Prijenos topline pri umreženju duromernih smola u modelnim kalupima

Hlupić, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:733355

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ines Hlupić

PRIJENOS TOPLINE PRI UMREŽENJU DUROMERNIH SMOLA U MODELNIM KALUPIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada:	Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar
Članovi ispitnog povjerenstva:	Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar
	Izv. prof. dr. sc. Jelena Macan
	Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, rujan 2016.

SAŽETAK

Prijenos topline pri umreženju duromernih smola u modelnim kalupima

U ovom radu povedena je analiza očvršćivanja i prijenosa topline nezasićenih poliestera u valjkastom kalupu grijanim toplim zrakom i uljem (glicerol). Vođenje topline kroz kalup ispitivano je mjerenjem temperature u središtu uzorka tijekom očvršćivanja. Prijenos topline sa zraka na stjenku kalupa je konvekcijski, a s ulja na stjenku kalupa kondukcijski. Kinetika reakcije je određena u diferencijalnom pretražnom kalorimetru pri izotermnim i dinamičkim uvjetima rada.

Na osnovi provedenih eksperimenata u kalupu i nezavisnih kinetičkih ispitivanja može se dobiti potpunija slika procesa očvršćivanja u valjkastom kalupu s time da se stečene spoznaje mogu primijeniti i pri modeliranju proizvodnih kalupa u industriji. Promjena temperature tijekom očvršćivanja po presjeku uzorka rezultat su istovremenog prijenosa topline i kemijske reakcije.

Pokazalo se da predloženi matematički model dobro opisuje eksperimentalno izmjerene temperature tijekom reakcije u središtu valjkastog kalupa.

Ključne riječi: DSC, očvršćivanje, poliesterska smola, kalup, kinetički model

SUMMARY

Heath transfer in model molds during the crosslinking of thermosets

Analysis of curing and heat transfer of unsaturated polyester in a cylindrical mold heated with hot air and oil (glycerol) was studied. Heat conduction through the mold was examined by measuring the temperature at the centre of the sample during the curing. Heat transfer from air to the surface of the mold from the conveying, and from oil to the surface of the mold by conduction. The kinetics of the reaction is determined by the differential scanning calorimeter in isothermal and dynamic conditions.

Based on experiments in a mold and independent kinetic tests complete picture of the process of curing in cylindrical mold can be obtained provided that the acquired knowledge can be applied in modelling of production molds in the industry. The change in temperature during curing along cross-section of the sample is a result of simultaneous heat transfer and chemical reaction.

Finally, proposed mathematical model describes the experimentally measured temperatures during the reaction in the centre of a cylindrical mold very well.

Keywords: DSC, Curing, Polyester resin, Mould, Kinetic model

Zahvaljujem svojem mentoru prof. dr.sc. Vanji Kosaru na neizmjernoj pomoći, savjetima i ponajviše strpljenju pri izradi ovog rada. Također zahvaljujem na svi spoznajama koje mi je pružio prilikom samog studiranja te izradi ovog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na pomoći pri DSC analizi.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj obitelji, prijateljima i kolegama koji su me hrabrili i bili mi podrška tijekom studiranja.

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Duromerne smole 2
2.2. Polimerizacijske reakcije 2
2.3. Nezasićene poliesterske smole 5
2.4. Kinetika reakcije očvršćavanja 7
2.5. Prijenos topline u kalupima 9
3. EKSPERIMENTALNI DIO 12
3.1. Materijali i priprema uzorka 12
3.2. Karakterizacija uzorka diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) 13
3.3. Očvršćivanje u kalupu 19
4. REZULTATU I RASPRAVA 26
4.1. Kinetički eksperiment 26
4.2. Eksperimenti u kalupu 32
4.3. Usporedba rješenja matematičkog modela s eksperimentima 34
5. ZAKLJUČCI 41
6. LITERATURA 42
7. POPIS OZNAKA 44

1. UVOD

Umrežene polimerne strukture imaju veliku primjenu u različitim područjima kao npr. pri proizvodnji medicinskih pomagala, građevinskoj i elektroindustriji, strojarstvu i brodogradnji. Jedan od čestih industrijskih postupaka proizvodnje takvih struktura je očvršćivanje početno kapljevitih monomera u stabilne trodimenzijske polimerne strukture. Poliesteri nastaju radikalskom kopolimerizacijom molekula poliestera i stirena, koja je inicirana razgradnjom peroksidnog inicijatora.

Reakcije očvršćivanja poliesterskih smola su egzotermne, ali obično zahtijevaju povišenu temperaturu kako bi započele. Upravo interakcija brzine zagrijavanja i brzine egzotermne reakcije čini očvršćivanje u kalupima složenim problemom s obzirom na postizanje temperature unutar kalupa viših od dopuštenih granica (200 °C).

Očvršćivanje poliesterskih smola istraživano je u bakrenim kalupima, koji se zagrijavao u mineralnom ulju te u valjkastom kalupu, koji se grijao toplim zrakom. Umrežavanje polimera matematički je opisano različitim modelima. Također napravljena je DSC analiza uzoraka u dinamičkim i izotermim uvjetima te dobiven bolji uvid u kinetiku kemijske reakcije.

Posebnom izvedbom eksperimentalnog uređaja u ovom radu su mjerene temperature u centru uzorka uz definirano strujanje zraka oko kalupa, što je omogućilo vjerodostojnu provjeru predloženog modela na osnovi rezultata eksperimenata. Bilance mase i topline, odnosno model procesa očvršćivanja, dane su skupom parcijalnih diferencijalnih jednadžbi , koje su rješavane numerički. Istodobno su procijenjeni kinetički parametri (Arrheniusova značajka i reakcijska entalpija).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Duromerne smole

Glavna karakteristika duromernih smola jest očvršćivanje kada prolaze kroz proces molekularnog umrežavanja koje je nepovratno. Očvršćivanje (eng. curing) se događa uslijed djelovanja topline ili pogodne radijacije, često pri visokom tlaku. Umrežavanje je potpomognuto energijom i katalizom na kemijski aktivnim mjestima, koja na primjer mogu biti nezasićena mjesta ili epoksidna mjesta, te se tako umrežuju tvoreći trodimenzionalnu strukturu. Zbog toga duromerne smole imaju visoku termičku stabilnost, dobru krutost i tvrdoću te otpornost na puzanje. No, takve karakteristike također znače da smolu nakon što očvrsne nije moguće vratiti u prvobitno stanje, osim ako se ne koristi kemijski raspad koji se tek sada razvija. Materijal se raspada prije nego li se otopi, stoga se duromerne smole ne može otopiti ili ponovno oblikovati nakon što su očvrsnuli Za praktične svrhe, stoga, očvrsnuta duromerna smola može se najučinkovitije reciklirati ako se usitni do finih čestica koji se mogu ugrađivati u nove laminate ili druge proizvode sličnih karakteristika.

Duromerne smole najčešće se koriste u tekućem stanju te postaju krutine očvršćivanjem. Najčešće korištene duromerne smole su poliesterske smole, epoksi smole, fenolne smole, vinil esteri, poliuretanske smole, silikonske smole i poliamidne i poliamidne - imidne smole. [1]

2.2. Polimerizacijske reakcije

Polimerizacije su kemijske reakcije u kojima niskomolekularni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnih kemijskih veza preko funkcionalnih skupina, tvore makromolekule, odnosno molekule polimera. Polimerne tvari dobivaju se sintetskim metodama polimerizacije i, u manjem opsegu, kemijskim modifikacijama prirodnih makromolekularnih tvari. Monomeri su najčešće bifunkcionalne molekule i njihovim povezivanjem nastaju linearne ili djelomično razgranate molekule, a kada su tro- ili više funkcionalne tada stvaraju molekularno umreženje, trodimenzijske polimerne strukture. Reakcijom istovrsnih monomera nastaju homopolimeri, dok se polimeri koji sadrže ponavljane strukturne jedinice, -mere, od dva ili više monomera nazivaju kopolimerima. Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP (eng. degree of polymerization). [2]

Reakcije polimerizacije odvijaju se samo pod određenim kemijskim i termodinamičkim uvjetima. Prema klasifikaciji IUPAC (Intenational Union of Pure and Applied Chemistry)

reakcije polimerizacije kojima se sintetiziraju polimerizati prema mehanizmu i kinetici, svrstavamo u dvije velike skupine: lančana i stupnjevita polimerizacija.

Stupnjevite polimerizacije

Mehanizmom stupnjevitih polimerizacija reagiraju monomeri koji sadrže najčešće karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine. Općenito reagiraju dvije vrste molekula (svaka sadrži po dvije istovrsne funkcionalne skupine) ili jedna vrsta molekula sa dvije različite funkcionalne skupine.

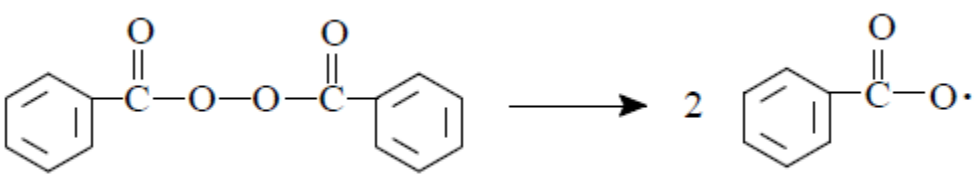
U kratkom vremenu nakon početka reakcije dolazi do nestanka monomera i postupnog porasta stupnja polimerizacije, odnosno molekulske mase, te dosega reakcije, tj. konverzije s vremenom trajanja reakcije. Pri samom kraju procesa dolazi do naglog porasta stupnja polimerizacije, odnosno molekulske mase koja je potrebna za praktičnu primjenu polimera. Zbog postupnog tijeka ukupne reakcije polimerizacije, kao i reverzibilnosti pojedinih stupnjeva potrebno je dugo vrijeme i visoka temperatura za postizanje potrebne molekulske mase. [2]

Lančane polimerizacije

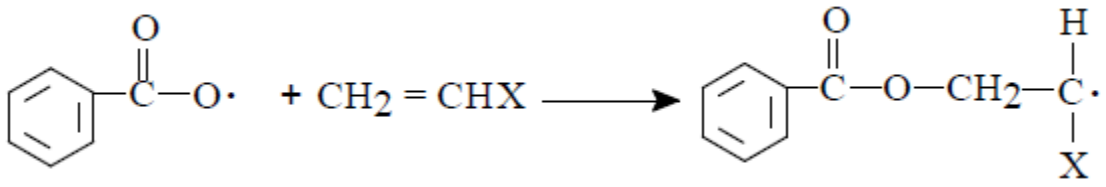
Lančana polimerizacija je reakcija u kojoj se monomeri vežu jedan za drugi adicijom tvoreći duge lance. Monomer mora imati jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza. Da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom, koja može biti slobodni radikal ili ion. Prema tome razlikuju se radikalna i ionska lančana polimerizacija.

Radikalna lančana polimerizacija

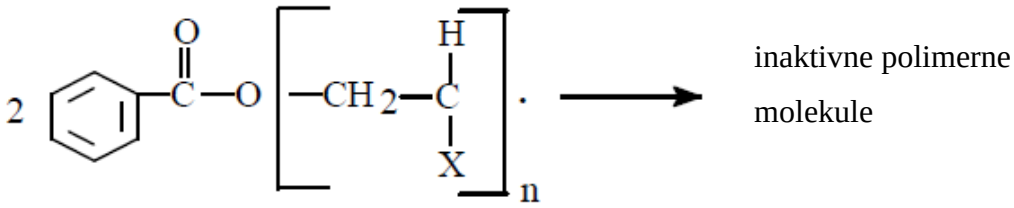
Slobodni radikal obično nastaje raspadom relativno nestabilne tvari, inicijatora pod utjecajem topline ili nekog drugog oblika energije. Kao inicijatori najčešće se koriste organski peroksidi, hidroperoksidi, azo spojevi, neki redoks sustavi, itd. Na primjer, zagrijavanjem benzoilperoksida nastaju dva benziol radikala:



Slobodni benzoil radikal adirat će se na nezasićeni monomer, npr. vinilmonomer, pri čemu će nastati novi radikal:



U vrlo kratkom vremenu na taj radikal sukcesivno se adiraju daljnje monomerne molekule i stvara se polimerni radikal, odnosno polimerni lanac raste. Konačno se u reakciji dvaju slobodnih radikala prekida njihov rast i nastaje jedna ili dvije inaktivne polimerne molekule.



U lančanoj polimerizaciji preko slobodnih radikala razlikuju se tri glavna stupnja reakcije: iniciranje – stvaranje slobodnih radikala, propagiranje – rast lanca i terminiranje – završetak rasta lanca. [3].

Reakcijski mehanizam radikalskih polimerizacija

a) Inicijacija

Prvi stupanj u reakciji polimerizacije, početak ili inicijacija, reakcija je između primarnog radikala i monomerne jedinice, a uključuje i reakciju nastajanja početnog, primarnog radikala. Primarni slobodni radikali nastaju u uvjetima procesa polimerizacije, homoliltičkom razgradnjom, razlaganjem određenih kemijskih spojeva, inicijatora, uobičajeno peroksida ili azo – spojeva. Slobodni radikali su molekule ili atomi s nesparenim elektronom (označuje se točkom) i zato su vrlo reaktivni.

b) Propagacija (rast lanca)

Reakcija propagacije lančane reakcije sastoji se od uzastopne adicije velikog broja molekula monomera (od stotine do nekoliko tisuća), u kojoj su međuprodukti uvijek makromolekularni radikali ($RM^{\bullet}$). Reakcija propagacije je vrlo brza, jer za razliku od stupnjevitih, ne uključuje reakcije između reaktivnih skupina već samo pomak elektrona. Tako je vrijeme potrebno za nastajanje makromolekule veličine i do 10^4 ponovljenih monomernih jedinica samo nekoliko sekundi.

c) Terminacija

Povećanjem koncentracije makroradikala tijekom ukupne reakcije polimerizacije dolazi do bimolekularnih reakcija nastalih radikala i to tako do zaustavljanja rasta lančanih makromolekula. [3]

2.3. Nezasićene poliesterske smole

Poliesteri su polimeri stupnjevitih polimerizacija. Nezasićeni poliesteri dobivaju se reakcijom polikondenzacije nezasićenih dikarboksilnih kiselina ili njihovih anhidrida s dialkoholima (glikolima), pri čemu nastaju linearni poliesteri niskih molekulskih masa, u rasponu od 2000 – 3000. Reakcijom dvostrukuh veza tih linearnih poliestera s vinilnim monomerom (obično stirenom) nastaje umreženi polimer (kopolimer), te se radi o lančanoj kopolimerizaciji uzrokovanoj slobodnim radikalima. [4]

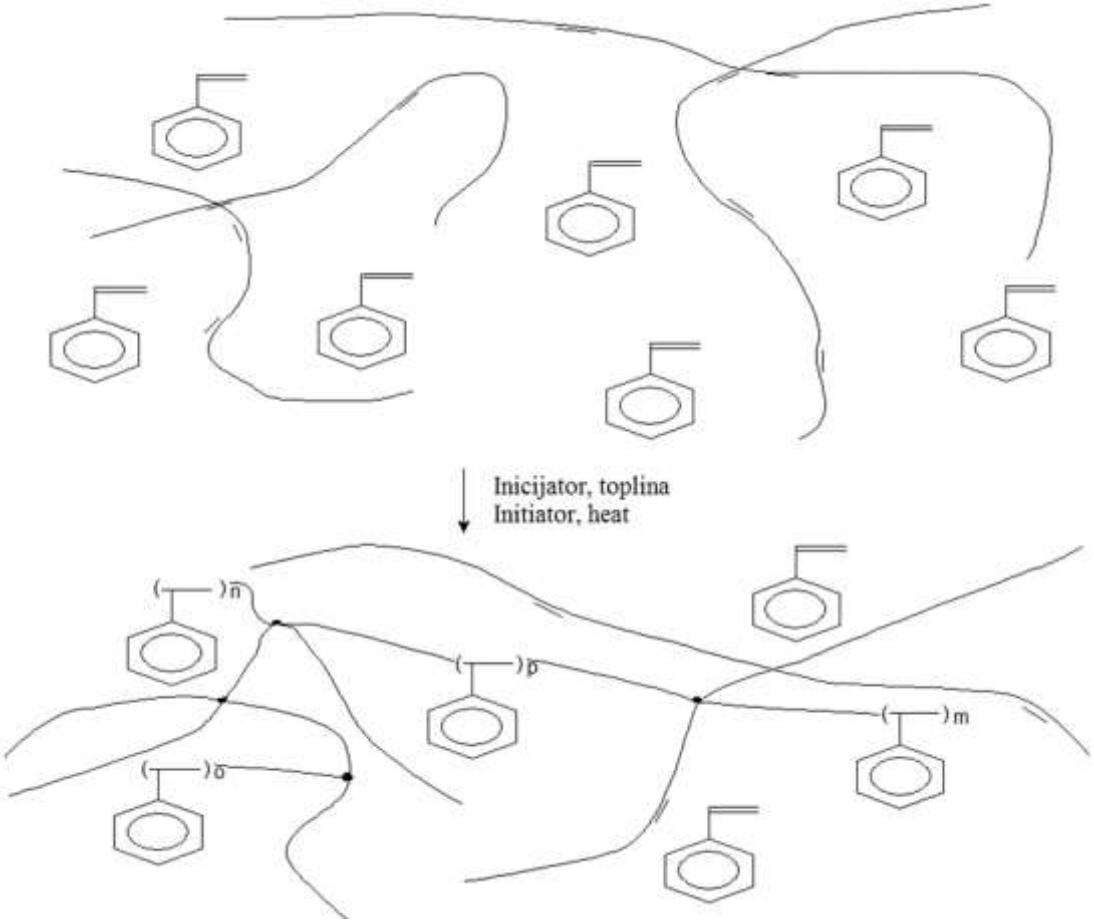
Za pripravu poliesterskih smola na raspolaganju je veliki izbor materijala. Kao alkoholne komponente najčešće se koristi glikol i njegove modifikacije, te trihidroksilni alkoholi kao glicerol i tetrahidroksilni alkoholi kao pentaeritritol. Od kiselina najčešće se koriste anhidrid maleinske kiseline, fumarna kiselina i druge nezasićene dikarboksilne kiseline. Nakon završetka reakcije rastaljeni polimer otapa se u stirenu ili nekom drugom monomeru uz dodatak odgovarajućeg inhibitora (najčešće hidrokinona), koji sprječava da dođe do reakcije polimerizacije na sobnoj temperaturi kada se te dvije komponente pomiješaju. [5]

Umreživanje polimera

Stiren je zbog cijene, kao i svojstva koja su karakteristična za poliesterske smole, najčešće korišteno sredstvo (monomer) za umrežavanje. Optimalan sadržaj stirena, da bi se postigla željena fizička svojstva umreženog polimera, ovisi o vrsti poliestera (kiselini i alkoholu od kojih je dobiven), udjelu nezasićene kiseline i molekulskoj masi poliesterskog lanca. Obično

je riječ o 30 do 50 mas. % stirena što odgovara količini od dva mola stirena po jednom molu dvostrukih veza u poliesteru. [5]

Na slici 2.1 prikazan je osnovni mehanizam umrežavanja poliestera stirenom. Prije početka reakcije u smjesi se nalaze dugolančane molekule poliestera, koje u sebi sadrže određeni udjel nezasićenja (prikazan dvostrukim vezama) te molekule stirena (koji je ujedno i otapalo i reaktant). Poliesteri nastaju reakcijom dvo- ili višefunkcijskih kiselina i alkohola. Za iniciranje reakcije očvršćivanja najčešće se upotrebljavaju peroksidni inicijatori kao na primjer *metil-etil-keton-peroksid* ili *terc-butil peroksibenzoat peroksid*. Kritična temperatura pri kojoj dolazi do razgradnje inicijatora za spomenute perokside je oko 90 °C i 100 °C. Iznad te temperature započinje egzotermna reakcija umreženja, pri čemu dolazi do razgradnje inicijatora te mehanizmom lančane polimerizacije nastali radikali reagiraju s daljim molekulama tvoreći umrežene trodimenzijske strukture. Konačni je produkt očvrsnuti polimer – duromer.



