

Modeliranje procesa umreženja u kalupima

Kurt, Filip

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:893209>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-06**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Kurt

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ EKOINŽENJERSTVO

Filip Kurt

MODELIRANJE PROCESA UMREŽENJA U KALUPIMA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr. sc. Vanja Kosar, izv. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva :

dr. sc. Vanja Kosar, izv. prof.

dr. sc. Davor Dolar, doc.

dr. sc. Zvonimir Katančić, prof.

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem svom mentoru dr.sc. Vanji Kosaru na strpljenju i pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela i izradi ovog rada.

SAŽETAK

U ovome radu provedena je analiza očvršćivanja i prijenosa topline nezasićenih poliesterskih smola u valjkastom kalupu grijanim uljem i vrućim zrakom. Vođenje topline kroz kalup ispitivano je mjerenjem temperature u središtu uzorka tijekom reakcije očvršćivanja.

Na osnovi provedenih eksperimenata u kalupima i nezavisnih kinetičkih ispitivanja, te provedene numeričke analize 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.

Simulacijom procesa se pokazalo dobro slaganje predloženog matematičkog modela sa eksperimentalno mjerenim temperaturama tijekom reakcije u središtu valjkastog kalupa.

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

ABSTRACT

In this paper, an analysis of solidification and heat transfer of unsaturated polyester in a cylindrical mold heated with oil and hot air was carried out. Heat conduction through the mold was investigated by measuring the temperature at the center of the sample during the curing reaction.

On the basis of experiments in molds, independent kinetic studies and conducted numerical analysis we can get a more complete picture of hardening process in a cylindrical mold with the proviso that the acquired knowledge can be applied in the modeling of manufacturing molds in the industry.

Using process simulation has shown good agreement with proposed mathematical model and the experimentally measured temperatures during the reaction in the middle of the cylindrical mold.

Keywords: curing, polyester resin, mould, kinetic model

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. REAKCIJE POLIMERIZACIJE	2
2.1.1 Vrste polimerizacija	2
2.1.2 . Očvršćivanje nezasićenih poliestera.....	4
2.2. Matematički model očvršćivanja.....	6
2.3. Prijenos topline pri očvršćivanju u kalupu.....	9
2.3.1. Mehanizmi prijenosa topline.....	9
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Materijali i priprema uzorka.....	12
3.2. Eksperimenti u kalupu	13
3.2.1 Provedeni eksperimenti	16
4. REZULTATI I RASPRAVA	17
4.1. Prikaz rezultata očvršćivanja u kalupu	17
4.2. Matematički model procesa.....	23
5. ZAKLJUČAK	31
6. POPIS SIMBOLA	32
7. LITERATURA	33

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.

Reakcija očvršćivanja (eng. curing, crosslinking) je lančana kopolimerizacijska reakcija inicirana raspadom inicijatora na povišenoj temperaturi. Kopolimerizacijom monomera i nezasićenih lanaca poliestera nastaje čvrsti, umreženi polimer trodimenzionalne strukture. Riječ je o egzotermnoj reakciji što otežava kontrolu temperature tijekom procesa. Posljedica može biti dobivanje polimera loše kvalitete jer su nezasićene poliesterske smole duromeri (duroplasti, termoaktivne plastične mase), pa na visokim temperaturama dolazi do razaranja primarnih kemijskih veza i razgradnje materijala. Iz ovih razloga potrebno je analizirati prijenos topline kroz uzorak tijekom reakcije očvršćivanja koja se provodi u kalupu.

Proces očvršćivanja se može simulirati, uz poznavanje kinetičkih i fizičkih parametara procesa, pomoću predloženog matematičkog modela. Iz pretpostavljenog kinetičkog modela reakcije očvršćivanja i kinetičkih eksperimentalnih podataka procjenjuju se vrijednosti kinetičkih parametara. Prijenos topline se analizira određivanjem promjene temperature unutar uzorka smještenog u kalupu tijekom očvršćivanja. Pomoću eksperimentalno dobivene ovisnosti temperature uzorka o vremenu ocjenjuje se valjanost matematičkog modela.

Simulacija procesa očvršćivanja omogućava i predviđanje maksimalne temperature reakcije, koja ovisi o geometriji kalupa i temperaturi pri kojoj se reakcija provodi, tako da se proces u industrijskoj praksi može provesti na taj način da ne dođe do razgradnje materijala (maksimalna temperatura ne bi trebala prelaziti 200 °C). Iz svega ovoga proizlazi velika važnost matematičke simulacije procesa očvršćivanja u kalupima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. REAKCIJE POLIMERIZACIJE

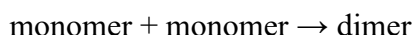
Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se veliki broj niskomolekularnih spojeva, monomera, povezuje preko funkcionalnih skupina kovalentnim vezama u polimere. Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od istovrsnih ponavljanih jedinica. Sastoje se od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik da se povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja. Polimeri mogu biti prirodni ili sintetski. Pretežito su organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika i dušika.

S obzirom na reakcijski mehanizam i kinetiku reakcije polimerizacije dijele se na stupnjevite i lančane polimerizacije.

2.1.1 Vrste polimerizacija

Stupnjevite polimerizacije

Reakcije stupnjevite polimerizacije karakterizira postupni (stupnjeviti) rast polimernog lanca. Ukupna reakcija polimerizacije zbiva se nizom elementarnih reakcija u kojima sudjeluju sve kombinacije molekulskih vrsta:



Kratko nakon početka reakcije dolazi do nestajanja molekula monomera i postupnog porasta stupnja polimerizacije, odnosno molekulske mase. Pri samom kraju procesa dolazi do naglog porasta stupnja polimerizacije, to jest molekulske mase nužne za primjenu polimera. Kako bi se postigla potrebna molekulska masa nužno je dugo vrijeme reakcije i visoka temperatura. Za reakcije stupnjevite polimerizacije nije potreban inicijator.

Najzastupljeniji oblik stupnjevite polimerizacije je polikondenzacija. U polikondenzaciji uz glavni proizvod, polimer, nastaju i niskomolekulski sporedni proizvodi kao što su voda, alkohol amonijak i sl. Poznati primjeri polikondenzacija su nastajanje poliestera, poliamida, aminoplasta, fenolformaldehidnih i epoksidnih polimera (polimerni materijali).

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. Sastoji se od tri stupnja: početak reakcije polimerizacije (inicijacija), faza rasta polimernog lanca (propagacija) i završetak reakcije (terminacija).

a) inicijacija

Inicijacija započinje nastajanjem reaktivnih čestica od odgovarajućih spojeva, inicijatora. Prema vrsti inicijatora razlikujemo radikalne, koordinativne, i ionske (kationske i anionske) polimerizacija. Od slobodnih radikala najčešće se primjenjuju organski peroksidi, hidro peroksidi i azo spojevi.



b) propagacija

Propagacija, odnosno rast lanca, odvija se reakcijom aktivnih čestica s π elektronima dvostruke veze pri čemu se stvara novi aktivni centar, nakon čega slijedi brza sukcesivna adicija monomernih molekula. Aktivni centar nalazi se uvijek na kraju molekule dok se ne zaustavi rast.



c) terminacija

Mehanizmi terminacije rasta su kombiniranje i disproporcijoniranje. Kod kombiniranja dolazi do međusobnog spajanja dva makroradikala, koji u tom slučaju više nemaju aktivni kraj potreban za vezanje novog monomera. U reakciji disproporcioniranja

vodikov atom makroradikala reagira s aktivnim krajem druge molekule, čime obje molekule postanu zasićene i prestaju biti reaktivne.

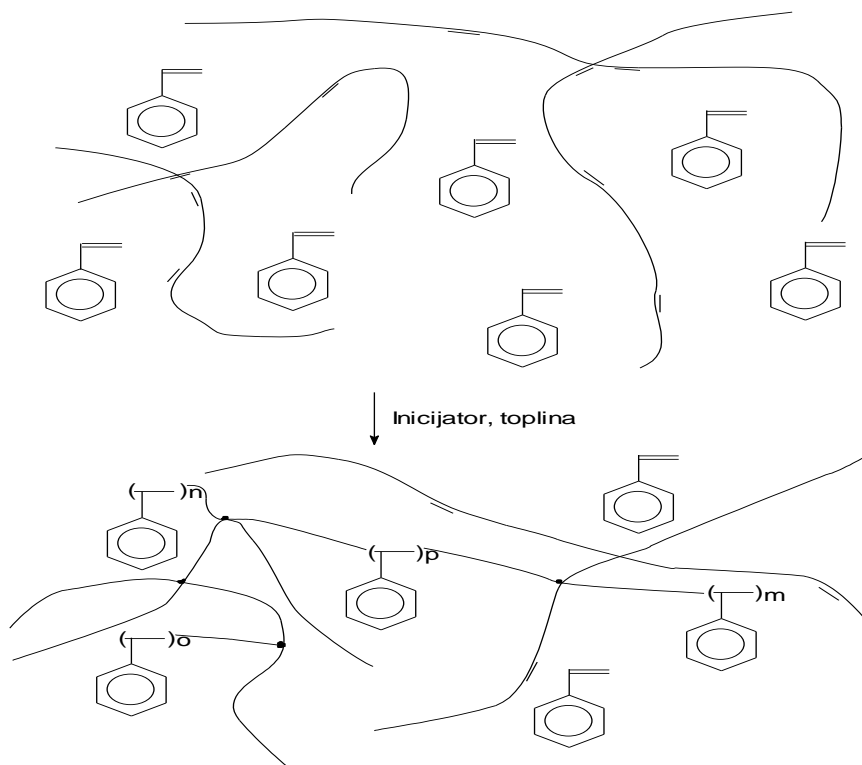


2.1.2 . Očvršćivanje nezasićenih poliestera

Poliesteri su polimeri stupnjevitih polimerizacija. Nastaju reakcijom dvo- ili višefunkcionalnih kiselina i alkohola[1] pri čemu nastaje linearna molekula neograničene duljine, koja u temeljnim makromolekularnim segmentima sadrži estersku grupu –CO-O-. Mogu biti nezasićene i zasićene. Nezasićeni poliesteri se dobivaju u dva stupnja:

1. Polikondenzacijom nezasićenih kiselina ili njihovih anhidrida s dialkoholima (glikolima) nastaje linearni polimer. S obzirom na mehanizam i kinetiku riječ je o stupnjevitijoj polimerizaciji.

2. Reakcijom dvostrukih veza linearnog poliestera s vinilnim monomerom (obično stirenom) nastaje umreženi polimer (kopolimer). Ovo je lančana kopolimerizacija uzrokovana slobodnim radikalima.



