjem, prekriva zaščitna manšeta iz umetnega materiala. V sendviču materialov je kot izolativni material uporabljen material T.
SKI	Vzorec vložka obutve za smučanje – »pancerja«. Med sloji materialov je kot izolativna in za udarce absorptivna plast iz debelejšega sloja PU pene.

3.2 METODE PREISKAV

3.2.1 Debelina

Debelino tekstilij smo merili skladno s standardom SIST EN ISO 5084:1999, kot pravokotno razdaljo med ravnima ploščama, ki na tekstilijo izvajata določen pritisk. Za vsak material smo opravili po 10 meritev pri pritiskih 2,5 kPa, 4,5 kPa in 6,5 kPa. Natančnost meritev je bila 0,01 mm. Pritisne plošče so bile velike 25 cm².

3.2.2 Ploščinska masa

Ploščinsko maso, ki jo podamo kot maso kvadratnega metra tekstilije, smo merili po standardizirani metodi SIST EN 12127:1999, ki je namenjena ugotavljanju ploščinske mase majhnih preizkušancev ploskovnih tekstilij. Za vsak material smo opravili po 10 meritev na vzorcih s površino 1 dm².

3.2.3 Upogibna togost

Upogibno togost materialov smo določili z metodo, povzeto po standardu ASTM D 1388-64 Metoda A (*Reapproved 1975*). Standardne dimenzije preizkušancev, širokih 25 mm in dolgih 100 mm, smo zaradi visoke togosti silicijevega aerogelnega kompozita, kadar so preizkušanci vsebovali ta material, povečali na dolžino 400 mm. Meritve smo opravili na mizici z ravno ploskvijo in stransko stranico z naklonom 41,5° (slika 27). Preizkušance smo premikali po ravni ploskvi v smeri naklonjene stranice tako dolgo, da se je upognjeni rob preizkušanca dotaknil stranice z naklonom. Nato smo odčitali dolžino upognjenega dela preizkušanca od previsnega roba.



Slika 27: Postopek merjenja previsne dolžine preizkušanca za določitev upogibne togosti materiala

Za vsak material smo pripravili po pet preizkušancev v prečni in vzdolžni smeri. Na posameznem preizkušancu smo izvedli po štiri meritve, in sicer na licu in hrbtu materiala, na levi in desni strani preizkušanca. Iz rezultatov smo dobili srednjo vrednost previsnih dolžin. Upogibno togost vzorca smo izračunali po enačbi 26, kompleksno togost pa po enačbi 27:

$$U = 0.1 m_p \left(\frac{l}{2}\right)^3 \tag{26},$$

 $U_{k} = \sqrt{U_{0} U_{v}}$ (27),

kjer je

U – upogibna togost [mg·cm], m_p – ploščinska masa [g/m²],

l – previsna dolžina [cm],

 U_k – kompleksna togost [mg·cm],

 U_o – togost v vzdolžni smeri [mg·cm] in

U_v – togost v prečni smeri [mg·cm].

3.2.4 Linijsko prepogibanje

Vzorci AK in LAK so bili linijsko prepogibani na napravi za prepogibanje Bennewart. Naprava je namenjena preizkušanju kakovosti podplatov obutve po standardu EN ISO 20344:8.4, ki določa preizkuševalne metode za varovalno opremo in obutev. Preizkušance, dolge 17 cm in široke 12 cm, smo obojestransko vpeli v prižemi, ki le-te držita prek vretena s premerom 30 mm. Ob vretenu se je preizkušanec prepogibal za kot 90°. Slika 28 a prikazuje nevtralni položaj preizkušanca pred pregibom, slika 28 b pa prepognjeni položaj. Vzorci so bili izpostavljeni 30.000-kratnemu prepogibanju pri konstantni hitrosti 150 ciklov/min.



Slika 28: Vzorci v napravi Bennewart v izravnanem (a) in prepognjenem položaju (b)

Za preizkušanje natezne trdnosti in sile razslojevanja po prepogibanju smo linijsko prepogibanje izvedli na preizkušancih tako, da so bile osi prepogibanja pravokotne na smer raztezanja ali razslojevanja, kot kaže slika 29.



Slika 29: Primer prepogibanega preizkušanca, pripravljenega za merjenje natezne trdnosti

3.2.5 Natezne lastnosti

Pretržno silo ploskovnih vzorcev smo določili skladno s standardom SIST ISO 13934-1 na dinamometru Instron 5567 (Instron, VB) pri standardnih klimatskih pogojih. Preizkušani materiali so bili pripravljeni v obliki trakov, širokih 50 mm. Vpeta dolžina med prižemama je znašala 100 mm, hitrost preizkušanja pa 100 mm/min. Vzorce smo preizkušali v vzdolžni in prečni smeri, po pet meritev v vsaki smeri. S pomočjo računalniškega programa Instron BlueHill smo zajemali meritve pretržne sile, pretržnega raztezka in grafične prikaze krivulj sila/raztezek. Specifično pretržno napetost vzorcev smo izračunali po enačbi 25:

$$\sigma_p = \frac{\overline{F_p}}{A}$$

(28),

kjer je

 σ_p – specifična pretržna napetost [GPa],

 \overline{F}_p – povprečna pretržna sila [N] in

A – površina prečnega prereza preizkušanca, izračunana iz širine in debeline vzorca [m²].

3.2.6 Merjenje sile razslojevanja

Preizkus razslojevanja smo opravili v skladu s standardom EN 15619:2008, na dinamometru Instron 5567 (Instron, VB). Kakovost laminacije smo določali na laminatu, kjer smo merili silo, potrebno za ločitev LM od AK. Preizkušance smo pripravili, kot prikazuje slika 30. Na preizkušancu, širokem 50 mm in dolgem 400 mm, smo pred testiranjem ročno delaminirali LM od AK na razdalji 200 mm, tako da je za merjenje preostalo 200 mm laminiranega vzorca. Prosta nelaminirana kraka LM smo vpeli v prižeme dinamometra, ki so bile razmaknjene za 100 mm. Prižemi sta se nato odmikali s hitrostjo 100 mm/min. S pomočjo računalniškega programa BlueHill je bila zabeležena sila razslojevanja.



Slika 30: Prikaz pripravljenih in vpetih vzorcev laminata za merjenje sile razslojevanja (*EN* 15619:2008)

3.2.7 Prepustnost vodne pare

Prepustnost vodne pare je količina vodne pare, ki preide skozi določeno površino materiala v enoti časa. Metoda merjenja je bila povzeta po standardu EN 13515:2001, ki je namenjen preizkušanju paroprepustnosti in vpojnosti materialov v obutvi. Okrogle preizkušance s premerom 40 mm smo namestili prek odprtine testne posodice, ki je v višino merila 80 mm in katere prostornina je znašala 100 cm³. Preizkušance smo na posodico pritrdili s pomočjo pokrova, ki je imel okroglo odprtino s premerom 30 mm. V posodico smo pred nameščanjem preizkušancev dodali predhodno posušen silikagel. Tako pripravljene testne posodice smo vertikalno namestili v aparat, ki testne posodice rotira okoli osi s hitrostjo 7,8 rad/s, pred ventilatorjem, ki se je vrtel s hitrostjo 146 rad/s v nasprotni smeri vrtenja posodic. Preizkus je potekal v klimatski komori s 50-odstotno relativno zračno vlažnostjo in temperaturo 20 °C. Zrak v posodicah je zaradi rotacije krožil okoli zrnc silikagela. Po 48 urah smo izmerili maso posodic in izračunali prepustnost vodne pare po enačbi 29:

$$PVP = \frac{\Delta m}{A\,\Delta t} \tag{29},$$

kjer je

PVP – prepustnost vodne pare vzorca [mg/(cm²h)],

 Δm – razlika v masi posodic s preizkušancem pred preizkusom in po njem [mg],

A – površina odprtine posodice, skozi katero je prehajal vlažni zrak [cm²], in

 $\Delta t - \check{c}as$ merjenja [h].





Slika 31: Posodica s silikagelom za preizkušanje PVP

Slika 32: Naprava Pegasil

3.2.8 Toplotna prevodnost

Toplotno prevodnost in toplotni upor materialov smo preizkušali po standardni metodi BS EN 12667:2002, ki je namenjena preizkušanju gradbenih materialov. Metoda predvideva merjenje toplotnega upora z zaščiteno vročo ploščo in/ali merjenje toplotnih tokov. Metoda je primerna za materiale z velikim do srednjim toplotnim uporom. Meritve smo opravljali na Lambdametru (StiroLab, SI) in merili gostoto toplotnega toka s simetrično konfiguracijo merilnikov toplotnega toka. Preizkušanec (V) smo postavili med greto in hlajeno ploščo (P' in P") in merilnima površinama (M' in M") (slika 33).



Slika 33: Shema Lambdametra s simetrično konfiguracijo merilnikov toplotnega toka (BS EN 12667:2002)



Slika 34: Lambdameter (a) in merilna celica lambdametra (b)

Merili smo moč, ki je bila potrebna za poganjanje elektromotorjev (ang. *electromotive force output*), srednjo temperaturo preizkušanca in temperaturne razlike med zgornjo in spodnjo ploščo v ravnovesnem stanju. Povprečna razlika v temperaturi med zgornjo in spodnjo ploščo je bila 20 °C, pri srednji temperaturi preizkušanca okoli 10 °C. Toplotno prevodnost smo izračunali po enačbi 30:

$$\lambda = \frac{q d}{T_1 - T_2} \tag{30},$$

kjer je

- $\lambda-toplotna \ prevodnost \ [W/(m \cdot K)],$
- q gostota toplotnega toka $[W/m^2]$,
- d-povprečna debelina vzorca [m],

T₁ – povprečna temperatura na topli strani vzorca [°C] in

T₂ – povprečna temperatura na hladni strani vzorca [°C].

Gostoto toplotnega toka smo izračunali po enačbi 31:

$$q = \frac{H}{A}$$
(31),

kjer je

q - gostota toplotnega toka [W/m²],

H – povprečna moč oziroma toplota, dovedena do merilne površine grelne plošče [W], in A – merilna površin $[m^2]$.

3.2.9 Površinska temperatura, izmerjena z IR-kamero in termočleni

S pomočjo IR-kamere ThermaCAMTM T360 (Flir Systems) smo z brezkontaktnim merjenjem temperature površine določili njeno emisivnost na vzorcu LAK s prekinitvami (slika 58). Preizkušanec smo postavili na na 1,5 cm debelo ogreto jekleno ploščo, veliko 30 x 40 cm. Pod vzorec in nad njim smo namestili točkovne termometre (termočlene) tako, da smo lahko spremljali temperaturo na območju prekatov in na območju brez prekinitve.

Termočlene $T\check{C}_1$, $T\check{C}_2$ in $T\check{C}_3$ smo namestili med vzorec in ogrevano ploščo, termočlene $T\check{C}_4$, $T\check{C}_5$, $T\check{C}_6$, $T\check{C}_7$, $T\check{C}_8$, $T\check{C}_9$ in $T\check{C}_{10}$ pa na površini vzorca. Termočlene $T\check{C}_4$, $T\check{C}_5$, in $T\check{C}_6$ smo namestili nad termočlene $T\check{C}_1$, $T\check{C}_2$ in $T\check{C}_3$ (slika 58).

Grelno ploščo, prekrito z vzorcem, smo postavili v klimatsko komoro s temperaturo - 10 °C. Grelno ploščo smo ogreli na temperaturo okoli 33 °C, kar ustreza normalni temperaturi površine človeške kože. Po določenem času, ko se je toplotni tok stabiliziral, smo odčitali temperaturo na termočlenih in posneli termogram površine s pomočjo IR-kamere.

3.2.10 Videz površine v stereomikroskopu

Za opazovanje površin in prerezov materialov je bil uporabljen steromikroskop Leica EZ4 D (Leica Mycrosystems, DE).

3.2.11 Videz površja v elektronskem vrstičnem mikroskopu

Morfologijo materialov smo opazovali s pomočjo vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) JSM-6060-LV (Jeol, JP). Pred opazovanjem materialov smo preizkušance pritrdili na medeninaste valje s premerom 10 mm in jih naprašili s tankim slojem koloidnega zlata.

3.2.12 Toplotna prevodnost in prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev na manikinu

Toplotno prevodnost in paroprepustnost tridimenzionalnih vzorcev smo merili na sistemu manikinske noge na Odseku za avtomatiko, biokibernetiko in robotiko Inštituta Jožef Stefan. Sistem obsega model noge, ki simulira toplotno odzivnost in potenje kože, in kontrolno enoto. Model noge je narejen iz zlitine bakra in srebra. Razdeljen je na 13 segmentov (slika 35), ki so posamično ogrevani in merjeni. Za merjenje toplotne prevodnosti mora biti temperatura okolja konstantna in nižja od temperature modela noge. Običajno znaša temperaturni gradient okoli 20 °C. Pri merjenju toplotne prevodnosti vzorcev je temperatura okolja 15 °C, segmenti na modelu noge pa so bili ogrevani na temperaturo 34 °C. Posamezna meritev je trajala eno uro.



Slika 35: Prikaz posameznih merilnih segmentov na nožnem manikinu

Toplotno prevodnost smo izračunali po enačbi 32:

$$R_i = \frac{(\mathrm{T}_{\mathrm{i}} - \mathrm{T}_{\mathrm{a}})A_i}{\mathrm{H}_{\mathrm{i}}} \tag{32},$$

kjer je

 R_i – toplotni upor segmenta i $[m^2 \cdot K/W]$,

T_i – temperatura na površini segmenta i [°C],

T_a – temperatura okolja [°C],

- A_i površina segmenta i $[m^2]$ in
- H_i moč, dovajana do segmenta i [W].

Skupni toplotni upor smo izračunali kot vsoto toplotnih uporov posameznih segmentov:

$$\mathbf{R}_{s} = A_{s} \left(\sum_{i} \frac{A_{i}}{R_{i}} \right)^{-1} \tag{33},$$

kjer je

 R_s – skupni toplotni upor preizkušanca ([m²K/W], A_s – površina celotne noge (manikina) [m²] in A_i – površina posameznega segmenta [m²]. Za določanje prepustnosti vodne pare pri izotermnih pogojih je treba zagotoviti, da se temperatura okolja ne razlikuje od temperature nožnega manikina in da sta omenjeni temperaturi čim bolj konstantni. Meritve smo opravili pri temperaturi 34 °C. Na vsakem segmentu nožnega manikina so nameščene cevke za dovajanje vode, ki simulirajo znojenje. Prek manikina smo namestili bombažno nogavico, da je vpijala vodo, ki je pronicala skozi tridimenzionalni preizkušanec, nameščen na nožnem manikinu. Pri merjenju smo spremljali porabo vode, ki je bila dovedena do znojnic na manikinu, spremembo mase bombažne nogavice in spremembo mase preizkušanca. V eni uri je bilo v model stopala dovedenih 8 g vode, s čimer je bila simulirana stopnja znojenja posameznega stopala enaka 8 g/h. Prepustnost vodne pare smo izračunali po enačbi 34:

$$E = \frac{\mathrm{m}_{\mathrm{H}_{2}0} - (\Delta \mathrm{m}_{\mathrm{v}} + \Delta \mathrm{m}_{\mathrm{n}})}{\mathrm{t}\,\mathrm{A}} \tag{34},$$

kjer je

E - prepustnost vodne pare na nožnem manikinu [g/(m²h)],m_{H20} – masa vode, dovedena na znojnice manikina [g], $<math>\Delta m_v$ – sprememba mase preizkušanca [g], Δm_n – sprememba mase bombažne nogavice [g], t – čas merjenja [min], A – površina, skozi katero je prehajal znoj [cm²].

3.2.13 Statistična obdelava meritev

Za statistično analizo rezultatov meritev smo uporabili računalniški program Statgraphics Centurion XVI. S pomočjo F-testa in izračunanih vrednosti prametra P smo pri 95-odstotni statistični zanesljivosti ovrednotili izmerjene razlike med posameznimi vzorci. Kadar so bile izračunane vrednosti P nižje od 0,05, so bile razlike med vzorci statistično dokazane, kadar pa so bile vrednosti P višje od 0,05, pa so bile izmerjene razlike med vzorci naključne.

V preglednici 11 so predstavljene izvedene metode preiskav na izhodiščnih materialih in laminiranih vzorcih, v preglednici 12 pa na tridimenzionalnih vzorcih.