Slika 2.1:Shema umrežavanja stirena i nezasićenog poliestera

S reološkog stajališta, očvršćivanje se obično opisuje s dva fenomena, a to su geliranje i prijelaz u staklasto stanje. Geliranje odgovara početku stvaranja beskonačne mreže polimernih molekula. U točki geliranja dolazi do prijelaza iz kapljevitog u gumasto stanje i u njoj smična viskoznost ima beskonačnu vrijednost. Tijekom očvršćivanja raste i temperatura staklastog prijelaza. Kada temperatura staklastog prijelaza naraste do temperature na kojoj se provodi reakcija, dolazi do prijelaza gumastog u staklasto stanje. Prijelazom u staklasto stanje pokretljivost molekula se smanjuje. Po završetku reakcije dio dvostrukih veza najčešće od molekula stirena ostaje zarobljeno unutar te strukture te konverzija nije potpuna. [6]

2.4. Kinetika reakcije očvršćavanja

Brzina reakcije je funkcija koncentracije i temperature u homogenim sustavima. U heterogenim sustavima ovisi i o fizičkim procesima prijenosa tvari. Kada se proces provodi izotermno, utjecaj temperature i ostalih faktora koji su specifični za svaku reakciju može se uzeti kao konstanta brzine, k, tj.:

$$r_A = kf(c_A) \tag{2.1}$$

Empirijski ili fenomenološki modeli opisuju vezu između brzine reakcije i reakcijskih veličina bez pretpostavke o mehanizmu reakcije, a modeli koji se razvijaju na osnovi pretpostavljenog mehanizma reakcije su mehanistički modeli [7].

Kinetički modeli očvršćavanja

Najjednostavniji empirijski model baziran na kinetici n-tog reda je [8]:

$$r_A = k(1-P)^n \tag{2.2}$$

Konstanta brzine reakcije je funkcija temperature. Opisana je Arrheniusovom jednadžbom:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{2.3}$$

Kod reakcije koja se provodi izotermno prema modelu (2.2), brzina reakcije je najveća na početku reakcije, a to ne odgovara autokatalitičkoj prirodi reakcije očvršćivanja pa je u tom slučaju pogodniji model Kamala i suradnika [9]:

$$r_A = (k_1 + k_2 P^m)(1-P)^n \tag{2.4}$$

U ovom modelu, k_1 je konstanta brzine reakcije raspada inicijatora a k_2 je konstanta brzine reakcije propagacije. Eksponenti m i n ne ovise o temperaturi i nemaju fizikalno značenje. Na višim temperaturama reakcija raspada inicijatora je zanemariva, k_1=0 [10], pa jednadžba 2.4 prelazi u:

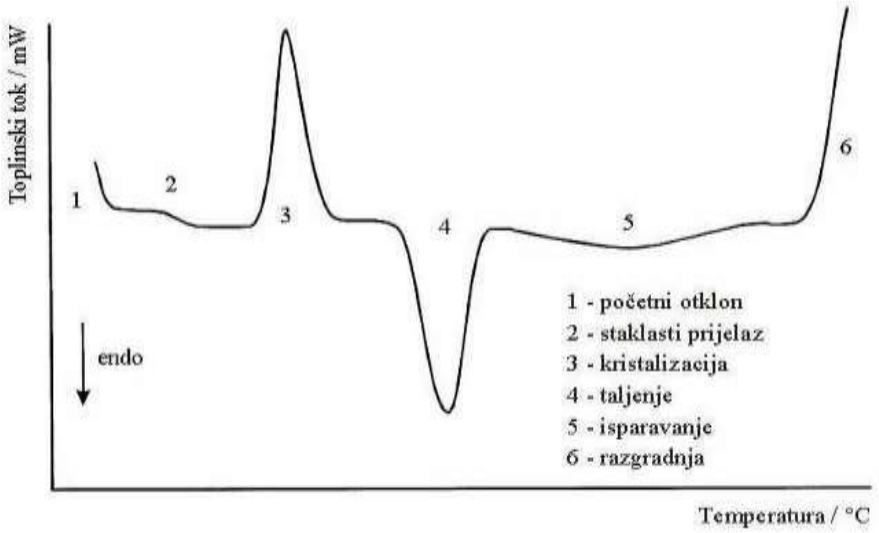
$$r_A = kP^n(1-P)^m \tag{2.5}$$

Pošto se nakon prelaska u staklasto stanje reakcija zaustavlja prije nego sve dvostruke veze izreagiraju, tj. prije maksimalne konverzije, potrebno je modificirati jednadžbu (2.5) tako da reakcija ide do maksimalne konverzije.

$$r_A = k{P_A}^n(P_{maks}-P)^m \tag{2.6}$$

Analiza kinetike reakcije

Analiza kinetike reakcije se provodi pomoću DSC kalorimetra u kojem se provode kinetička mjerenja kojima se određuje ovisnost toplinskog toka (ΔH/Δt) o vremenu trajanja reakcije (t).



Slika 2.2: Opći DSC termogram

Rad na DSC ima mnoge prednosti kao što su:

- Mala količina uzorka
- Brzo vrijeme provedbe eksperimenta u odnosu na eksperimente istog tipa
- Jednostavnost interpretacije rezultata

Mjerenja se provode kod:

a) konstantne temperature → izotermni pokus
b) linearnog povećanja temperature zagrijavanjem → dinamički pokus

Pomoću tih dobivenih eksperimentalnih podataka određuje se ukupna toplina reakcije ΔHr.

Brzina reakcije i konverzija se računaju prema izrazima [10], [11]:

$$r_A = \frac{dP}{dt} = \frac{1}{\Delta H_r}\left(\frac{dH}{dt}\right)_t \tag{2.7}$$

$$P = \frac{1}{\Delta H_r}\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right)_t dt \tag{2.8}$$

Na temelju prethodnih proučavanja različitih kinetičkih modela pretpostavljen je kinetički model za reakciju očvršćivanja:

a) ako se očvršćivanje provodi na konstantnoj temperaturi

$$r_A = kP^n(P_{max} - P)^m \tag{2.9}$$

b) ako se očvršćivanje provodi određenom brzinom zagrijavanja

$$r_A = A_r \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) P^n(1-P)^m \tag{2.10}$$

2.5. Prijenos topline u kalupima

Mehanizmi prijenosa topline

Znanost o prijenosu topline proučava prijenos topline između tijela do kojeg dolazi uslijed različite temperature tih tijela. Prijenos topline ne bavi se samo objašnjenjem načina prijenosa nego i predviđanjem brzine prijenosa u određenim uvjetima. Razlikuju se tri mehanizma prijenosa topline: vođenje (kondukcija), konvekcija i radijacija. [12]

Prijenos topline kondukcijom

Prijenos topline kondukcijom odigrava se uslijed postojanja temperaturnih gradijenata unutar materijala. Karakterističan je za čvrsta tijela, a ovisan o fizikalnim svojstvima tvari,

geometrijskim karakteristikama te o lokalnim razlikama u temperaturi. Prisutan je i kod kapljevina i plinova u mirovanju. S obzirom da se prijenos odvija isključivo prijenosom kinetičke energije s molekula na molekulu, nema promjene strukture materijala tijekom prijenosa topline. Toplina se spontano prenosi s područja više na područje niže temperature. Brzina prijenosa topline na jediničnoj površini proporcionalna je temperaturnom gradijentu:

$$q = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \tag{2.11}$$

gdje je q specifični toplinski tok, $\frac{\partial T}{\partial x}$ temperaturni gradijent u smjeru suprotnom od smjera toplinskog toka (u smjeru najvećeg povećanja temperature), a konstanta λ je toplinska vodljivost materijala. Nakon sređivanja i uz konstantnu vrijednost λ, jednadžba poprima oblik:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \Delta H_r \tag{2.12}$$

gdje je $\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}$toplinska difuzivnost materijala. Što je vrijednost toplinske difuzivnosti veća toplina će brže prodirati u materijal.

Vođenje topline u čvrstim tijelima ovisi i o geometriji tijela. U valjku beskonačne duljine, vođenje topline samo je u jednom (radijalnom) smjeru.

Ukupna količina topline prenesene konvekcijom se izražava Newtonovim zakonom [12]:

$$q = hA(T_s - T_\infty) \tag{2.13}$$

T_s je temperatura površine tijela, T_∞ je temperatura u masi fluida, A površina prijenosa topline, a h je konvektivni koeficijent prijelaza topline. Kada je toplinski tok izražen u vatima [W] jedinica za konvekcijski koeficijent prijelaza topline je W/m^{2}K.

Kada je gibanje fluida uzrokovano vanjskom silom, npr. miješanjem, kao u ovom slučaju, riječ je o prisilnoj konvekciji. Prirodna konvekcija se javlja kada je gibanje fluida uzrokovano razlikama u gustoći kroz masu fluida.

Kada temperatura zagrijanog tijela nije vrlo visoka, kao što je u slučaju reakcije očvršćivanja, prijenos topline radijacijom se zanemaruje.

Prijenos topline u kalupima

Zagrijavanjem kalupa u uljnoj kupelji ili struji zraka toplina se prenosi na uzorak i dolazi do reakcije očvršćivanja. Tijekom reakcije se mjeri promjena temperature u centru uzorka. Kalup možemo predočiti kao kotlasti reaktor jer tijekom reakcije očvršćivanja nema niti ulaza, niti izlaza reakcijske smjese. Ipak, nije moguće primijeniti jednostavnu bilancu topline koja vrijedi za kotlasti reaktor jer u kalupu nema miješanja reakcijske smjese. Bilanca topline koja se postavlja uzima u obzir: akumulaciju topline u smjesi, prijenos topline vođenjem kroz polimer i toplinu proizvedenu kemijskom reakcijom. Izvodi se uz sljedeće pretpostavke [13]:

- zanemaruje se promjena temperature u uzorku za vrijeme punjenja kalupa
- pretpostavlja se homogen i dobro izmiješan sustav tj. uzorak polimera na početku reakcije
- jednodimenzijsko vođenje topline (samo u radijalnom smjeru)
- gustoća (ρ), toplinski kapacitet (c_p) i toplinska vodljivost (λ) pretpostavljene su konstantnima, temperaturno nezavisnim.

Uz ove pretpostavke bilanca topline za kalup valjkastog oblika dana je jednadžbom:

Bilanca topline:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial t} \right] + r_A \rho \Delta H_r \tag{2.14}$$

Bilanca tvari:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \tag{2.15}$$

Jednadžba za bilancu topline i jednadžba za bilancu količine tvari čine kompletan matematički model čije rješenje daje ovisnost temperature i konverzije o položaju i vremenu reakcije [13]. Ovaj sustav jednadžbi se rješava uz određene rubne i početne uvjete numeričkim postupkom.

Usporedbom eksperimentalno izmjerenih temperatura u centru kalupa tijekom reakcije s onim koji se dobiju iz rješenja matematičkog modela može se ocijeniti valjanost modela, ali i točnost vrijednosti korištenih konstanti, kao što su toplinski i kinetički parametri, te dobiti bolji uvid u proces očvršćivanja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj eksperimentalnog dijela rada jest zabilježiti temperaturu u centru uzoraka u kalupu, te na temelju tih eksperimentalno dobivenih podataka odrediti kinetiku reakcije očvršćivanja pomoću pretpostavljenog matematičkog modela. Nezasićena poliesterska smola se zagrijava u kalupu valjkastog oblika u uljnoj kupelji, te u struji zraka i određuje se promjena temperature u središtu uzorka s vremenom reakcije na različitim temperaturama očvršćivanja. Iz izmjerenih podataka o ovoj ovisnosti moguće je provjeriti točnost matematičkog modela kojim se proces opisuje. Potrebno je poznavati toplinu oslobođenu reakcijom i određene fizičke konstante (toplinsku vodljivost, gustoću, specifični toplinski kapacitet) kako bi se matematički model mogao riješiti. Reakcijska toplina se može izmjeriti kalorimetrijskim mjerenjima.

3.1. Materijali i priprema uzorka

Prilikom svih mjerenja korištena je komercijalna nezasićena poliesterska smola proizvođača Scott Bader d.o.o., Zagreb, čije su karakteristike dane u tablici 3.1.

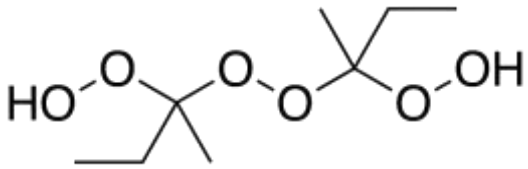
Tablica 3.1: Karakteristike nezasićene poliesterske smole Chromoplast A120

Karakteristika	*Mjerna jedinica*	*Iznos*	*Standard*
Kiselinski broj	mg KOH/g	20 - 30	DIN 53402
Viskozitet, /20°C	s	110 - 150	DIN 53211
Boja	/	<2	ASTM D 1544
Sadržaj otapala	%	39 - 35	DIN EN ISO 3251
Postojanost pri sobnoj temperaturi	mjesec	6	CTS 95/2
Vrijeme želiranja 20°C	min	7 - 10	CTS 95/1

Kao inertno punilo korišten je Omyacarb 5-GU na bazi kalcij-karbonata u masenom udjelu od 20% u ukupnoj kompozitnoj smjesi, proizvedenog u Omaya GmbH, Austrija.

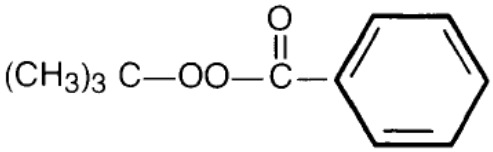
Kao inicijator korišteni su:

1. 50% otopina *metil-etil-keton peroksida* (MEKP) u dimetil-ftalatu u masenom udjelu od 1%, proizvedenog u Scott Bader d.o.o., Zagreb.



Slika 3.1: Strukturna formula metil-etil-keton peroksida

2. *terc-butil peroksibenzoat peroksid* (TBPB) koji se uobičajeno koristi kao inicijator za polimerizaciju etilena, stirena, vinil acetata i akrilata. Reaktivan je između 120°i 160°C. Prozirno žute boje je, a gustoća mu je 1,04 g/cm^3.



Slika 3.2: Strukturna formula terc-butil peroksibenzoat peroksida

Razlika između ova dva inicijatora ponajprije je kritična temperatura, odnosno temperatura na kojoj dolazi do raspadanja i stvaranja slobodnih radikala. TPBB ima višu temperaturu raspada od MEKP-a. To znači da će do polimerizacije doći pri višim temperaturama.

Priprema uzorka

Prije svakog mjerenja u kalupima ili na DSC-u, kompozitna smjesa je pripremana na isti način. U prethodno odvaganu čašu od 250 ml, izvagana je čista smola (cca 70g), zatim je dodana potrebna masa inicijatora da bi se postigla masena koncentracija od 1%. Isto tako ako bi se u konačnu smjesu umješavalo punilo potrebna količina inertnog praškastog punila određivala se na temelju željenog masenog udjela punila s obzirom ma masu smola + inicijator. Sastojci kompozitne smjese (smola+inicijator ili smola+inicijator+punilo) miješali bi se turbinskom miješalicom. Zbog velikog intenziteta miješanja kompozitna smjesa zasićuje se mjehurićima zraka i potrebno je pričekati s daljnjim mjerenjima oko 30 minuta dok zrak ne izađe iz smole.

3.2. Karakterizacija uzorka diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

Kalorimetrijska mjerenja se provode u svrhu određivanja količine topline koja se oslobađa reakcijom. Kalorimetrijska mjerenja provedena su u toplinskom analizatoru

MettlerToledoDSC 822e. Aparat je analogno digitalnom vezom spojen na računalo pa je moguće automatski prikupljati podatke.