Slika 1. Shema umrežavanja

Na slici 1 prikazan je osnovni mehanizam umrežavanja lanaca poliestera i molekula stirena. Prije početka reakcije u smjesi se nalaze dugolančane molekule poliestera, koje u sebi sadrže određeni udjel nezasićenja (prikazan dvostrukim vezama) te molekule stirena, koje su ujedno otapalo i reaktant[2]. Stiren je zbog niske cijene i povoljnih svojstava najčešće korišteni monomer za umrežavanje. Optimalni sadržaj stirena ovisi o vrsti poliestera (kiselini i alkoholu od kojih je dobiven), udjelu nezasićene kiseline i molekulskoj težini poliesterskog lanca, te najčešće iznosi 30 do 50 mas.%. Mehanička svojstva umreženog polimera mogu se poboljšati dodatkom punila na bazi CaCO_3 ili staklenih vlakana.

Nakon dodatka inicijatora u otopinu nezasićenog poliestera u monomeru, dolazi do razgradnje inicijatora na slobodne radikale čime započinje reakcija umrežavanja. Razgradnja inicijatora odvija se na povišenoj temperaturi.

Za inicijaciju reakcije očvršćivanja poliesterskih smola najčešće se koriste peroksidi (R-O-O-R' i R-O-O-H). Utjecajem topline dolazi do cijepanja veze $-\text{O-O}-$ čime nastaju slobodni radikali R-O i R'-O odnosno H-O . Najniža temperatura na kojoj dolazi do razgradnje peroksida se naziva kritičnom temperaturom, a iznosi između 60 i 130 °C, ovisno o korištenom peroksidu. Najčešće korišteni peroksidi su metil-etil-keton peroksid (MEKP), benzoil peroksid i cikloheksanon peroksid (HCH).

Inicijatori mogu inicirati reakciju umrežavanja i na sobnoj temperaturi. U tom slučaju njihovu razgradnju uzrokuju tvari koje se nazivaju ubrzivači. Ubrzivači su najčešće metali ili amini. Takozvani fotoosjetljivi inicijatori se mogu raspasti na sobnoj temperaturi i utjecajem UV-zračenja[3].

U odsutnosti monomera za umrežavanje, nezasićene poliesterske smole su stabilne na sobnoj temperaturi. Uvođenjem stirena u nezasićene poliesterske smole dolazi do umrežavanja i bez dodatka inicijatora nakon nekog vremena (6 mjeseci). Zbog toga se smjesi nezasićene poliesterske smole i monomera za umrežavanje dodaju inhibitori koji slobodne radikale čine neaktivnima. U njihovoj prisutnosti otopina poliestera u monomeru ostaje stabilna na sobnoj temperaturi (20°C), u mraku, od 6 mjeseci do 6 godina. Najčešće korišteni inhibitori su hidrokinon, benzokinon i dihidroksidifenil ili njihove smjese. Najčešće se dodaju u udjelu od 0.02 mas% [4].

Fenomeni očvršćivanja

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. Do točke geliranja polimer je u kapljevitom stanju, a u točki geliranja prelazi u gumasto stanje. Kad proces umrežavanja počne, zbog gel strukture koja nastaje opadaju pokretljivost sistema i učestalost sudara, čime se smanjuje i broj reakcija terminacije. Sistem se brže zagrijava što se gel struktura više očvršćava i pokretljivost opada. Oslobođena toplina povećava aktivnost slobodnih radikala na rastućim lancima i povećava stvaranje radikala raspadom inicijatora, što ubrzava reakcije adicije. Reakciju očvršćivanja, prema tome, karakterizira samoubrzanje (autoakceleracija) i egzotermnost, odnosno oslobađanje velike količine topline.

Tijekom očvršćivanja raste i temperatura staklastog prijelaza. Kada temperatura staklastog prijelaza naraste do temperature na kojoj se provodi reakcija dolazi do prijelaza gumastog ili kapljevito u staklasto stanje, odnosno nastaje kristalna struktura u amorfnoj masi polimera. Pri prijelazu u staklasto stanje postoji mogućnost zaostajanja određenog udjela neizreagiranog polimera[5].

2.2. Matematički model očvršćivanja

Zagrijavanjem kalupa toplina se prenosi na uzorak, poliestersku smolu, te dolazi do reakcije očvršćivanja. Tijekom reakcije mjeri se promjena temperature u središtu uzorka. Kalup možemo zamisliti kao kotlasti reaktor jer tijekom očvršćivanja nema ni ulaza niti izlaza reakcijske smjese. Bilanca topline koja se postavlja uzima u obzir akumulaciju topline u smjesi, prijenos topline vođenjem kroz polimer i toplinu proizvedenu kemijskom reakcijom. Kako bi se mogao postaviti matematički model, potrebne su slijedeće pretpostavke:

- jednodimenzijnsko vođenje topline kroz uzorak-samo u radijalnom smjeru
- gustoća (ρ), toplinski kapacitet (c_p) i toplinska vodljivost (λ) su konstantne i neovisne o temperaturi [2, 11-13]
- reakcijska smjesa je homogena i dobro izmiješana [11-13]
- promjena temperature u uzorku za vrijeme punjenja kalupa je zanemariva [11-13]
- toplina se prenosi konvekcijom s vrućeg zraka na bakrenu stjenku kalupa

- u uljnoj kupelji sjenka kalupa trenutačno poprima temperaturu kupelji zbog velike toplinske vodljivosti bakra
- temperatura u masi medija za zagrijavanje kalupa je tijekom pokusa stalna

Uz ove pretpostavke dane su bilance topline i tvari za očvršćivanje nezasićene poliesterske smole:

Bilanca topline:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + r_A \rho \Delta H_r \quad (4)$$

Bilanca tvari:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \quad (5)$$

Prema bilanci topline, prikazana jednadžbom 4, akumulacija topline u uzorku mora biti jednaka zbroju topline koja se prenosi vođenjem u radialnom smjeru valjkastog kalupa i topline koja se oslobađa kemijskom reakcijom umreženja. Bilanca tvari je definirana jednadžbom za idealni kotlasti reaktor s obzirom da reakcijsku smjesu smatramo prethodno idealno izmiješanom. Bilanca tvari i bilanca topline povezane su članom za brzinu reakcije r_A koji je definiran kinetičkim modelom.

Jednadžbe za bilancu topline i tvari čine kompletan matematički model definiran sustavom parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDE) čije rješenje daje ovisnost temperature i konverzije o položaju i vremenu reakcije. Ovakav sustav se rješava uz određene rubne i početne uvjete numeričkim postupkom.

U homogenim sustavima brzina reakcije je funkcija koncentracije i temperature:

$$r_A = f(c_A, T) \quad (6)$$

dok u heterogenim sustavima ovisi i o fizikalnim procesima prijenosa tvari.

Ukoliko se proces vodi izotermno, utjecaj temperature i ostalih faktora specifičnih za svaku kemijsku reakciju ujedine se unutar konstante brzine, k , tj:

$$r_A = kf(c_A) \quad (7)$$

Kinetičkim modelom reakcije opisuje se zavisnost brzine reakcije o promjeni temperature, promjeni koncentracije sudionika reakcije i drugim reakcijskim parametrima. Teorijski se zavisnost brzine o reakcijskim parametrima rijetko kada može ustanoviti. Modeli koji se razvijaju na osnovi pretpostavljanog mehanizma reakcije nazivaju se mehanističkim kinetičkim modelima. Ako se veza između brzine reakcije i reakcijskih veličina nalazi bez pretpostavki o mogućem mehanizmu reakcije, govori se o empirijskom, odnosno fenomenološkom kinetičkom modelu. Takav je model u stvari matematička jednadžba koja na određeni način povezuje brzinu reakcije i parametre reakcijskog sustava[6].

Najjednostavniji kinetički model koji se bazira na kinetici n -tog reda je: [7]

$$r_A = k(1-P)^n \quad (8)$$

Konstanta brzine reakcije je funkcija temperature i opisana je Arrheniusovom jednadžbom:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

Kod reakcije koja se provodi u izotermnim uvjetima prema modelu (8), brzina reakcije je najveća na samom početku reakcije, dakle kinetički model n -tog reda ne opisuje dobro autokatalitičku prirodu reakcije očvršćivanja, odnosno ne može opisati početni inicijacijski period dok se ne stvori dovoljna koncentracija slobodnih radikala za početak reakcije .Bolje je koristiti modifikaciju kinetike n -tog reda kakvu su predložili Kamal i suradnici:[8]

$$r_A = (k_1 + k_2 P^m)(1-P)^n \quad (10)$$

gdje je k_1 konstanta brzine reakcije raspada inicijatora, a k_2 konstanta brzine reakcije propagacije. Eksponenti m i n su neovisni o temperaturi i nemaju fizikalno značenje. Ham i Lem[9] su zaključili da je pri višim temperaturama reakcija raspada inicijatora zanemariva, odnosno $k_1=0$, te jednadžba (10) prelazi u jednadžbu (11):

$$r_A = kP^n(1-P)^m \quad (11)$$

Prelaskom u staklasto stanje očvršćivanje se odvija pod difuzijskom kontrolom i reakcija se zaustavlja prije nego što sve dvostruke veze izreagiraju, odnosno prije nego što se postigne maksimalan stupanj očvršćivanja, P_{\max} . Najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima pokazuje model dobiven modifikacijom jednadžbe (11) kojim se pretpostavlja da reakcija ne ide do kraja već do nekog maksimalnog stupnja očvršćivanja, P_{\max} . [10]

$$r_A = kP^n (P_{\max} - P)^m \quad (12)$$

2.3. Prijenos topline pri očvršćivanju u kalupu

2.3.1. Mehanizmi prijenosa topline

Razlikujemo tri osnovna mehanizma prijenosa topline: kondukcija, konvekcija i radijacija.

Prijenos topline kondukcijom (vođenjem)

Prijenos topline kondukcijom je molekularni mehanizam prijenosa topline unutar čvrstih tijela ili fluida u mirovanju. Do kondukcije dolazi kada je u čvrstom tijelu ili mirujućem fluidu prisutan temperaturni gradijent. Energija se prenosi sa molekula višeg energetskeg nivoa (viša temperatura) na molekule nižeg energetskeg nivoa (niža temperatura) nakon direktnog kontakta. Na mikroskopskoj razini do kondukcije dolazi zbog brzog kretanja ili vibracije atoma i molekula i međusobnim kontaktom sa okolnim atomima ili molekulama, pri čemu dolazi do prijenosa dijela energije (topline) na okolinu.

Ukoliko se temperatura u određenoj točki ne mijenja s vremenom kažemo da je sustav u stacionarnom stanju, čiji je uvjet konstantan temperaturni gradijent; $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. Količinu topline prenesenu stacionarnim vođenjem kroz jediničnu površinu u smjeru osi x definiramo 1. Fourierovim zakonom toplinske vodljivosti koji je prikazan jednadžbom (13).