	Vzorci							
Metode	AK	LM	LAK	Т	DF/U	Е	LAK I, LAK +, LAK II, LAK #, LAK ::, LAK。	
Debelina	+	+	+	+	+	+		
Ploščinska masa	+	+	+	+	+	+		
Upogibna togost	+	+	+	+	+	+		
Linijsko prepogibanje	+		+					
Natezne lastnosti	+	+	+	+	+	+		
Sila razslojevanja			+					
Prepustnost vodne pare	+	+	+	+	+	+	+	
Toplotna upornost	+	+	+	+	+	+	+	
Temperatura na površini – IR kamera							+	
Svetlobni mikroskop	+		+					
Elektronski mikroskop	+	+	+	+	+	+		

Preglednica 11: Laboratorijske preiskave, izvedene na izhodiščnih materialih in laminiranih vzorcih

	Vzorci										
Metode	Nog 1	Nog 2	Nog 3	Nog 4	Nog 5	Nog T	Nog E	Čev DF	Trek	Cros	Ski
Toplotna upornost	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Prepustnost vodne pare	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Preglednica 12: Laboratorijske preiskave na manikinu, izvedene na tridimenzionalnih vzorcih

3.3 REZULTATI MERITEV

3.3.1 Lastnosti izhodiščnih materialov

V preglednicah 13–24 so predstavljeni rezultati meritev izhodiščnih materialov, nelaminiranega in laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita po prepogibanju. Slike 36–39 prikazujejo krivulje sila/raztezek za laminata. Na slikah 40 in 41 so podani rezultati merjenja sile razslojevanja laminata. Na slikah 42–48 je prikazana morfologija površine in prečnega prereza izhodiščnih materialov. Slike 49–53 podajajo vpliv prepogibanja na morfologijo vzorcev AK in LAK.

Preglednica 13: Debelina izhodiščnih vzorcev

	Debelina pri		Debeli	ina pri	Debelina pri		
Vzorec	obremenit	tvi 2,5 kPa	obremenit	obremenitvi 4,5 kPa		tvi 6,5 kPa	
	\overline{x} [mm]	CV [%]	x [mm]	CV [%]	\overline{x} [mm]	CV [%]	
LM	0,27	3,0	0,25	5,3	0,24	2,2	
AK	2,72	2,4	2,54	6,4	2,46	6,8	
LAK	3,00	3,9	3,00	3,3	2,92	3,1	
Т	2,11	3,75	1,96	5,1	1,84	5,4	
Е	2,85	1,55	2,79	1,4	2,75	1,1	
DF	10,51	3,2	8,73	5,6	7,59	8,0	
U	1,53	3,0	1,50	2,9	1,49	3,0	

D1.1	1 / D - 1 - 12		11	
Predlednica	1/1· Denelina	vzorcev no	Innickem	nrenogingnill
I ICEICUIICa	$\mathbf{T}_{\mathbf{T}}$, $\mathbf{D}_{\mathbf{U}}$		mmoncm	DICDOEIDania
			J	r · r · O · · · J ·

	Debeli	ina pri	Debeli	ina pri	Debelina pri					
Vzorec	obremenit	tvi 2,5 kPa	obremenitvi 4,5 kPa		i 2,5 kPa obremenitvi 4,5 kPa		kPa obremenitvi 4,5 kPa ob		obremenitvi 6,5 kPa	
	\overline{x} [mm]	CV [%]	\overline{x} [mm]	CV [%]	\overline{x} [mm]	CV [%]				
AK-f	2,73	2,6	2,66	2,2	2,59	1,8				
LAK-f	3,00	3,4	2,92	3,1	2,87	3,7				

Preglednica 15: Ploščinska masa izhodiščnih vzorcev

Vzoroo	Ploščinska masa				
VZOIEC	$\overline{x} [g/m^2]$	CV [%]			
LM	81,75	1,8			
АК	496,5	6,9			
LAK	651,8	5,0			
Т	215,4	7,7			
Е	319,3	1,0			
DF	1263,8	11,7			
U	936,9	4,0			

Preglednica 16: Ploščinska masa vzorcev po linijskem prepogibanju

	Ploščinska masa			
Vzorec	\overline{x} [g/m ²]	CV [%]		
AK-f	494,35	5,4		
LAK-f	651,74	4,7		

Legenda: f – oznaka za prepogiban vzorec.

Preglednica 17: Upogibna togost v vzdolžni in prečni smeri ter kompleksna togost izhodiščnih vzorcev

Vzorec	U _v [gcm]	U _p [gcm]	U _k [mgcm]
LM	0,109	0,055	0,773
AK	72,02	112,77	90,12
LAK _{II}	334,28	283,58	307,89
LAK	326,63	277,24	300,92
Т	4,07	4,3	4,19
E	10,4	7,63	8,91
U	1,98	1,23	1,56

Preglednica 18: Natezne lastnosti izhodiščnih vzorcev

Vzorec	Smor	Pretržna sila Pretržni raztezek		Natezna trdnost		
VEOLEC	Sinci	<i>x</i> [N]	CV [%]	x [%]	CV [%]	Natezna trdnost [MPa] 14,64 8,15 1,30 2,04 3,40 2,40 1,70 4,52
LM	vzdolžno	197,6	2,45	50,6	2,4	14,64
LM	prečno	110,0	0,7	117,2	1,4	8,15
AK	vzdolžno	176,4	4,5	33,3	2,5	1,30
AK	prečno	277,25	3,8	43,75	5,25	2,04
LAK _{II}	vzdolžno	509,3	5,2	47,8	8,0	3,40
LAK _{II}	prečno	360,0	4,4	40,1	7,1	2,40
LAK	vzdolžno	252,55	3,5	41,8	8,3	1,70
LAK	prečno	677,7	0,9	55,9	6,3	4,52
Т	vzdolžno	10,6	20,2	8,5	20,2	0,10
Т	prečno	13,4	11,3	16,5	15,2	0,13
Е	vzdolžno	659,3	3,9	61,0	4,5	4,63
Е	prečno	689,3	14	97,5	8,2	4,84
U	vzdolžno	472,2	11,6	36,5	14,4	6,17
U	prečno	533,4	8,3	32,4	9,1	6,97



Slika 36: Krivulje sila/raztezek LAK_{II} vzdolžno in njegovih komponent, preizkušanih v vzdolžni

smeri



Slika 37: Krivulje sila/raztezek LAK_{II} in njegovih komponent, preizkušanih v prečni smeri



Slika 38: Krivulje sila/raztezek LAK1-1 in njegovih komponent, preizkušanih v prečni smeri



Slika 39: Krivulje sila/raztezek LAK1-2 in njegovih komponent, preizkušanih v vzdolžni smeri

		Pretrž	źna sila	Pretržni	raztezek	Natezna trdnost
Vzorec	Smer	\overline{x}	CV	\overline{x}	CV	\overline{x}
		[N]	[%]	[%]	[%]	[MPa]
AK - f	vzdolžno	165,0	4,1	30,1	3,6	1,21
AK - f	prečno	223,2	3,2	39,7	2,8	1,64
LAK _{II} -f	vzdolžno	426,0	1,7	50,9	4,0	2,84
LAK _{II} -f	prečno	281,3	5,2	38,4	1,0	1,86
LAK⊥-f	vzdolžno	214,4	4,5	40,8	6,8	1,43
LAK⊥-f	prečno	547,5	4,7	49,1	5,7	3,65

Preglednica 19: Natezne lastnosti vzorcev po linijskem prepogibanju

Preglednica 20: Sila razslojevanja in delo, opravljeno pri razslojevanju

Vzorec	Sila razs	lojevanja	Delo za razslojevanje	
	<i>x</i> [N]	CV [%]	\overline{x} [J]	CV [%]
LAK	7,29	9,1	3,01	9,7
LAK-f	6,03	14,6	2,39	19,5



Slika 40: Povprečni krivulji razslojevanja vzorcev LAK in LAK-f



Slika 41: Vzorci po razslojevanju: po odstranitvi ene membrane (a) in po odstranitvi obeh membran (b)

Vzorec	Prepustnost vod	Ine pare, PVP
	\overline{x} [mg/cm ² ·h]	CV [%]
AK	7,19	4,2
LM	2,86	3,8
LM – dve plasti	1,29	5,6
LM-AK - kjer je LM na testni posodici obrnjena navzven	2,58	3,1
LM-AK - kjer je LM na testni posodici obrnjena navznoter	2,04	3,6
LAK	1,31	5,3
Т	17,1	4,3
Е	16,35	3,5
DF	11,8	2,2
U	11,5	2,6

Preglednica 21: Prepustnost vodne pare vzorcev izhodiščnih vzorcev

D 1 1 ' O		1	11 11 1	•1 •
Prediednica /	/ Preniletnoet	vodne nare vzo	rcev no liniiskem	nrenogingnill
I ICEICUIIICA L	2.1100000000000000000000000000000000000	voune pare vzo		DICDOEIDaniu
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · ·	Juli Juli Juli Juli Juli Juli Juli Juli	r r o i j

Vzorec	Prepustnost vodne pare, PVP			
	\overline{x} [mg/cm ² ·h]	CV [%]		
AK-f	7,7	4,55		
LAK-f	1,3	4,95		

Preglednica 23: Toplotna prevodnost in toplotni upor izhodiščnih vzorcev

Vzorog	Toplotna p	prevodnost	Toplotni upor	
v zorec	$\overline{\lambda} \ [mW/m \cdot K]$	CV [%]	R [m ² K/W]	CV [%]
AK	15,43	3,2	0,1705	1,5
LAK	15,67	5,9	0,1772	3,8
Т	31,44	1,8	0,0661	1,5
Е	35,24	1,3	0,0822	2,7
DF	39,67	3,9	0,3196	1,9

Preglednica 24: Toplotna prevodnost vzorcev po prepogibanju

Vacance	Toplotna p	orevodnost	Toplotni upor	
v zorec	$\overline{\lambda} [\mathrm{mW/m \cdot K}]$	CV [%]	\overline{R} [m ² ·K/W]	CV [%]
AK	15,82	5,9	0,1712	5,9
AK -f	15,93	3,2	0,1692	3,2
LAK	16,17	5,6	0,1861	5,6
LAK-f	16,34	4,0	0,1838	4,1

Opomba: Meritve so bile pred prepogibanjem in po njem opravljene na istih vzorcih.



Slika 42: Prečni prerez vzorca AK (a) in videz njegove površine (b) pri 50-kratni povečavi; posneto na SEM



Slika 43: Vlakna, izvlečena iz vlaknovine AK pri 170-kratni povečavi (a) in pri 3500kratni povečavi (b); posneto na SEM



Slika 44: Prečni prerez LAK (a) in njegove površine (b); posneto s svetlobnim mikroskopom



Slika 45: Spoj med M in AK v LAK v prečnem prerezu pri 550-kratni povečavi (a) in površina membrane pri 150-kratni povečavi; posneto na SEM



Slika 46: Prečni prerez vzorca T pri 33-kratni povečavi (a) in videz njegove površine pri 350-kratni povečavi (b); posneto na SEM



Slika 47: Prečni prerez vzorca E pri 25-kratni povečavi (a) in videz njegove površine na strani z membrano pri 27-kratni povečavi (b); posneto na SEM



Slika 48: Prečni prerez vzorca U pri 35-kratni povečavi (a) in videz njegove površine pri 1000-kratni povečavi (b); posneto na SEM



Slika 49: Videz površine vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b); posneto s svetlobnim mikroskopom





Slika 50: Videz površine vzorca AK pred prepogibanjem (a, c) in po njem (b, d) pri 350kratni povečavi; posneto na SEM



Slika 51: Prečni prerez vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b) pri 27-kratni povečavi; posneto na SEM; puščici na sliki (a) kažeta na meje med plastmi v vzorcu AK



Slika 52: Prečni prerez vzorca AK pred prepogibanjem (a) in po njem (b); posneto na stereomikroskopu; puščice na sliki (a) kažejo na meje med plastmi v vzorcu AK



Slika 53: Videz površine vzorca LAK pred prepogibanjem (a) in po njem (b) pri 27-kratni povečavi; posneto na SEM

3.3.2 Lastnosti vzorcev LAK s prekati

Na slikah 54 in 55 ter v preglednicah 25 in 26 so predstavljene lastnosti vzorcev LAK s prekati. Sliki 56 in 57 prikazujeta rezultate meritev na vzorcih z enakim deležem in različno razporeditvijo prekatov. Slika 58 prikazuje termogram površine vzorca LAK s križno razporeditvijo prekatov, narejenega z IR-kamero. Rezultati v preglednici 27 podajajo temperature, sočasno izmerjene s pomočjo toplotnih členov na različnih mestih vzorca.



Slika 54: Toplotna prevodnost vzorcev LAK v odvisnosti od deleža površine prekatov



Slika 55: Odvisnost toplotnega upora vzorcev LAK od deleža površine prekatov

Vzorec	Toplotni upor [m²K/W]	
LAK I	0,087	
LAK +	0,089	
LAK #	0,105	

Preglednica 25: Izračunan toplotni upor prekatov v vzorcih

Preglednica 26: Prepustnost vodne pare vzorcev LAK s prekatom in brez njega

	Prepustnost vodne pare, PVP				
Vzorec	$\overline{\mathbf{X}} \left[\mathbf{mg}/(\mathbf{cm}^2 \cdot \mathbf{h}) \right]$	CV [%]			
LAK	1,3	5,3			
LAKo	1,35	2,1			



Slika 56: Odvisnost toplotne prevodnosti vzorcev LAK od razporeditve prekatov



Slika 57: Odvisnost toplotnega upora vzorcev LAK od razporeditve prekatov



Slika 58: Termogram vzorca LAK s križno razporeditvijo prekatov in shemo razporeditve termočlenov

Preglednica 27: Temperatura, izmerjena na termočlenih po vzpostavitvi ravnovesnih pogojev, temperatura okolice -10 °C

Termočlen	Mesto na vzorcu	Temperatura [°C]	Termočlen	Mesto na vzorcu	Temperatura [°C]
TČ1	⇔	30,5	TČ ₄	₿	8,1
TČ ₂	⇔	33,7	TČ ₅	⇔	4,8
TČ ₃	⇔ ∎	36,7	TČ ₆	⇔	4,9
TČ ₇	■ +	20,3	TČ ₉	■ =	12,7
TČ ₈	■ +	17,3	TČ ₁₀	=	14,7

Legenda: \Leftrightarrow - med ploščo in vzorcem na mestu brez prekinitve, \Leftrightarrow - na vzorcu na mestu brez prekinitve, + - nad vzorcem nad križiščem prekatov, = - nad vzorcem nad prekatom.



Slika 59: Posnetek nihanja temperature na posameznih termočlenih na vzorcu LAK s križno razporeditvijo prekatov

3.3.3 Lastnosti tridimenzionalnih vzorcev

V preglednici 28, na slikah 60 in 61 je predstavljen toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev iz LAK z različnimi deleži in razporeditvami prekatov. Slika 62 prikazuje primerjavo med povprečnim toplotnim uporom tridimenzionalnih vzorcev LAK in referenčnih vzorcev. Slika 63 prikazuje prepustnost vodne pare tridimenzionalnih vzorcev iz LAK, slika 64 pa primerjavo z referenčnimi vzorci.

Vzorec	$R_1 [m^2 \cdot K/W]$	$\mathbf{R}_{2}\left[\mathbf{m}^{2}\cdot\mathbf{K}/\mathbf{W}\right]$	\overline{R} [m ² ·K/W]
Nog 1	0,190	0,193	0,1915
Nog 2	0,200	0,207	0,2035
Nog 3	0,205	0,212	0,2085
Nog 4	0,209	0,210	0,2095
Nog 5	0,209	0,211	0,210

Preglednica 28: Toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev iz LAK-a s prekati



Slika 60: Toplotni upor tridimenzionalnih vzorcev iz LAK-a s prekati


Slika 61: Povprečni toplotni upor vzorcev Nog LAK na posameznih segmentih



Slika 62: Primerjava povprečnega toplotnega upora vzorcev Nog LAK z referenčnimi tridimenzionalnimi vzorci in obutvijo



Slika 63: Prepustnost vodne pare vzorcev Nog LAK



Slika 64: Primerjava povprečne prepustnosti vodne pare vzorcev Nog LAK z referenčnimi tridimenzionalnimi vzorci in obutvijo

4 RAZPRAVA

Raziskava uporabnih lastnosti laminiranega silicijevega aerogela (laminata LAK) je bila namenjena razvoju novega visokoizolacijskega materiala za varovalno obutev v okoljih s skrajno nizkimi temperaturami.