Slika 3.3: DSC uređaj, Mettler Toledo DSC 822e

Opis aparature korištene za mjerenje

U radu se koristi MettlerToledoDSC 822e kalorimetar. Aluminijske mjerne posudice, koje se upotrebljavaju za unošenje uzorka u aparaturu, sastoje se od nosača uzorka i prikladnog poklopca dimenzija 5 mm u promjeru i dubine 1,6 mm, te kapaciteta 25 mL. Njima se može mjeriti na maksimalnoj temperaturi od 600 °C.

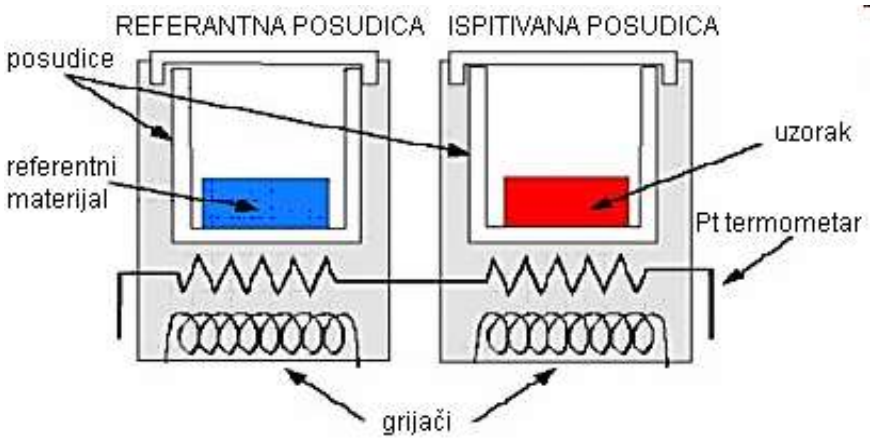
Da bi mjerenje na DSC-u bilo pouzdano i sigurno, lokacija na kojoj je smještena aparatura, mora zadovoljavati određene uvjete. Uređaj mora biti smješten na čvrstoj ravnoj površini. Temperatura u prostoriji mora biti stalna. Uređaj ne smije biti izložen direktnoj sunčevoj svjetlosti, te prostorija mora biti čista bez prašine u zraku

Aparatura se sastoji od kalorimetra MettlerToledoDSC 822e, povezanog sa jedinicom za vođenje TASC 414/3, preko koje se eksperimentalni podaci (napon, vrijeme) šalju na akvizicijsku karticu koja uz pomoć pripadajućeg software-a i osobnog računala obrađuje ulazni signal na način pogodan za interpretaciju eksperimenata kako u izotermnom tako i u dinamičkom režimu rada. Kao dodatna oprema korištena je posuda za hlađenje mjerne ćelije tekućim dušikom, te plinoviti dušik koji osigurava inertnu atmosferu u komori.

Princip i opis mjerenja na DSC -u

Sustav temperaturne kontrole može se prikazati kroz dva odvojena kruga. Prosječnu temperaturu ćelije, TP, temperaturu uzorka, TS i referentnog uzorka, TR kontrolira primarni krug dok sekundarni krug kontrole temperature osigurava da se razlika u temperaturi između

uzorka i referentnog uzorka (ako postoje egzotermne ili endotermne reakcije) nadoknadi dovođenjem ili odvođenjem topline.



Slika 3.4: Prikaz referentne i ispitivane posudice DSC-a

Automatsko i kontinuirano reguliranja grijača omogućava da se temperatura držača uzorka i referentnog uzorka održava na istoj vrijednosti. Registrira se signal proporcionalan razlici između dovedene topline ispitivanom uzorku i referentnom uzorku, dH/dt, i stavlja se u odnos prema temperaturi ili vremenu koje mjeri prvi kontrolni krug. Takav graf dH/dt u odnosu prema stalnom porastu temperature, *T*, ili vremena, *t*, predstavlja DSC termogram.

Rezultati koji se dobivaju termoanalitičkim mjerenjima zavise o provedbi samog eksperimenta. Zato je prilikom izvođenja eksperimenata posebno važno voditi računa o pripremi uzorka, vaganju uzorka, referentnom materijalu, stanju mjerne ćelije (atmosfera, čistoća) i o programiranju temperaturnog režima (brzina zagrijavanja, brzina hlađenja).

Kalorimetrijsko mjerenje može se podijeliti u tri faze. Prvo je potrebno odvagati odnosno pripremiti uzorak za mjerenje. Prethodno zamiješani kompozit (smola + inicijator) važe se u aluminijskom lončiću sa preciznošću 0,0005 g. Same posudice su aluminijske kapaciteta 25 µL, promjera 5 mm i visine 1,6 mm.



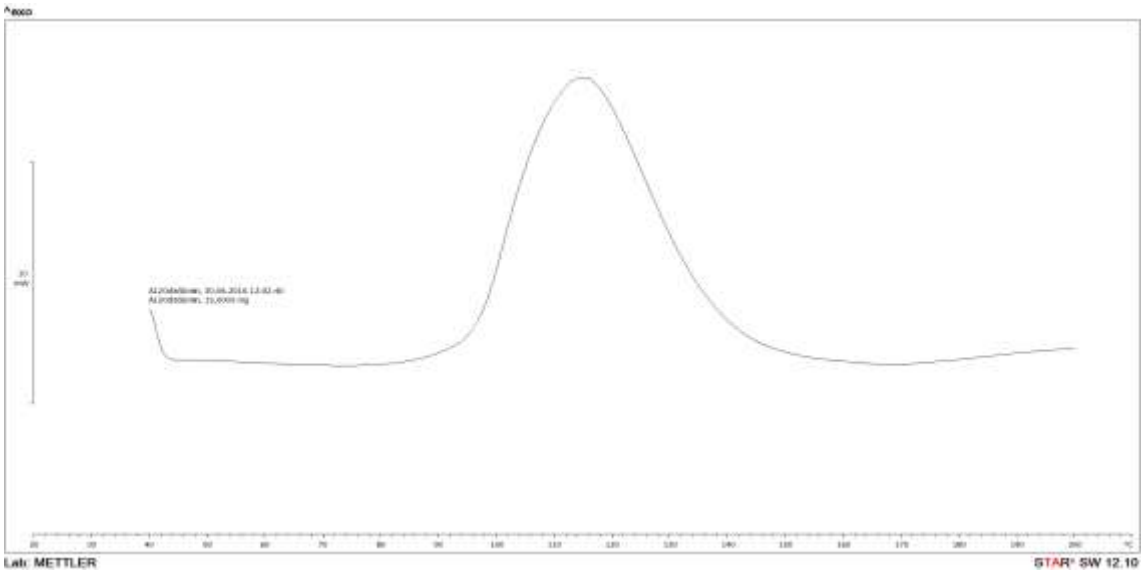
Slika 3.5: Aluminijske mjerne posudice

Nakon vaganja potrebno je pripremiti uređaj za dano dinamičko, ili izotermno mjerenje. 30-tak minuta prije početka uređaj se uključi da se osjetilo temperature stabilizira (termopar E-tipa). Prije svakog mjerenja potrebno je u software za vođenje procesa upisati karakteristike mjernog i referentnog uzorka (mase), te način izvedbe mjerenja, brzine zagrijavanja (dinamički eksperiment), odnosno temperatura izotermnog očvršćivanja pri izotermnim eksperimentima. Prvo se izvodi dinamički pokus da bi se obredilo temperaturno područje u kojem se odvija reakcija, nakon čega se određuju temperature na kojima se izvode izotermni eksperimenti, Na kraju svakog izotermnog eksperimenta uzorci su se hladili (do 60°C), a zatim je proveden dinamički eksperiment kako bi se odredila rezidualna (zaostala) toplina. Zbroj topline oslobođene pri izotermnom i dinamičkom eksperimentu je ukupna toplina oslobođena reakcijom.

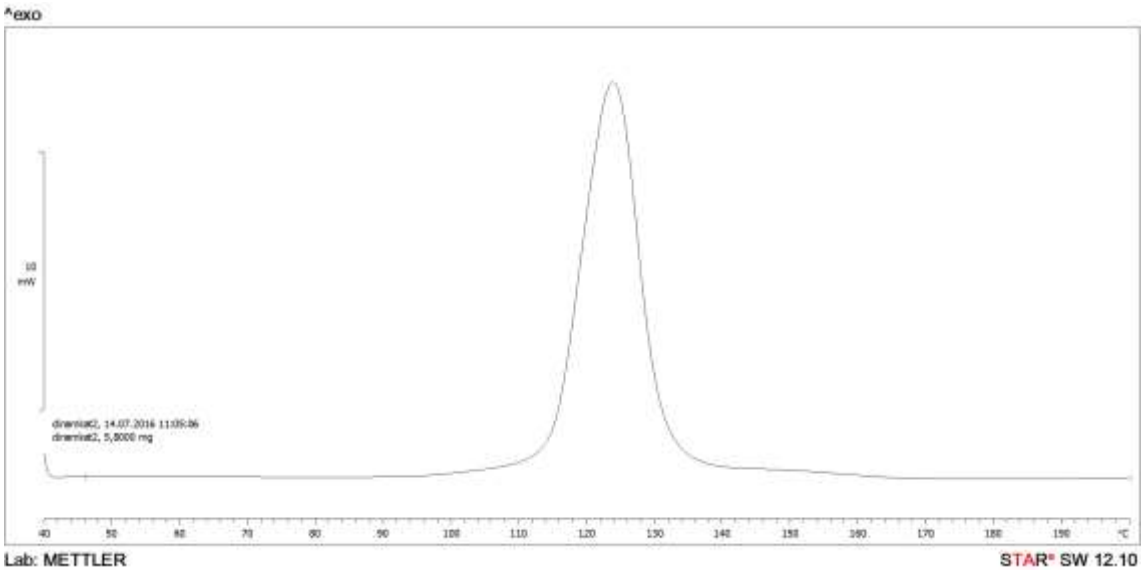
Provedba eksperimenta u dinamičkim i izotermnim uvjetima je različita. Kod izotermnog mjerenja, uređaj je termostatiran na željenoj temperaturi, i uzorak se unosi u već zagrijanu aparaturu pri čemu se ravnoteža može poremeti tijekom početnog perioda mjerenja. S druge strane kod dinamičkog eksperimenata uzorak se unosi u DSC na sobnoj (ili nižoj) temperaturi, nakon čega se preko računala pokreće mjerenje određenom brzinom zagrijavanja do željene krajnje temperature. Ukratko, izotermno mjerenje se može opisati kao zagrijavanje na konstantnoj temperaturi, a dinamičko mjerenje kao zagrijavanje konstantnom brzinom. [14]

U nastavku su prikazani rezultati DSC analiza pri dimamičkim i izotermnim uvjetima za uzorke s 1% inicijatora MEKP, te s 1% inicijatora TBPB.

a)

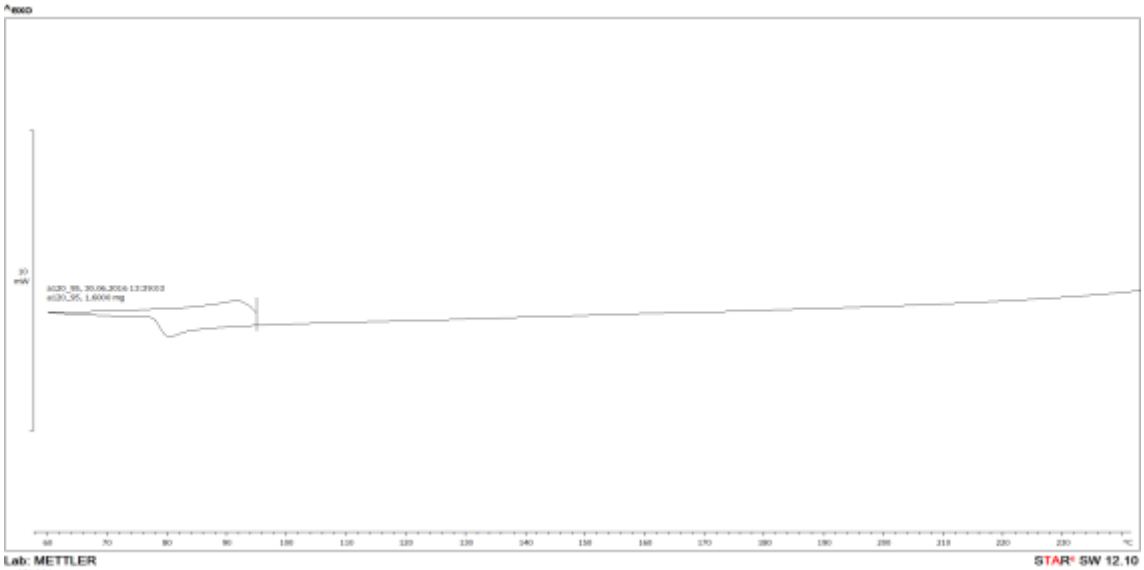


b)

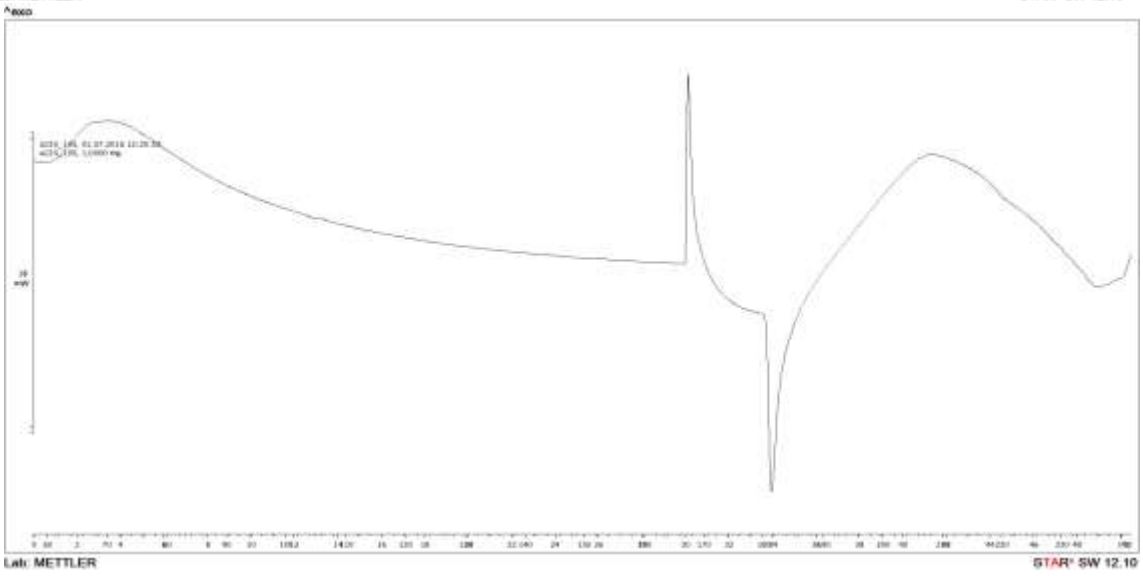


Slika 3.6: DSC eksperiment u dinamičkim uvjetima: a) uzorak s 1% inicijatora MEKP, b) uzorak s 1% inicijatora TBPB

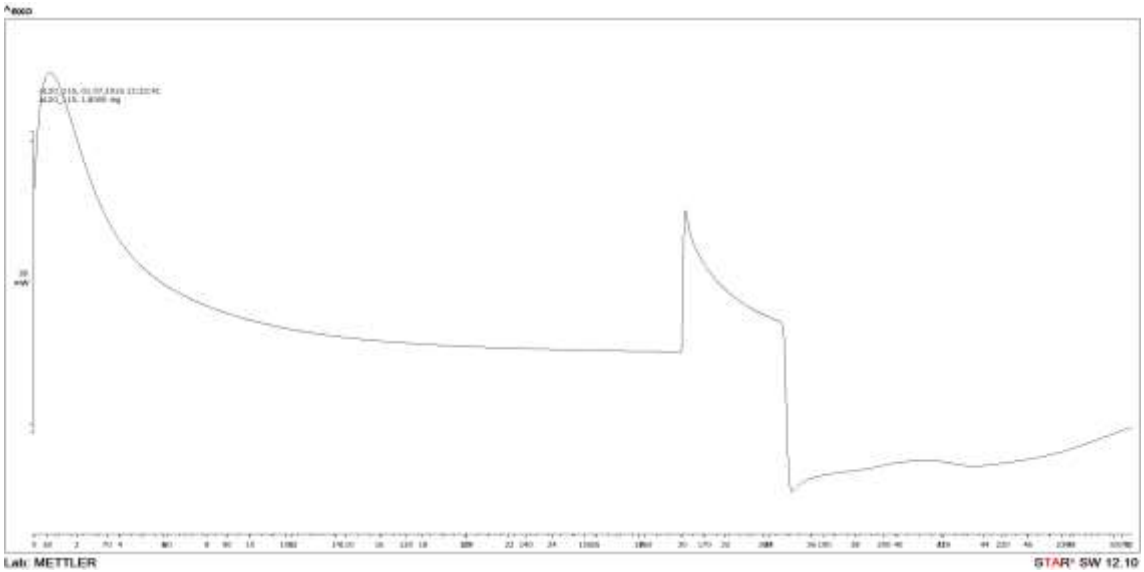
a)



b)