Toplinska vodljivost je fizikalno svojstvo tvari i govori nam o sposobnosti čvrstog tijela da vodi toplinu. Ovisi o tlaku, temperaturi i prirodi tvari. Koeficijent toplinske vodljivosti numerički je jednak količini topline koja prolazi kroz jediničnu izotermnu površinu u jedinici vremena pri jediničnom temperaturnom gradijentu.

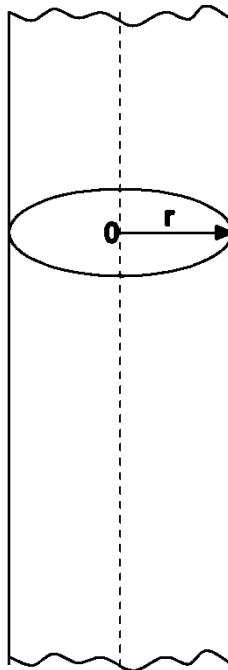
$$q = -\lambda A \frac{\partial T}{\partial x} \quad (13)$$

Ako se gradijent temperature promatrane točke mijenja s vremenom govorimo o nestacionarnom vođenju. Temperatura se mijenja i po položaju i s vremenom.

Ukupna promjena topline za nestacionarno vođenje definirana je II. Fourierovim zakonom:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{dT}{dt} = a \nabla^2 T \quad (14)$$

Vođenje topline u čvrstim tijelima ovisi o geometriji tijela. U valjku beskonačne duljine (analogija modelnog kalupa), vođenje topline odvija se samo u jednom smjeru, radijalnom, kako je prikazano na slici 2.

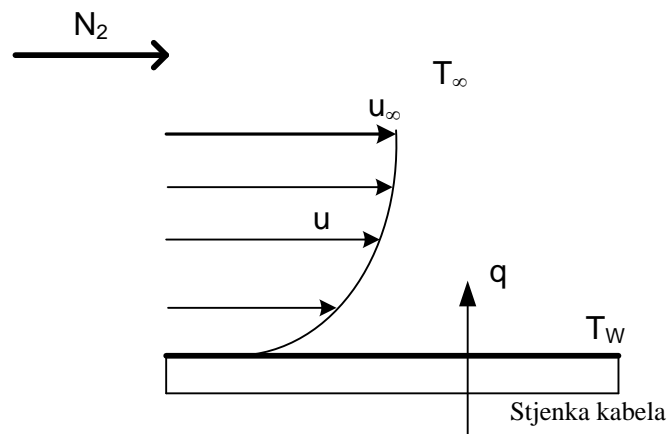


Slika 2. Radijalno vođenje topline u valjku beskonačne duljine

Prijenos topline konvekcijom

Konvekcija je vrtložni mehanizam prijenosa topline pri čemu se toplina prenosi grupama molekula. Karakteristična je za fluide u gibanju. Pod konvektivnim prijenosom

topline ne podrazumijeva se samo izmjena u masi fluida nego i izmjena topline između fluida i čvrste površine. Do prijenosa topline dolazi zbog gibanja toplih ili hladnih dijelova fluida između područja različitih temperatura. Gibanjem fluida preko površine čvrstog tijela uspostavlja se profil brzina gibanja fluida prikazan na slici 3. Zbog viskoznih sila uz samu stjenku stvara se vrlo tanki hidrodinamički granični sloj. U tom sloju brzina gibanja fluida jednaka je nuli, a toplina se može prenositi samo kondukcijom. Povećanjem brzine gibanja fluida debljina graničnog sloja se smanjuje, a temperaturni gradijent povećava, pa se i toplina kroz taj sloj brže prenosi.



Slika 3. Gibanje fluida preko površine čvrstog tijela

Razlikujemo prirodnu i prisilnu konvekciju. Kod prirodne konvekcije gibanje je uzrokovano lokalnim razlikama u temperaturi, samim time i u gustoći, te dolazi do spontanog miješanja fluida. Kada je gibanje fluida uzrokovano vanjskom silom, npr. primjenom pumpi, ventilatora ili mješalicama, riječ je o prisilnoj konvekciji. Ovaj mehanizam prijenosa topline ključan je pri definiranju brzine zagrijavanja bakrenog kalupa vrućim zrakom koji struji oko njega.

Prijenos topline radijacijom

Prijenos topline zračenjem događa se između dviju međusobno razmaknutih površina preko elektromagnetskih valova valne duljine od 0.8 do 400 μ m. U slučaju reakcije očvršćivanja temperatura zagrijanog tijela (kalupa) nije vrlo visoka, pa se prijenos topline radijacijom zanemaruje.

Usporedbom eksperimentalno izmjerenih temperatura u centru kalupa tijekom reakcije s onima dobivenima iz rješavanja matematičkog modela ocjenjuje se valjanost modela.

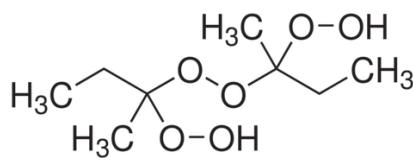
3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom radu izmjerene su temperature u centru uzorka u kalupu. Očvršćivanjem nezasićene poliesterske smole u kalupu valjkastog oblika zagrijavanog u uljnoj kupelji i toplim zrakom, određena je promjena temperature u središtu uzorka s vremenom reakcije, na različitim temperaturama očvršćivanja. Poznavanjem ove ovisnosti moguće je provjeriti točnost matematičkog modela procesa. Kako bi se matematički model mogao riješiti potrebno je poznavati toplinu oslobođenu reakcijom i određene fizičke konstante (toplinska vodljivost, gustoća, specifični toplinski kapacitet smole).

3.1. Materijali i priprema uzorka

Ekperimenti su provedeni sa nezasićenim poliesterskim smolama Chromoplast **I-170** i Crystic **VE 676**. Chromoplast I-170 je smola visoke reaktivnosti, na bazi izoftalne kiseline, te se upotrebljava u brodogradnji. Crystic VE 676 je epoksid srednje reaktivnosti na bazi bisfenola A i vinilestera, koristi se u kemijskoj procesnoj industriji.

Kao inicijator koji se dodaje prije početka eksperimenta korištena je otopina metil-etil-eton peroksida (MEKP).



Slika 4. Kemijska struktura metil-etil-eton peroksida

Reakcijska smjesa se pripravlja dodavanjem inicijatora u smolu. U prethodno odvaganoj čaši od 50 ml izvagana je čista smola, u koju je dodana potrebna količina inicijatora da bi njegova masena koncentracija iznosila 1%, odnosno 2%.



Slika 5. Smola pomiješana s inicijatorom

U eksperimentu provedenom uz dodatak punila potrebna količina praškastog punila se izvagala na prethodno izvaganoj papirnoj lađici na analitičkoj vagi prije dodatka u smjesu. Krajnji korak u pripremi reakcijske smjese bilo je homogeniziranje smole i inicijatora (punila) što je postignuto pomoću miješala.

3.2. Eksperimenti u kalupu

Reakcijska smjesa se pažljivo ulije u kalup valjkastog oblika duljine 10cm i promjera 1cm. Baze kalupa su izolirane, pa se u obzir uzima samo prijenos topline u radijalnom smjeru.



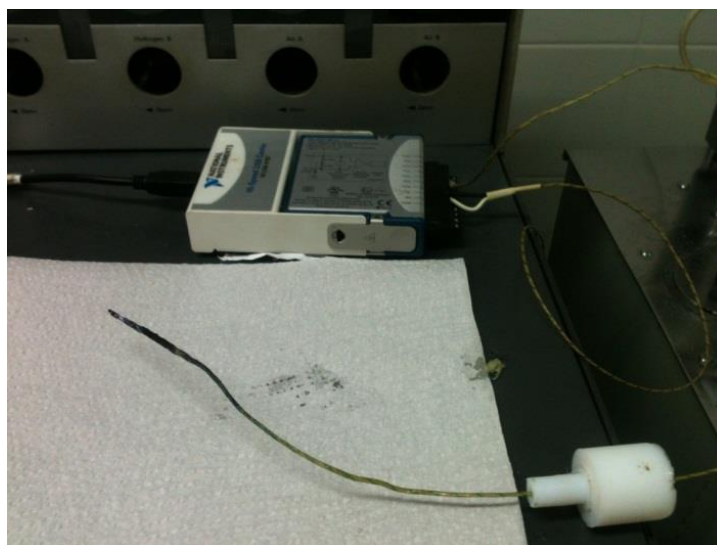
Slika 6. Bakreni valjkasti kalup

Smjesa se pažljivo ulijeva u kalup kako bi se izbjeglo prelijevanje prilikom uranjanja osjetila (termopara) i da bi se izbjeglo iskakanje čepa jer prilikom zagrijavanja dolazi do povećanja volumena smjese. Termopar se stavlja u bakreni nosač da se ne ošteti za vrijeme reakcije i da bi se mogao koristiti više puta.



Slika 7. Bakreni nosač termopara

Zajedno sa nosačem smješten je u središte uzorka gdje je porast temperature najveći zbog akumulacije topline, pa je zbog velike osjetljivosti moguće provesti najpreciznija mjerenja. Podaci se prikupljaju akvizicijskom karticom koja je namijenjena prvenstveno temperaturnim mjerenjima različitim osjetilima temperature. Upravljanje karticom ostvaruje se preko računala i pripadajućeg softwarea.



Slika 8. USB akvizicija i termopar

Tako pripremljen kalup stavlja se u uljnu kupelj, odnosno zračni termostat čije temperature mjerimo tijekom eksperimenta, a prethodno smo ih termostatirali na određenu temperaturu na kojoj želimo provesti mjerenje.



Slika 9. Uljna kupelj s miješalom



Slika 10. Unutrašnjost zračnog termostata



Slika 11. Očvrsnuti uzorak

3.2.1 Provedeni eksperimenti

Provedena su mjerenja kojima se istražuje vođenje topline kroz uzorak u uljnoj i zračnoj kupelji na temperaturama 90, 100 i 110 °C za smolu I-170, te u uljnoj kupelji za smolu VE 676 na temperaturi 100 °C. U zračnoj kupelji na temperaturi 110 °C provedena su mjerenja sa i bez protoka zraka. Pri temperaturi 90 °C dodana je koncentracija inicijatora od 2% kako bi se usporedila mjerenja sa onima uz 1% inicijatora na istoj temperaturi. Na temperaturama 100, 110 i 120 °C istražen je utjecaj punila na proces očvršćivanja.