V prvi fazi raziskav smo proučili lastnosti izbranih izhodiščnih materialov za razvoj laminata LAK in jih primerjali s sodobnimi materiali (referenčni materiali) za toplotno izolacijo zimske obutve ter tako ovrednotili lastnosti laminata LAK in njegovo primernost za toplotno izolacijo obutve.

Spremembe, ki so nastale v strukturi materiala, smo ocenili po opravljenih laboratorijskih preizkusih cikličnega linearnega obremenjevanja vzorcev na napravi Bennewart. Zaradi neenakomernosti debeline smo določene lastnosti silicijevega aerogelnega kompozita in laminata LAK pred prepogibanjem in po njem merili na istih preizkušancih.

Z namenom, da bi znižali togost in ploščinsko maso laminata LAK, smo izdelali vzorce s prekatno in perforirano strukturo silicijevega aerogelnega kompozita in proučili njihov vpliv na spremembo prepustnosti vodne pare in toplotne prevodnosti.

V zadnji fazi raziskave smo iz laminata LAK in referenčnih vzorcev izdelali tridimenzionalne vzorce v obliki toplotnoizolacijskih nogavic, ki naj bi predstavljale izolativne dele zimske obutve. Na nožnem manikinu smo izmerili njihovo toplotno prevodnost in prepustnost vodne pare.

Na nožnem manikinu smo opravili tudi meritve toplotne prevodnosti in prepustnosti vodne pare nogavic iz referenčnih materialov ter štirih parov zimske športne obutve iz redne proizvodnje z vgrajenimi proučevanimi referenčnimi materiali, da bi jih primerjali s tridimenzionalnimi vzorci toplotnoizolacijskih nogavic iz laminata LAK.

4.1 LASTNOSTI LAMINATA LAK

Laminat LAK je petslojni kompozit, izdelan iz silicijevega aerogelnega kompozita kot osrednje toplotnoizolacijske plasti in obojestransko oplaščen z ojačeno paroprepustno membrano. Membrana preprečuje širjenje silicijevega aerogelnega prahu, ki nastane pri prepogibanju kompozita, v okolje. Ker je silicijev aerogelni kompozit krhek, smo laminat LAK izdelali na ploskovni toplotni stiskalnici, da bi čim manj poškodovali strukturo silicijevega aerogelnega kompozita.

Vpliv postopka laminiranja na strukturo silicijevega aerogelnega kompozita v laminatu LAK smo ocenili iz elektronskomikroskopskih posnetkov videza prečnega prereza, debeline in ploščinske mase. Iz morfologije prečnega prereza (slika 42) sklepamo, da je bila pri izdelavi silicijevega aerogelnega kompozita uporabljena večplastna koprena iz oksidiranih ogljikovih vlaken na bazi poliakrilonitrilnega prekurzorja. Po laminiranju je bila v prerezu laminata še vidna nehomogena plastna struktura (slika 52). Ploščinska masa laminata LAK je enaka vsoti ploščinskih mas komponent, iz katerih je bil laminat LAK izdelan. Zaradi nizke gostote silicijevega aerogela, morebitne izgube silicijevega aerogela v laminatu LAK in zaradi drobljenja silicijevega aerogela nismo ugotavljali kvantitativno. Izmerjena debelina laminata LAK je bila za 8 % manjša od vsote debelin posameznih komponent, kar je posledica trajnih deformacij materialov pri laminiranju. Silicijev aerogel je dobro odporen proti tlačnim silam (*Bardy, Mollendorf, in Pendergast, 2006*), kar so pokazale tudi naše meritve debeline pri različnih pritiskih (preglednica 13), ki kažejo, da je silicijev aerogelni kompozit AK zelo malo stisljiv, kar velja tudi za laminat LAK.

Silicijev aerogelni kompozit in s pletivom ojačena paroprepustna membrana, ki smo ju uporabili za izdelavo laminata, sta anizotropna materiala z izrazitimi razlikami v natezni trdnosti in pretržnem raztezku v vzdolžni in prečni smeri. Anizotropnost membrane LM je posledica ojačitvenega pletiva, laminiranega na membrano, ki ima v smeri zančnih stolpcev večjo natezno trdnost in manjši pretržni raztezek kot v smeri zančnih vrstic. Anizotropnost silicijevega aerogelnega kompozita AK izvira iz orientacije vlaken v večplastni kopreni (*Lee et al., 2006*) in se kaže v večji natezni trdnosti in večjem pretržnem raztezku v prečni smeri kot v vzdolžni smeri materiala. Zaradi asimetrične strukture kompozita AK in membrane LM smo pripravili dva laminata LAK, različne orientacije silicijevega aerogelnega kompozita AK in ojačene membrane LM: enega z njuno

razporeditvijo v vzdolžni smeri in enega s pravokotno razporeditvijo. Ugotovili smo, da je laminat LAK_{II} z razporeditvijo LM in AK v vzdolžni smeri boljši od laminata LAK_{\perp} s pravokotno razporeditvijo, saj ima LAK_{II} bistveno manjšo anizotropijo nateznih lastnosti kot laminat LAK s pravokotno orientacijo.

Laminiranje je poslabšalo upogibne lastnosti laminata LAK, ki ima za okrog trikrat večjo upogibno togost kot silicijev aerogelni kompozit. To je posledica povečanja mase in medsebojne zlepljenosti posameznih komponent v laminatu LAK s termoplastom. Kompleksna upogibna togost laminata LAK_{II} je bila za 5 % večja kot pri laminatu LAK_⊥. Laminata LAK_{II} in LAK_⊥ sta za 15–20 % bolj toga v vzdolžni smeri kot v prečni.

Natezna trdnost laminata LAK znaša 1,70–4,50 MPa, pretržni raztezek pa 40–56 % (preglednica 18), to je odvisno od orientacije posameznih komponent v laminatu. Največjo natezno trdnost je dosegel laminat LAK_{II} v vzdolžni smeri. Natezna trdnost laminata LAK je večja vsote natezne trdnosti vgrajenih komponent, in sicer za 15–20 % pri LAK_{II} oziroma za 4–10 % pri LAK_⊥, to je odvisno od smeri merjenja. Dva sloja ojačene membrane s pletivom sta k natezni trdnosti laminata LAK prispevala kar dve tretjini.

Skoraj trikrat večja raztegljivost membrane v primerjavi s silicijevim aerogelnim kompozitom je ugodno vplivala na obnašanje laminata LAK pri nateznem obremenjevanju, ker se je membrana v trenutku pretrga silicijevega aerogelnega kompozita kot najšibkejše komponente še naprej raztezala (sliki 37 in 38). Tako bi pri uporabi v primeru velikega raztezanja laminata LAK, ko bi se silicijev aerogelni kompozit pretrgal, membrana varovala pred razširjanjem silicijevega aerogelnega prahu v okolico.

Kakovost spoja komponent v laminatu LAK se kaže v odpornosti laminata na razslojevanje, kar smo ugotavljali z merjenjem sile razslojevanja. Petslojni laminat je bil izdelan v dveh korakih, tako da je bila najprej laminirana ena stran AK in nato še druga stran, pri čemer je bila prva stran dvakrat izpostavljena segrevanju in povečanemu pritisku pri laminiranju. Pričakovali smo, da bo zato prva stran močneje prilepljena na kompozit in se bo odslojila pri večji sili kot druga stran. Vendar pričakovanih razlik v sili razslojevanja med prvo in drugo stranjo laminiranja kompozita nismo ugotovili. To potrjuje, da je izbrani postopek laminiranja omogočil izdelavo laminata, ki je imel z obeh strani enako

močno prilepljeno membrano LM na silicijev aerogelni kompozit AK. Povprečna sila, ki je bila potrebna za razslojevanje laminata, je znašala 7,3 N/5 cm, maksimalna 15,2 N/5 cm, minimalna pa 4,4 N/5 cm.

Prepustnost vodne pare laminata LAK je majhna, 1,31 mg/(cm²·h), in je posledica vgrajenih dveh slojev membrane LM, ki sta bili v laminatu najmanj paroprepustni plasti. Neporozna membrana zagotavlja, da silicijev aerogelni prah ne prehaja iz laminata v okolico. Prepustnost vodne pare laminirane membrane znaša 2,86 mg/(cm²·h) in je značilna za neporozne hidrofilne membrane (*Mukhopadhyay in Midha, 2008*). Izmerjena prepustnost vodne pare dveh slojev laminirane membrane je za 55 % manjša od prepustnosti enega sloja (preglednica 23), kar se ujema z ugotovitvami drugih raziskovalcev o vplivu povečane debeline nekega materiala na paroprepustnost (*Mukhopadhyay in Midha, 2008*).

Vpliv membrane LM na prepustnost vodne pare laminata LAK smo proučevali na enostransko laminiranem aerogelnem kompozitu, kjer smo med meritvijo paroprepustnosti usmerili membrano prvič proti zunanjosti testne posodice, drugič pa proti notranjosti testne posodice. Ko je bila membrana obrnjena v notranjost testne posodice in je vlaga prehajala od zunaj najprej skozi kompozit in nato skozi membrano v posodico, je bila izmerjena prepustnost vodne pare za 21 % manjša kot tedaj, ko je vlaga od zunaj prehajala najprej skozi membrano in nato skozi kompozit v notranjost posodice. Ker neporozne hidrofilne membrane potrebujejo za učinkovit prenos vodne pare določen rezervoar zračne vlage, ki se odraža v višjem parcialnem tlaku vodne pare na eni strani in nižjem parcialnem tlaku vodne pare na drugi strani membrane (*Mukhopadhyay in Midha, 2008*), je bila majhna prepustnost vodne pare izmerjena, ko je bil kompozit med vlažnim zrakom iz okolice in membrano in je deloval kot ovira za prehajanje zračne vlage. V tem primeru je kompozit upočasnil prenos vlage skozi membrano z znižanjem parcialnega tlaka vodne pare v okolici membrane.

Poškodbe membrane, ki bi lahko nastale pri izdelavi laminata LAK, smo ocenili posredno iz prepustnosti vodne pare laminata LAK in bi morala biti večja od prepustnosti vodne pare dveh slojev membran skupaj, če bi bila membrana poškodovana. Ugotovili smo, da pri laminaciji ni prišlo do poškodb membrane.

Izmerjena povprečna toplotna prevodnost laminata LAK ustreza toplotni prevodnosti, ki jo je proizvajalec Aspen Aerogel podal za silicijev aerogelni kompozit (slika 22) v temperaturnem območju med 0 in 50 °C in znaša od 14,7 do 15,7 mW/(m·K) (*www.aspenindo.com, 2015*). Povprečna toplotna prevodnost laminata LAK znaša 16,17 mW/(m·K) (preglednica 23) in je za 6,3 % večja od toplotne prevodnosti silicijevega aerogelnega kompozita, ki je znašala 15,82 mW/(m·K). Večja toplotna prevodnost laminata LAK v primerjavi z AK je posledica tega, da je prevodnost preračunana na enoto debeline. Dve plasti membrane, ki imata visoko toplotno prevodnost laminata.

4.2 PRIMERJAVA LAMINATA Z REFERENČNIMI MATERIALI

Z namenom, da bi preverili primernost laminata za izolativni sloj v zimski obutvi, smo njegove lastnosti primerjali z lastnostmi vlaknovine Thinsulate[™], štirislojnega laminata eVent®, usnja z ovčjim krznom in ovčjim usnjem, ki se danes uporabljajo v te namene.

Ploščinska masa, debelina in stisljivost materialov vplivajo na maso in voluminoznost obutve in s tem na udobnost obutve. Med proučevanimi izhodiščnimi materiali je izrazito stisljiv le vzorec dvostranskega ovčjega usnja s krznom, medtem ko imajo drugi materiali primerljivo stisljivost (slika 65).



Slika 65: Odvisnost debeline LAK in referenčnih vzorcev od pritiska

Če primerjamo debelino laminata z debelino referenčnih materialov (slika 66), vidimo, da je laminat primerljiv s štirislojnim laminatom eVent[®] in vlaknovino ThinsulateTM, ploščinska masa laminata pa je za 2- do 3-krat večja od ploščinske mase laminata eVent[®] in vlaknovine ThinsulateTM.



■LAK ■T ■E ■DF ■U

Slika 66: Primerjava debeline in ploščinske mase LAK in referenčnih vzorcev

Zaradi visoke togosti laminata (preglednica 17) je treba razmišljati o načinu vgrajevanja v obutev oziroma o konstrukciji materialov v obutvi, ki bi zmanjšala togost in omogočila dobro prileganje obutve nogi. Ena od rešitev, ki smo jih proučevali v raziskavi, so prekati v laminatu. Pri načrtovanju izolacijskega sloja obutve moramo upoštevati, da je togost ojačitvenih materialov v predelih prstov, opetja, podplata in drugih sestavnih delov obutve običajno velika. Togost laminata je problem predvsem v predelu narta, kjer so materiali izpostavljeni nenehnemu prepogibanju.

Natezna trdnost laminata (preglednica 18 in slika 67) je veliko višja kot pri materialu ThinsulateTM, a primerljiva z natezno trdnostjo materiala eVent[®]. Ker je trdnost usnja je višja in samostojno omogoča konstrukcijo čevlja. Ker je natzena trdnost laminata primerljiva ali večja od natezne trdnosti drugih izolatvinh materialov zaključimo, da je trdnost laminata ustrezna za uvedbo v obutev.



Slika 67: Odvisnost natezne trdnosti od smeri preizkušanja LAK in referenčnih vzorcev

Med izhodiščnimi materiali sta vzorca LAK in eVent[®] paroprepustna (preglednica 21), medtem, ko bi obutvi iz materialov ThinsulateTM, dvostranskega usnja s krznom in usnja morali dodati sloj paroprepustne membrane. Velika je razlika med paroprepustnima membranama SympaTex[®] (material LM) in eVent[®] (material E). Visoko paroprepustna membrana eVent[®] je mikroporozna, izdelana iz ekspandiranega politetrafluoroetilena (ePTFE). Tudi DF in U sta zelo visoko paroprepustna materiala, a nista laminirana z membrano, kot npr. SympaTex[®] in eVent[®], ki obenem zagotavljata vodoneprepustnost obutve. Vzorca DF in U vsebujeta usnje nubuk, ki ni obdelano s PU premazi. Njuna struktura je odprta in relativno visoko paroprepustna. Nekatere vrste usnja imajo lahko zaradi površinskih premazov veliko manjšo prepustnost vodne pare, tudi okoli 4,1 mg/(cm²·h) (*Gulbiniené, Jankauskaité in Arcišauskaité, 2003*) kot vzorca DF in U.

Toplotna prevodnost laminata LAK je za polovico in več nižja od toplotne prevodnosti drugih materialov (preglednica 23). Če med seboj primerjamo toplotne upore materialov, vidimo, da ima največji toplotni upor DF, ki pa je hkrati tudi najdebelejši in je njegova toplotna prevodnost najvišja. Sledi mu LAK, ki je po debelini najbolj primerljiv z E, katerega toplotni upor je za več kot polovico manjši od upora LAK. Toplotni upor materiala T, ki pa je hkrati tudi najtanjši med materiali, je enak približno polovični vrednosti toplotnega upora LAK.

Strukture laminata LAK in referenčnih materialov se med seboj zelo razlikujejo (slike od 42 do 48):

- Vlaknovina Thinsulate[™] vsebuje neenakomerno razporejena vlakna različnih debelin, ki ustvarjajo prostore za mirujoči zrak, ki daje materialu velik toplotni upor pri majhni debelini. Omenjeni prostori med vlakni hkrati omogočajo, da je T dobro prepusten za vodno paro.
- Laminat eVent® vsebuje štiri sloje materialov in membrano eVent®, ki je zaščitena s pletivom. Izolativnost laminata eVent® je posledica mirujočega zraka v sloju odprtocelične PU pene.
- Usnje (vzorec U) ni obdelano s premazi in nanosi, zato je ta vrsta usnja dobro paroprepustna.

4.3 VPLIV PREPOGIBANJA NA LASTNOSTI LAMINATA

Vpliv linijskega prepogibanja, ki simulira prepogibanje podplata pri hoji, smo ugotavljali na silicijevem aerogelnem kompozitu in na laminatu LAK.