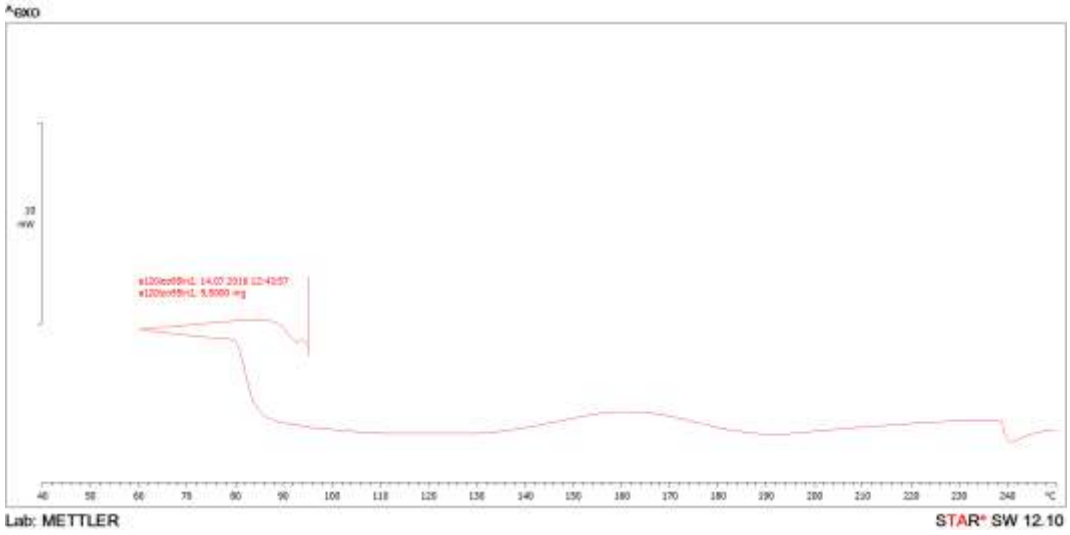


c)

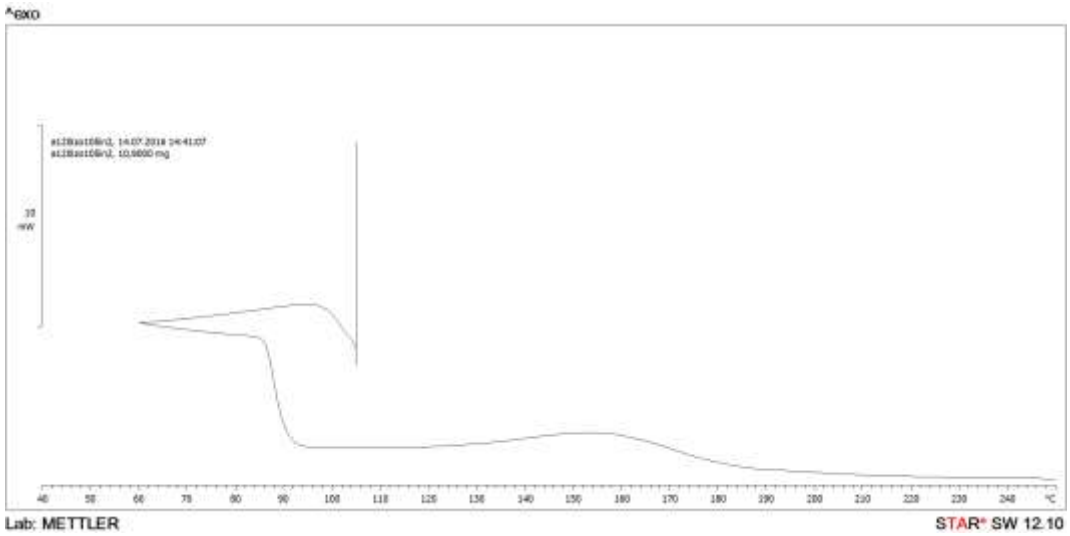


Slika 3.7: DSC eksperiment u izotermnim uvjetima uzoraka s 1% inicijatora MEKP: a) 95 °C, b) 105 °C, c) 115 °C

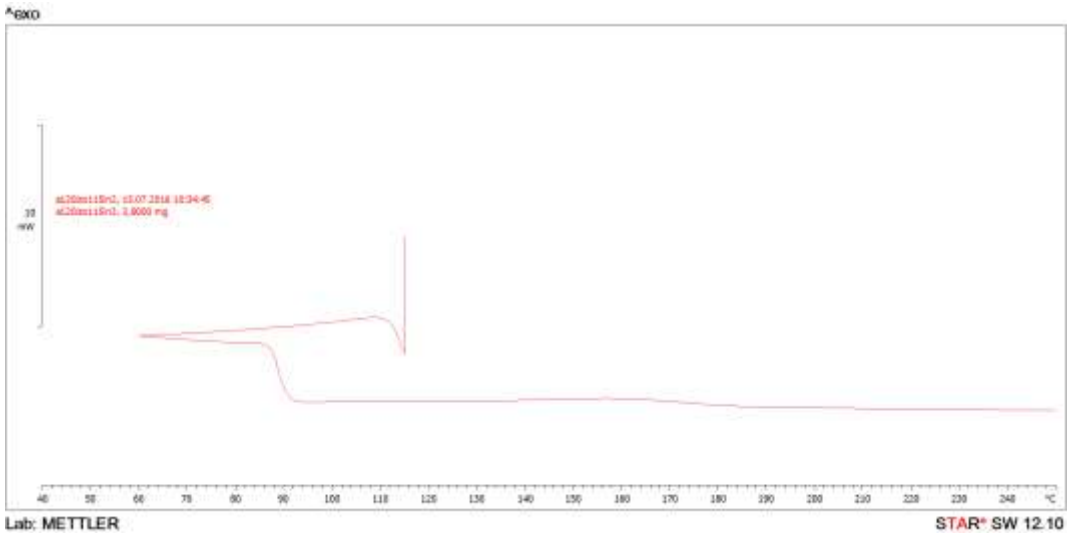
a)



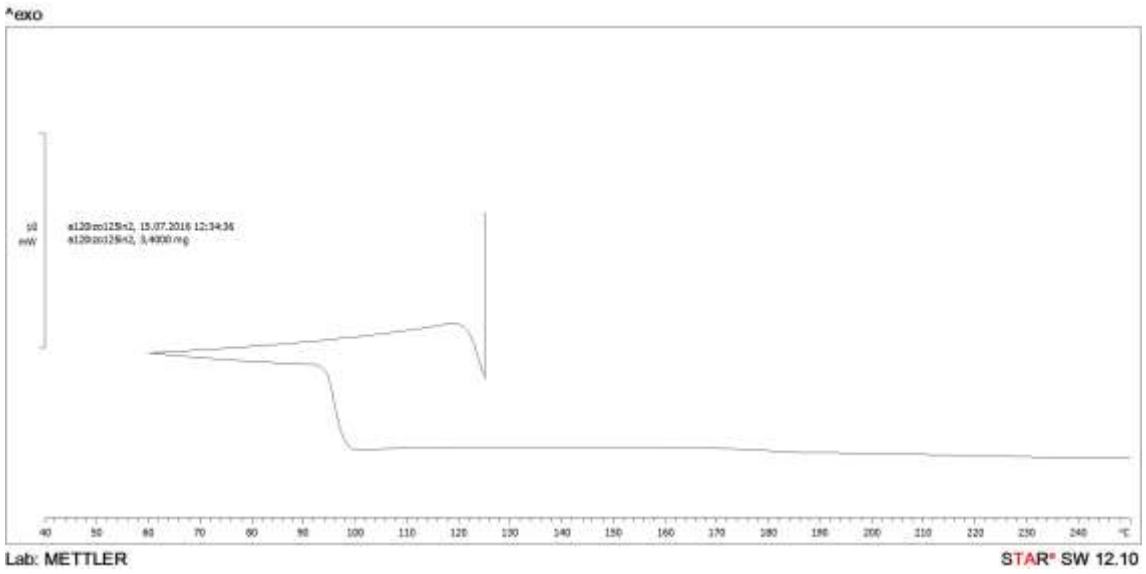
b)



c)



d)

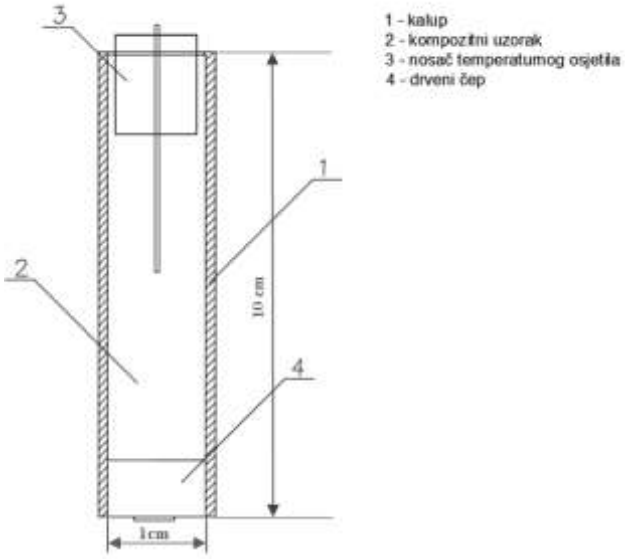


Slika 3.8: DSC eksperiment u izotermnim uvjetima uzoraka s 1% inicijatora TBPB: a) 95 °C, b) 105 °C, c) 115 °C, d)125 °C

3.3. Očvršćivanje u kalupu

Karakteristike modelnog kalupa

Kao modelni kalupi korišten je bakreni valjkasti kalup, promjera 1 cm i duljine 10 cm. Bakar kao materijal za izradu kalupa izabran je iz opće poznatog razloga što je bakar jedan od najboljih vodiča topline, čiji je koeficijent vodljivosti oko 10^3 puta veći od vodljivosti smole te se može pretpostaviti da stjenka kalupa trenutno poprima vrijednost temperature zagrijanog medija (uljna kupelj, struja zraka). Shema modelnog kalupa dana je na slici ispod.



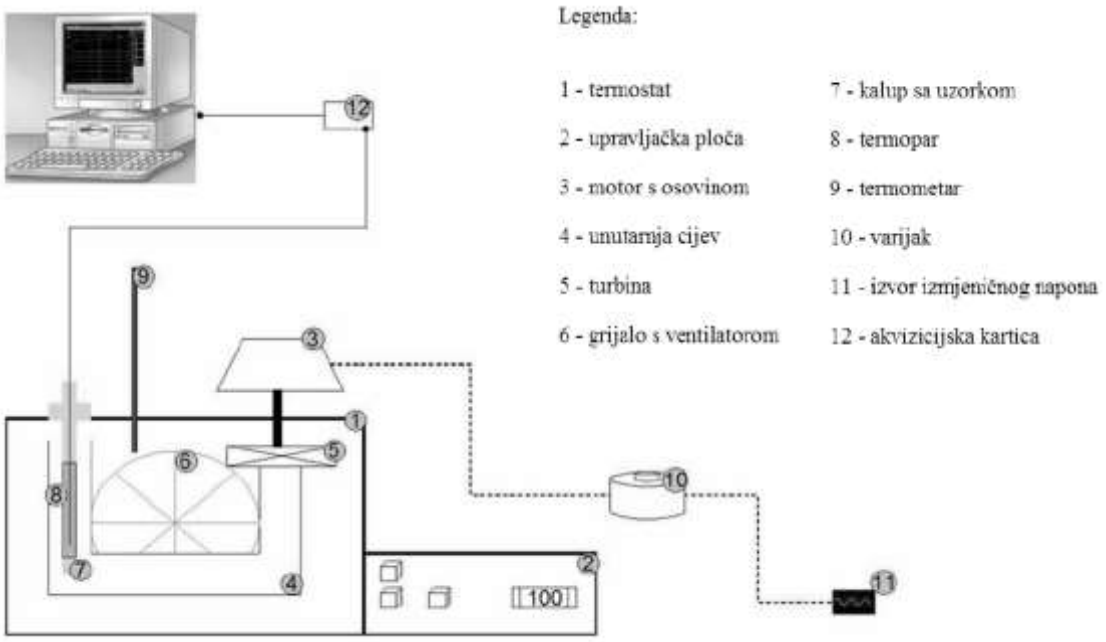
Slika 3.9: Shema valjkastog kalupa

Opis provedbe eksperimenta u kalupu

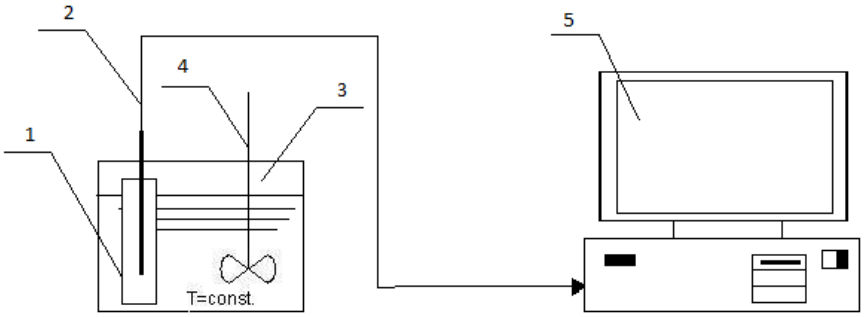
Prethodno pripremljena kompozitna smjesa se pažljivo ulije u bakreni kalup valjkastog oblika. Nakon toga se temperaturno osjetilo (termopar) smješta, pomoću prilagođenog graničnika, u središte kalupa, a time i u središte samog uzorka. Tu je porast temperature uslijed generacije topline najveći, pa je zbog povećane osjetljivosti moguće proizvesti i najpreciznije mjerenje.

Termopar je smješten u bakrenom nosaču, da prilikom reakcije sam ne bi bio oštećen, te da bi se mogao višekratno koristiti. Tako pripremljen kalup s uzorkom se stavlja u uljnu ili zračnu kupelj koja je termostatirana na temperaturi na kojoj želimo provesti očvršćivanje. U samu kupelj, bilo zračnu ili uljnu, stavljen je još jedan termopar koji mjeri temperaturu u samoj kupelji. U kupelji se nalazi grijač. Kod zračne kupelji postavljao se i protok zraka kroz vanjsku cijev pomoću varijaka (Slika 3.10). Eksperimenti u zračnoj kupelji provodili su se pri protocima od 0, 18 i 36 dm^3 min^{-1}.

Podaci se prikupljaju akvizicijskom karticom NI-USB 9162 koja je namijenjena temperaturnim mjerenjima različitim osjetilima temperature. Upravljanje karticom ostvaruje se preko PC računala pripadajućim softwareom.



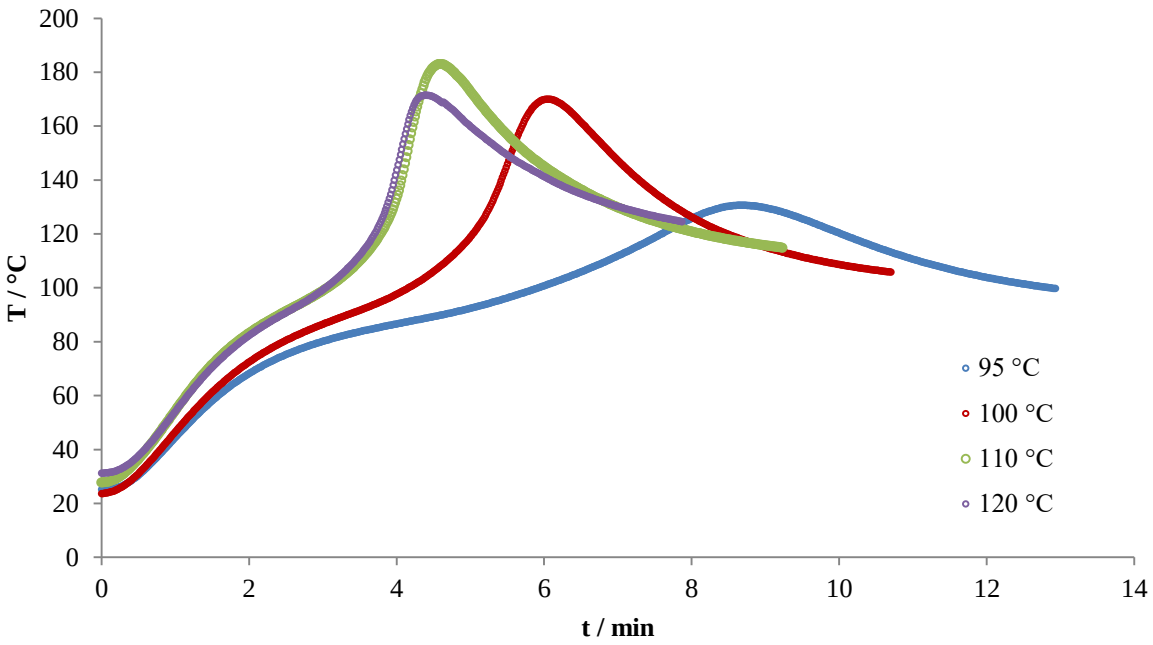
Slika 3.10: Shematski prikaz eksperimentalnog uređaja za provedbu očvršćivanja u zračnoj kupelji



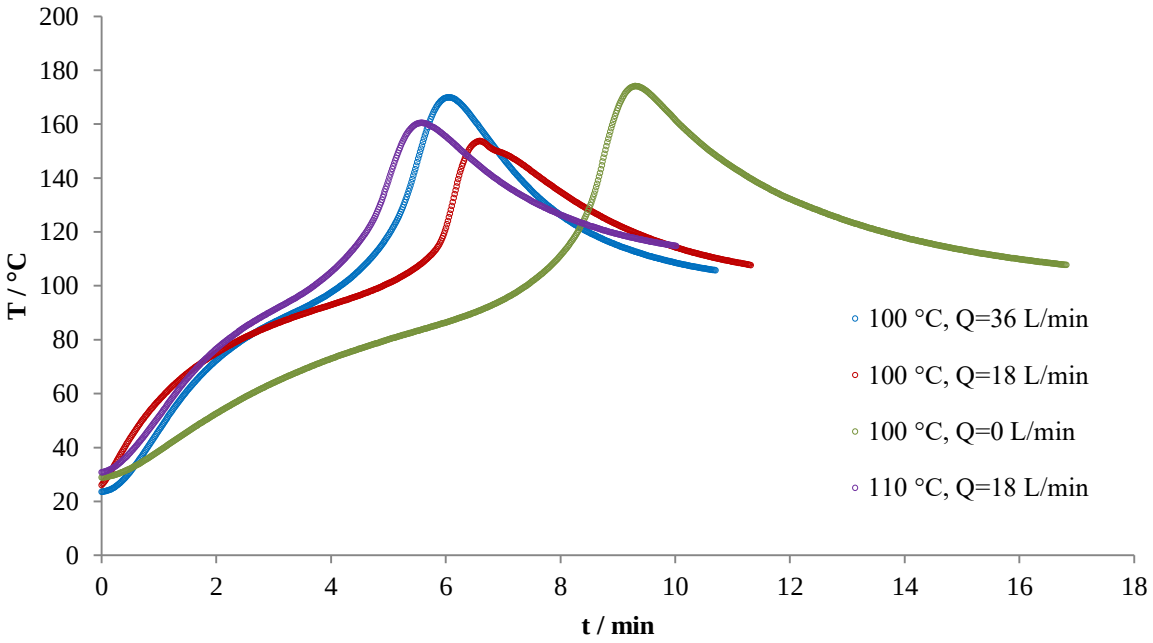
1.Valjkasti kalup sa smolom
2.Osjetilo temperature (termopar)
3.Termostat
4.Miješalo
5.PC sa akvizacijskom karticom NI-USB 9162