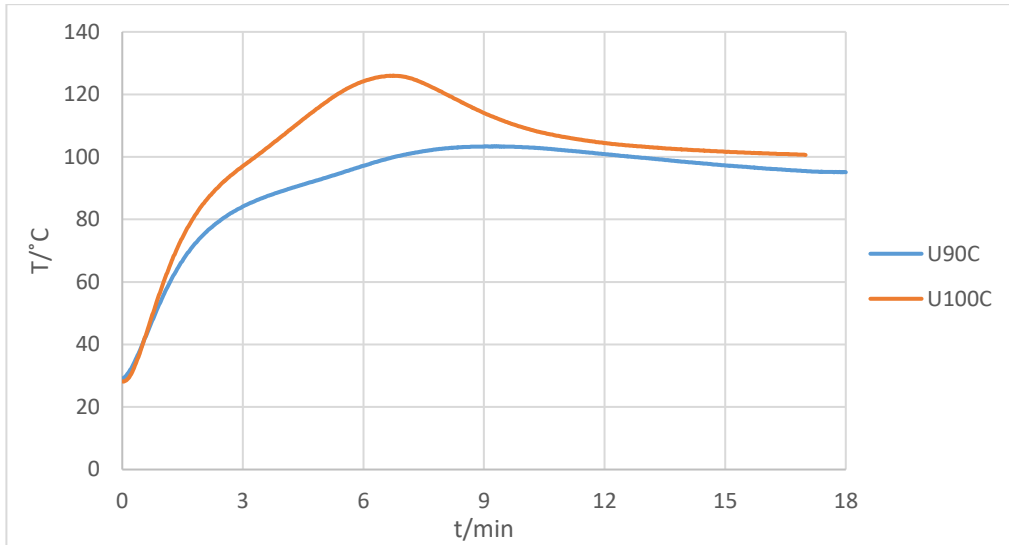
Tablica 1. Literaturno odabrane konstante modela

Materijal	ρ , kg m ⁻³	c_p , J (kg K) ⁻¹	λ , W (m ⁻¹ K)
Smola	1100	1830	0.17
Bakar (kalup)	8900	390	393
Punilo (CaCO ₃)	4658	550	0.93
Zrak	1	1014	0.034
Ulje	1206	2800	0.30

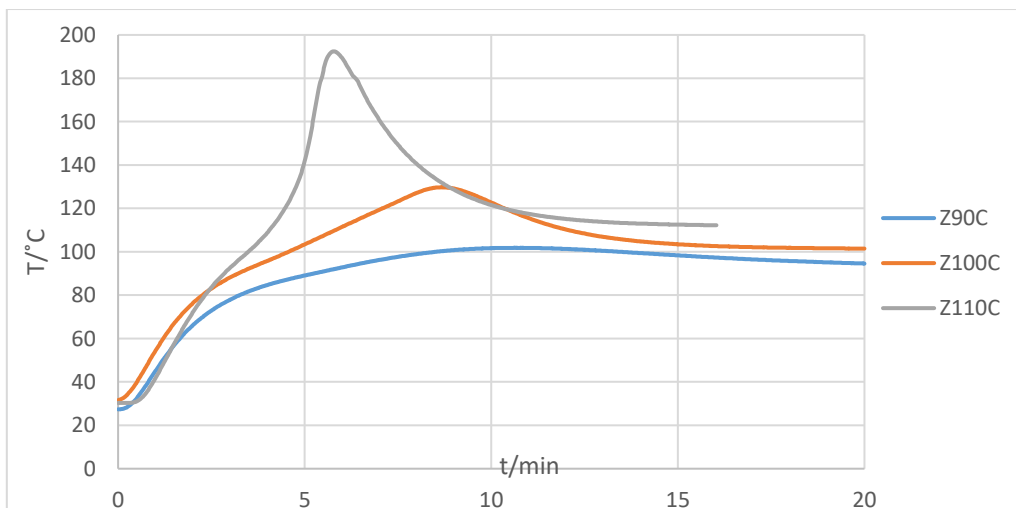
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Prikaz rezultata očvršćivanja u kalupu

Na slijedećim slikama grafički je prikazan niz mjerenja temperatura u centru kalupa pri reakciji očvršćivanja smole Chromoplast I-170 sa različitim udjelima inicijatora i punila na različitim referentnim temperaturama uljne i zračne kupelji.

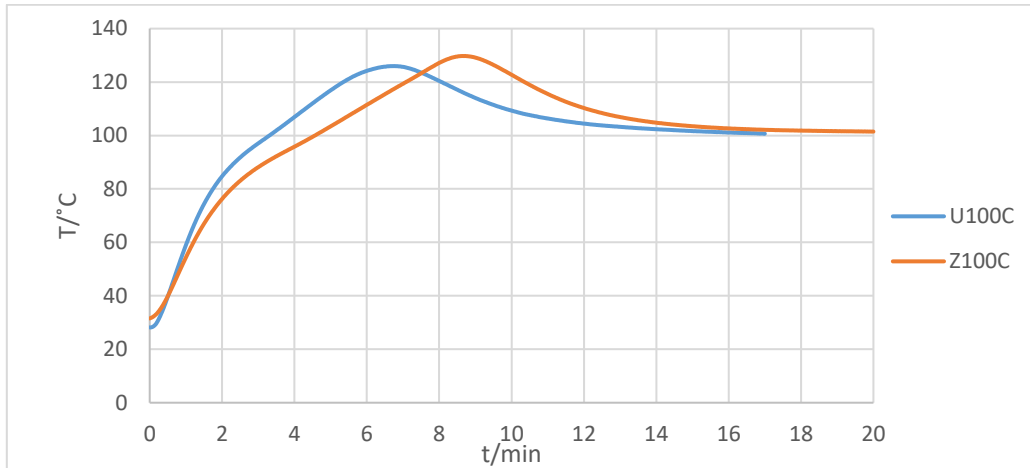


Slika 12. Zavisnost temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri različitim temperaturama uljne kupelji



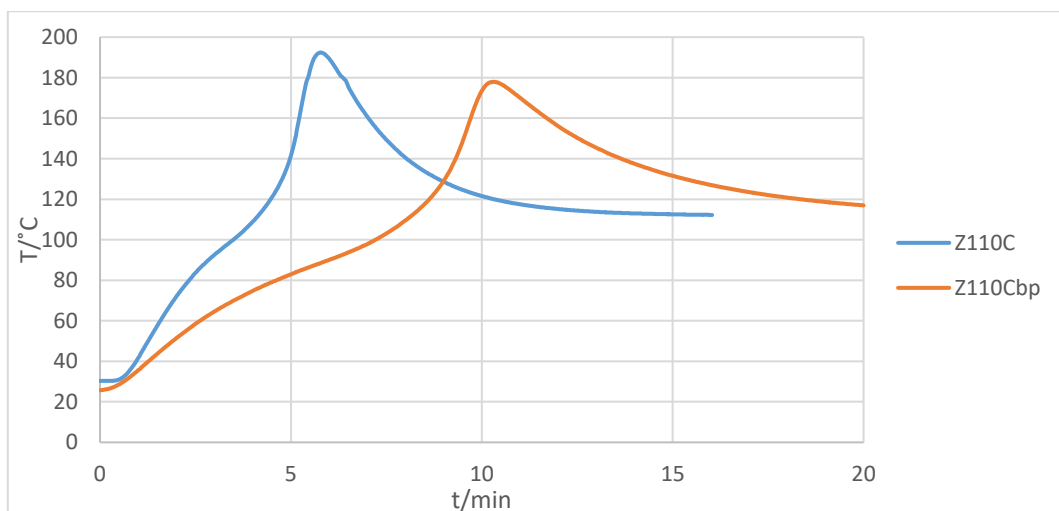
Slika 13. Zavisnost temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri različitim temperaturama uljne kupelji

Na slikama 12 i 13 prikazane su usporedbe temperatura u središtu kalupa za tri različite temperature ulja i zraka. Možemo uočiti da porastom temperature kupelji raste i temperatura u središtu kalupa. To je očekivano s obzirom da se povećanjem temperature zagrijavanja inicijator brže raspada. Samim time generacija topline u središtu kalupa je veća, pa se postižu i više temperature.



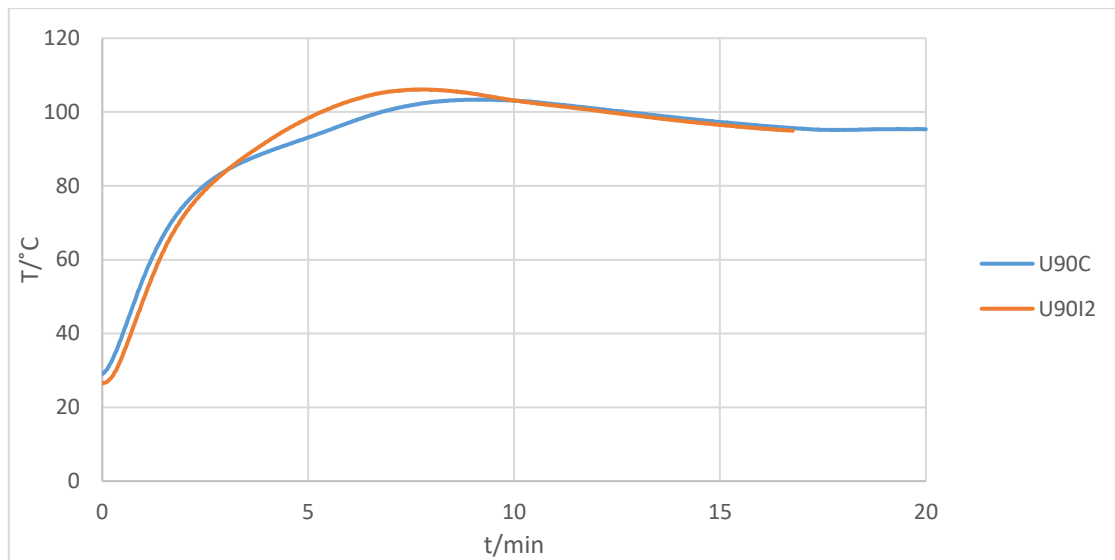
Slika 14. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja u uljnoj i zračnoj kupelji pri temperaturi 100 °C

Iz slike 14. primjećujemo da se pri zagrijavanju uzorka u zračnoj kupelji postižu veće temperature u središtu uzorka u odnosu na uljnu kupelj, te da je proces očvršćivanja dugotrajniji.