Po prepogibanju se je na površini silicijevega aerogelnega kompozita pojavil bel prah (slika 49 b), ki je nastal zaradi drobljenja silicijevega aerogela (sliki 50 b in d). Silicijev aerogelni kompozit je sestavljen iz krhkega silicijevega aerogelnega matriksa, ki je že pred prepogibanjem imel manjše razpoke (slika 50 c). AK ima pred prepogibanjem na površini (slika 50 a in c) manjše število neizrazitih razpok. Po prepogibanju (slika 50 b in d) je opaznih več razpok, ki so izrazitejše. Prerez neprepogibanega AK (slika 51 a) pokaže nehomogeno strukturo z opaznimi linijami slojev, ki so posledica postopka izdelave aerogelnih kompozitov (*Koebel, Rigacci in Achard, 2012; Lee et al., 2006*). Po prepogibanju slojev v AK ni več, razvidnih je več manjših delcev aerogelnega prahu (slika 51 b). Opaziti je mogoče delce aerogela, manjše od 50 µm. Delci aerogelnega prahu ponavadi v premeru merijo okoli 100 nm (*Stepanian, 2007*).

Enake razlike so bile opazovane med prerezi neprepogibanih in prepogibanih vzorcev LAK-a. Po prepogibanju je bilo na površini LAK-a mogoče opaziti nekaj manjših gub na LM, in sicer v območju, kjer so bili vzorci najbolj prepogibani. Med AK in LM ni prišlo do opazne delaminacije. Posnetki površine LAK-a na SEM po prepogibanju (slika 53 b) niso pokazali poškodb membrane. Na površini prepogibanega LAK-a je mogoče opaziti veliko

večje število delcev aerogelnega prahu, ki pa niso penetrirali skozi membrano, ampak iz stranskega dela, pri pripravi vzorcev za mikroskopiranje.

Meritve pokažejo, da ni statistično dokazanih razlik med debelino obdelanih in neobdelanih vzorcev, tako pri vzorcih AK-a kot LAK-a (preglednica 14). Ker so vzorci LAK-a zaščiteni s slojema LM, smo ohranjanje debeline pričakovali. Ohranjanje debeline AK kaže, da pri prepogibanju kljub nezaščiteni površini ne pride do izrazitejšega izločanja aerogelnega prahu. Med prepogibanjem so bili vzorci AK zaprti v prozorne plastične vrečke, v katerih je bilo mogoče po prepogibanju opaziti izjemno majhno, neizmerljivo količino aerogelnega prahu.

Meritve ploščinske mase, opravljene na vzorcih AK in LAK pred prepogibanjem in po njem (preglednica 16), potrjujejo tisto, kar so pokazali že rezultati meritev debelin. Ploščinska masa se ohranja tako pri vzorcih AK kot pri LAK. Pri prepogibanih vzorcih AK smo opazili minimalno zmanjšanje mase, ki je statistična analiza ni potrdila.

Testirance, pripravljene za merjenje nateznih lastnosti, pripravljenih v prečni in vzdolžni smeri, smo pred testiranjem izpostavili prepogibanju tako, da so bile osi prepogibanja usmerjene pravokotno na smer raztezanja (slika 29). Rezultati kažejo (preglednica 19), da se je pri vseh vzorcih zmanjšala pretržna sila. Pretržna sila v vzdolžni smeri AK-f je za 6,4 % manjša od pretržne sile neprepogibanega AK v vzdolžni smeri. V prečni smeri je pretržna sila neprepogibanega AK za 19,5 % manjša od pretržne sile prepogibanega AK. Vzorcem LAK_{II}-f se je pretržna sila zmanjšala za 16,4 % v vzdolžni in za 21,9 % v prečni smeri. Vzorcem LAK₁-f se je pretržna sila zmanjšala za 15,05 % v vzdolžni smeri in za 18,3 % v prečni. Večina vzorcev se je pretrgala na mestu, kjer je bil testiranec prepogiban. Pri primerjavi pretržnih raztezkov neprepogibanih in prepogibanih vzorcev ni opaziti statistično dokazanih razlik. Razlog za manjše pretržne sile je najverjetneje v tem, da sta se vlaknovina in aerogelna matrica razrahljali, kar potrjujejo tudi posnetki morfologije vzorcev po prepogibanju. Kljub temu je natezna trdnost laminiranega aerogelnega kompozita večja od natezne trdnosti materiala T. Zato ocenjujemo, da se natezna trdnost laminata ne poslabša do mere, ko ne bi več omogočala uporabe materiala kot izolativnega sloja v obutvi.

Test razslojevanja je bil ponovljen na prepogibanih vzorcih LAK. Za razslojevanje LAK-f je potrebna povprečna sila 6,03 N/5 cm, ki je za 17,3 % manjša od povprečne sile, potrebne za razslojevanje neprepogibanega LAK. Zmanjšanje sile, potrebne za razslojevanje, je mogoče pripisati razrahljani vlaknovini in dejstvu, da se vlakna, ki ustvarjajo povezavo med membrano in AK, zaradi tega laže izvlečejo iz vlaknovine. Na sliki 40, ki prikazuje povprečni krivulji za neprepogibane in prepogibane vzorce, vidimo, da je na mestih intenzivnejšega prepogibanja, to je pri 100, 200 in 300 mm, za razslojevanje LAK-f potrebna najmanjša sila.

Prepustnost vodne pare AK-f je za 7 % večja od prepustnosti AK (preglednici 21 in 22). Večja PVP prepogibanega AK je posledica razpok, ki nastanejo med prepogibanjem in ki pari omogočijo hitrejši prehod skozi material. Med rezultati PVP vzorcev LAK in LAK-f ni statistično dokazanih razlik, iz česar je mogoče sklepati, da membrana med prepogibanjem res ni bila poškodovana.

Meritve toplotnega upora vzorcev (preglednici 23 in 24) AK in LAK ravno tako niso pokazale statistično dokazljivih razlik med prepogibanimi in neprepogibanimi vzorci. Ohranjanje toplotne izolativnosti materialov lahko pripišemo dejstvu, da vzorci med prepogibanjem niso izgubili večje količine aerogelnega prahu, kar potrjujejo meritve debelin in ploščinske mase.

4.4 VPLIV PREKATOV NA PREPUSTNOSTNE LASTNOSTI

Zaradi visoke togosti materiala smo predvideli konstrukcijo laminiranega aerogelnega kompozita s prekati. Ti bi bili pri uvedbi v obutev potrebni za zagotavljanje dobrega prileganja obutve in bi omogočili prepogibanje v predelu narta. Hkrati bi bili potrebni tudi na sestavnih šivih, kjer bi bili prisotni v obliki dodatka za šivanje na robu krojnih delov. V tej fazi raziskav je bila opazovana toplotna upornost in paroprepustnost LAK z različnimi verzijami prekatov, da bi lahko bil ocenjen vpliv razlik na toplotno upornost in paroprepustnost.

Meritve toplotne prevodnosti LAK-a z različnimi deleži prekinitev (slika 54), opravljene na lambdametru, pokažejo predviden rezultat, in sicer, da se z večanjem površine prekatov na vzorcu povečuje toplotna prevodnost vzorca. Pri vzorcih LAK je površina prekata znašala 0 %, pri vzorcih LAK I je površina prekata znašala 5 %, pri vzorcih LAK+ 9,95 %, pri vzorcih LAK # 18,2 % površine. Čeprav se je površina prekata večala približno s faktorjem 2, razlika med vzorci ne narašča linearno s povečanjem deleža površine prekatov. Med vzorcema LAK in LAK I se je toplotna prevodnost povečala za 0,87 mW/m·K oziroma za 5,2 %, med LAK I in LAK + se je povečala za 0,82 mW/m·K oziroma za 4,8%, med LAK + in LAK # pa za 0,71 mW/m·K oziroma za 3,98 %.

Seveda lahko nasprotno opazujemo pri rezultatih toplotnega upora (slika 55). Celoten upor posameznih vzorcev se zmanjšuje s povečevanjem površine prekatov, vendar pa so koraki med posameznimi vzorci čedalje manjši. Ker poznamo delež površin prekatov, skupni upor vzorcev, delež površine LAK v vzorcu in upor LAK, lahko iz omenjenih vrednosti izrazimo upornost prekata v vzorcu in dobimo rezultate, navedene v preglednici 25.

V naslednjem sklopu meritev smo testirali vzorce z enakim površinskim deležem, vendar z različno razporeditvijo prekatov (sliki 56 in 57). Pri vseh treh vzorcih, LAK+, LAK_{II} in LAK::, je delež prekatov obsegal 10 % površine. Vzorec LAK+ je imel dve prekrižani ravni liniji, LAK_{II} dve vzporedni liniji in vzorec LAK:: je imel prekate v obliki perforacije. Iz rezultatov je razvidno, da so toplotne prevodnosti ali upornosti vzorcev z različno razporeditvijo prekatov enake.

Meritve niso pokazale razlike med PVP navadnega vzorca LAK in vzorca LAK. Povzamemo lahko, da prekinitve ne vplivajo na prepustnost vodne pare, ki je tako kot pri LAK (preglednica 26) odvisna od dveh plasti membrane.

Pri opazovanju razporeditve temperatur na vzorcu LAK smo s pomočjo termočlenov (slika 58 in preglednica 27) na plošči pod vzorcem izmerili temperature med 30,5 in 36,7 °C, kar je približno primerljivo s temperaturo na površini kože. Razlika med temperaturami na površini vzorca in pod njo, kjer so bile izmerjene temperature od 4,8 do 8,1 °C, je tako od 22 do 31°C. Temperatura na zunanji površini vzorca zaradi upornosti mejne zračne plasti ne pade na okoliško temperaturo -10 °C. Od tod naprej se toplota ne prenaša več s kondukcijo, ampak s konvekcijo in radiacijo. Tokovnice, ki nastanejo pri prenosu s konvekcijo, prikazuje slika 7 a.

Najvišje izmerjene temperature na površini vzorca so bile, kot je bilo pričakovati, izmerjene na mestih križišč prekatov na TČ₇ in TČ₈. Temperaturi sta merili 17,3 in 20,3 °C, kar je v povprečju približno trikrat višja temperatura kot na mestih brez prekinitve. Na prekatih, TČ₉ in TČ₁₀, sta bili izmerjeni temperaturi nekoliko nižji od tistih, ki so bile merjene na TČ₇ in TČ₈. Merili sta 12,7 in 14,7 °C, kar je približno dvakrat višja temperatura kot na mestih TČ₄, TČ₅ in TČ₆. Takšno razporeditev temperatur potrjuje tudi posnetek na sliki 58.

4.5 LASTNOSTI TRIDIMENZIONALNIH VZORCEV

Meritve toplotne upornosti vzorcev Nog LAK so predstavljene v preglednici 28. Delež površine prekatov narašča od Nog 1, pri katerem so krojni deli sestavljeni s šivom cikcak, tj. brez prekatov ob šivih, prek Nog 2, pri katerem so krojni deli sestavljeni s klasičnim šivom in imajo prekate ob šivih, do vzorcev Nog 3 in Nog 4, ki imata poleg prekatov ob šivih dodane še prekate, razporejene po posameznih krojnih delih. To so morebitni sestavni šivi v konstrukciji končne obutve oziroma mesta, kjer bi bil čevelj med hojo zaradi prekinitve AK manj tog in bi se laže prepogibal. Nog 3 ima enak površinski delež prekatov kot Nog 5, le da imajo prekati na Nog 5 v obliki perforacij premer okrog 6 mm.

Če pogledamo povprečne vrednosti za posamezne vzorce, opazimo težnjo (slika 60), da se upornost povečuje z večanjem deleža površin prekatov. Rezultati so ravno nasprotni rezultatom, dobljenim pri meritvah upornosti ploščinskih vzorcev s prekati na lambdametru (slika 55), kjer je upornost padala z večanjem deleža površine prekatov na vzorcih.

Upornost, izmerjena na manikinu, je tako večja od upornosti, izmerjene na lambdametru. Povprečje upornosti vseh vzorcev Nog LAK na manikinu je 0,205 m²K/W.

Meritev na lambdametru namreč opazuje le konduktivni prenos toplote in podaja lastno upornost materiala. Povprečna upornost LAK s prekati, izmerjena na lambdametru, znaša okoli 0,173 m²K/W. Če temu prištejemo upornost mejne zračne plasti ob zunanji površini vodoravne plošče, ki naj bi znašala okoli 0,04 m²K/W (*SIST EN ISO 6946:2005*), dobimo skupno upornost okoli 0,21 m²K/W. Omenjena vrednost ustreza vrednostim, izmerjenim na manikinu, ki podajajo celotno upornost.

Mejna zračna plast prispeva okoli 20 % k celotni upornosti tridimenzionalnih vzorcev in najverjetneje delno prekrije vpliv prekatov. Poleg tega je bilo pri nameščanju vzorcev na merilno nogo mogoče opaziti, da so vzorci s prekati nekoliko ohlapni in niso tesno prilegajoči se merilni nogi. Zato se lahko pri vzorcih s prekati poveča delež mirujočega zraka med materialom in nogo, kar prav tako poveča skupno upornost vzorca.

Če gledamo na model merilne noge poenostavljeno, kot na vodoravno in navpično ogrevano ploščo, jo lahko opišemo z modelom navpičnega valja, krogle in vodoravnega valja (slika 8). Po tem modelu lahko predvidevamo, da so tokovnice zračnih tokov toplega zraka razporejene tako, kot prikazujejo sheme na slikah 6, 7 in 8. Od oblik teh tokovnic je odvisen konvekcijski prenos toplote. Rezultati, prikazani na grafu na sliki 61, ponazarjajo upornosti vzorcev Nog LAK, merjenih na posameznih segmentih. Opazimo lahko, da upornosti pri vseh vzorcih, izmerjene na posameznih členih, sledijo neki osnovni tendenci nihanja krivulje. Najmanjše upornosti so bile izmerjene na merilnih območjih 1, 7, 8, 11 in 12. Majhni upori R7, R8, R11, in R12 so izmerjeni na merilnih območjih na navpičnem delu noge, kjer je poleg zunanjih toplotnih tokovnic prisoten tudi konvekcijski prenos po principu dimnika iz notranjosti vzorca. Upornost R1 je najverjetneje manjša zaradi geometrijske izpostavljenosti merilnega območja in zaradi tesneje prilagajočega se vzorca v tem območju. Enako situacijo opazimo na merilnem območju 3. Višje upornosti R4, R5, R6 so izmerjene na zgornjih delih vodoravnega valjastega dela stopala. Po shemi na sliki 8 ustvarijo tokovnice toplega zraka debelejšo zračno plast. Zaradi te plasti so izmerjene upornosti na teh mestih večje. Posebej izrazito na merilnem območju 4, kjer je plast toplega zraka po teoretični shemi tudi najdebelejša. Upornost vseh vzorcev je na tem mestu približno enaka, ne glede na prisotnost ali odsotnost prekatov na posameznih vzorcih.

Sklenemo lahko, da je upornost na segmentu 4 določena predvsem s splošno geometrijo območja. Od preostalih vzorcev na tem segmentu izstopa le krivulja vzorca Nog 1, ki se je najtesneje prilegala manikinu in katere upornosti odstopajo od preostalih vzorcev tudi na drugih merilnih območjih. Vpliv prekatov, ki pripomorejo k ohlapnosti vzorca in s tem povečujejo plast mirujočega zraka med stopalom in vzorcem, lahko opazujemo na segmentih, kjer prekati na vzorcih bodisi so bodisi jih ni. Na slednjih se meritve upornosti vzorcev medsebojno najbolj razlikujejo. To so upornosti R3, R5, R7, R10 in R 11. Upori R8 in R12, ki so bili izmerjeni na merilnih območjih čisto pri vrhu vzorca, so odvisni predvsem od tega, kako tesno se je na gležnju vzorce prilegal stopalu.

Da bi ovrednotili upornost Nog LAK, so bile meritve upornosti na manikinu opravljene tudi na referenčnih vzorcih. Referenčne vzorce, na katerih so bile opravljene meritve, lahko razdelimo v dve skupini. V prvo spadajo vzorci teoretičnih izolativnih plasti obutve Nog LAK, Nog T in Nog E. V drugo skupino spadajo referenčni vzorci končno izdelane obutve; Čev DF, TREK, CROS in SKI. Vzorec Čev DF je hkrati tudi presek teh dveh skupin. Gre za končno izdelano obutev, vendar ta v svoji sestavi razen materiala DF vsebuje le še podplat in nekaj ojačil v prstnem delu in opetju obutve. TREK v konstrukciji vsebuje material E, CROS med drugim vsebuje material T in SKI v svoji konstrukciji vsebuje PU peno.