Slika 3.11: Shematski prikaz eksperimentalnog uređaja za provedbu očvršćivanja u uljnoj kupelji

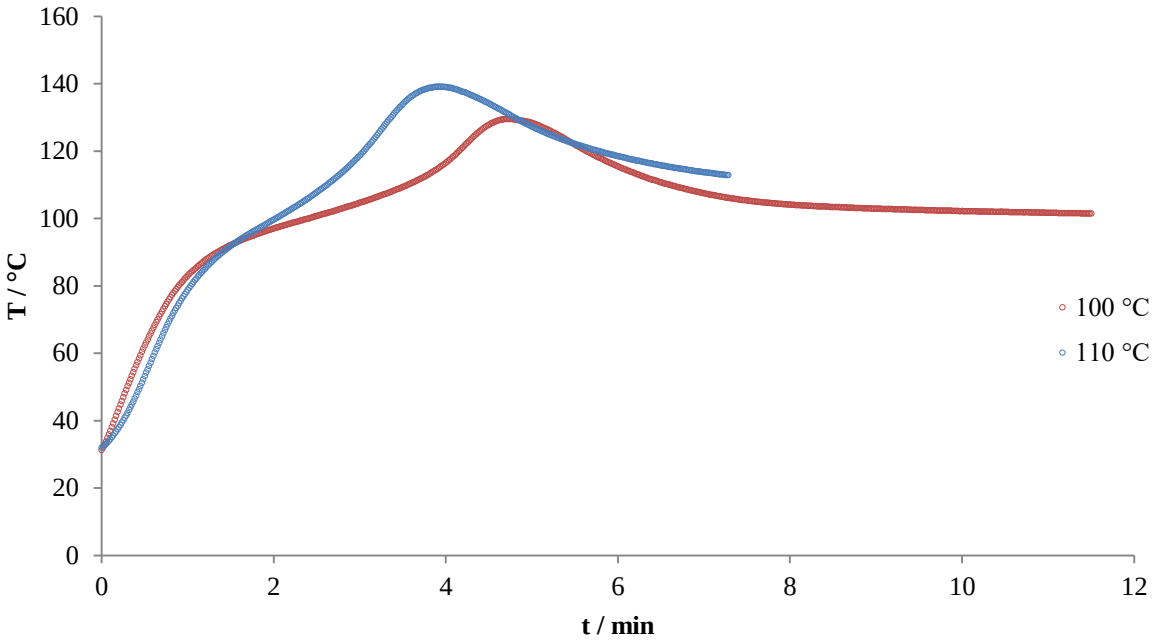
Na slikama u nastavku (3.12 - 3.19) dani su grafički prikazi niz mjerenja temperature u centru kalupa pri reakciji očvršćivanja na različitim temperaturama.



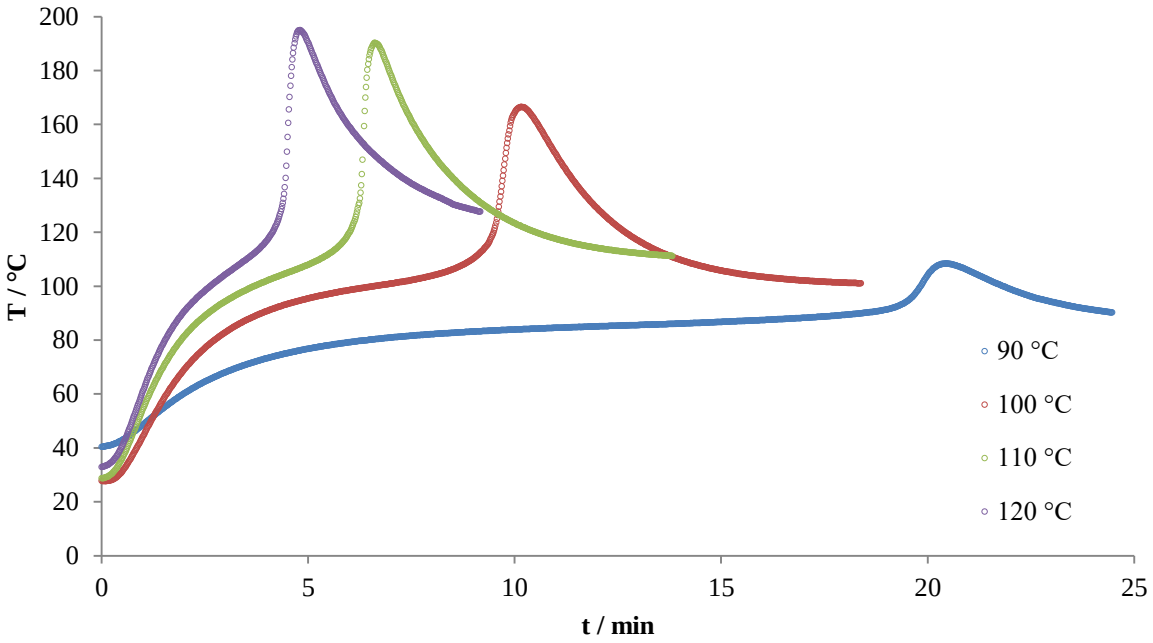
Slika 3.12: Ovisnost temperature uzorka (1% MEKP) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama zračne kupelji pri konstantnom protoku zraka od Q = 36 dm^3 min^{-1}



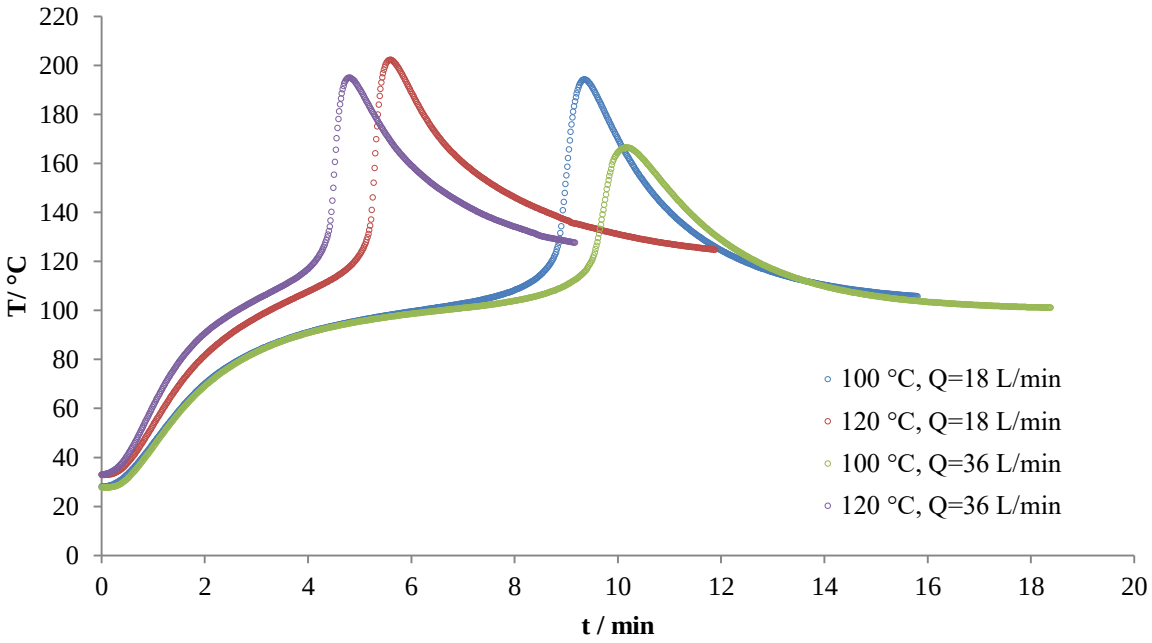
Slika 3.13: Ovisnost temperature uzorka(1% MEKP) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama zračne kupelji i protocima zraka



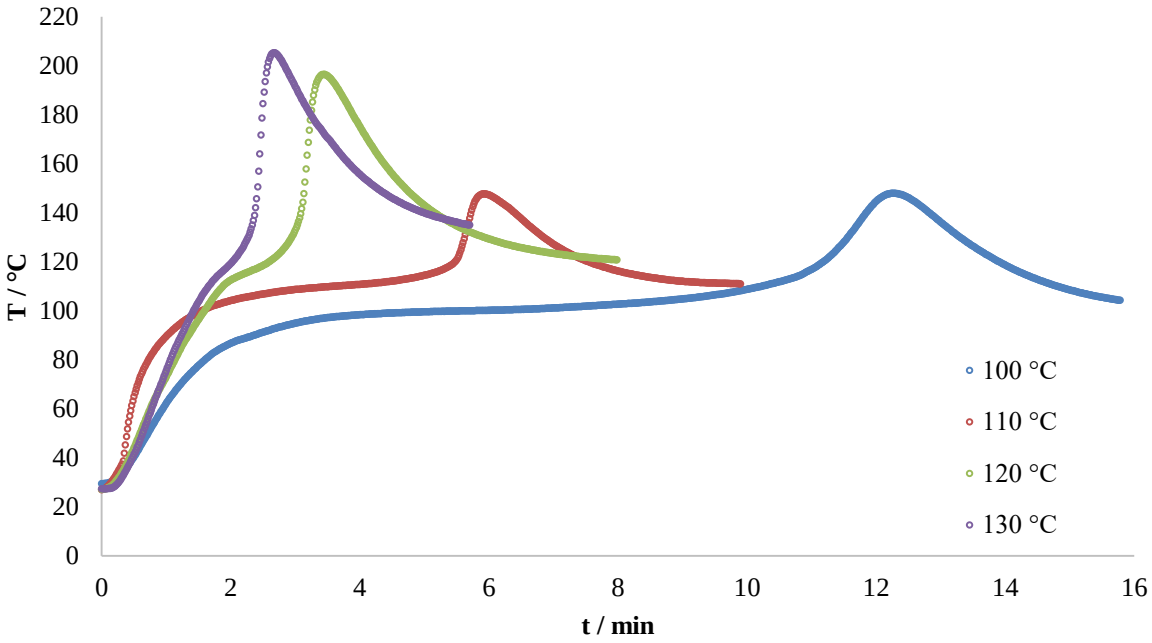
Slika 3.14: Ovisnost temperature uzorka(1% MEKP) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama uljne kupelji



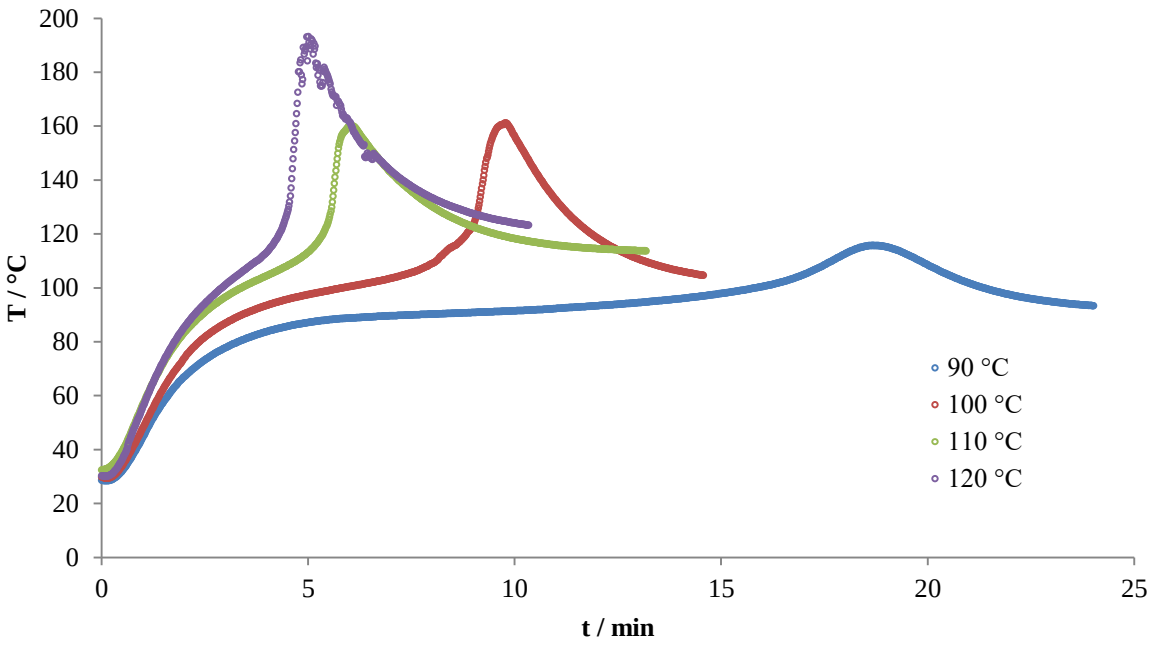
Slika 3.15: Ovisnost temperature uzorka (1% TBPB) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama zračne kupelji pri konstantnom protoku zraka od Q = 36 dm^3 min^{-1}



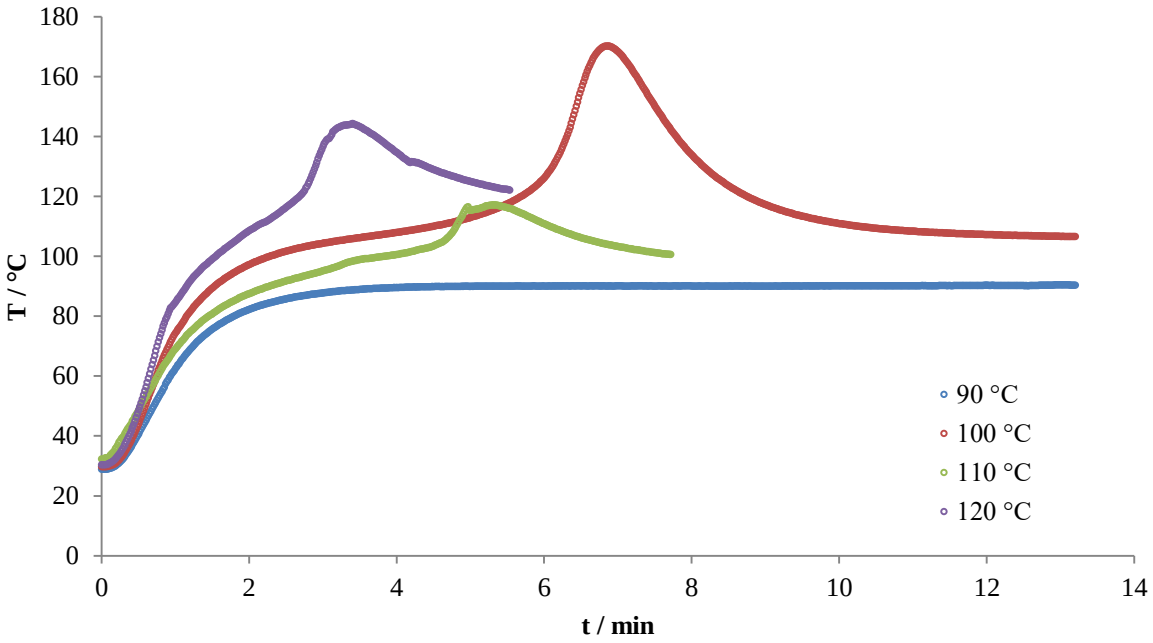
Slika 3.16: Ovisnost temperature uzorka (1% TBPB) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama zračne kupelji i protocima



Slika 3.17: Ovisnost temperature uzorka (1% TBPB) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama uljne kupelji



Slika 3.18: Ovisnost temperature uzorka (1% TBPB + 20 % punila) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama zračne kupelji pri konstantnom protoku zraka od Q = 36 dm^3 min^{-1}



Slika 3.19: Ovisnost temperature uzorka (1% TBPB + 20 % punila) u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama uljne kupelji

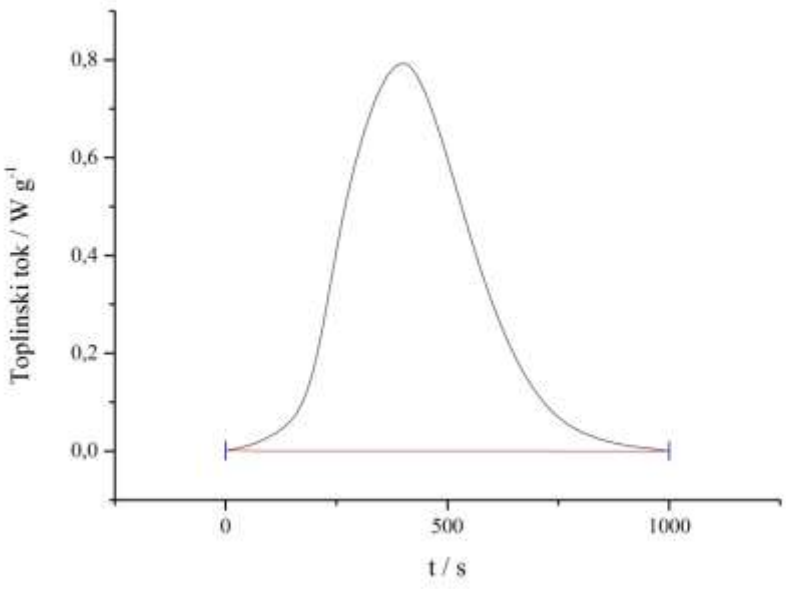
4. REZULTATU I RASPRAVA

4.1. Kinetički eksperiment

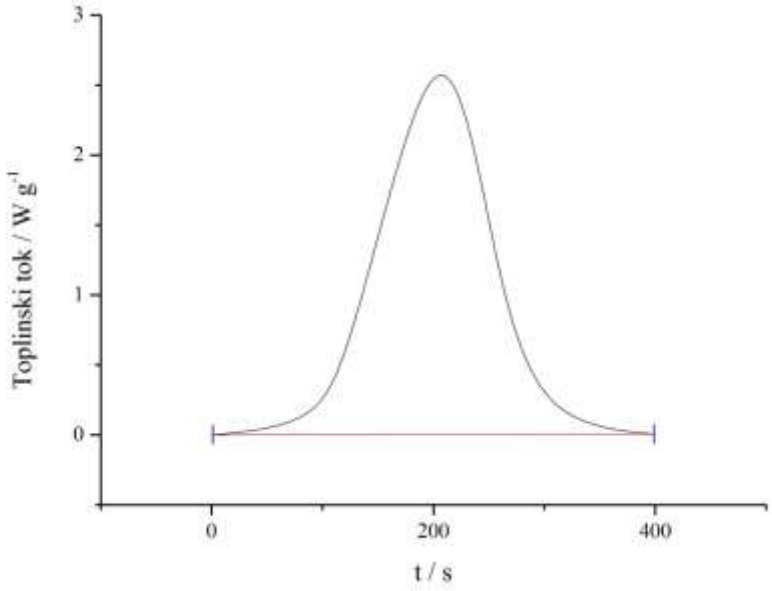
Kinetička istraživanja metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije se provode jer je za rješavanje matematičkog modela kojim se opisuje proces očvršćivanja potrebno je poznavati kinetiku reakcije. DSC analiza je provedena na dva uzorka smole CHROMOPLAST A120 s 1% MEKP, te sa 1% TBPB.