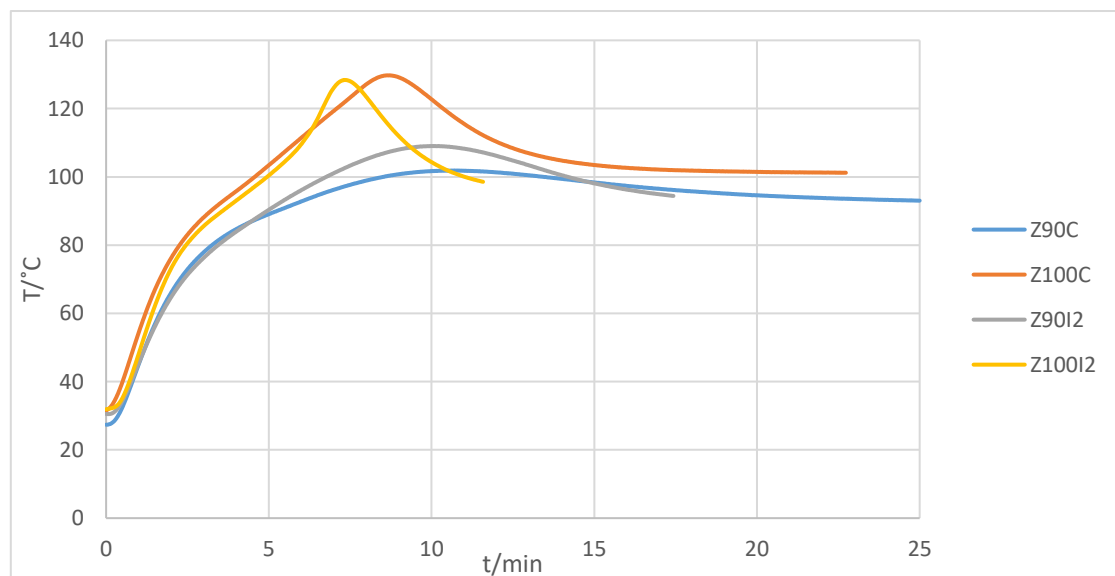


Slika 15. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja u zračnoj kupelji pri temperaturi 100 °C sa i bez protoka zraka

Pri zagrijavanju u zračnoj kupelji s isključenim protokom zraka proces očvršćivanja odvijao se znatno sporije zbog otežanog prijenosa topline sa zraka na stijenku kalupa.

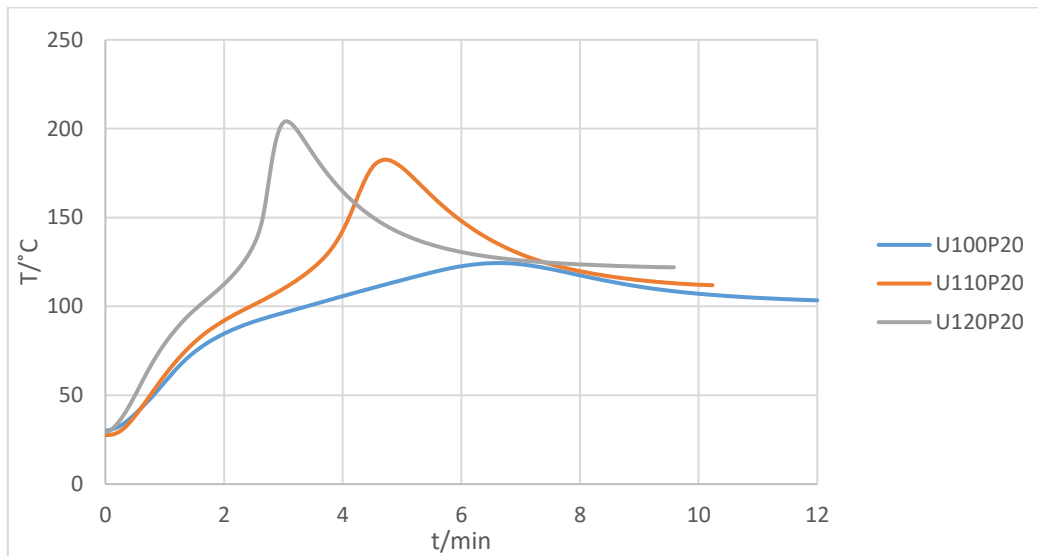


Slika 16. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri temperaturi uljne kupelji 90 °C sa 1% i 2% inicijatora

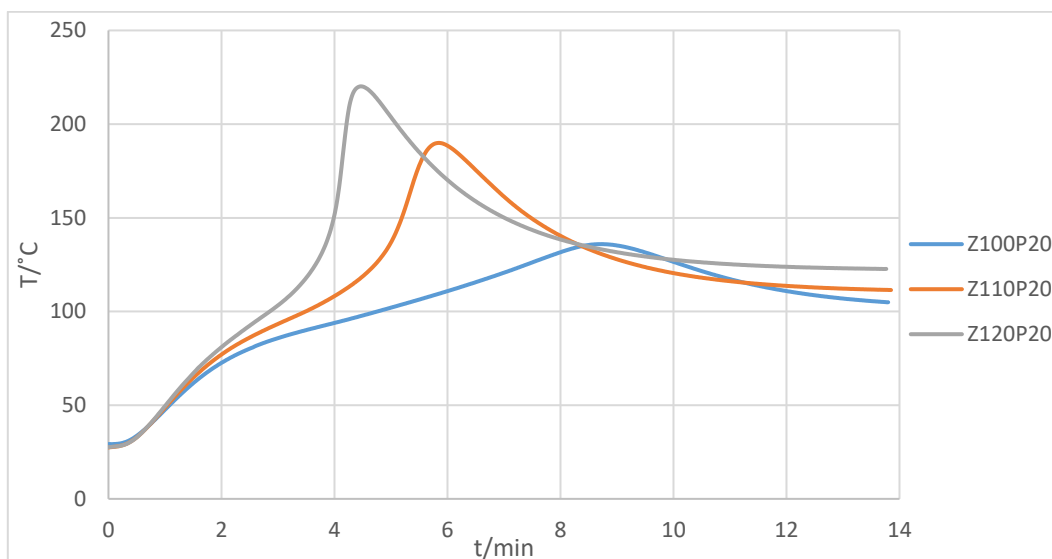


Slika 17. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri temperaturama zračne kupelji 90 i 100 °C sa 1% i 2% inicijatora

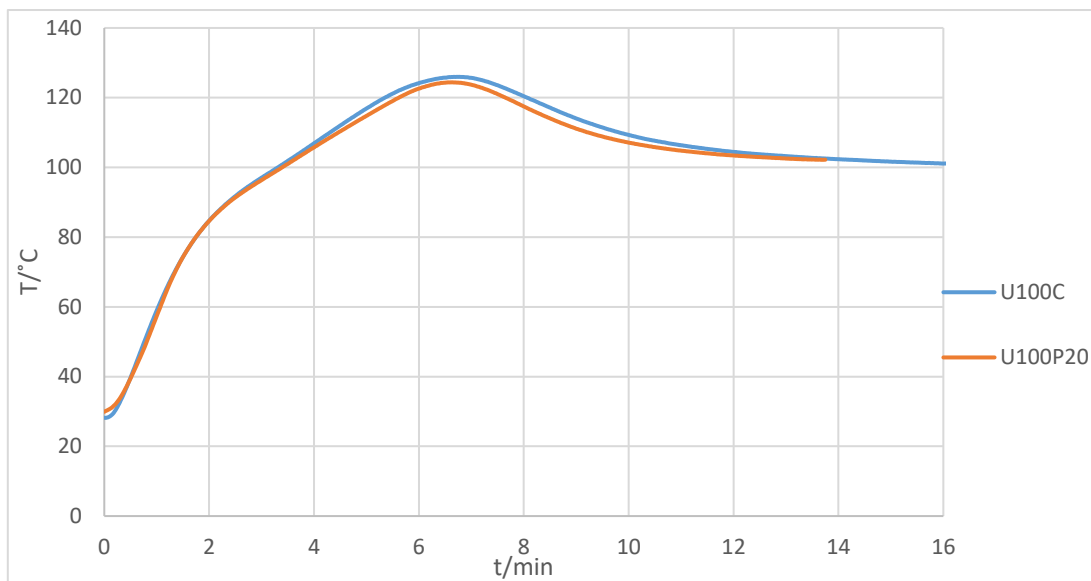
Dodatkom veće koncentracije inicijatora značajno se ubrzava reakcija učvršćivanja te su postignute maksimalne temperature eksperimenata s 2% inicijatora nešto više nego kod 1% inicijatora, npr. pri temperaturi zračne kupelji 90°C postignuta je maksimalna temperatura 110°C pri korištenju 2% inicijatora, umjesto 110°C prilikom korištenja 1% inicijatora.



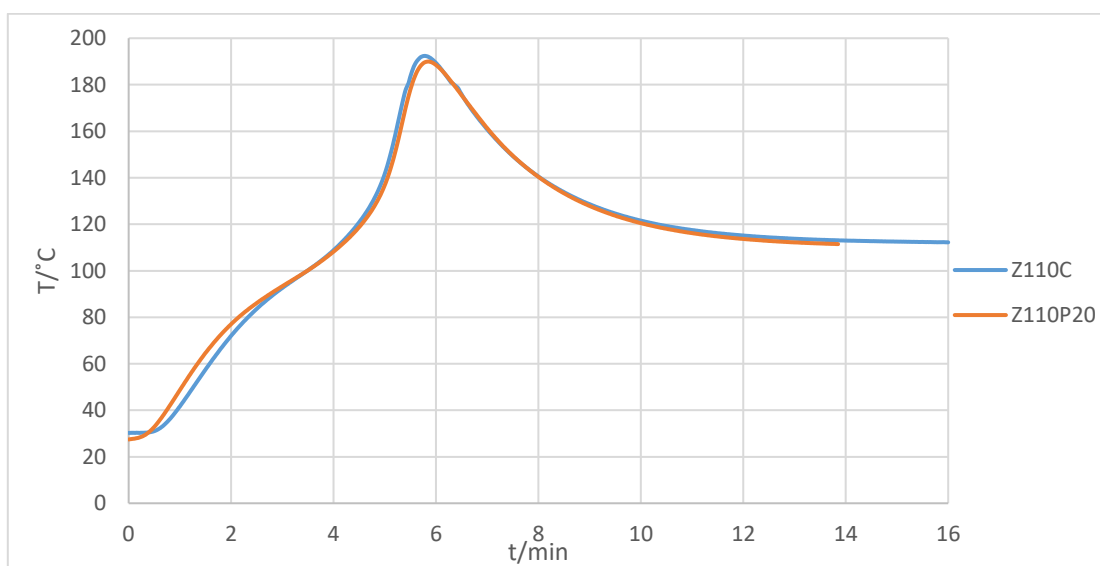
Slika 18. Zavisnost temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora i 20% punila u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri različitim temperaturama uljne kupelji



Slika 19. Zavisnost temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora i 20% punila u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri različitim temperaturama zračne kupelji



