

# Primjena IC termografije pri očvršćivanju polimera u kalupima

---

Pejnović, Martina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:149:684722>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Martina Pejnović

PRIMJENA IC TERMOGRAFIJE PRI OČVRŠĆIVANJU POLIMERA U KALUPIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. Prof. dr. sc. Vanja Kosar

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. Prof. dr. sc. Vanja Kosar

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Prof. dr. sc. Nenad Bolf

Zagreb, rujan 2017.

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je analiza procesa očvršćivanja poliesterske smole u valjkastom kalupu grijanim zrakom i mineralnim uljem. Praćen je prijenos topline u uzorku smole eksperimentalno te pomoću matematičkog modela. Eksperimentalno se pratila promjena temperature u centru kalupa s vremenom reakcije te se uzorak podvrgnuo mjerenjima u diferencijalnom pretražnom kalorimetru pri dinamičkim i izotermnim uvjetima. Rezultati pretražne kalorimetrije daju nam ukupnu toplinu reakcije te bolji uvid u kinetiku reakcije.

Matematički model procesa sastoj se od bilance topline, bilance tvari te kinetičkog modela koji povezuje bilancu topline i bilancu tvari. Navedeni skup diferencijalnih jednadžbi rješava se matematički i uspoređuje s rezultatima dobivenim eksperimentom. Pokazalo se da predloženi matematički model dobro opisuje eksperimentalno izmjerene temperature u centru klupa.

Prijenos topline praćen je i infracrvenom termografijom pri čemu je snimana promjena temperature s napredovanjem reakcije i temperaturni gradijent po radijalnom presjekom kalupa.

Sve navedene metode daju nam potpuniju sliku procesa očvršćivanja poliesterskih smola što je iznimno korisno prilikom modeliranja procesa izrade proizvoda od poliesterskih smola.

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

## **SUMMARY**

The cure of unsaturated polyester was studied by using cylindrical mould heated with hot air and mineral oil. Analysis consist an experimental measurement and mathematical model. Temperature changes in centre of the mould vs. reaction time were experimentally followed and differential scanning calorimeter measurements in dynamic and isothermal conditions were taken. DSC measurements gave us total reaction heat as well as better insight in the reaction kinetics.

Mathematical model is consisted of heat and mass balance as well as the kinetic model witch bonds both balance. The named differential equations were solved mathematically and compared with the experimental results. It has been shown that given mathematical model shows good agreement with experimental result.

The heat transfer was monitored with IC thermograph where the temperature changes on the surface of the mould and on the radial cut.

All mentioned methods give more complete image of the curing process and they are very helpful for modelling of resin production process.

Key words: polyester resin, curing, DSC, mould, kinetic model, IC thermograph

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Vanji Kosar na svojoj pomoći, savjetima i susretljivosti tijekom izrade ovog rada.*

*Također zahvale upućujem asistenticama chem. ing. Kristini Babić i mag.appl.chem. Mariji Lukić na njihovoj potpori i doprinosima.*

*Posebno zahvaljujem prof. dr. sc. Nenadu Bolfu na ustupanju termokamere.*

*Na kraju zahvaljujem se svojim roditeljima, prijateljima i kolegama na svojoj pruženoj potpori tijekom trajanja studija.*

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Polimeri i polimerizacijske reakcije .....	2
2.2. Nezasićene poliesterske smole .....	5
2.3. Kinetika reakcije očvršćivanja.....	6
2.4. Prijenos topline u kalupima .....	8
2.5. Infracrvena termografija .....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Materijali i priprema uzorka.....	16
3.2. Karakterizacija uzorka diferencijalom pretražnom kalorimetrijom .....	17
3.3. Opis provedbe eksperimenta očvršćivanja u kalupu .....	20
3.4. Primjena infracrvene kamere.....	24
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	26
4.1. Rezultati mjerenja diferencijalne pretražne kalorimetrije .....	26
4.2. Matematički model procesa.....	27
4.3. Rezultati eksperimenata u kalupu .....	31
4.4. Rezultati infracrvene termografije.....	32
5. ZAKLJUČAK .....	35
6. LITERATURA.....	36

## 1. UVOD

Nezasićene poliesterske smole produkti su kondenzacije nezasićenih kiselina s dialkoholima, a nastali poliesteri, uz dodatak vinilnog monomera i inicijatora, radikalskom polimerizacijom prolaze kroz proces očvršćivanja (eng. curing). Nastali produkt ima čvrstu umreženu strukturu i kao takav se koristi u raznim granama industrije kao što su građevina, poljoprivreda, kemijska i elektro industrija.