Dinamički ekspreiment

Obradom dinamičkog DSC eksperimenta provedenog brzinom od 5 K/min određena je reakcijska entalpija od 269,17 J/g za uzorak smole s 1% inicijatora MEKP, te entalpija od 307,96 J/g za uzorak smole s % inicijatora TBPB.



Slika 4.1: Određivanje reakcijske entalpije iz dinamičkog eksperimenta za uzorak s 1% MEKP



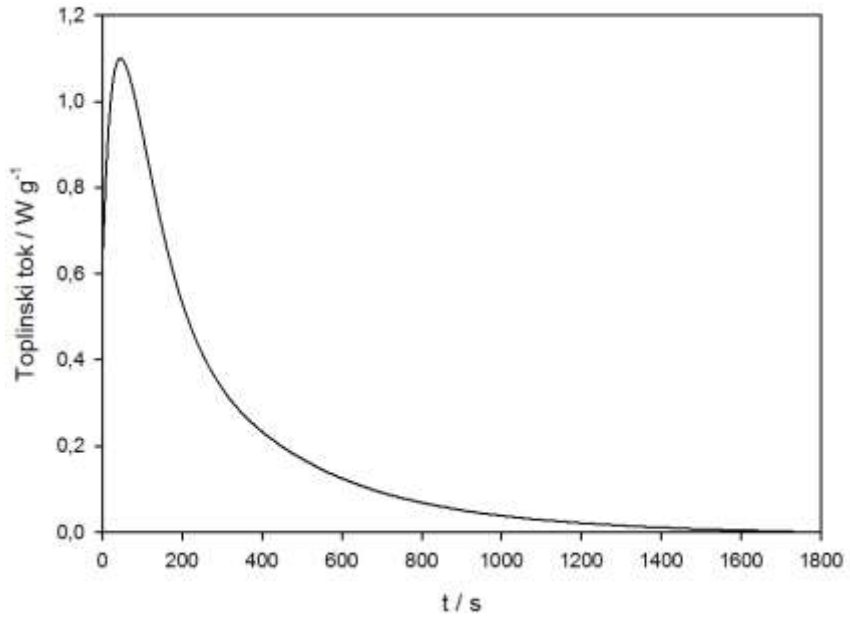
Slika 4.2: Određivanje reakcijske entalpije iz dinamičkog eksperimenta za uzorak s 1% TBPB

Određivanje reakcijske entalpije iz prikazanog dinamičkog eksperimenta određena je računanjem površine ispod pika. Prije toga je određena odgovarajuća bazna linija prikazana na slikama 4.1 i 4.2 crveno obojeno.

Izotermni eksperiment

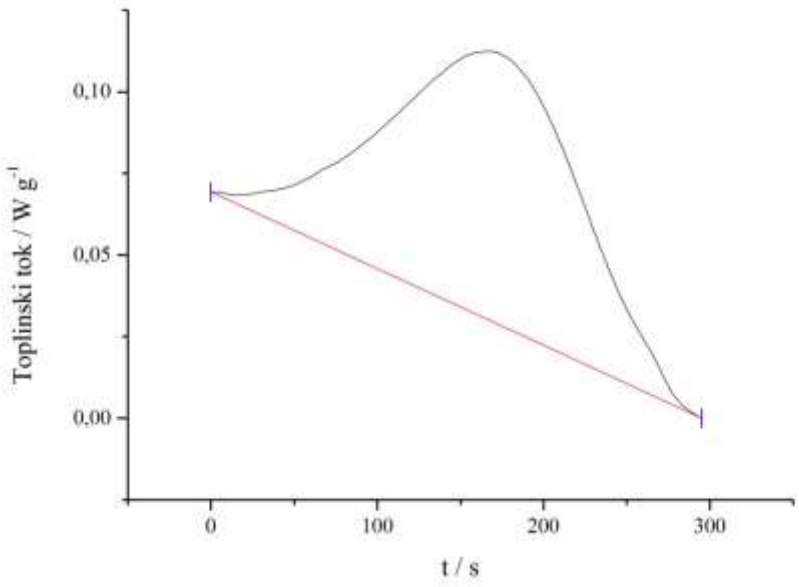
Kada se reakcija očvršćivanja provodi izotermno, na određenoj temperaturi zagrijavanja, toplina oslobođena reakcijom je veća što je temperatura zagrijavanja viša (veći broje dvostrukih veza izreagira prije prelaska u staklasto stanje) [10]. Analogno tome zaostala (rezidualna) količina topline oslobođena dinamičkim pokusom, koji se provodi nakon izotermnog, je manja što je temperatura izotermnog eksperimenta viša.

Računanje površine ispod ezotermnog pika različito je kod dinamičkih i izotermnih eksperimenata. Kod izotermnnih mjerenja računata je površina ispod bazne linije koja predstavlja samo kraj reakcije izjednačene s ordinatom. Kod dinamičkih eksperimenata bazna linija povezuje početak i kraj reakcije.



Slika 4.3: Ovisnost toplinskog toka o vremenu pri 115 °C, za uzorak s 1% MEKP-a

Postupak određivanja bazne linije podložan je grešci, ali pri svim eksperimentima on je proveden na jednak način te su time i same greške ujednačene.



Slika 4.4: Ovisnost toplinskog toka o vremenu prilikom provođenja dinamičkog eksperimenta nakon izotermnog eksperimenta na 115°C, za uzorak s 1% TBPB-a

Njihov zbroj daje ukupne topline reakcija za uzorke s različitim inicijatorom prikazane u sljedećim tablicama.

Tablica 4.1: Reakcijske entalpije izotermnih eksperimenata na uzorku s 1% MEKP-a

Temperatura, °C	ΔH_t, *J/g*	ΔH_{res}, *J/g*	ΔH_{tot}, *J/g*
95	145,32	14,96	160,28
105	308,10	22,53	330,63
115	315,94	21,51	337,45

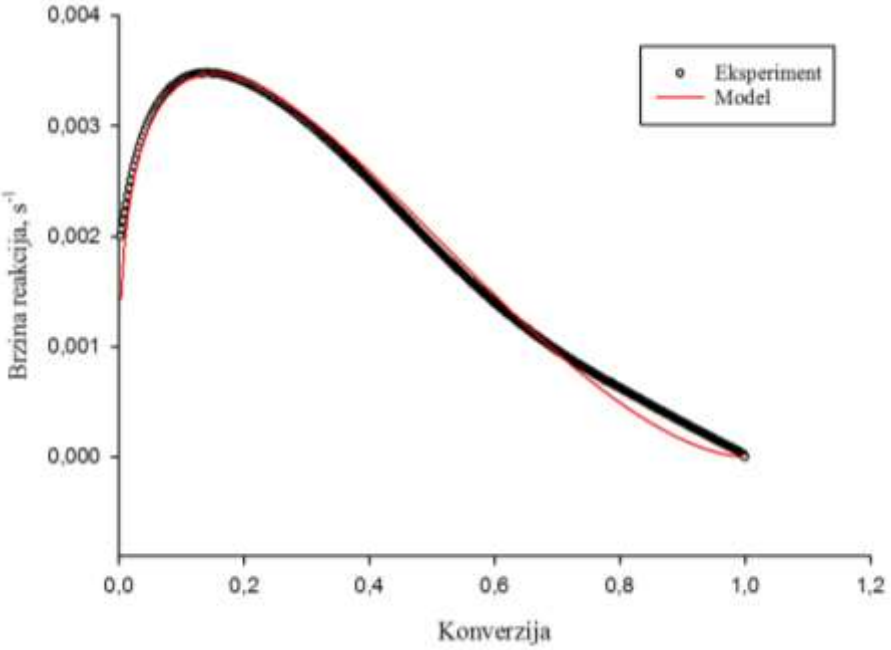
$$\Delta H_r = \frac{\sum \Delta H_{tot}}{3} = 273{,}12\ J/g$$

Tablica 4.2: Reakcijske entalpije izotermnih eksperimenata na uzorku s 1% TBPB

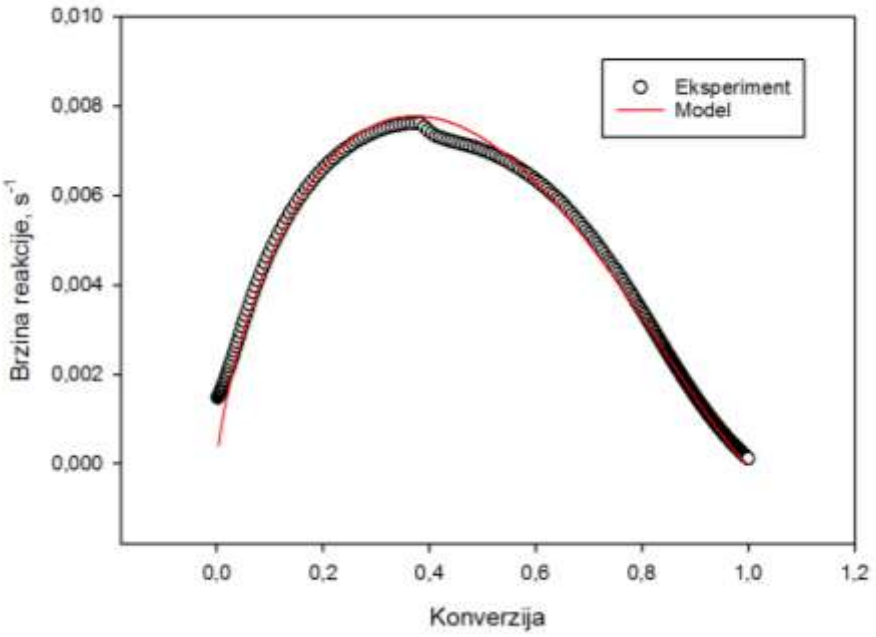
Temperatura, °C	ΔH_t, *J/g*	ΔH_{res}, *J/g*	ΔH_{tot}, *J/g*
95	199,42	30,69	230,11
105	270,39	18,10	288,49
115	297,78	11,40	309,18
125	300,57	5,90	306,47

$$\Delta H_r = \frac{\sum \Delta H_{tot}}{4} = 283{,}56\ J\ g^{-1}$$

Vrijednost kinetičkih parametara se procjenjuju na temelju eksperimentalnih podataka i pretpostavljenog kinetičkog modela. Eksperimentima u DSC-u dobiven je podatak o toplinskom toku u ovisnosti o vremenu reakcije. Brzina reakcije je proporcionalna toplinskom toku, pa se iz jednadžbi (2.13 i 2.14) izračunavaju brzina reakcije i konverzija tijekom reakcije. Parametri *m* i *n* se mogu dvojako tumačiti, ili kao parametri koji nemaju nikakvo fizikalno značenje ili kao formalno zbirni red reakcije za koji se iz literature uzima da je dva ($m+n=2$).



Slika 4.5: Slaganje kinetičkog modela sa eksperimentalnim podacima na T = 115 °C (uzorak s 1% MEKP)

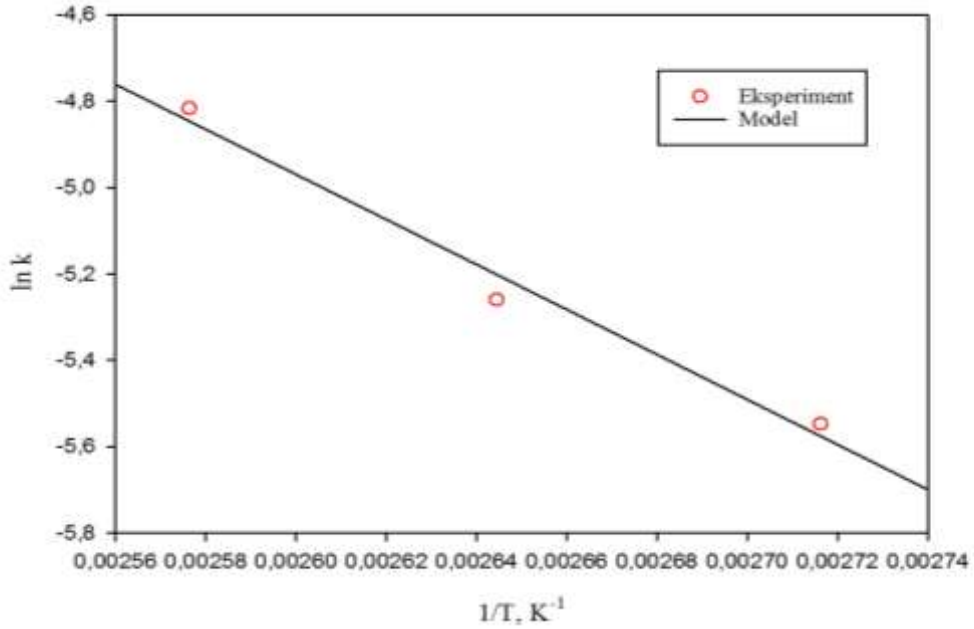


Slika 4.3: Slaganje kinetičkog modela sa eksperimentalnim podacima na T = 125 °C (uzorak s 1% TBPB)

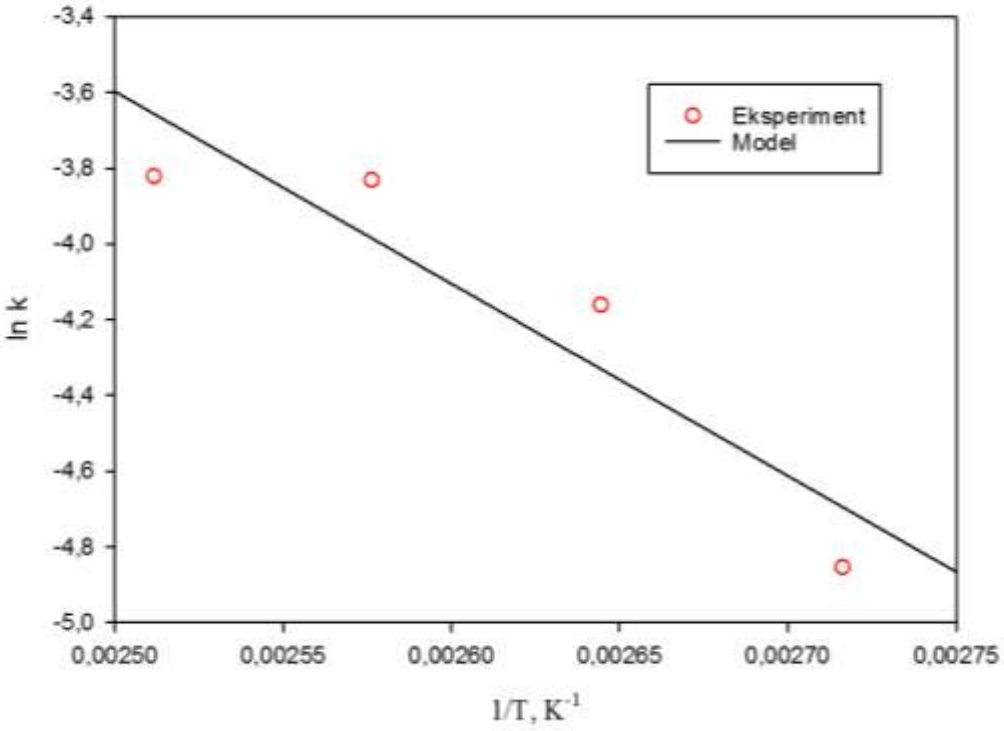
Iz eksperimenata provedenih pri različitim temperaturama izotermnog očvršćivanja može se odrediti zavisnost brzine reakcije o temperaturi, odnosno Arrheniusova značajka i energija aktivacije, prema izrazu:

$$\ln k = \ln A_r - E_a/RT \tag{4.1.}$$

Primijenjen je postupak linearne regresije za procjenu parametara.