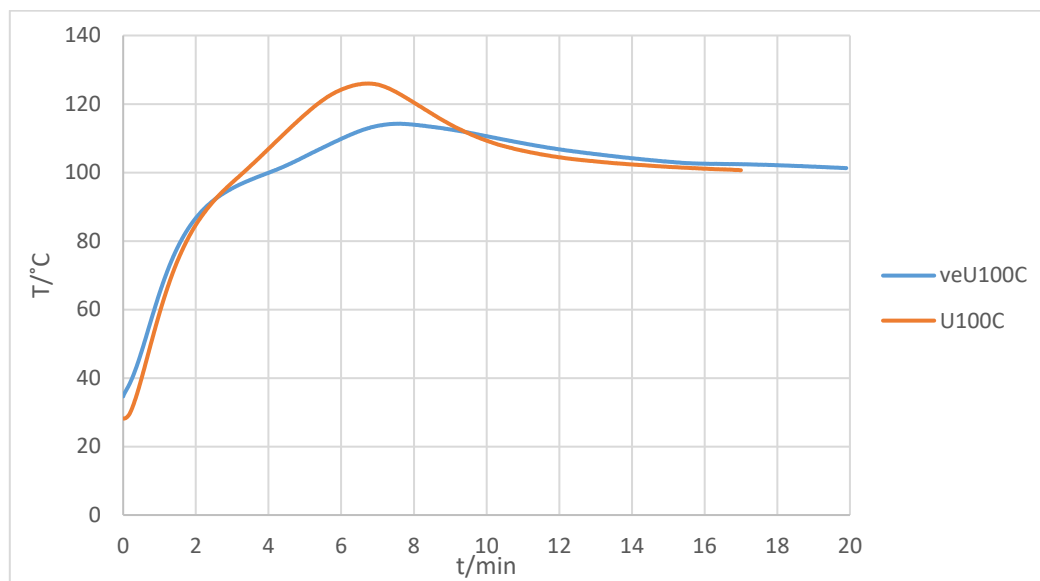
Slika 20. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora, te sa i bez dodatka 20% punila u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja temperaturi uljne kupelji 100°C



Slika 21. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 sa 1% inicijatora, te sa i bez dodatka 20% punila u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja temperaturi zračne kupelji 110°C

Također, provedeni su eksperimenti uz dodatak karbonatnog punila (slike 18 i 19) koji je uobičajeni aditiv svih kompozitnih smjesa. Svrha punila je poboljšanje mehaničkih svojstava produkata te smanjenje reaktivnosti reakcije očvršćivanja,

Na slikama 20. i 21. uspoređeni su rezultati eksperimenata sa i bez punila. U našim eksperimentima dobili smo vrlo slične krivulje, odnosno temperature u središtu u oba slučaja, što je neočekivano. Očekivani rezultat je da će u eksperimentima s punilom ostvarene temperature biti za 20% niže, zato što dodatkom punila imamo 20% manje aktivne komponente.



Slika 22. Usporedba zavisnosti temperature uzorka smole Chromoplast I-170 i Cystic VE676 sa 1% inicijatora u centru valjkastog kalupa o vremenu očvršćivanja pri temperaturi uljne kupelji 100°C

Proveli smo i eksperiment uspoređujući učvršćivanje smola Chromoplast I-170 i Cystic VE676 u uljnoj kupelji pri istoj temperaturi. Zbog velike reaktivnosti smole Cystic VE676 u odnosu na I-170, u procesu njenog učvršćivanja postignute su znatno veće temperature i proces se odvijao većom brzinom.

Osim ispitivanja provedenih u ovome radu, u našem se laboratoriju mogu provesti slijedeća ispitivanja: očvršćivanje u bakrenom kalupu većeg promjera, očvršćivanje u valjkastom staklenom kalupu i očvršćivanje u pločastom kalupu.

Neovisno od eksperimenata u kalupu uobičajeno je kinetiku korištenih smola karakterizirati razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), što mi zbog nedostatka vremena nismo uključili u ovaj rad.

4.2. Matematički model procesa

U završnom dijelu rada prikazati ću tablično procijenjene vrijednosti parametara za sve prethodno prikazane eksperimente. Parametri su procijenjeni na osnovi prethodno predloženog matematičkog modela, jed. (4), (5) i (11).

Uobičajeno je zbog lakšeg numeričkog postupka na računalu prebaciti model u bezdimenzijski oblik, gdje definiramo:

bezdimenzijsku temperaturu, θ , omjer između temperature kalupa i početne temperature uzorka:

$$\theta = \frac{T}{T_0}$$

bezdimenzijsku prostornu koordinatu, x , omjer između trenutnog položaja unutar kalupa, r i njegovog polumjera, R :

$$x = \frac{r}{R}$$

bezdimenzijsko vrijeme, τ :

$$\tau = \frac{\lambda}{\rho c_p R^2} t$$

Odgovarajuće konstante su:

$$A = \frac{A_r R^2}{\alpha} ; B = \frac{E_a}{RT} ; C = \frac{\Delta H_r}{c_p T_0}$$

Odgovarajuće bilance topline i tvari u bezdimenzijskom obliku glase:

Bilanca topline:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + C \frac{\partial X_A}{\partial \tau} \quad (15)$$

Bilanca tvari:

$$\frac{\partial X_A}{\partial \tau} = A \exp\left(-\frac{B}{\theta}\right) X_A^n (1 - X_A)^m \quad (16)$$

Za rješavanje matematičkog modela neophodni su početni i rubni uvjeti, koji se razlikuju ovisno o tome zagrijavamo li kalup u zračnoj ili u uljnoj kupelji:

Zračna kupelj

Početni uvjeti:

$$\begin{aligned} T(r, 0) &= T_0 \\ T(R, 0) &= T_{referentna} = T_0 \\ P(r, 0) &= 0 \end{aligned}$$

Rubni uvjeti:

$$r = R \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h}{\lambda} (T_{referentna} - T_{zrak})$$

$$r = 0 \quad \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial P}{\partial r} &= 0 \end{aligned}$$

Uljna kupelj

Početni uvjeti:

$$\begin{aligned} T(r, 0) &= T_0 \\ T(R, 0) &= T_{referentna} = T_{ulje} \\ P(r, 0) &= 0 \end{aligned}$$

Rubni uvjeti:

$$r = R \quad T(r, T) = T_{referentna} = T_{ulje}$$

$$r = 0 \quad \begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial P}{\partial r} &= 0 \end{aligned}$$

Početni uvjeti za oba načina grijanja nam govore da je temperatura smole na početku reakcije jednaka okolnoj temperaturi, te da na početku reakcije nema reakcije umreženja.

U zračnoj kupelji, pomoću rubnog uvjeta koji se odnosi na stjenku kalupa pretpostavljamo da se grijanje stjenke kalupa odvija konvekcijom, odnosno da je potreban određeni vremenski period da se stjenka zagrije. U uljnoj kupelji, stjenka trenutačno poprima temperaturu kupelji zbog velike toplinske vodljivosti bakra i velikog specifične topline (c_p) i mase ulja.

Rubni uvjeti u središtu kalupa nam govore da nema temperaturnog ni reakcijskog gradijenta zbog simetrije kalupa.

Iz tablice 2 uočavamo da se toplina oslobođena reakcijom povećava povišenjem temperature zračne i uljne kupelji. Dodatkom punila na istim temperaturama kupelji dolazi do smanjenja reakcijske entalpije i povećanja energije aktivacije, što znači da se smanjuje brzina reakcije očvršćivanja.

Također, dodatkom inicijatora pri istim temperaturama kupelji smanjuje se energija aktivacije, što znači da se kemijska reakcija odigrava značajno brže, i povećava se oslobođena toplina.

Iz predloženog matematičkog modela moguće je procijeniti mnogo parametra. U ovome radu procijenjena su 3 parametra: reakcijska entalpija, te parametri Arrheniusovog izraza, energija aktivacije i značajka frekvencije. Za ostale veličine u modelu pretpostavljeno je da su konstantne (λ , c_p , ρ , $m=1.2$, $n=0.8$).

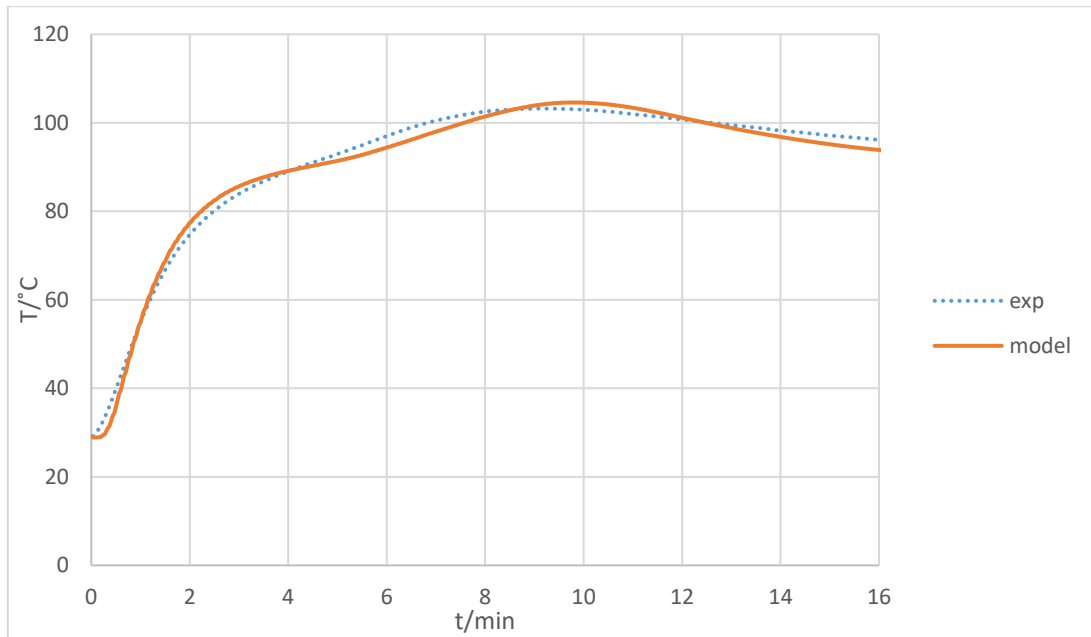
U svrhu postizanja što boljeg slaganja eksperimenta i modela u proračunu je mijenjana vrijednost vodljivosti smole, gdje smo u pravilu teoretsku vrijednost smanjivali u slučaju grijanja zrakom, gdje početni period zagrijavanja uzorka duže traje.