Reakcija polimerizacije je egzotermna reakcija inicirana raspadom inicijatora na povišenoj temperaturi što čini kontrolu temperature tijekom prerade vrlo izazovnom. Složenosti pridonosi i činjenica da su poliesterske smole sklone degradaciji iznad određenih temperatura (200 °C), što može rezultirati proizvodom slabije kvalitete. S obzirom na to, nužno je poznavati prijenos topline kroz uzorak tijekom reakcije očvršćivanja prije modeliranja samog procesa proizvodnje.

Istraživanje procesa očvršćivanja poliesterskih smola provedeno je u bakrenom valjkastom kalupu. Kalup je zagrijavan na različitim temperaturama u termostatu s definiranim protokom grijanog zraka i kupelji s mineralnim uljem. Uzorci smole su podvrgnuti mjerenjima u DSC uređaju, u dinamičkim i izotermnim uvjetima, kako bi se odredila ukupna toplina oslobođena reakcijom i dobio bolji uvid u kinetiku reakcije.

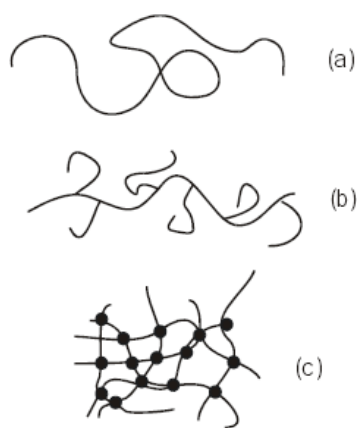
Proces očvršćivanja je opisan pretpostavljenim matematičkim modelom, koji s bilancom tvari i topline čini skup parcijalnih jednadžbi rješavanih matematički. Pri provedbi eksperimenta praćena je promjena temperature u centru kalupa u odnosu na vrijeme reakcije. Izvršena je usporedba slaganja pretpostavljenog modela s rezultatima dobivenim eksperimentom te su procijenjeni kinetički parametri Arrheniusova značajka i reakcijska entalpija.

U radu je predstavljena infracrvena termografija kao još jedna metoda koja pomaže modeliranju i kontroli procesa očvršćivanja. Očitavane su temperature površine kalupa kao i temperaturni gradijent po radijalnom presjeku kalupa.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Polimeri i polimerizacijske reakcije

Polimerizacija je tip kemijske reakcije pri kojoj se monomeri, kao niskomolekularni spojevi, međusobno povezuju u polimere, visokomolekularne spojeve. Oni to čine kovalentnim vezama preko svojih funkcionalnih skupina, a putem različitih mehanizama. Ovisno o broju funkcionalnih skupina, monomeri mogu reagirati u linearne, razgranate ili umrežene, trodimenzionalne polimere.



Slika 1. Shematski prikaz linearnih (a), razgranatih (b) i umreženih polimera (c). [1]

Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije,  $\overline{DP}$ , (eng. Degree of polymerization), pa njegov produkt s molekulskom masom ponavljane jedinice ( $M_0$ ) tvori molekulsku masu polimera ( $\overline{M}_n$ ):  $\overline{M}_n = \overline{DP}M_0$  odnosno  $\overline{DP} = \overline{M}_n/M_0$ . Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskom masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna. [2]

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko skupina i načina:

#### Prema podrijetlu

1. Prirodni polimeri (celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri)
2. Sintetski polimeri:
  - a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:
    - stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
    - lančani (adicijski)
  - b) prema vrsti ponavljanih jedinica:
    - homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
    - kopolimeri (dviije ili više vrste ponavljanih jedinica)
  - c) prema oblicima makromolekula



- linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne

### **Prema primjenskim svojstvima**

- poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
- elastomeri
- vlakna
- premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski izmjenjivači, modifikatori viskoznosti, membrane, elektrovodljivi, senzori, monitori.[2]

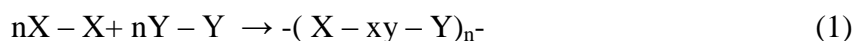
S obzirom na mehanizam i kinetiku odvijanja polimernih reakcija one se razvrstavaju na stupnjevite i lančane reakcije polimerizacije.