Iz grafa na sliki 62 lahko razberemo, da je upornost Nog LAK, ki predstavlja le izolativno plast v obutvi, primerljiva z upornostmi končne obutve (Čev DF, TREK, CROS, SKI). Upornosti Nog T in Nog E sta manjši od Nog LAK in drugih vzorcev. Če upoštevamo, da je Nog E sestavni del TREK, lahko predpostavimo, da če Nog E k skupni upornosti TREK prispeva 0,143 m²K/W, preostali sloji v obutvi TREK prispevajo 0,067 m²K/W. Če bi torej izolativni sloj Nog E v TREK zamenjali z Nog LAK, bi bila upornost takšnega obuvala za približno 29 % večja in bi znašala okoli 0,27 m²K/W. Poliuretanska pena (2 cm) v SKI, ki daje smučarskemu čevlju visoko izolativno vrednost in hkrati zagotavlja tudi stabilnost stopala v njem, ima enako upornost kot 3 mm laminat v Nog LAK. Če bi 3 mm PU pene zamenjali z LAK, bi najverjetneje približno podvojili skupno upornost smučarskega čevlja.

Evaporativnost tridimenzionalnih vzorcev LAK je bila izmerjena pri izotermnih pogojih. Pri teh sta temperatura okolice in temperatura segmentov na manikinu enaki in konstantni. Na površino stopala je bilo v eni uri prek znojnic na manikinu dovedenih približno 8 g vode. Prepustnost vodne pare je bila določena s pomočjo razlike med dovedeno maso vode in maso vode, ki se je zadržala v bombažni nogavici in v vzorcu samem. Rezultati evaporativnosti posameznih 3D vzorcev LAK, izračunani iz dobljenih podatkov, so podani v grafu na sliki 63.

Po pričakovanju se rezultati PVP vseh vzorcev Nog LAK gibljejo v istem območju prepustnosti, med 2,35 in 2,87 mg/cm²·h. Povprečna PVP vseh Nog LAK, izmerjena s pomočjo manikina, je 2,7 mg/cm²·h in več kot dvakrat večja od tiste, ki je bila izmerjena po EN 13515:2001, po kateri je bila paroprepustnost LAK okoli 1,3 mg/cm²·h.

Pri vseh vzorcih je prepustnost odvisna od dveh plasti LM, ki pri vseh vzorcih prekrivata celotno površino. Med vzorci Nog LAK nekoliko izstopa le vzorec Nog 1, pri katerem je bila za sestavo krojnih delov uporabljena druga vrsta šivov, kar bi lahko vplivalo na nekoliko manjšo prepustnost vodne pare. Treba je poudariti, da je iz drugih raziskav (*McCulluogh et al., 2003*) znano, da se vrednosti prepustnosti materialov, pridobljene po različnih metodah, med seboj lahko zelo razlikujejo, zato rezultatov, pridobljenih po različnih metodah, medsebojno ni mogoče primerjati.

Za primerjavo so bile opravljene meritve PVP izvedene na referenčnih vzorcih. Pri vrednotenju paroprepustnosti testirancev je treba ločiti med tistimi, ki v sendviču materialov vsebujejo vodoneprepusten material, in tistimi, ki prepuščajo vodo. Testiranca, ki ne vsebujeta vodoneprepustne membrane, sta Nog T in Čev DF. Nog LAK vsebuje membrano SympaTex®, Nog E in TREK vsebujeta membrano eVent®, zunanja površina CROS je pred omočenjem zaščitena z neporoznim sintetičnim materialom, iz katerega je narejena manšeta. Zunanja plast SKI je sestavljena iz različnih neporoznih in za vodo slabo prepustnih materialov.

Nog LAK ima najmanjšo PVP med tridimenzionalnimi vzorci Nog T, Nog E in Čev DF. Prepustnost vodne pare, izmerjena na manikinu za Nog LAK, je večja od prepustnosti LAK (po EN 13515:2001). Nog T, Nog E in Čev DF so pri meritvah na manikinu dosegli dvakrat do trikrat nižje rezultate kot pri meritvah za materiale E, T in DF.

Rezultati PVP TREK, CROS in SKI so veliko nižji kot pri drugih vzorcih. Za vzorca CROS in SKI je to pričakovano, saj sta prekrita s slabo prepustnimi sintetičnimi materiali. Za vzorec TREK, ki ga pred vodo varuje membrana eVent® v laminatu E, bi zaradi velike prepustnosti materiala E in Nog E pričakovali večjo PVP. Očitno so drugi sloji v konstrukciji čevlja TREK manj prepustni za vodno paro in s tem izničijo visoko efektivnost membrane eVent®.

5 SKLEPI

V raziskavi ugotovljene uporabne lastnosti na novo razvitega laminiranega silicijevega aerogelnega kompozita (laminata) so:

- Debelina laminata 3,00 mm je primerljiva ali nekoliko večja od debeline referenčnih izolacijskih materialov opazovanih v raziskavi. LAK je bil tanjši le od krzna, uporabljenega v raziskavi.
- Ploščinska masa laminata 652 g/m² je večja od primerjanih materialov, razen dvostranskega ovčjega usnja s krznom (DF).
- Natezna trdnost laminata 1,70–4,50 MPa je primerljiva s štirislojnim laminatom eVent[®] in je za uporabo v oblačilih in obutvi zadostna brez dodatnih ojačitev.
- Upogibna kompleksna togost laminata 300–307 mgcm je kar za 33-krat večja od togosti štirislojnega laminata eVent[®] in skoraj 200-krat večja kot pri usnju, kar pa ne ovira njegove rabe v obutvi. V obutvi so poleg dokaj togega podplata v prstnem predelu in opetju vgrajeni še različni ojačitveni materiali. Prepogibanju bi bil laminat izrazito izpostavljen le v predelu narta.
- Razslojevanje laminata z merjenjem sile, potrebne za ločitev ojačene membrane od silicijevega aerogelnega kompozita, je pokazalo na enakomerno zlepljenost plasti po celotni površini na obeh straneh laminata, iz česar ocenjujemo, da je bila laminacija z vidika izbire materialov in pogojev laminiranja na ploskovni toplotni stiskalnici ustrezna.
- Toplotna prevodnost laminata 15,67 mW/(m.K) je najnižja med primerjanimi materiali.
- Toplotni upor laminata 0,1772 Km²/W je več kot dvakrat večji od upora vlaknovine ThinsulateTM in štirislojnega laminata eVent[®], vendar skoraj polovico manjši od upora dvostranskega usnja z ovčjim krznom.
- Prepustnost vodne pare laminata 1,31 mg/(cm²h) je 12,5-krat manjša od prepustnosti štirislojnega laminata eVent[®], ki je med primerjanimi materiali, ki so tudi vodoneprepustni, dosegel najvišjo vrednost.

Raziskave, opravljene na kontinuirno laminiranih aerogelnih kompozitih v predhodnih študijah (*Prevolnik, Kraner in Rijavec, 2014*), so nas pripeljale do izkušnje, da se aerogel znotraj takšnih laminatov zaradi vleka skozi valje pri laminaciji močno deformira. Zato

smo za pripravo vzorcev, uporabljenih v predstavljeni raziskavi, uporabili diskontinuirni postopek na toplotni stiskalnici. Predpostavili smo:

H1: Izbrani postopek laminacije, ki je izveden diskontinuirno na ploskovni toplotni preši, ne bo vplival na morfološke spremembe silicijevega aerogelnega kompozita.

Hipotezo lahko ovržemo. Laminiranje sicer ni povzročilo drobljenja in razrahljanja vlaknovine, a je povzročilo trajno minimalno deformacijo oziroma stisnjenje laminata. Iz rezultatov debelin posameznih komponent in celotnega laminata je namreč mogoče opaziti, da debelina laminata ni seštevek debelin posameznih komponent.

Ker so v obutvi materiali izpostavljeni prepogibanju, smo predpostavili:

H2: Ciklično prepogibanje bo povzročilo morfološke spremembe silicijevega aerogela, ki bodo poslabšale njegove lastnosti do mere, ko ne bo več primeren za uporabo v obutvi.

Hipotezo lahko delno ovržemo. Ciklično linijsko prepogibanje je na mestu prepogibanja sicer povzročilo morfološke spremembe v strukturi silicijevega aerogelnega kompozita, a te niso vplivale na debelino, ploščinsko maso, toplotno prevodnost, toplotni upor in prepustnost vodne pare laminata. Poslabšala se je natezna trdnost (za 15–20 %), minimalno se je zmanjšal pretržni raztezek (pod 5 %) in zmanjšala se je sila, potrebna za razslojevanje laminata (za 17 %). Ocenjujemo, da omenjene spremembe ne poslabšajo lastnosti materiala do mere, ko ta ne bi bil več primeren za uporabo v obutvi.

Zaradi velike upogibne togosti laminata, ki otežuje oblikovanje v tridimenzionalne oblike, in zaradi sestavnih šivov smo proučevali tudi vpliv prekatnih in perforiranih oblik silicijevega aerogelnega kompozita na toplotno prevodnost in paroprepustnost.

H3: Vgradnja prekatov in perforacije v laminiran silicijev aerogelni kompozit bo zmanjšala toplotno prevodnost in ne bo vplivala na paroprepustnost laminatov.

Hipotezo lahko delno potrdimo. Meritve na dvodimenzionalnih vzorcih potrjujejo vpliv prekatov. Vzorci LAK#, z največjim, 18-odstotnim deležem prekatov, so imeli najmanjše izmerjene toplotne upornosti med vzorci s prekati. Toplotna upornost LAK# je za 13 %

manjša od toplotne upornosti LAK-a brez prekatov. Ker je paroprepustnost določena s prepustnostjo membrane, ki, tako pri vzorcih LAK brez prekatov kot pri vzorcih LAK s prekati, v celoti prekriva površino vzorcev, se vzorci ne razlikujejo po paroprepustnosti. Zmanjšanja toplotnega upora ni bilo opaziti pri meritvah tridimenzionalnih vzorcev LAK. Ravno nasprotno, vzorci s prekati so se ohlapno prilegali manikinu, zato je bila plast zraka v vzorcu debelejša, izmerjena toplotna upornost tistih tridimenzionalnih vzorcev, ki so imeli več prekatov, pa nekoliko večja. Razlike med različnimi vzorci Nog LAK so bile namreč relativno majhne, saj sta vpliv plasti zraka v vzorcih in vpliv upornosti mejne zračne plasti večja od vpliva manjše upornosti na mestih prekatov.

Predpostavili smo tudi:

H4: Delež površine, ki ga prekati zavzemajo v laminiranem silicijevem aerogelnem kompozitu, pomembno vpliva na toplotni upor, medtem ko razporeditev prekatov ne vpliva na toplotni upor.

Hipotezo lahko na podlagi meritev, opravljenih na dvodimenzionalnih vzorcih laminiranega aerogelnega kompozita, potrdimo. Razporeditev prekatov ne vpliva na toplotno upornost. Mesta, kjer se prekati križajo, so sicer bila mesta z najvišjo izmerjeno površinsko temperaturo na zunanji strani vzorca. Razlike v toplotnem uporu vzorcev, ki so imeli enak površinski delež prekatov in so se medsebojno razlikovali le po obliki prekatov, niso bile statistično dokazane. To pomeni, da pri snovanju konstrukcije izdelkov nismo omejeni z razporeditvijo prekatov, ampak je treba načrtovati le, kolikšen bo delež prekatov v izdelku.

Laminirani aerogelni kompoziti so na podlagi meritev primerni za toplotno izolacijo oblačil in obutve v ekstremnih temperaturnih okoljih. Njegova toplotna upornost in paroprepustnost izkazujeta konkurenčnost novo razvitega laminata v primerjavi z drugimi pogosto uporabljenimi materiali. Prototipni izolativni sloj iz laminata, Nog LAK, dosega le nekoliko manjšo ali enako upornost kot cela obutev, sestavljena iz sendviča materialov, kot so na primer obutev iz dvostranskega usnja s krznom, pohodna obutev, obutev za tek na smučeh in obutev za smučanje. Če bi izolativne sloje pri omenjenih vrstah obutve zamenjali z LAK-om, bi lahko bistveno izboljšali njihovo izolativnost. Pri obutvi za smučanje bi lahko bila obutev, narejena z LAK-om, manj voluminozna. Čeprav je

paroprepustnost LAK-a manjša od prepustnosti opazovanih materialov ThinsulateTM in $eVent^{\mathbb{R}}$, ima obutev, narejena iz omenjenih materialov, zaradi drugih nizkoparoprepustnih slojev manjšo paroprepustnost kot prototipni izolativni sloj iz LAK.

Na podlagi teh rezultatov lahko povzamemo, da bi s pravilnim oblikovanjem konstrukcije obutve in izbiro drugih materialov v obutvi, bilo mogoče izdelati obutev, katere lastnosti bi bile primerljive ali celo konkurenčne običajni obutvi. S pravilnim oblikovanjem je mišljeno, da bi s konstrukcijo obutve in pravilno razporeditvijo prekatov dosegli primerno prileganje obutve in preprečili togost v predelu narta. S pravilno izbiro ostalih materialov v obutvi bi lahko presegli veliko ploščinsko maso laminata, dosegli ustrezno težo obutve, zagotovili toplotno izolativnost za ekstremna temperaturna okolja in ohranili stopnjo prepustnosti vodne pare laminata.

Predstavljeni rezultati raziskave so celovit pregled lastnosti na novo razvitega laminata in predlogov za konstrukcijske rešitve pri uvedbi laminata v obutev ter njihovega vpliva na lastnosti laminata in obutve, narejene iz laminata.

6 LITERATURNI VIRI

A

AEGERTER, M., LEVENTIS, N. in KOEBEL, M. (2011). *Aerogels handbook*. New York: Springer.

ANNAHEIM, S., WANG, L., PSIKUTA, A., MORRISSEY, M., CAMENZIND, M. in ROSSI, R. (2015). A new method to assess the influence of textiles properties on human thermophysiology. Part I. *International Journal of Clothing Science and Technology*, **27**(2), str. 272–282.

AREZES, P., NEVES, M., TEIXEIRA, S., LEÃO, C. in CUNHA, J. (2013). Testing thermal comfort of trekking boots: An objective and subjective evaluation. *Applied Ergonomics*, **44**(4), str. 557–565.

В

BAETENS, R., JELLE, B. in GUSTAVSEN, A. (2011). Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, **43**(4), str. 761–769.

BARDY, E., MOLLENDORF, J. in PENDERGAST, D. (2006). Thermal resistance and compressive strain of underwater aerogel–syntactic foam hybrid insulation at atmospheric and elevated hydrostatic pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **39**(9), str. 1908–1918.

BORREGUERO, A., TALAVERA, B., RODRIGUEZ, J., VALVERDE, J., GONZALEZ, J. in CARMONA, M. (2013). Enhancing the thermal comfort of fabrics for the footwear industry. *Textile Research Journal*, **83**(16), str. 1754–1763.

BRINKER, C. in SCHERER, G. (1990). Sol-gel science. Boston: Academic Press.

BS EN 14225–3:2005. *Diving suits*. *Actively heated or cooled suits (systems). Requirements and test methods.*

BS EN 12667:2001. Thermal performance of building materials and products. Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods. Products of high and medium thermal resistance.

BS EN ISO 7730:2005. Ergonomics of the thermal environment. Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria.

С

ÇENGEL, Y. in GHAJAR, A. (2011). *Heat and mass transfer*. New York: McGraw-Hill. CIUHA, U. (2015). *Vedenjska termoregulacija: vpliv termalnih in netermalnih dejavnikov*. Doktorska disertacija. Ljubljana: Mednarodna podiplomska šola Jožeta Stefana.

CUCE, E., CUCE, P., WOOD, C. in RIFFAT, S. (2014). Optimizing insulation thickness and analysing environmental impacts of aerogel-based thermal superinsulation in buildings. *Energy and Buildings*, **77**, str. 28–39.

D

DU BOIS, D. in DU BOIS, E. F. (1916). A formula to estimate the approximate surface area if height and weight be known. *Archives of Internal Medicine* **17** (6): 863–71.

E

EN ISO 5084:1996. Textiles - Determination of thickness of textiles and textile products. EN 13515:2001. Footwear - Test methods for uppers and lining - Water vapour permeability and absorption.

EN 342:2004. Protective clothing - Ensembles and garments for protection against cold.

F

FAULAND, G., HOFER, P., NACHBAUER, W. in BECHTOLD, T. (2011). Moisture management properties of ski-boot liner materials. *Textile Research Journal*, **82** (2), str. 99–107.

FUKAZAWA, T., KAWAMURA, H., TOCHIHARA, Y. in TAMURA, T. (2003). Water Vapor Transport Through Textiles in Condensation in Clothes at High Altitudes-Combined Influence of Temperature in Pressure Simulating Altitude. *Textile Research Journal*, **73**(8), str. 657–663.

G

GAGGE, A., BURTON, A. in BAZETT, H. (1941). A practical system of units for the description of the heat exchange of man with his environment. *Science*, **94** (2445), str. 428–430.