Slika 4.6: Zavisnost brzine reakcije o temperaturi (Arrheniusova ovisnost) (uzorak s 1% MEKP)



Slika 4.7: Zavisnost brzine reakcije o temperaturi (Arrheniusova ovisnost) (uzorak s 1% TBPB)

U tablici u nastavku prikazani su rezultati izotermnih kinetičkih ispitivanja.

Tablica 4.3: Procijenjeni parametri kinetičkog modela za smolu s različitim inicijatorom

Inicijator	Red reakcije	Temperatura, °C	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	Ar, s^{-1}	Ea/ $Jmol^{-1}$
MEKP	2	95	3,9	5323	43325
		105	5,2		
		115	8,1		
TBPB	2	95	7,8	8840	44959
		105	15,6		
		115	21,7		
		125	21,9		

Vrijednost energije aktivacije je veća kod uzorka kojem smo dodali 1% TBPB, što potvrđuje njegovu manju „brzinu“ raspada u usporedbi s MEKP, naime kao što je ranije spomenuto TBPB se raspada na temperaturi višoj od one MEKP.

4.2. Eksperimenti u kalupu

Matematički model procesa

Očvršćivanje se provodi u kalupu, tj. u ograničenom prostoru zadanog stalnog oblika. Pošto ne postoji izmjena tvari tijekom reakcije, kalup se može smatrati kotlastim reaktorom. Razlika između kalupa i kotlastog reaktora je u tome što kod kalupa homogenost sastava postoji samo na početku reakcije.

Da bi reakcija počela, kalup se zagrijava preko stjenke, a u njemu nema miješanja smjese pa nastaju gradijenti temperature po presjeku kalupa. Do daljnjeg povišenja temperature uzorka unutar kalupa dolazi zbog egzotermne reakcije koja uzrokuje stvaranje određene količine topline. To znači da se temperatura unutar uzorka u kalupu mijenja i prostorno. Prostorno mijenjanje temperature uzrokuje različite brzine reakcije u pojedinim točkama unutar kalupa.

Prijenos topline kroz stjenku, provođenje topline kroz masu uzorka te brzina same kemijske reakcije su faktori koji utječu na ovisnost temperature i konverzije o vremenu i prostornim koordinatama, tj. na promjenu temperature i konverzije kroz vrijeme i prostor.

Pri izvođenju matematičkog modela treba uzeti u obzir i još neke pretpostavke. Potrebno je uzeti u obzir da je kalup valjkastog oblika te da je vođenje topline kroz uzorak u valjku samo u radijalnom smjeru. To se u eksperimentu postiže izolacijom baza valjka. Nadalje, toplina se kroz polimer prenosi provođenjem kao jedinim načinom prijenosa topline. Temperatura

kalupa u masi medija za zagrijavanje je tijekom pokusa stalna. Uzorak smole na početku reakcije ima temperaturu koja je jednaka unutar čitave mase. Pretpostavlja se i da je smjesa dobro izmiješana i homogena na početku, a unutar uzorka polimera tijekom reakcije nema miješanja. Gustoća, toplinska provodnost i kapacitet su konstantne veličine u ispitivanom intervalu temperatura.

Model se sastoji od bilance topline, bilance tvari te rubnih i početnih uvjeta koji su neophodni za njegovo rješavanje [14]. Zagrijavanjem kalupa ispunjenog reakcijskom smjesom dolazi do reakcije očvršćivanja, a odgovarajući model procesa ima sljedeći oblik:

Bilanca topline:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial t} \right] + r_A \rho \Delta H_r \tag{4.2.}$$

Bilanca tvari:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \tag{4.3.}$$

Kinetički model koji povezuje bilancu tvari i topline:

$$r_A = k P^n (P_{max} - P)^m \tag{4.4.}$$

Početni uvjeti su jednaki za zračnu i uljnu kupelj:

$$T(r, 0) = T_0$$
$$T(R, 0) = T_S = T_K$$
$$P(r, 0) = 0$$

Rubni uvjeti:

Zračna kupelj	Uljna (glicerol) kupelj
$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h}{\lambda}(T_k - T)$, za r = R	$T(r, t) = T_s = T_k$, za r = R
$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$, za r = 0	$\frac{\partial T}{\partial r} = 0$, za r = 0
$\frac{\partial P}{\partial r} = 0$, za r = 0	$\frac{\partial P}{\partial r} = 0$, za r = 0

Rubni uvjeti se razlikuju ovisno o tome da li se kalup grije u zračnoj ili uljnoj kupelji.

U zračnoj kupelji, prijenos topline sa zraka na stjenku kalupa je konvekcijski, pa je potreban određeni vremenski period sa se stjenka kalupa zagrije. Rubni uvjeti koji se odnosi na stjenku kalupa izvodi se iz pretpostavke da je količina topline koja se konvekcijski prenose sa zraka na kalup jednaka količini topline koja se vođenjem prenese kroz stjenku kalupa u određenom vremenskom intervalu. U uljnoj kupelji, stjenka trenutačno poprima temperaturu u kupelji zbog velike toplinske vodljivosti bakra.

Toplinski parametri za smolu, punilo i kalup (bakar) uzeti su iz literature kao konstantne vrijednosti neovisne o temperaturi, te su dane u tablici ispod [8].

Tablica 4.4: Literaturno odabrane konstante modela

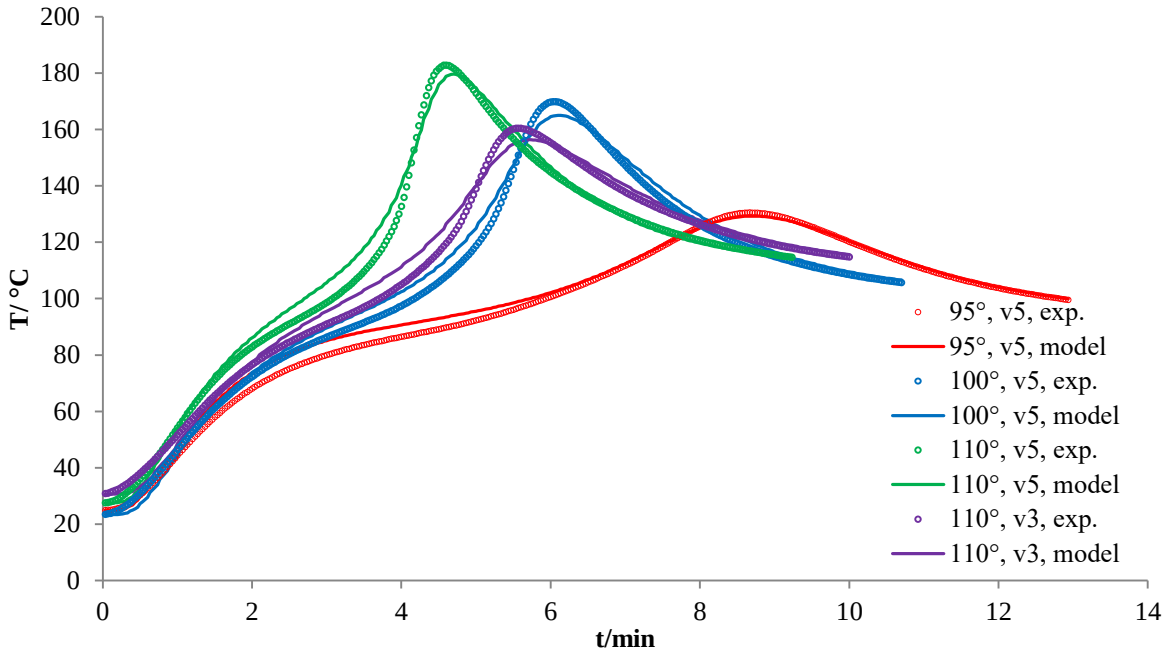
Materijal	ρ, $kg\ m^{-3}$	$c_{p,J}$ $(kg\ K)^{-1}$	λ, $W\ (m\ K)^{-1}$
Smola	1100	1830	0,17
Bakar (kalup)	8900	390	393
Punilo ($CaCO_3$)	4658	550	0,93

Rješavanje matematičkog modela sastoji se od istovremenog rješavanja sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ), numeričkom metodom linija i procjene parametara modela.

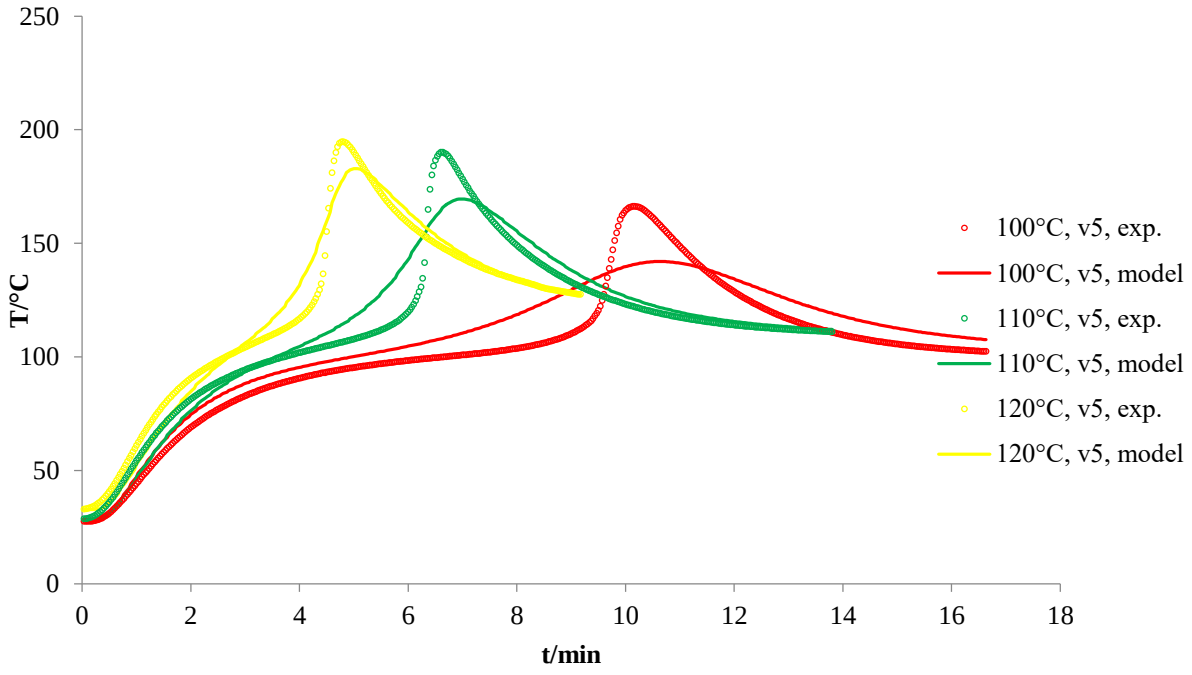
Ulazni podaci su mjerene temperature tijekom očvršćivanja te pojedine konstante: toplinska vodljivost, toplinski kapacitet i gustoća. U program se unose i početne vrijednosti parametara koje se procjenjuju, tj., entalpija, energija aktivacije i Arrhenisuova značajka [7].

4.3. Usporedba rješenja matematičkog modela s eksperimentima

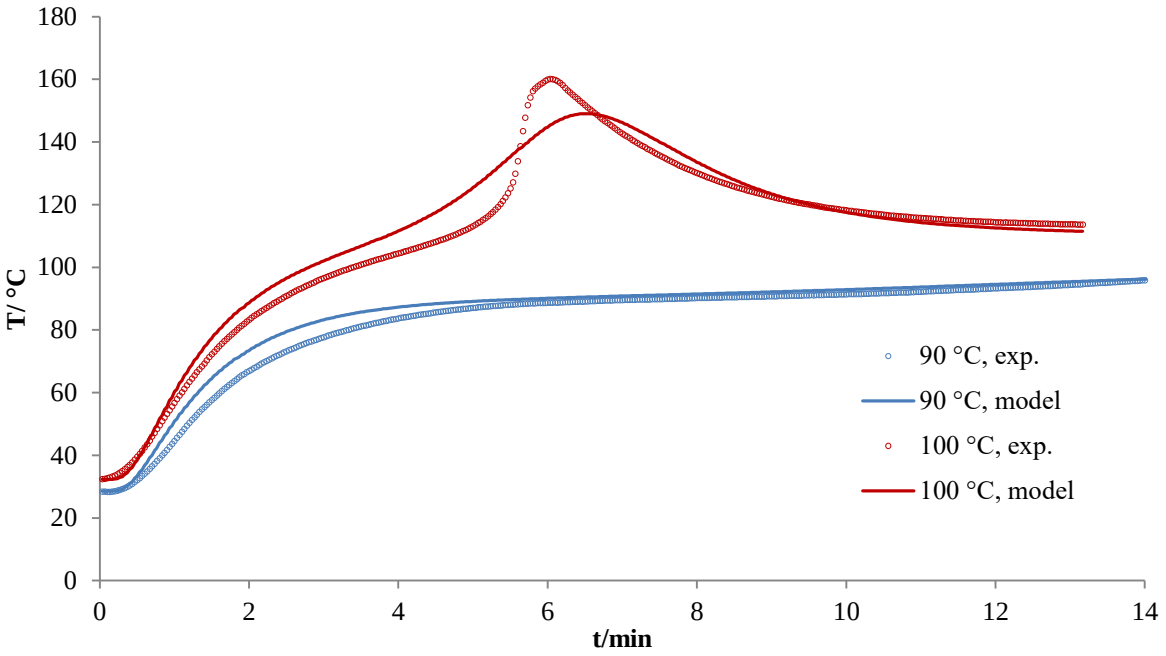
Usporedbom temperature u centru uzorka tijekom očvršćivanja, dobivene prema modelu, s eksperimentalno mjerenim temperaturama u centru, dobiven je uvid u to koliko dobro pretpostavljeni model opisuje proces očvršćivanja u kalupu valjkastog oblika koji se grije u zračnoj ili uljnoj kupelji. U nastavku su dani grafički prikazi slaganja modela i eksperimentalnih podataka, slike 4.5 – 4.9.



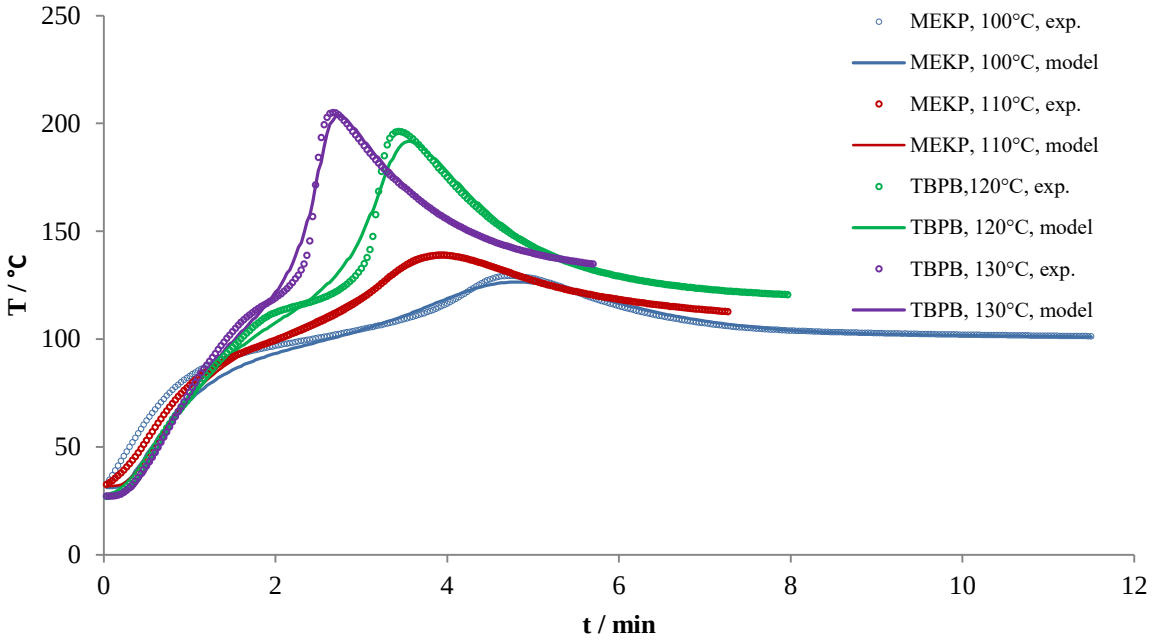
Slika 4.8: Usporedba eksperimenta u zračnoj kupelji i modela za smolu s 1% MEKP-a



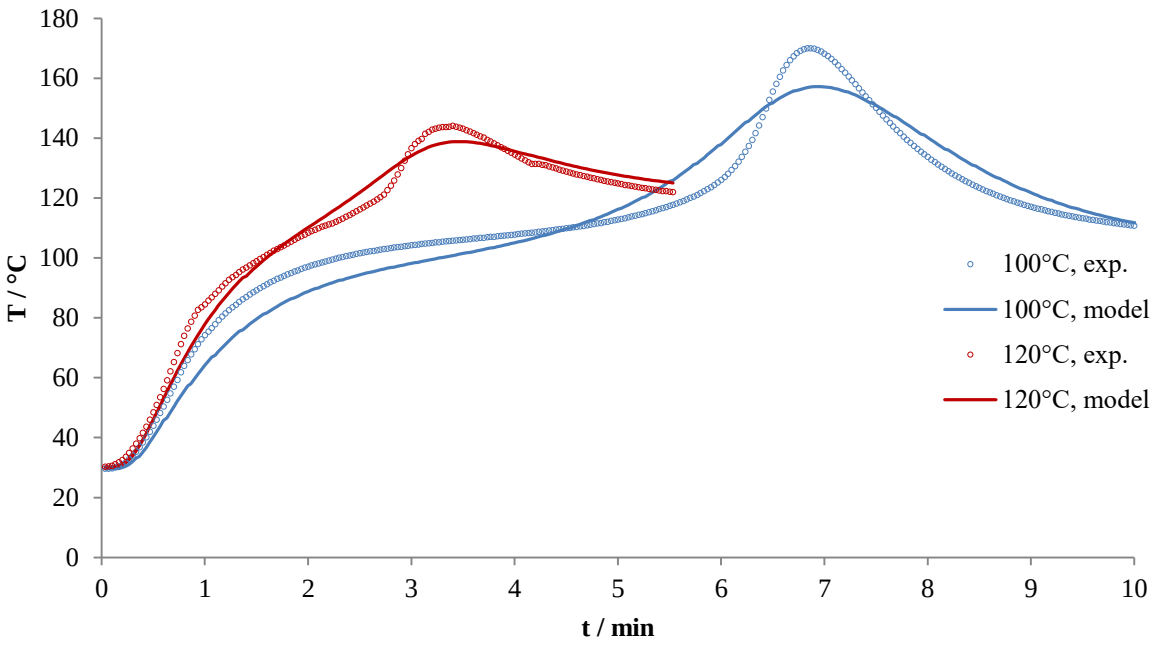
Slika 4.9: Usporedba eksperimenta u zračnoj kupelji i modela za smolu s 1% TBPB-a



Slika 4.10: Usporedba eksperimenta u zračnoj kupelji i modela za smolu s 1% TBPB-a uz dodatak punila od 20%



Slika 4.11: Usporedba eksperimenta u uljnoj kupelji i modela za smolu s 1% MEKP-a i 1% TBPB-a



Slika 4.12: Usporedba eksperimenta u uljnoj kupelji i modela za smolu s 1% TBPB-a uz dodatak punila od 20%

Može se zaključiti da pretpostavljeni model relativno dobro opisuje proces očvršćivanja u kalupu valjkastog oblika koji se grije u uljnoj i zračnoj kupelji. Najveća odstupanja od modela primjećuju se kod uzorka smole u koju se dodaje 1% TBPB-a kao inicijatora i to kada se eksperiment provodi u zračnoj kupelji. Ta odstupanja pripisat će se eksperimentalnoj pogrešci. U tablici u nastavku dani su rezultati svih eksperimenata, te odstupanja eksperimentalnih podataka od primijenjenog modela.