Tablica 2. Procijenjeni parametri

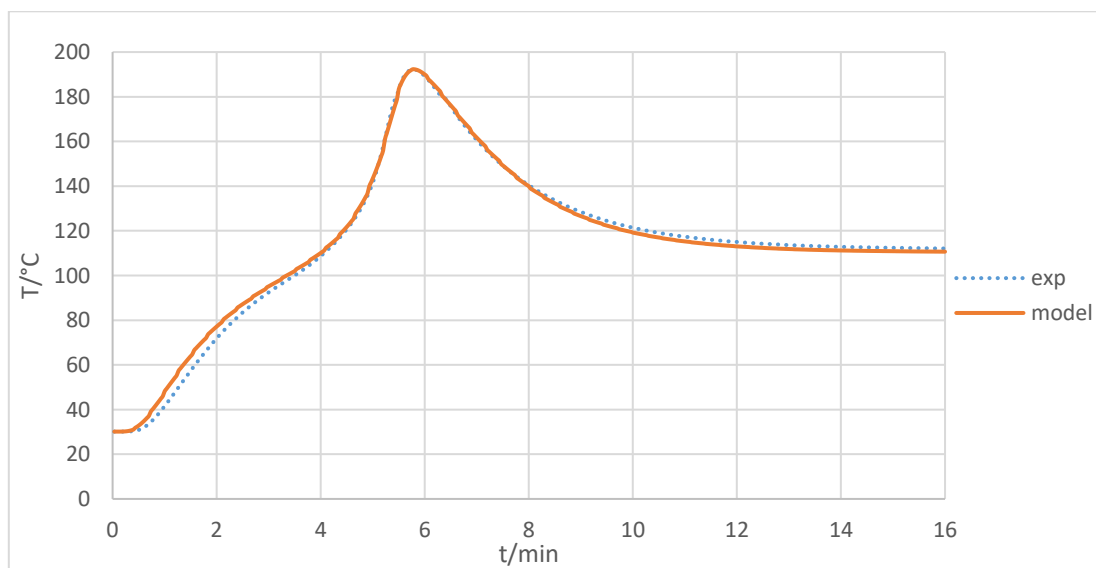
Uzorak	$\lambda/W(m K)^{-1}$	$\Delta H_r/J^{-1}$	A_r/s^{-1}	$E_a/kJmol^{-1}$	Od
U90C	0,135	139728	5923	42262	0,0795
Z90C	0,09	92797	8813	43342	0,0611
U100C	0,135	153503	5298	41459	0,0769
Z100C	0,11	169653	4655	41778	0,0568
Z110C	0,09	203642	4949	41250	0,1100
Z110bC	0,05	163291	6223	43694	0,2520
U90I2	0,135	145475	4121	40410	0,1190
Z90I2	0,09	126905	2731	39647	0,0660
Z100I2	0,09	88619	7266	41914	0,2120
veU100	0,135	120993	6275	42600	0,0587
U100P20	0,15	140547	20693	45249	0,1510
Z100P20	0,09	143442	6568	42667	0,0690
U110P20	0,135	219241	4523	40613	0,1010
Z110P20	0,09	201394	6915	42245	0,0715
U120P20	0,15	201866	4292	39435	0,1930
Z120P20	0,09	211755	3969	40228	0,1280

Iz tablice 2 uočavamo da se toplina oslobođena reakcijom povećava povišenjem temperature zračne i uljne kupelji. Dodatkom punila na istim temperaturama kupelji dolazi do

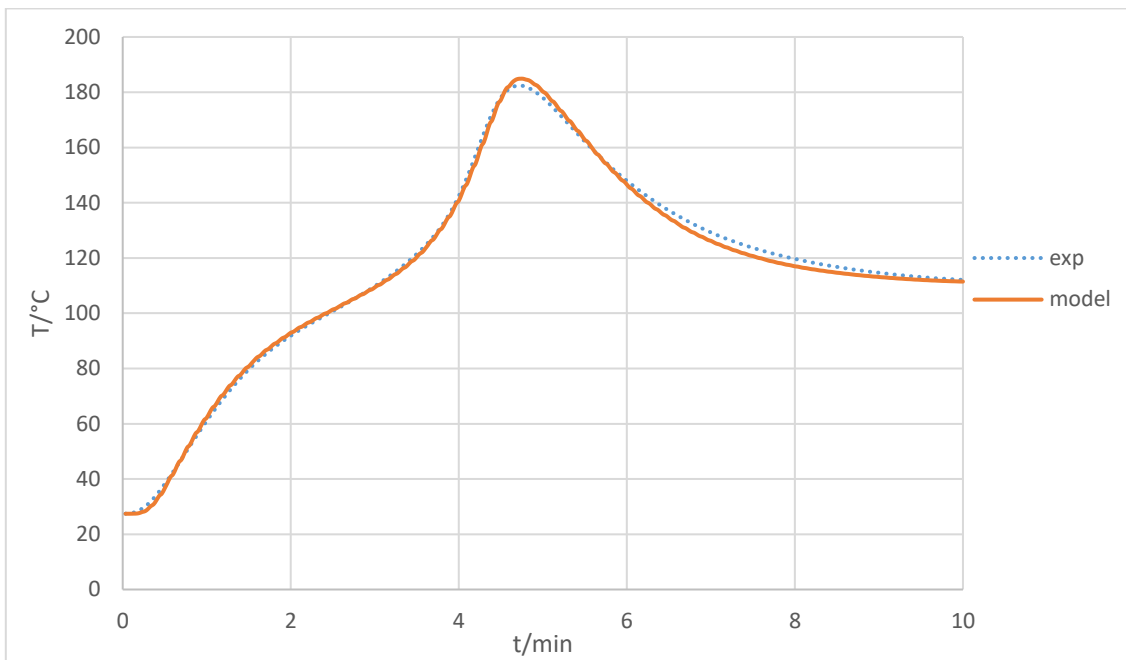
zmanjenja reakcijske entalpije i povećanja energije aktivacije, što znači da se smanjuje brzina reakcije očvršćivanja. Također, dodatkom inicijatora pri istim temperaturama kupelji smanjuje se energija aktivacije, što znači da se kemijska reakcija odigrava značajno brže, i povećava se oslobođena toplina. Na slijedećim slikama prikazano je slaganje predloženog matematičkog modela sa rezultatima provedenih eksperimenata u bakrenom kalupu grijanom u zračnoj i uljnoj kupelji.



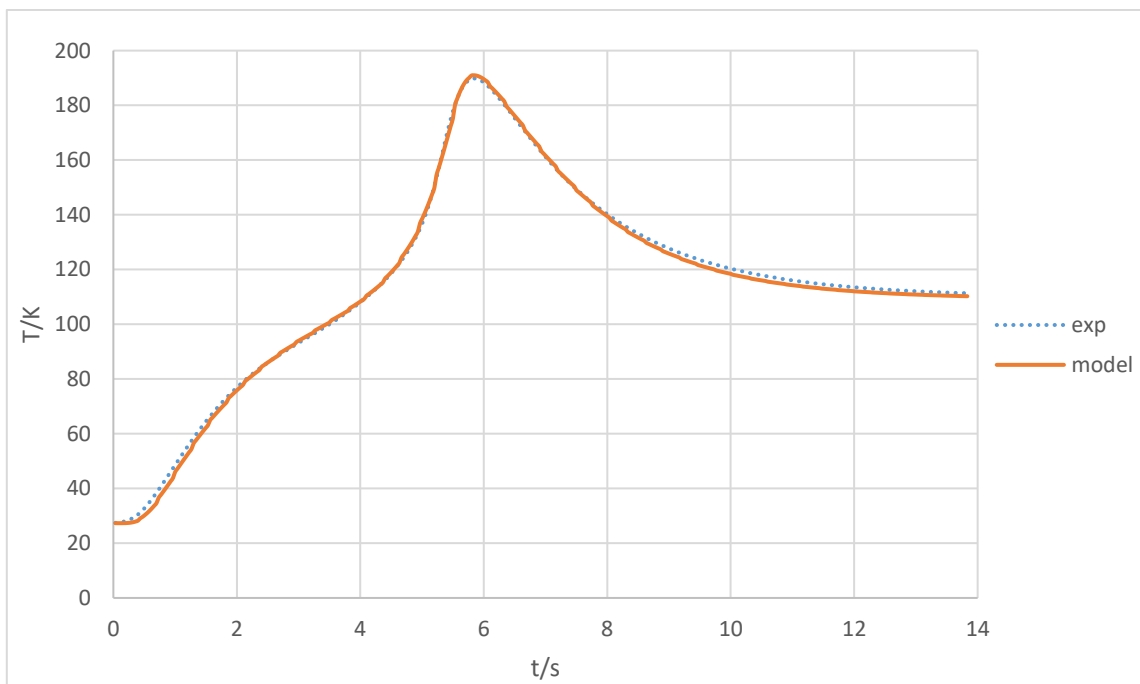
Slika 23. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi uljne kupelji 90°C sa 1% inicijatora za smolu Chromoplast I-170



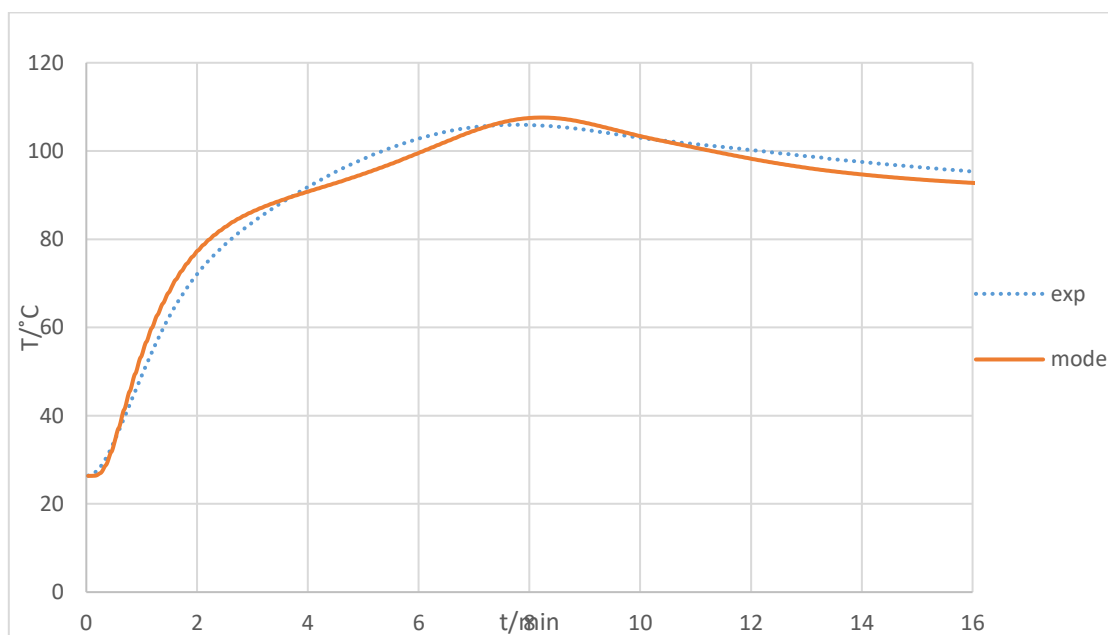
Slika 24. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi zračne kupelji 110°C sa 1% inicijatora za smolu Chromoplast I-170