GORIČANEC, D. in ČREPINŠEK LIPUŠ, L. (2008). *Prenos toplote - zapiski predavanj*.
[ebook] Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, str.
87. Dostopno na: http://www.fkkt.um.si/egradiva/fajli/prenos_toplote.pdf [3 May 2015].
GRANT, R. G. (2004). *Flight*: 100 years of aviation. London: Dorling Kindersley.

GRANT, S. in GLASS, R. (1997). A sol-gel based fiber optic sensor for local blood pH measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **45** (1), str. 35–42.

GIBSON, P., SCHREUDER-GIBSON, H. in RIVIN, D. (2001). Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, str. 469–481.

GIBSON, P., SIEBER, M., BIESZCZAD, J., GAGNE, J., FOGG, D. in FAN, J. (2014). A Design Tool for Clothing Applications: Wind Resistant Fabric Layers and Permeable Vents. *Journal of Textiles*, 2014, str. 1–7.

GNAHORE, B. (2010). *Mechanical degradation of thermal properties of flexible aerogel blankets*. Morgantown, W. Va.: [West Virginia University Libraries].

GULBINIENÉ, A., JANKAUSKAITÉ, E. in ARCIŠAUSKAITÉ, R. (2003). Effect of leather finishing on water vapour transmission. Part I. Water vapour transfer through pigment finished leather. *Materials Science-Medžiagotyra*, **9**, str. 275–280.

GUO, T., SHANG, B., DUAN, B. in LUO, X. (2015). Design and testing of a liquid cooled garment for hot environments. *Journal of Thermal Biology*, 49–50, str. 47–54.

GURAV, J., JUNG, I., PARK, H., KANG, E. in NADARGI, D. (2010). Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2010, str. 1–11.

Η

HANSEN, J. in FRAME, B. (2008). Flame penetration and burn testing of fire blanket materials. *Fire Mater.*, **32** (8), str. 457–483.

HAVENITH, G., HOLMÉR, I. in PARSONS, K. (2002). Personal factors in thermal comfort assessment: clothing properties and metabolic heat production. *Energy and Buildings*, **34** (6), str. 581–591.

HES, L. in LOGHIN, C. (2009). Heat, Moisture and Air Transfer Properties of Selected Woven Fabrics in Wet State. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 2 (3), str. 141–149.

Hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, (2015). Phase Changes. [online] Dostopno na: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/phase.html#hvap [15 Okt. 2015].

HOFER, P., HASLER, M., FAULAND, G., BECHTOLD, T. in NACHBAUER, W. (2014). Microclimate in ski boots – Temperature, relative humidity and water absorption. *Applied Ergonomics*, **45** (3), str. 515–520.

HOLMÉR, I. (1988). Assessment of cold stress in terms of required clothing insulation— IREQ. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 3 (2), str. 159–166. HRUBESH, L., CORONADO, P. in SATCHER, J. (2001). Solvent removal from water with hydrophobic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **285** (1–3), str. 328–332.

I

ISO 11079:2007 Ergonomics of the thermal environment - Determination and interpretation of cold stress when using required clothing insulation (IREQ) and local cooling effects.

ISO 17707:2005(E). Footwear – Test methods for outsoles – Flex resistance.

J

JOHNSON, W., DEMKO, J. in FESMIRE, J. (2009). Analysis and testing of multilayer and aerogel insulation configurations. *Transactions of the Cryogenics Engineering Conference*, **55** (218), str. 780–787.

K

KAZEMI, Z. in MORTAZAVI, S. (2014). A new method of application of hydrated salts on textiles to achieve thermoregulating properties. *Thermochimica Acta*, 589, str. 56–62.

KINKELIN, E., SPINDLER, J. in POESSNECKER, G. (2002). *Method for bonding a copolyetherester film to copolyester*. US 20020160674 A1.

KISTLER, S. (1931). Coherent Expanded Aerogels and Jellies. *Nature*, **127** (3211), str. 741–741.

KOEBEL, M., RIGACCI, A. in ACHARD, P. (2012). Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. *J Sol-Gel Sci Technol*, 63 (3), str. 315–339.

KRANER, P. (2009). *Sodobna tehnologija v pilotskih oblačilih* . Diplomsko delo. Ljubljana: Univerza v Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta.

KUKLANE, K. (1999). Footwear for cold environments: thermal properties, performance and testing. Doktorska disertacija. Luleå: University of Technology.

KYUNG, W., DUK, K. in SEONG, H. (2009). Ultra-porous flexible PET/aerogel blanket for sound absorption in thermal insulation. *Fibers and Polymers*, **10** (5), str. 731–737.

L

LEE, K., GOULD, G., GRONEMEYER, W. in STEPANIAN, C. (2006). *Methods to produce gel sheets*. US 6989123 B2.

LEE, K., GOULD, G., GRONEMEYER, W. in STEPANIAN, C. (2010). Advanced gel sheet production. US 7780890 B2.

LEE, S. in OBENDORF, S. (2007). Transport properties of layered fabric systems based on electrospun nanofibers. *Fibers Polym*, **8** (5), str. 501–506.

LIU, W. in ADANUR, S. (2009). Properties of Electrospun Polyacrylonitrile Membranes and Chemically-activated Carbon Nanofibers. *Textile Research Journal*, **80** (2), str. 124–134.

LEGERSKÁ J. (2014) Model calculation of thermal conductivity and thermal resistance for the layered laminated textiles. *Vlakna a Textil*; **21** (3), str. 39–43.

LI, Y. in WONG, A. S. W. (2006) Physiology of thermal comfort. V: *Clothing biosensory engineering*. Uredila Y. Li in A. S. W. Wong. Cambridge: Woodhead Publishing, Boca Raton: CRC Press, str. 38.

LIZÁK, P. in MOJUMDAR, S. (2013). Thermal properties of textile fabrics. *J Therm Anal Calorim*, **112** (2), str. 1095–1100.

LIZÁK, P., MURÁROVÁ, A. in MOJUMDAR, S. (2012). Heat transfer through a textile layer composed of hollow fibres. *J Therm Anal Calorim*, **108** (3), str. 851–857.

Μ

MCCORMICK, B. (2011). Insight and analysis of manufacturing and marketing consumer products with aerogel materials. In: M. Aegerter, N. Leventis in M. Koebel, ed., *Aerogels handbook*, New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, str. 11.

MCCULLOUGH, E., KWON, M. in SHIM, H. (2003). A comparison of standard methods for measuring water vapour permeability of fabrics. *Measurement Science and Technology*, **14** (8), str. 1402–1408.

MEKJAVIC, I. B. (2006). Contribution of thermal and nonthermal factors to the regulation of body temperature in humans. *Journal of Applied Physiology*, **100** (6), str. 2065–2072.

MORRISSEY, M. in ROSSI, R. (2015). Recent developments in reflective cold protective clothing. *International Journal of Clothing Science and Technology*, **27** (1), str. 17–22.

MOSS, G., TOLER, M. AND REHKEMPER, S. (1990). Heated gloves. US 4950868 A.

MUKHOPADHYAY, A. in MIDHA, V. (2008). A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, **37** (3), str. 225–262. Ν

NAYAK, R., HOUSHYAR, S. in PADHYE, R. (2014). Recent trends and future scope in the protection and comfort of fire-fighters' personal protective clothing. *Fire Science Reviews*, **3** (1).

NIEDERMANN, R. in ROSSI, R. (2012). Objective and subjective evaluation of the human thermal sensation of wet fabrics. *Textile Research Journal*, **82** (4), str. 374–384.

0

OH, K., KIM, D. in KIM, S. (2009). Ultra-porous flexible PET/Aerogel blanket for sound absorption and thermal insulation. *Fibers Polym*, **10** (5), str. 731–737.

Optotherm.com, (2015). *Table of Emissivity in the IR Spectrum*. [online] Dostopno na: http://www.optotherm.com/emiss-table.htm [14. 10. 2015].

oSIST prEN 16806-1:2014 Tekstilije in tekstilni izdelki - Tekstilije, ki vsebujejo materiale s spremembo faze (PCM) - 1. del: Ugotavljanje ohranjanja toplote in zmogljivosti sprostitve. oSIST prEN 16812:2015 Tekstilije in tekstilni izdelki - Tekstilije, ki prevajajo elektriko -Ugotavljanje linearne električne upornosti prevodnih prog.

Р

PARSONS, K. (2003). *Human thermal environments: The effects of hot, moderate, and cold environments on human health, comfort, and performance,* 2th ed. London: Taylor & Francis.

PAUL, H. in DILLER, K. (2003). Comparison of Thermal Insulation Performance of Fibrous Materials for the Advanced Space Suit. *Journal of Biomechanical Engineering*, **125** (5), str. 639.

PIERR, A. (2011). History of aerogels. In: M. Aegerter, N. Leventis and M. Koebel, ed., *Aerogels handbook*, New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, str.7.

PREŠA, P., NANUT, K. in KURALT, S. (2008). Izdelava laminiranega aerogela. V: *Zbornik prispevkov 39. simpozija o novostih v tekstilstvu*. Ljubljana: Naravoslovnotehniška fakulteta, str. 43–48.

PREVOLNIK, V., KRANER ZRIM, P., in RIJAVEC, T. (2014). Textile technological properties of laminated silica aerogel blanket. *Contemporary Materials*, V-1, str. 117–123.

R

RIFFAT, S. in QIU, G. (2012). A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, **8** (1), str. 1–6.

RIJAVEC, T. (2012). Silica aerogel - thermal superinsulation material. *Tekstilec*, 55, str. 314–322.

S

SAWKA, M. (1992). Physiological consequences of hypohydration. Medicine & Science in Sports & Exercise, **24** (6), str. 657–670.

SIST EN 12127:1999. *Textiles - Fabrics - Determination of mass per unit area using small samples.*

SIST EN ISO 6946:2005: Gradbene komponente in gradbeni elementi – Toplotna upornost in toplotna prehodnost – Računska metoda.

SCHNEIDER, A., HOSCHKE, B. in GOLDSMID, H. (1999). Heat Transfer through Moist Fabrics. *Textile Research Journal*, **62** (2), str. 61–66.

SHABARIDHARAN, M. in DAS, A. (2013). Study on thermal and evaporative resistances of multilayered fabric ensembles. *Journal of the Textile Institute*, **104** (10), str. 1025–1041. SHISHOO, R. (2005). *Textiles in sport*. Cambridge, England: Woodhead Pub. in association with the Textile Institute.

SOLEIMANI DORCHEH, A. in ABBASI, M. (2008). Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, **199** (1–3), str. 10–26.

Solutions.3m.com, (2015). 3M US: 3M[™] Thinsulate[™] Insulation – What Is Thinsulate insulation?. [online] Dostopno na:

http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Thinsulate_Insulation/Homepage/AboutUs/ WhatIsThinsulate/ [13. 2. 2015].

STEPANIAN, C. (2007). *Highly flexible aerogel insulated textile-like blankets*. US20070154698 A1.

Sympatex.com, (n.d.). *Sympatex – Ihr Partner für innovative Funktionstextilien*.. [online] Dostopno na: http://sympatex.com/en/ [24. 3. 2015].

Š

ŠTEFLIČ, P. (2014) *Analiza natančnosti poenostavljenih metod za toplotne mostove*. Diplomsko delo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za gradbeništvo.

Т

TJØNNÅS, M., FÆREVIK, H., SANDSUND, M. in REINERTSEN, R. (2014). The dryheat loss effect of melt-spun phase change material fibres. *Ergonomics*, **58** (3), str. 535–542.

TANG, H., ORNDOFF, E. in TREVINO, L. (2006). Thermal Performance of Space Suit
Elements with Aerogel Insulation for Moon and Mars Exploration. In: *36th International Conference on Environmental Systems*. Warrendale, PA, USA: SAE International, str. 6.
Thermoanalytics.com, (2015). *Human Simulation | ThermoAnalytics*. [online] Dostopno
na: http://www.thermoanalytics.com/services/human-simulation [3. 5. 2015].
TAN, F. IN FOK, S. (2006). Cooling of helmet with phase change material. *Applied*

Thermal Engineering, **26** (17–18), str. 2067–2072.

U

UKPONMWAN, J. (1993). 6. Factors contributing to the thermal properties of textiles. *Textile Progress*, **24** (4), str. 25–37.

V

VENKATARAMAN, M., MISHRA, R., MILITKY, J. in HES, L. (2014). Aerogel based nanoporous fibrous materials for thermal insulation. *Fibers Polym*, **15** (7), str. 1444–1449. VERONOVSKI, N. (2009). *Študij TiO2 nanoprevlek regeneriranih celuloznih vlaken za doseganje samočistilnega učinka*. Disertacija. Maribor, Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo.

W

Wikipedia, (2015). *Convective heat transfer*. [online] Dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Convective_heat_transfer [24. 9. 2015].

Wikipedia,(2015).Thermal conduction.[online]Dostopnona:https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_conduction [11. 9. 2015].

www.aspenindo.com, (2015). *Pyrogel* 2250 *Flexible insulation for high temperatures*. [online] Dostopno na: http://www.aspenindo.com/download/Pyrogel_2250_DS.pdf [26. 9. 2015].

www.eventfabrics.com, (2015). *eVent fabrics*. [online] Dostopno na: http://www.eventfabrics.com/ [26. 9. 2015].

Y

YANG, J., WU, H., HE, S. in WANG, M. (2015). Prediction of thermal conductivity of fiber/aerogel composites for optimal thermal insulation. *Journal of Porous Media*.

Ζ

ZIAEI, M. in GHANE, M. (2012). Thermal insulation property of spacer fabrics integrated by ceramic powder impregnated fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, 43 (1), str. 20–33. ZRIM, G. (2013). Uporaba aerogelnih izolacijskih odej in nanovarnost. *Tekstilec*, **56** (2), str. 166–170.

PRILOGA

BIBLIOGRAFIJA

Izvirni znanstveni članek

1. KRANER ZRIM, Polona, MEKJAVIĆ, Igor B., RIJAVEC, Tatjana. Properties of laminated silica aerogel fibrous matting composites for footwear applications. Textile research journal, ISSN 0040-5175, 2015, vol., no., 11 str., [COBISS.SI-ID 3166064].

2. PREVOLNIK, Vanja, KRANER ZRIM, Polona, RIJAVEC, Tatjana. Textile technological properties of laminated silica aerogel blanket. *Contemporary materials*, ISSN 1986-8669, 2014, vol. 5, no. 1, str. 117-123. [COBISS.SI-ID 3045744].

1.08 Objavljeni znanstveni prispevek na konferenci

3. KRANER, Polona, RIJAVEC, Tatjana. Influence of extreme flexion on the thermal properties of laminated aerogel blankets. V: The 88th Textile Institute World Conference 2012, Selangor, Malaysia, 15th -17th May 2012. Bridging innovation, research and enterprise : [proceedings]. Selangor, Malaysia: Universiti Teknologi MARA, 2012, 5 f., ilustr. [COBISS.SI-ID 2770544].

4. KRANER, Polona, RIJAVEC, Tatjana. Construction problems of embedding aerogel blankets into garments. V: 11th World Textile Conference AUTEX 2011, 8-10 June 2011, Mulhouse, France. ADOLPHE, Dominique C. (ur.). *Book of proceedings : 150 years of research and innovation in textile science*. Mulhouse: Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, 2011, str. 99–102, ilustr. [COBISS.SI-ID 2580336].

5. KRANER, Polona, RIJAVEC, Tatjana. Construction problems of embedding aerogel blankets into garments. V: 1st International World Textile Conference SmarTex 2011, Egypt, Kafrelsheikh, 22–24 November, 2011. *SmarTex 2011 : [proceedings]*. Kafrelsheikh: Kafrelsheikh University, Faculty of Specific Education, 2011, 6 f., ilustr. [COBISS.SI-ID 2673520].

1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

6. KRANER ZRIM, Polona, MEKJAVIĆ, Igor B., RIJAVEC, Tatjana. Effect of flexing deformations on functional properties of laminated silica aerogel fibrous matting composites for footwear applications. V: Meeting abstracts, (Extreme physiology & medicine, ISSN 2046-7648, Supplement, Vol. 4, no 1). Portsmouth: University of Portsmouth, 2015, vol. 4, 2 str. http://www.extremephysiolmed.com/content/4/S1/A69. [COBISS.SI-ID 3183984].