Tablica 4.5: Procijenjene vrijednosti ΔH_r i A_r dobivene iz modela za uljnu kupelj

Inicijator	**Temperatura, °C**	**ΔH_r, Jg^{-1}**	**Ar, s^{-1}**	**E_a, J/mol**	**SD**	**Punilo**
1%MEKP	100	143518	5453	40344	0,246	0%
	110	110702	4885	39711	0,186	
		Srednje vrijednosti	5169	40027,5		
1%TBPB	110	176624	8335	43910	0,42	0%
	120	189391	5149	40611	0,26	
	130	165099	4682	39278	0,27	
		Srednje vrijednosti	4783	40632,25		
1%TBPB	90	125958	5837	46161	0,00943	20%
	100	291478	2916	40159	0,3	
	120	70333	7642	40979	0,29	
		Srednje vrijednosti	5465	42433		

Tablica 4.6: Procijenjene vrijednosti ΔH_r i A_r dobivene iz modela za zračnu kupelj

Inicijator	Protok	Temperatura, °C	ΔH_r, Jg^{-1}	Ar, s^{-1}	E_a, J/mol	SD	Punilo
1%MEKP	0	100	221741	2094	39913	0,534	0%
	3	100	154917	6224	41558	0,349	
	3	110	137167	4066	40041	0,199	
	5	100	193614	2892	38929	0,184	
	5	95	197273	10444	43662	0,141	
	5	110	180603	4302	39966	0,227	
	5	120	117639	8507	41851	0,307	
Srednje vrijednosti				5504,14	40845,71		
1%TBPB	3	100	217234	3973	42076	0,51	0%
	3	120	179731	6132	42833	0,43	
	5	100	247276	1173	38582	0,43	
	5	110	187751	3372	40706	0,4	
	5	120	157429	3969	40397	0,44	
Srednje vrijednosti				3723,80	40918,80		
1%TBPB	5	90	141972	5755	44206	0,14	20%
		100	257784	1332	38776	0,38	
		110	171510	4420	41489	0,28	
		120	171772	5009	41875	0,46	
Srednje vrijednosti				4129,00	41586,50		

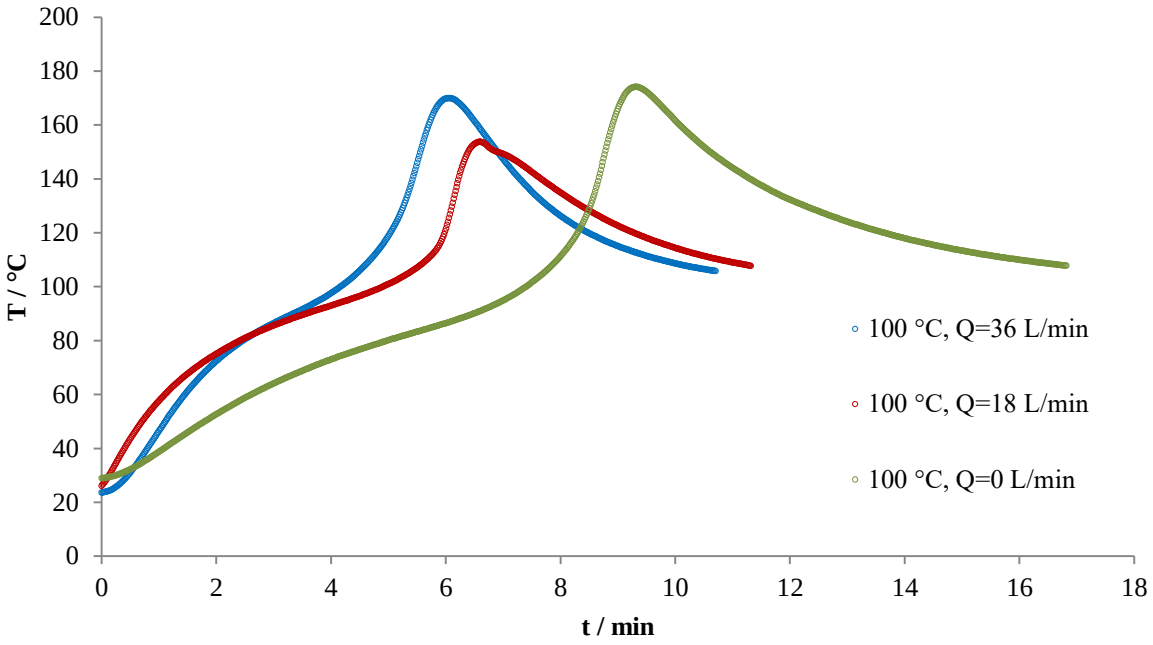
Utjecaj temperature kupelji na očvršćivanje smole u kalupu

Povišenjem temperature bilo zračne ili uljne kupelji postižu se više maksimalne temperature u centru kalupa zbog povećanja brzine autokatalitičke reakcije, a time i reakcijske entalpije. Pri tome je vođenje topline kroz uzorak ograničavajući čimbenik bržeg prijenosa topline do stjenke kalupa. Drugim riječima, brzina nastajanja topline zbog reakcije veća je od brzine odvođenja topline u kupelj. Ta činjenica može bitno utjecati na primjenu u praksi jer visoke temperature koje prelaze 200 °C nisu poželjne zbog moguće degradacije polimera. Ako se reakcija očvršćivanja provodi na nižoj temperaturi i maksimalna temperatura postignuta pri očvršćivanju bit će manja jer je reakcija sporija i manja je brzina oslobađanja topline, pa se toplina uspijeva brže izvesti iz kalupa.

Utjecaj brzine strujanja oko kalupa na očvršćivanje smole u kalupu

Brzina strujanja zraka kroz unutarnju cijev u kojoj je smješten kalup neposredno utječe na promjenu hidrodinamičkih uvjeta, a time i na promjenu koeficijenta prijenosa topline sa zraka

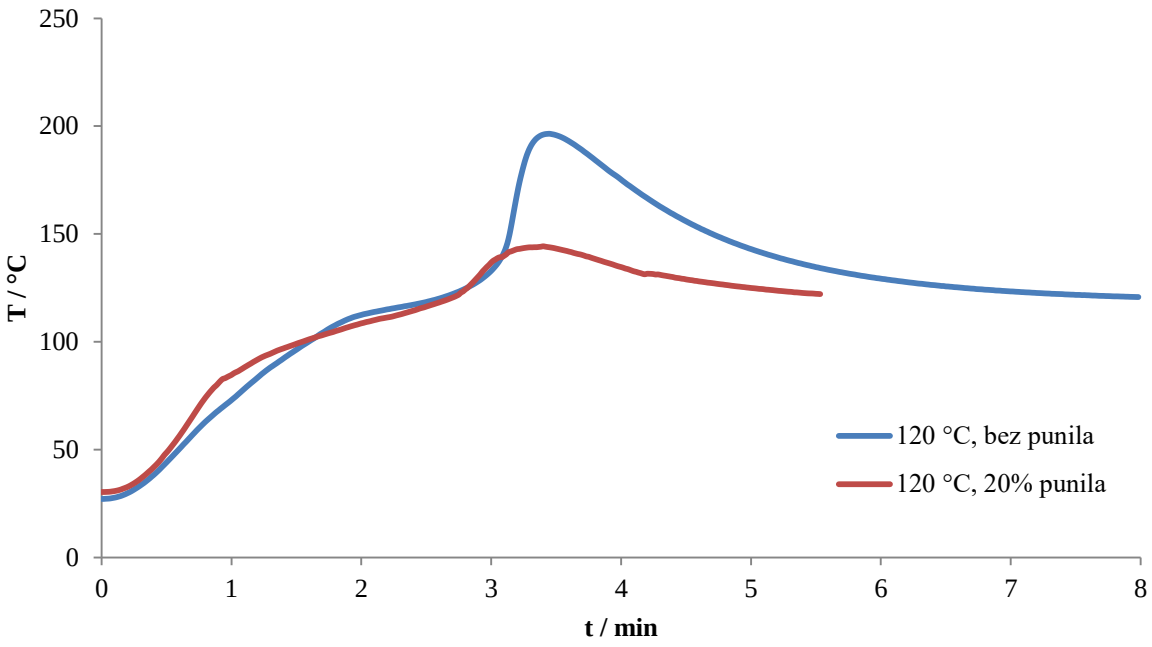
na vanjsku stjenku kalupa. Općenito, očekuje se da će veća brzina strujanja voditi do povećanja tog koeficijenta jer se, sukladno teoriji graničnog sloja, smanjuje njegova debljina. Te je prijenos topline sa zraka na stjenku brži i smola brže dostiže temperaturu polimerizacije te se polimerizaciija odvija brže.



Slika 4.13: Utjecaj brzine strujanja oko kalupa na očvršćivanje uzorka s 1% MEKP kao inicijatora u kalupu

Utjecaj punila na očvršćivanje smole u kalupu

Utjecaj inertnog karbonatnog punila očituje se u smanjenju maksimalne temperature kao posljedica manje akumulacije topline zbog manjeg udjela reaktivne komponente u kompozitnoj smjesi. Treba napomenuti da oblik same krivulje ostaje nepromijenjen, odnosno punilo ne utječe znatno na vođenje topline kroz kompozit i brzinu reakcije. Pretpostavlja se da $CaCO_3$ ne mijenja značajno svoju strukturu u ovom temperaturnom području i time ne pridonosi toplinskim učincima reakcije očvršćivanja.



Slika 4.14: Utjecaj punila na očvršćivanje u kalupu s1% TBPB-a kao inicijatorom u uljnoj kupelji

5. ZAKLJUČCI

U radu je ispitan utjecaj toplinskih i kinetičkih parametara na reakciju očvršćivanja nezasićenih poliestera grijanjem valjkastog kalupa toplim zrakom i uljem. Na osnovi provedenih eksperimenata i rasprave može se zaključiti:

1.) U uljnoj kupelji stjenka kalupa trenutačno poprima temperaturu kupelji uslijed prijenosa topline vođenjem.
2.) Zbog konvekcijskog mehanizma prijenosa topline u zračnoj kupelji potreban je određeni period da se stjenka zagrije na temperaturu približnu temperaturi toplog zraka. No veća brzina strujanja rezultira tako da je prijenos topline sa zraka na stjenku brži.
3.) Iz izotermnog DSC eksperimenta dobiveno je da je vrijednost energije aktivacije znatno veća kod uzorka kojem smo dodali 1% TBPB, što potvrđuje njegovu znatno manju „brzinu“ raspada u usporedbi s MEKP, TBPB se raspada na temperaturi višoj od one MEKP.
4.) Povišenjem temperature bilo zračne ili uljne kupelji postižu se više maksimalne temperature u centru kalupa.
5.) Postignuti temperaturni maksimumi u centru uzorka su viši u zračnoj nego u uljnoj kupelji zbog sporijeg odvođenja topline iz kalupa u zraku.
6.) Utjecaj inertnog karbonatnog punila očituje se u smanjenju maksimalne temperature kao posljedica manje akumulacije topline zbog manjeg udjela reaktivne komponente u kompozitnoj smjesi.
7.) Postignuto je dobro slaganje modela s eksperimentalnim rezultatima, odnosno temperaturom mjerenom u središtu kalupa.
8.) Predloženim matematičkim modelom mogu se simulirati uvjeti izvan područja istraživanja. Na taj način može se predvidjeti ponašanje u kalupu drugačije veličine i oblika.

6. LITERATURA

[1] J. -P. Pascault i J. J. Williams, »Thermosets,« Elsevier, 2012, pp. 3-27.

[2] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Zagreb: HDKI, 1997.

[3] Zavod za organsku tehnologiju, *Procesi polimerizacije,* svez. V, Split: Kemijsko - tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2000.

[4] B. Parkyn, F. Lamb i B. V. Clifton, »Unsaturated Polyesters and Polyester Plasticisers,« Elsevier, New York, 1967.

[5] J. R. Lawrence, »Polyester Resins,« u *Plastic Applications Series,* New York, Reinhold Publishing, 1962.

[6] M. Marečić, V. Kosar i Z. Gomzi, »Analiza i modeliranje očvršćivanja poliestarskih smola,« *Kem.Ind. 58 (9),* pp. 377-385, 2009.

[7] A. Yousefi, P. G. Lafleur i R. Gauvin, »Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions: A Review,« *Polymer Composites,* svez. 18, br. 2, pp. 157-168, 1997.

[8] M. R. Kamal, »Thermoset Characterization for Moldability Analysis,« *Polymer Engineering and Science,* svez. 3, br. 14, pp. 231-239, 1974.

[9] C. H. Han i K. W. Lem, »The Chemoreology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin,« *Journal of Applied Polymer Science,* br. 28, pp. 3155-3183, 1983.

[10] S. Y. Pusatciogulu, J. C. Hassler i A. L. Fricke, »Heats of Reaction and Kinetics of a Thermoset Polyester,« *Journal of Applied Polymer Science,* br. 24, pp. 937-946, 1979.

[11] J. P. Holman, Heat Transfer, Tokyo: McGrae-Hill, 1981.

[12] V. Kosar i Z. Gomzi, »Thermall Effects of Cure Reaction for an Unsaturated Polyester in Cylindrical Moulds,« *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly,* svez. 3, br. 15, pp. 101-108, 2001.

[13] V. Kosar, *Analiza očvršćivanja i prijenosa topline nezasićenih poliestera u modelnim kalupima,* Zagreb, 2002.

[14] Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Zabreb: HINUS d.o.o., 1998.

[15] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York: Corrnell University Press, 1953.

[16] J. K. Gillham i J. B. Enns, »Time - Temperature - Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets,« *Journal of Applied Polymer Science,* br. 28, pp. 2567-2591, 1983.

7. POPIS OZNAKA

A_r - Arrhenisusova značajka, s^{-1}

A - površina prijenosa topline, m^2

c_A - koncentracija reaktanta A, mol dm^{-3}

c_p - specifični toplinski kapacitet, J kg^{-1} K^{-1}

E_a - energija aktivacije, J mol^{-1}

h - konvekcijski koeficijent prijelaza topline, J s^{-1} m^{-2} K^{-1}

ΔH_r - reakcijska entalpija, J g^{-1}

ΔH_{rez}, - rezidualna reakcijska entalpija, J g^{-1}

ΔH_t - reakcijska entalpija pri izotermnoj temperaturi (t/ °C), J g^{-1}

ΔH_{tot} - ukupna reakcijska entalpija ($\Delta H_t + \Delta H_{rez}$), J g^{-1}

ΔH_{din} - reakcijska entalpija nakon dinamičkih eksperimenata, J g^{-1}

k - konstanta brzine reakcije,

m - parametar kinetičkog modela

m - parametar kinetičkog modela

P - konverzija monomera

P_{max} - konačna konverzija monomera

r_a - brzina reakcije, mol m^{-3} s^{-1}

R - opća plinska konstanta, J mol^{-1} K^{-1}

r - polumjer valjka, m

R - promjer valjka, m

t - vrijeme reakcije, s

T - temperatura, K

T_K - temperatura uljne kupelji, K

T_0 - temperatura okoline (sobna), K

T_{max} - maksimalna temperatura u središtu kalupa, K

Q - brzina strujanja zraka, m^{-3} s^{-1}

Grčki simboli

α - konverzija dvostrukih veza u smoli

ρ - gustoća, kg m^{-3}

λ - koeficijent toplinske vodljivosti, J m^{-1} s^{-1} K^{-1}

ŽIVOTOPIS

Ines Hlupić rođena je 13.08.1991. godine u Zagrebu. Srednju školu pohađala je u Zagrebu, gdje je i maturirala 2010. godine. Godine 2010/11 upisala se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

Prediplomski studij završila je 15. rujna 2014. s radom: *Priprava miješanih oksida ZrO_2 i TiO_2 sol-gel postupkom*, koji je izradila pod mentorstvom prof. dr. sc. Jelene Macan, te stekla stručni naziv: prvostupnca (bakalaureus) kemijskog inženjerstva.