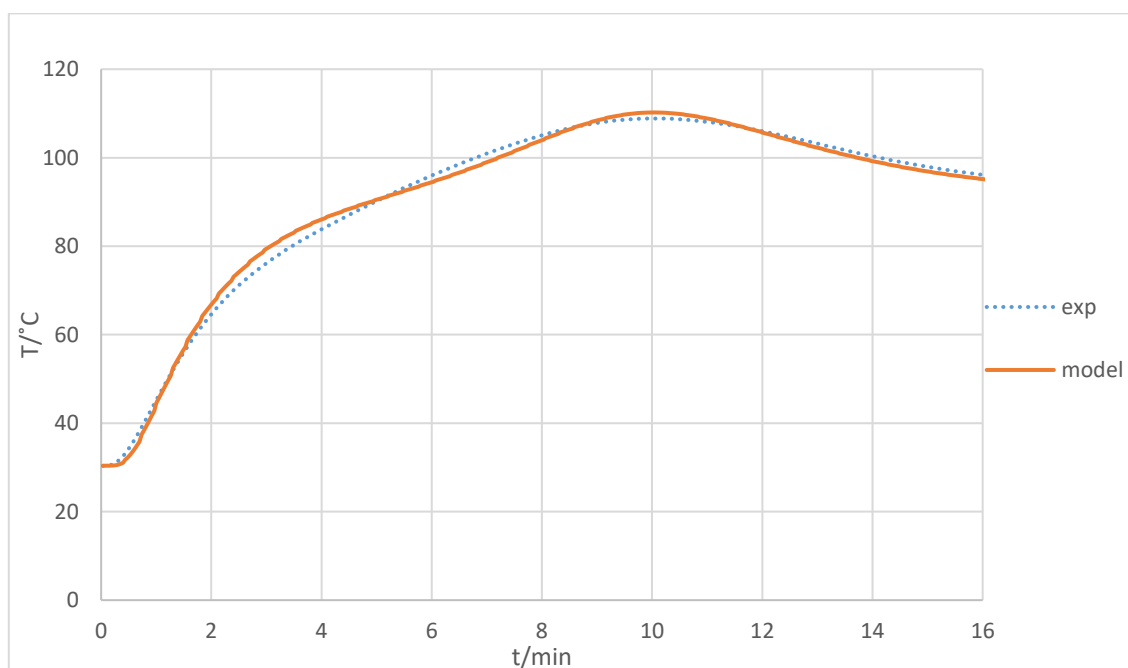
Slika 25. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi uljne kupelji 110°C sa 1% inicijatora uz dodatak 20% punila za smolu Chromoplast I-170



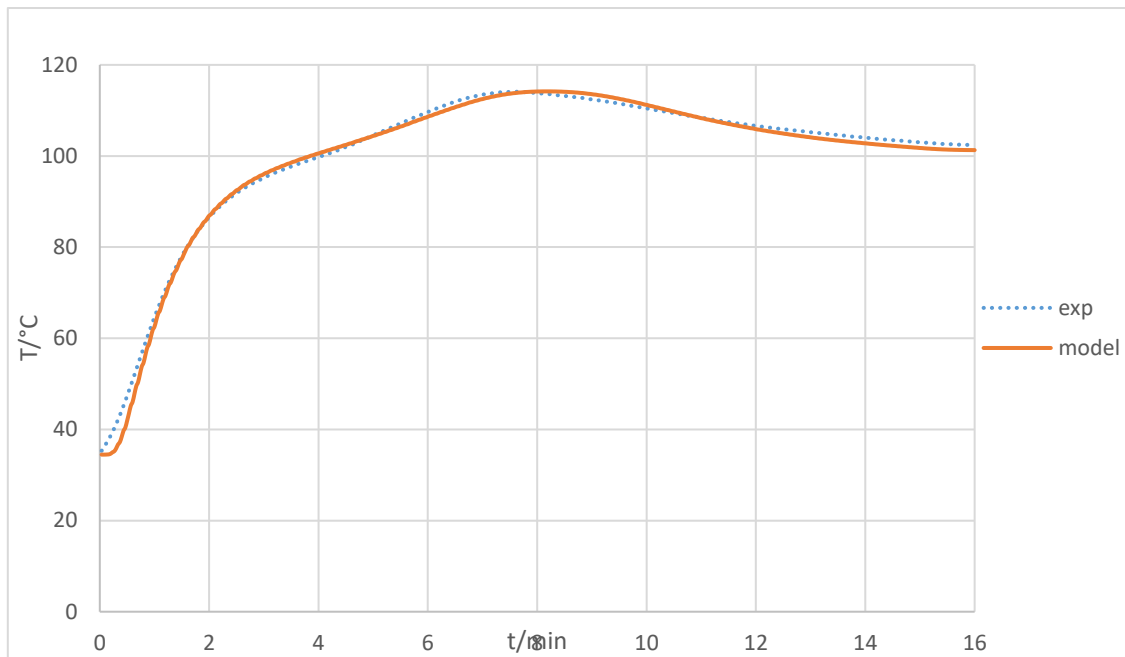
Slika 26. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi zračne kupelji 110°C sa 1% inicijatora uz dodatak 20% punila za smolu Chromoplast I-170



Slika 27. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi uljne kupelji 90°C uz dodatak 2% inicijatora za smolu Chromoplast I-170



Slika 28. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi zračne kupelji 90°C uz dodatak 2% inicijatora za smolu Chromoplast I-170



Slika 29. Slaganje eksperimenta i matematičkog modela na temperaturi uljne kupelji 100°C sa 1% inicijatora za smolu Cystic VE676

Kao što se vidi iz tablice 2 i slika usporedbe eksperimenta i modela, provedeni su izračuni pri vrlo različitim uvjetima. Poseban naglasak bi trebalo dati na eksperiment u „zračnoj kupelji“ gdje vidimo veliku razliku u slučajevima sa i bez miješanja zraka.

Kod eksperimenata sa zrakom bilo bi idealno da smo mjerili temperaturu zraka neposredno s vanjske strane kalupa, čime bismo dobili bolji uvid u događanja u nepokretnom graničnom sloju kroz koji se toplina prenosi konvekcijom.

Razlozi zašto kod eksperimenta s punilom nismo dobili najlogičnije rezultate vjerojatno se kriju u nepotpunom miješanju smole, inicijatora i punila što smo primijetili taloženjem punila na dnu čaše kroz neko dulje vrijeme.

5. ZAKLJUČAK

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

- u zračnoj kupelji potrebno je određeno vrijeme da se zagrije stijenka kalupa što je opisano rubnim uvjetom za konvektivni prijenos topline (jed. 17)
- povišenjem temperature zračne kupelji postižu se više maksimalne temperature u centru kalupa zbog povećanja brzine autokatalitičke reakcije, a time i reakcijska entalpija
- reakcijska entalpije se povećava s povišenjem temperature očvršćivanja jer veći broj dvostrukih veza reagira prije prelaska u staklasto stanje i prekida reakcije
- izveden je i predložen matematički model procesa očvršćivanja u valjkastom kalupu u zračnoj i uljnoj kupelji
- postignuto je dobro slaganje modela s eksperimentalnim rezultatima, odnosno sa temperaturom u središtu kalupa
- brzina reakcije nešto je veća pri većem udjelu inicijatora, što je i logično (manja energija aktivacije)
- povećanjem udjela punila smanjuje se udio čiste smole u uzorku što dovodi do manje oslobođene reakcijske topline. Iz tog razloga se provodi niža maksimalna temperatura u središtu kalupa
- predloženim matematičkim modelom mogu se simulirati uvjeti izvan područja eksperimentalnih istraživanja. Na taj način može se predvidjeti ponašanje u kalupu drugačije veličine i oblika

6. POPIS SIMBOLA

A	površina prijenosa topline	m^2
A_r	Arrheniusova značajka	s^{-1}
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_r	reakcijska entalpija	$J\ g^{-1}$
k	konstanta brzine reakcije	s^{-1}
k_1	konstanta brzine reakcije raspada inicijatora	dimenzije ovise o reakciji
k_2	konstanta brzine reakcije propagacije	dimenzije ovise o reakciji
m	parametar kinetičkog modela	-
n	parametar kinetičkog modela	-
r	radijalni položaj	m
R	promjer valjka	m
r_A	brzina reakcije	$mol\ m^{-3}s^{-1}$
R	opća plinska konstanta	$J\ mol\ K^{-1}$
T	temperatura	$^{\circ}C$
$T_{referentna}$	referentna temperatura kupelji	$^{\circ}C$
T_{zrak}	temperatura zračne kupelji	$^{\circ}C$
t	vrijeme reakcije	s
P	stupanj očvršćivanja	-
P_{max}	maksimalni stupanj očvršćivanja	-
Q	specifični toplinski tok	$J\ s^{-1}K^{-1}$

Grčki simboli

ρ	gustoća	$kg\ m^{-3}$
λ	koeficijent toplinske vodljivosti	$J\ s^{-1}m^{-1}K^{-1}$
∇	Laplaceov operator	-

7. LITERATURA

1. Lawrence, J.R., *Polyester resins*: Van nostrad reinhold company.
2. Marečić, M., Kosar, V., Gomzi, Z., *Analiza i modeliranje očvršćivanja poliesterskih smola u valjkastim kalupima grijanim zrakom*. Kemija u industriji, 2009. **58**(9): p. 377- 385.
3. Cook, W.D., et al., *Curing Kinetics and Thermal Properties of Vinyl Ester Resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **64**(4): p. 769 - 781.
4. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*. 1997, Zagreb: HDKI.
5. Ivanković, *Kemoreologija duromera*. Polimeri, 1996.
6. Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*. 1998, Zagreb: HINUS d.o.o.
7. Vergnaud, J.M. and J. Bouzon, *Cure of Thermosetting Resins: Modelling and Experiments*. 1992, London: Springer-Verlag.
8. Kamal, M.R., *Thermoset Characterization for Moldability Analysis*. Polymer engineering and science, 1974. **14**: p. 231 - 239.
9. Han, C.H. and K.W. Lem, *The Chemoreology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin*. Journal of Applied Polymer Science, 1983. **28**: p. 3155 - 3183.
10. J. M. Kenny, A.M., L. Nicolais, *A model for the Thermal and Chemorheological Behavior of Thermoset Processing: (II) Unsaturated Polyester Based Composites*. Composites Science and Technology, 1990. **38**: p. 339 - 358.
11. Kosar, V., Gomzi, Z., *Crosslinking of a polyester resin in the heated plain sheet copper mould*. Heat Mass Transfer, 2008. **44**: p. 1511 - 1518.
12. Kosar, V., Gomzi, Z., Antunović, S., *Cure of polyester resins in a cylindrical mould heated by air*. Thermochimica Acta, 2005. **433**: p. 134 - 141.
13. Kosar, V., Gomzi, Z., *In-depth analysis of the mathematical model of polyester termosests curing*. European Polymer Jurnal, 2004. **40**: p. 2793 - 2802.

ŽIVOTOPIS

Filip Kurt [REDACTED] U Zagrebu završava osnovnu školu i opći smjer Prve gimnazije u Zagrebu. 2015.god. se upisuje na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu na smjer Ekoinženjerstvo.