7. JEVŠNIK, Simona, STJEPANOVIĆ, Zoran, RUDOLF, Andreja, ERYÜRÜK, Hanife, KALAOĞLU, Fatma, KRANER ZRIM, P., RIJAVEC, Tatjana. The characteristics of welded seams using high quality textile materials. V: 8th International Conference Textile Science 2013, September 23–25, Liberec, Czech Republic. TEXSCI'13. Liberec: Technical University of Liberec, 2013, str. 1–7. [COBISS.SI-ID 17259798].

8. KRANER, Polona, RIJAVEC, Tatjana. Influence of extreme flexion on the thermal properties of laminated aerogel blankets. V: The 88th Textile Institute World Conference 2012, Selangor, Malaysia, 15th – 17th May 2012. Bridging innovation, research and enterprise : [book of abstracts]. Selangor, Malaysia: Universiti Teknologi Mara, 2012, str. 31. [COBISS.SI-ID 2770800].

9. KRANER, Polona, RIJAVEC, Tatjana, PREVOLNIK, Vanja. Osnovne karakteristike laminiranih aerogelnih kompozitov, namenjenih uporabi v oblačilih = Basics characteristics of laminated aerogel blankets for the usage in clothes. V: 43. simpozij o novostih v tekstilstvu, Tekstilna obzorja, Ljubljana, 7. junij 2012. SIMONČIČ, Barbara (ur.), GORJANC, Marija (ur.). Tekstilna obzorja : zbornik izvlečkov. Ljubljana: Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2012, str. 40. [COBISS.SI-ID 2744176].

MONOGRAFIJE IN DRUGA ZAKLJUČENA DELA

2.11 Diplomsko delo

10. KRANER, Polona. Sodobna tehnologija v pilotskih oblačilih : diplomsko delo = Contemporary technology within pilot clothing. Ljubljana: [P. Kraner], 2009. 63 f., ilustr. [COBISS.SI-ID 2283888].

SEKUNDARNO AVTORSTVO

Somentor pri diplomskih delih (bolonjski študij 2. stopnje)

11. PREVOLNIK, Vanja. Primernost aerogelnih kompozitov za oblačila : magistrsko delo
= Suitability of aerogel composites for clothes. Ljubljana: [V. Prevolnik], 2012. [XVII], 69
f., ilustr. [COBISS.SI-ID 2835568].

FAKULTETNA PREŠERNOVA NAGRADA

12. KRANER, Polona. Sodobna tehnologija v pilotskih oblačilih. Ljubljana: [P. Kraner], 2009. 69 f., ilustr. [COBISS.SI-ID 2314864].

Properties of Laminated Silica Aerogel Fibrous Matting Composites for Footwear Applications

P Kraner Zrim¹, I B Mekjavic² and T Rijavec¹

Abstract

This paper describes a lamination method of commercially-produced silica aerogel composite and investigates its suitability for thermal insulation within protective clothing and footwear applications for extreme low temperature environments. A silica aerogel composite was used with a thickness of 2.7 mm and mass per unit area of 500 gm⁻². Silica aerogel dust which generates during the crushing of brittle silica aerogel was prevented from spreading into the environment by two-sided lamination of silica aerogel composite. A solid 5 µm thick membrane was used reinforced with an abrasive resistant polyester knitted fabric. The thermal conductivity of laminated silica aerogel composite was comparable to that of the non-laminated one and amounted to 16 mWm⁻¹K⁻¹. Water vapor permeability of the laminated silica aerogel composite was 1.31 mgcm⁻²h⁻¹. The silica aerogel composite was subjected to 30,000 cycles of flexing in order to study the impact of its irreversible crushed structure on the water vapor permeability and thermal resistances of laminated samples. It was discovered that flexing did not damage the membrane of the laminated composite and had no statistically-significant effect on its thermal resistance and water vapor permeability. During this study it was confirmed that the newly-developed laminate has potential applications within protective clothing and footwear for extreme cold temperature environments.

Keywords

Laminated silica aerogel composite, personal protective equipment, footwear

Corresponding author: Polona Kraner Zrim, Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, 1000 Ljubljana, Slovenia. Email: polona.kraner@gmail.com

¹ Faculty of Natural Sciences and Engineering, University of Ljubljana, Slovenia

² Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenia

Introduction

Protection of the human body within cold/hot environments requires a clothing ensemble and footwear that incorporate materials with high thermal insulation properties [1]. Effective personal protective equipment should also provide appropriate water vapor permeability [2, 3], low weight, flexibility, waterproofing, a good fit and other specific requirements related to personal protection at work [4], including fire [5], mechanical and chemical resistance [6, 7]. Footwear and clothing used within cold environments, i.e. under -5°C [8] are complemented using thermal insulation materials which at present include a range of different traditional natural materials like wool and fur, and modern lightweight fleece materials like Thinsulate[™](3M), Primaloft[®] (PrimaLoft, Inc.), Heatseeker[™] (The North Face), Opti-Warm[™] (Merrell) etc. made from synthetic superfine fibers or microfibers. In addition new functional materials like phase-change materials (PCMs) and fabrics with ceramic powder display a potential for use as good insulation materials [9]. Most of the mentioned insulation materials are only effective at high thicknesses, which make clothing and shoes bulky and inflexible. There is still a lack of commerciallyavailable thin highly thermal insulating materials, especially for personal protective shoes. For those reasons silica aerogel composite, a recent development in thermal insulation materials with a potential for use within personal protective clothing and footwear within extremely cold environments, was studied in this research.

Silica aerogel was discovered by Samuel S. Kistler in 1931 [10]. Today it is prepared using a sol-gel technique [11–13]. Pure silica aerogel has a nanoporous structure with approximately 80-99.8% of air nanopores thus resulting in very low density (cca. 3 kgm⁻³) and the lowest thermal conductivity (10 mWm⁻¹K⁻¹) of any known solid material [13]. It is also distinguishable by its good water vapor permeability, hydrophobic and oleophilic properties, electrical non-conductivity and fire resistance [14]. The disadvantages of pure silica aerogel limiting its usability are brittleness and dusting. Silica aerogel dust in itself does not pose any health risk [15]. It absorbs the natural fat of the skin and induces an unpleasant feeling when in direct skin contact [13].

Wider practical applicability can be gained by silica aerogel in the forms of flexible silica aerogel composites [16]. Silica aerogel composites are textile-like blankets made from silica aerogel matrix and a fibrous matting reinforcing material.

In 2010 Aspen Aerogels patented an advanced continuous industrial method of producing silica aerogel composites, whereby a solvent-filled gel precursor is embedded within a fibrous matting material and then converted into aerogel [17]. In regard to fire protection applications, the fibrous matting materials are made from non-combustible carbon or glass fibers. As for other applications of silica aerogel composites different synthetic fibers are used like polyester and polyethylene fibers [17].

Silica aerogel composites with a thickness of 5 and 10 mm have already been used as an effective thermal insulation material throughout the building and construction industry [18–20].

In the area of personal protective equipment, NASA was the first to use silica aerogel composite for the thermal insulations of space suits in 2006 [21]. During the study a 4.2–7 mm thick silica aerogel composite was encapsulated within an aluminum foil and exposed to cyclic testing which included a combination of bending, shearing and tensile deformations. They found out that after approximately 500 cycles, some aerogel dusting was observed between aerogel composites and the encapsulation layer. The best samples managed to retain about 80% of their insulation properties after 250,000 flexing cycles.

Kraner [22] experimentally used silica aerogel composite with a thickness of 2-3 mm and thermal conductivity of 15 mWm⁻¹K⁻¹ within personal protective equipment for pilots.
Preša et al. [23] laminated silica aerogel composite with a solid membrane during a continuous lamination process for restraining the spread of aerogel dust within the environment. They reported that bending silica aerogel when passing between cylinders caused greater silica aerogel matrix cracking and accumulation of silica aerogel dust inside the laminate. Prevolnik et al. [24] studied the properties of continuously-laminated aerogel composites.

According to previous studies [21–24] dealing with applications of nanoporous silica aerogel composite within clothing and footwear, beside the problem of silica aerogel dust spreading into the environment, questions have arisen about the thermal insulation effectiveness of crushed silica aerogel composite.

This presented study suggests a new approach towards the lamination process of silica aerogel fibrous matting composite. The suitability of such laminates was evaluated for personal protective footwear application.

Experimental work

Materials

All materials used in the research are described in Table 1.

Table 1 Materials	
Abbreviation	Description
AC	Silica aerogel composite Pyrogel [®] 2250, produced by Aspen
	Aerogels, Inc., USA
LM	Laminated membrane Sympatex 2093-3T with a warp knitted carrier fabric, produced by Sympatex GmbH, Germany
AC-LM *	One-sided laminated silica aerogel composite with a LM
LAC	Five-layer laminate made of AC and two layers of LM

*Used only for measurements of water vapor permeability

Silica aerogel composite Pyrogel[®] 2250, designated as AC in the paper, was selected as potential material for footwear and personal protective garments suitable for use within extremely low temperature. Pyrogel[®] 2250 is made from silica aerogel matrix embedded within a non-combustible reinforced fibrous matting material [25]. Its declared thickness of two millimeters provides, together with excellent thermal insulation properties, low dusting, high tensile strength and hydrophobic properties. It was primarily designed for applications including transportation, power generation (thermal and fire protection), tube bundles and small diameter tubing [25]. AC was chosen for our research especially because of its high thermal resistance at low thickness which ensured an excellent insulating component for the newly-developed insulation material.

When used within certain areas of footwear and garments AC can be exposed to repetitive bending where fragile silica aerogel matrix would crumble into dust. Thus for this purpose we protected the AC with a membrane for preventing the spreading of silica aerogel dust into the environment. Micro-porous membranes were evaluated as less suitable than solid non-porous membranes because silica aerogel dust could smudge the membranes' micropores and reduce their effective water vapor permeability. Among solid membranes Sympatex 2093-3T was chosen, which is designated as LM. This product is composed of a 5 μ m thick solid membrane which is reinforced by a warp-knitted polyester fabric with a stitch density of 221 loops/cm². On the other side of the membrane a thermoplastic polyamide adhesive is adhered. This membrane is characterized as being the thinnest among Sympatex membranes which range up to 25μ m. It has a high abrasion resistance and good elastic characteristics. This membrane is chemically a polyether-ester block copolymer. The hydrophilic ether component absorbs moisture and expels water molecules throughout the evaporation process. The water vapor permeability effectiveness of the membrane depends on the temperature and moisture differences between the inner and outer sides of it. The Sympatex membrane is usually laminated to leather to provide waterproofing and water vapor permeability of leather footwear [26].

A laminated silica aerogel composite, designated as LAC (Fig. 1), was prepared from AC and LM with a discontinuous lamination process in order to minimize crushing of silica aerogel and diminishing the formation of dust.



Figure 1 The scheme of the LAC. Legend: 1 and 5 – wrap-knitted fabric, 2 and 4 – membrane, 3 – AC.

A discontinuous process (Fig. 2) was carried out on a heated plate-press machine Etipresor 590 (Ino d.o.o., Slovenia). The upperplate was heated to a temperature of 150°C and pressed with a pressure of 500 kPa. The AC was firstly laminated with the LM on one side of and then on the other side. Each lamination step lasted for 15 seconds.



Figure 2 The scheme of the lamination process.

Legend: 1 - upper press-plate, 2 - LM, 3 - AC, 4 - lower press plate, 5 - second layer of LM and <math>6 - one side laminated AC.

Methods

Cyclic flexing. The newly-developed LAC and also the AC were exposed to cyclic flexing to simulate those mechanical stresses which occur during normal usages of footwear. Before flexing the samples were placed into sealed plastic bags and then exposed to cyclic flexing on a Bennewart machine. Normally it is used for testing shoe sole materials in accordance with ISO 17707:2005 (E) [27] but during this research it was used to simulate mechanically-caused structural changes of AC and LAC. Cyclic flexing was performed according to the standard, a sample of dimensions 10 x 15 cm was bent around a mandrel

with a radius of 15 mm over an angle of 90° (Fig. 3). During each cycle the flexing device moved from a neutral to a flexed position thus bending the material without additional tensile deformation. According to the standard each sample was exposed to 30,000 cycles of flexing at a constant frequency of 150 cycles per minute.



Figure 3 Scheme of a Bennewart flexing machine in neutral position (a) and in flexed position (b).

Mass per unit area. The mass per unit area of materials was measured in accordance with the standard EN 12127:1999 [28]. Ten measurements were made for each material.

Thickness. Measurements were conducted according to standard EN ISO 5084:1999 [29], which defines the thickness of material as a perpendicular distance between two plates at a certain pressure. Thickness was measured under a pressure of material of 2.5 kPa. Ten measurements were made for each material.

Stereo-microscope. A Leica EZ4 D (Leica Mycrosystems, DE) was used for studying the surfaces of the materials.

Scanning electron microscope. The morphologies of the materials were studied from microphotographs obtained using Joel JSM-6060-LV (JP) scanning electron microscope. The material was firstly attached to brass cylinders with diameters 10mm and then covered with a fine layer of colloidal gold.

Thermal conductivity and thermal resistance. The thermal insulation properties of silica aerogel and laminated silica aerogel were measured on a Lambdameter Stirolab LM 305 (Stirolab, SI). This single sample heat-flow meter apparatus with a symmetrical configuration (Fig. 4), originally designed for testing the thermal performance of building materials and products. The apparatus was chosen because it enables measurements under non-convective measuring conditions which simulate conditions of heat transport regarding intermediate materials in footwear or garments. Those methods which measure thermal resistance on models which include convective heat transfer, like skin model, are highly influenced by air velocity and air flows which result from natural convection. Conductivity was measured at high accuracy in accordance with the standard EN 12667:2002 [30]. Within the standard atmosphere a conditioned sample of dimensions 30 x 30 cm was inserted between a heated and a cooled unit of the heat-flow meter apparatus. The method is based on the monitoring of electromotive force output, mean temperature and the temperature gradient across the sample under stationary conditions. The average

temperature gradient between the upper (20°C) and lower plate (0°C) was maintained at 20°C, and the mean temperature of the sample was around 10°C. Ten measurements were performed for each material.



Figure 4 The scheme of a single sample heat-flow meter apparatus with symmetrical configuration.

Legend: V - measuring sample, P" - heated unit, P' - cooled unit, M', M" - heat flow meters.

Average values of the observed steady state data were used to make all computations, as given in equations 1–4.

Thermal conductivity λ , was calculated according to the following equation 1:

$$\lambda = \frac{j d}{T'_2 - T''} \left(\frac{W}{mK}\right) \tag{1}$$

where, *j* is the heat flux density (Wm⁻²), *d* is the average sample thickness (m), *T'* is the average temperature (K) of the hotter side of the sample, and *T''* is the average temperature (K) of the colder side of the sample.

Heat flux density *j*, was calculated by equation 2:

$$j = \frac{\Phi}{A} \left(\frac{W}{m^2} \right) \tag{2}$$

where, Φ is the average power supplied to the metering section of the heating unit (W), and A is the tested sample area (m²).

Thermal resistance *R*, was calculated by equation 3:

$$R = \frac{T' - T''}{j} \left(\frac{m^2 K}{W}\right) \tag{3}$$

where, T' is the average sample hot side temperature (°C), T'' is the average sample cold side temperature (°C), and j is the heat flux density (Wm⁻²).

The thermal resistance of LM is presented as part of serial-connected resistance elements in LAC. The thermal resistance of LM was calculated using equation 4:

$$R_{LM} = \frac{R_{AC} - R_{LAC}}{2} \left(\frac{m^2 K}{W}\right) \tag{4}$$

122

where, R_{LM} is the calculated thermal resistance of LM, R_{AC} is the average measured thermal resistance of AC and R_{LAC} is the average measured thermal resistance of LAC.

Water vapor permeability, WVP was determined according to EN 13515:2001 [31], which is used for footwear uppers and lining materials and is appropriate for thicker materials. A circular test sample was clamped across the open-end of a test bottle containing a moistureabsorbing desiccant (dry silica gel). Air with a relative humidity of 50% and temperature of 20°C was blown over the test sample at a set velocity. The air within the bottle was circulated by rotating the bottle which then agitated the desiccant. The mass of water vapor transmitted through the sample was determined after a set period of time of 48 hours. The WVP of the material was calculated by equation 5:

$$WVP = \frac{\Delta m}{A \,\Delta t} \left(\frac{mg}{cm^2 h}\right) \tag{5}$$

where, Δm is the increase in the mass of the bottle (mg), Δt is the time of measuring (h), and A is the area of the open-end of the bottle (cm²).

Statistical analysis. The Statgraphics Centurion version XVI computer program was used for statistical analysis. The F-test was used for verifying the effect of flexing on AC and LAC properties. The calculated P-values lower than 0.05 mean flexing had a statistically-significant effect on the material's property at the 95.0% confidence interval. P-values that are higher than 0.05 indicated no significant effect of flexing on the AC or LAC properties.

Results and discussion

Properties before cyclic flexing

The thickness of LAC is 9.33% higher than the thickness of AC. The mass per unit area of LAC is 23.8% higher than the mass per unit area of AC. The calculated sum of masses per unit area of the individual layers forming LAC was 660 gm⁻² and 1.2% higher than for the average measured mass per unit area for LAC (Tab. 2). In addition the calculated sum of the thicknesses of the individual components of LAC amounted to 3.26 mm, being 8% higher than the average measured thicknesses of LAC (Tab. 2). This difference between measured and calculated thicknesses can be attributed to irreversible changes of the material during the lamination.

	Thickness		Mass per unit area	
Sample	Mean	CV	Mean	CV
	(mm)	(%)	(gm^{-2})	(%)
AC	2.72	2.4	496.5	6.9
LM	0.27	3.0	81.75	1.8
LAC	3.00	3.9	651.8	5.0

Table 2. Thickness and mass per unit area.

The measured thermal conductivity of AC of 15.43 mWm⁻¹K⁻¹ (Tab. 3) is within the range of the manufacturer's declared values, which is between 14.7 and 15.7 mWm⁻¹K¹. The measured average thermal conductivity value of LAC is 1.6% higher than that of AC,

which is within the range of the thermal conductivity of AC. It can be concluded from these results that the lamination process did not cause any change of thermal conductivity of AC. The thermal resistance of LAC was higher than that of AC (Tab. 3) because of the higher thickness of LAC compared to AC.

For comparison two commercially-used thermal insulating materials were also measured on the Lambdameter under the same conditions as LAC and AC:

- a laminated polyurethane foam with a membrane had a thermal conductivity of 35 mW/mK and a thermal resistance of 0.08 m²K/W at a thickness of 2.85 mm,
- ThinsulateTM (3M) had a thermal conductivity of 30 mW/mK and a thermal resistance of 0.07 m²K/W at a thickness of 2.1 mm.

It is evident that polyurethane foams and Thinsulate provide much lower thermal resistance than LAC at comparable thicknesses. A sufficient thermal resistance of polyurethane foam or Thinsulate can only be achieved at much higher thicknesses than 3.00 mm thus causing higher bulkiness of end-products, restricting freedom of movement and comfort.

	Thermal conductivity, λ		Thermal resistance, \overline{R}	
Sample	Mean	CV	Mean	CV
	$(mW.m^{-1}.K^{-1})$	(%)	$(m^2.K.W^{-1})$	(%)
AC	15.43	3.2	0.1705	1.5
LM	/	/	0.00335^{*}	/
LAC	15.67	5.9	0.1772	3.8

*Calculated value

WVP (Tab. 4) of AC amounted to 7.19 mgcm⁻²h⁻¹. This value is much higher than the aniline leather 4.1 mgcm⁻²h⁻¹ [32] used for shoes. The LM that provides dustproofing of the LAC has a WVP 2.9 mgcm⁻²h⁻¹ which is typical for non-porous hydrophilic membranes [33]. The WVP of the laminated silica aerogel composite, LAC depends on the permeability of the two layers of membrane and is 81.8% lower than the WVP of the non-laminated composite, AC. The WVP of LAC is comparable to the WVP of a 10 μ m thick Sympatex membrane, which is also used for personal protective shoes [26].

It is also evident from Tab. 4 that the WVP of the two layers of LM is 55% lower than the WVP of one layer of LM. Mukhopahyay and Midha indicated that increasing the thickness of a material leads to a decrease in WVP [33], which is similar to the situation when combining more layers of the same material. The effect on WVP was also assessed regarding combinations of AC and LM. The WVPs of the AC samples laminated with one layer of LM were assessed in two different ways: in the first test the laminated AC was placed on a test pot so that the LM was facing the outside, while in the second test the LM was facing the inside of the test pot. A 21% higher value of WVP was obtained when the tested AC laminated with LM was facing the outside than in the case of the AC laminated with LM facing the inside of the pot (Table 4). According to Mukhopadhyay and Midha [33] the hydrophilic layer requires a reservoir of a certain level of moisture before effective moisture vapor transmission is initiated. It can be concluded that AC works as a reducer of water vapor concentration and therefore decreases water vapor pressure. The WVP of LAC was equal to the WVP of the two layers of LM. It can be concluded that the WVP of the multilayer material depends on the least permeable layer, number of layers and also on their combination.

	Water vapor permeability, WVP		
Sample	Mean	CV	
	$(\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1})$	(%)	
AC	7.19	4.2	
LM	2.86	3.8	
LM two layers	1.29	5.6	
AC-LM with LM facing the outside of the pot	2.58	3.1	
AC-LM with LM facing the inside of the pot	2.04	3.6	
LAC	1.31	5.3	

 Table 4 Water vapor permeability.

Morphological structure of materials before cyclic flexing and after it

The morphological structure of the AC material's surface and cross-section before cyclic flexing and after it is presented in Figs. 5–8. The AC is composed of fibers embedded within a non-fibrous silica-aerogel matrix. A lofty fibrous structure is used for preparing a matting made from many layers that works as a reinforcing material of the silica-aerogel matrix [18]. The longitudinal appearances of the reinforcing fibers show (Fig. 5) a grooved surface morphology that is typical for acrylic fibers. Longitudinally-crimped fibers with a circular cross-section have an average thickness of 13.5 μ m and length of about 20 mm. On the basis of the longitudinal view and the fact that the fibers are non-combustible, we estimated that the used fibrous matting material in the AC was made from carbonized acrylic fibers.



Figure 5 Scanning electron microscope appearance of longitudinal view of extracted fiber from AC.

The surface microscopic appearance of the non-flexed AC (Fig. 6a) shows a homogeneous fibrous structure with no preferred fiber orientation. After flexing (Fig. 6b) white areas could be seen on the surface of the AC which indicates the presence of silica aerogel dust. The dust was incurred from the broken particles of aerogel migrated from the inner of the composite to its surface. After cyclic flexing only a small amount of the aerogel dust noticed within a sealed transparent plastic bag into which silica aerogel composite was wrapped while being flexed. The quantity of the dust collected inside the bag was too small to be measured.



Figure 6 Surface appearance of silica aerogel composite before flexing (a) and after it (b), made by a stereomicroscope.

The scanning electron microscope images (Fig. 7) reveal more accurate insight into the solid silica aerogel matrix with minor cracks of the non-flexed material (Figs. 7a, 7c) and with more and larger cracks after cyclic flexing (Figs. 7b, 7d). Crushing silica aerogel matrix produces particles of dimensions smaller than 50 μ m. Silica aerogel dust usually contains particles larger than 100 nm [16].



Figure 7 Scanning electron microscopic appearance of the silica aerogel composite surface before flexing (a, c) and after it (b, d) (x 150 above, x 350 below).

A cross-section of the AC (Fig. 8a) reveals a non-homogenous layered structure (pointed with arrows) of silica-aerogel composite that results from the preparation process of aerogel composite material [18, 34]. After flexing (Fig. 8b) the AC shows a uniform structure with no visible layers.



Figure 8 Scanning electron microscopic appearance of the cross-section of silica aerogel composite before flexing (a) and after it (b) (x 50).

The cross-section's microscopic appearance of the silica aerogel composite inside the LAC shows a similar morphological structure as that observed on the cross-sections of the AC (Fig. 8). After flexing of the LAC no delamination between membrane and aerogel composite, no visible damage to the membrane, and no dust accumulation outside of the LAC were observed. Crushing of silica aerogel at LAC flexing was confirmed by scanning electron microscopic images (Fig. 9). No silica aerogel dust particles on the surface of the non-flexed LAC was observed (Fig. 9a), but it had been observed in the case of the flexed LAC (Fig. 9b). The aerogel particles did not penetrate through the membrane, they migrated from the inner of the LAC to its surface when preparing the samples for scanning electron microscopy because the silica aerogel composite inside the LAC was partially crushed.



Figure 9 Scanning electron microscopic appearance of the surface of laminated silica aerogel composite before flexing (a) and after it (b) (x 27).

Effect of flexing

For the purposes of the present discussion, the flexed AC samples are designated as AC - F, flexed LAC as LAC - F.

No statistically-significant difference was detected between the thicknesses (P-value 0.567) and masses per unit area (P-value 0.911) of flexed and non-flexed materials (Fig. 10). This demonstrates that for the given flexing conditions the removed silica aerogel dust was minimal from the AC and LAC samples during testing.



Figure 10 Effect of flexing (F) on thickness (a) and mass per unit area (b) of aerogel composite (AC) and laminated aerogel composite (LAC).

The influence of flexing on the thermal resistances of the AC and LAC were studied on the same set of samples before flexing and after it. The results are given in Fig. 11a. No statistically-significant difference was observed between the means of the thermal resistances of the flexed and non-flexed samples. This demonstrates that at given flexing conditions insignificant quantities of silica-aerogel were removed from the AC and LAC during testing with no effect on the samples' thermal resistances.

Water vapor permeability of AC - F was 7% higher than for AC (Fig. 11b). Flexing caused cracks in the silica aerogel matrix which allowed better transmission of water vapor through the AC. However, no statistically-significant difference in WVP was noted between the flexed and non-flexed samples of LAC. This proves that the membrane did not suffer any damages during flexing.



Figure 11 Effect of flexing on thermal resistance (a) and water vapor permeability (b) of silica-aerogel composite (AC) and laminated silica-aerogel composite (LAC).

Conclusion

Discontinuous lamination as an appropriate process of preparing a highly-effective thermal insulating material LAC for footwear was established from the presented research. LAC is produced from the thinnest available silica aerogel composite Pyrogel[®] 2250 and the thinnest Sympatex membrane. Both-sided lamination of AC with the solid membrane prevents the spreading of the aerogel dust formed during bending, into the environment.

This newly-developed material is 3 mm thick and excels by having low thermal conductivity of 15.67 mW/mK and a high thermal resistance of 0.1772 m²K/W. The two layers of membrane have decreased WVP of LAC in comparison to AC but the WVP value of LAC is still comparable to other materials laminated with solid membranes and used for footwear. The durability study revealed that 30,000 cycles of flexing had no significant effect on the thermal resistance and WVP of the LAC.

Since LAC surplus contemporary thermal insulation materials like laminated foams and Thinsulate, essentially have their thermal resistances at much lower thicknesses and masses per unit area. LAC could efficiently replace them in personal protective clothes and footwear for extremely cold environments. LAC with other materials built into protective footwear could reach thermal resistances of 0.25 m²K/W or more. This equals an insulation of clothes value of clo 1.6. Such footwear could be used for protection within cold environments at temperatures around -25°C during physical activity of 4 MET and up to a temperature of 5°C during physical activity of 2.3 MET [35].

Acknowledgment

Operation part financed by European Union, European Social fund. Operation implemented in the framework of the Operational Programme for Human Resources Development for the Period 2007–2013, Priority axis 1: Promoting entrepreneurship and adaptability, Main type of activity 1.1.: Experts and Researchers for competitive enterprises. The measuring device was kindly loaned by Aerogel CARD.

References

- Arezes PM, Neves MM, Teixeira SF, Leão CP and Cunha JL. Testing thermal comfort of trekking boots: an objective and subjective evaluation. *Applied Ergonomics* 2013; 44: 557–565.
- [2] Fauland G, Hofer P, Nachbauer W and Bechtold T. Moisture management properties of ski-boot liner materials. *Tex Res J* 2012; 82: 99–107.
- [3] Hofer P, Hasler M, Fauland G, Bechtold T and Nachbauer W. Microclimate in ski boots-temperature, relative humidity, and water absorbtion. *Applied Ergonomics* 2013; 45: 515–520.
- [4] Nayak R, Padhye R and Wang L. How to dress at work. In: Patole S (ed) Management and leadership–A guide for clinical professionals. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer 2015; pp. 241–255.
- [5] Nayak R, Houshyar S and Padhye R. Recent trends and future scope in the protection and comfort of fire-fighters' personal protective clothing. *Fire Science Reviews* 2014; 3: 1–19.
- [6] Borregueroe AM, Talavera B, Rodriguez JF, Valverde JL, Gonzales JL and Carmona M. Enhancing the thermal comfort of fabrics for the footwear industry. *Tex Res J* 2013; 83: 1754–1763.
- [7] Kuklane K. Protection of feet in cold exposure. Industrial Healt 2009; 47: 242–253.
- [8] EN 342:2004. Protective clothing Ensembles and garments for protection against cold.
- [9] Ziaei M and Ghane M. Thermal insulation property of spacer fabrics integrated by ceramic powder impregnated fabrics. *J Ind Text.* 2013; 43: 20–33.
- [10] Kistler SS. Coherent expanded aerogels and jellies. Nature 1931; 127: 741-741.
- [11] Soleimani Dorcheh A. and Abbasi MH. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. J. Mater. Process. Technol. 2008; 199: 10–26.
- [12] Hrubesh LW, Coronado PR and Satcher Jr JH. Solvent removal from water hydropobic aerogels. J. Non-Cryst. Solids 2001; 285: 328–332.
- [13] Rijavec T. Silica aerogel thermal superinsulation material. *Tekstilec* 2012; 55: 314–322.
- [14] Gurav JL, Jung IK, Park HH, Kang ES and Nadargi DY. Silica aerogel: synthesis and applications. *Journal of Nanomaterials* 2010; 2010: 1–11.
- [15] Zrim, G. Use of aerogel insulation blankets and nanosafety. *Tekstilec* 2013; 56: 166–170.
- [16] Stepanian, CJ. *Highly flexible aerogel insulated textile-like blankets*. Patent US20070154698, USA, 2007.
- [17] Lee KP, Gould GL, Gronemeyer W and Stepanian CJ. *Advanced gel sheet production*. Patent US7780890, USA, 2010.
- [18] Koebel M, Rigacci A and Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation: an overview. J Sol-Gel Sci Technol 2012; 63: 315–339.
- [19] Riffat SB and Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. Int J Low-Carbon Tech 2013; 8: 1–6.
- [20] Baetens R, Jelle BP and Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy & Buildings* 2011; 43: 761–769.
- [21] Tang HH, Orndoff ES and Trevino LA. Thermal performance of space suit elements with aerogel insulation for Moon and Mars exploration. SAE Technical Paper 2006; 1–5.

- [22] Kraner P. Contemporary technology within pilot clothing : diploma work. Ljubljana : University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, 2009, pp. 1–63.
- [23] Preša P, Nanut Z and Kuralt S. Production of laminated aerogel. In: Conference proceedings. 39. Simposium on Novelties in Textiles. Ljubljana: University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, 12 June 2008, pp. 43–48.
- [24] Prevolnik V, Kraner Zrim P, Rijavec T. Textile technological properties of laminated silica aerogel blanket. *Contemporary Materials* 2014; 1: 117–123.
- [25] Aspen Aerogels. Pyrogel[®] 2250, www.aspenaerogels.com.tr/products/pdf/Pyrogel_2250_DS.pdf (2015, accessed 10 March).
- [26] Sympatex Technologies. Performance of Sympatex membrane. www.sympatex.com/en/membrane/213/performance (2015, accessed 10 March 2015).
- [27] ISO 17707:2005(E). Footwear Test methods for outsoles Flex resistance.
- [28] SIST EN 12127:1999. Textiles Fabrics Determination of mass per unit area using small samples.
- [29] EN ISO 5084:1996. Textiles Determination of thickness of textiles and textile products (ISO 5084:1996).
- [30] EN 12667, Thermal performance of building materials and products Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods Products of high and medium thermal resistance, 2001.
- [31] EN 13515:2001. Footwear Test methods for uppers and lining Water vapour permeability and absorption.
- [32] Gulbiniené A, Jankauskaité V, and Arcišauskaité R. Effect of leather finishing on water vapour transmission. Part I. Water vapour transfer through pigment finished leather. *Materials Science-Medžiagotyra* 2003; 9: 275–280.
- [33] Mukhopadhyay A and Kumar Midha VK. A review on designing the waterproof breathable fabrics Part I: Fundamental principles and designing aspects of breathable fabrics. *J Ind Text.* 2008; 37: 225–262.
- [34] Lee KP, Gould GL, Gronemeyer W and Stepanian CJ. *Methods to produce gel sheets*. Patent US 6989123 B2, United States, 2006.
- [35] Parson K. Human thermal environments: The effects of hot, moderate, and cold environments on human health, comfort, and performance, 3th ed. London: CRC Press, 2003, p. 635.