### ***Stupnjevite reakcije polimerizacije***

Pod stupnjevitu se polimerizaciju podrazumijeva niz elementarnih kemijskih reakcija u kojima će monomer i monomer tvoriti dimer, dimer i monomer trimer, a dimer i dimer tetramer itd.

Osnovno svojstvo stupnjevite polimerizacije je nagli pad koncentracije monomera odmah nakon početka polimerizacije uz postupni rast stupnja polimerizacije  $\overline{DP}$ . Paralelno s porastom stupnja polimerizacije raste i molekulska masa polimera kao i doseg reakcije (konverzije s vremenom trajanja reakcije).

Monomeri ovakvog reakcijskog mehanizma uglavnom sadrže karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne funkcionalne skupine. Najčešće reagiraju dvije vrste difunkcionalnih monomera koji sadrže istovrsne funkcionalne skupine, a rjeđe monomeri s različitim funkcionalnim skupinama. Osim linearnih mogu nastati i umreženi polimeri i to u slučaju reakcije difunkcionalnih monomera s polifunkcionalnim monomerima. Tipična reakcija stupnjevite polimerizacije može se prikazati jednadžbom (1) u kojoj X i Y predstavljaju funkcionalne skupine.



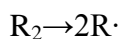
## *Lančane reakcije polimerizacije*

Za razliku od stupnjevitih reakcija u lančanim reakcijama umjesto funkcionalnih skupna glavnu ulogu imaju skupine sa slobodnim radikalom ili ionske skupine. S obzirom na to lančane reakcije polimerizacije možemo podijeliti na radikalne lančane reakcije i ionske lančane reakcije (anionske i kationske).

Mehanizam lančanih reakcija sa slobodnim radikalom prikazuju sljedeće shematske reakcije:

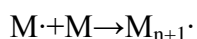
### a) Inicijacija

Početak ovog stupnja karakterizira nastajanje slobodnog radikala homeolitičkim cijepanjem inicijatora (peroksida, azo-spojeva i sl.). Slobodne radikale karakterizira posjedovanje nesparenog elektrona što ga čini vrlo reaktivnim i u procesu polimerizacije ima ključnu ulogu nastanka reaktivne monomernice. Kako cijepanjem spojeva nastaju dva radikala, oba mogu sudjelovati u stvaranju individualnih monomera, ali zbog svoje reaktivnosti mogu sudjelovati u nekim sporednim reakcijama.



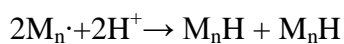
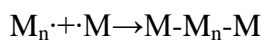
### b) Propagacija (brza reakcija pri kojoj konstantno raste polimerni lanac $M_{n+1}$ ).

Ova vrlo brza kemijska reakcija podrazumijeva uzastopno stvaranje reaktivnih polimernih molekula to jest, reaktivnih makromolekula pri čemu dolazi do pomicanja elektrona na kraj lanca.



### c) Terminacija (prekidanje rasta lanca uslijed porasta koncentracije aktivnih polimera)

Povećanjem koncentracije gore spomenutih reaktivnih makromolekula dolazi do njihove međusobne reakcije (*kombinacija*) pri čemu se upare slobodni elektroni na krajevima polimernih lanaca i time završava polimerizacija. Do terminacije može doći i uslijed reakcije s reaktivnom vodikovim atomom koji se nalazi u  $\beta$ -položaju u odnosu na reaktivni centar.



## 2.2. Nezasićene poliesterske smole

Nezasićene poliesterske smole su kondenzacijski produkti nezasićenih kiselina ili njihovih anhidrida sa diolima (dialkoholima) pri čemu nastaju linearni poliesteri niskih molekularnih masa. Taj prvi stupanj stvaranja nezasićenih poliestera pripada stupnjevitom polimerizaciji. U drugom stupnju se dodaje vinilni monomer (u udjelima od 30% do 50%) što uzrokuje reakciju s dvostrukim vezama polimernog lanca i umrežavanje. To su duromerni materijali, a karakterizira ih stvrdnjavanje pod utjecajem temperature. Jednom kad otvrdnu ne mogu se preoblikovati, ali su dobrih mehaničkih svojstava, uz pomoć kalupa lako se oblikuju, vodootporni su, dobro upijaju vibracije, dobrih su toplinskih i električnih izolacijskih svojstava. Svojstva im ovise o izboru kiselina, diola, inicijatora, kao i njihovih omjera, a mogu se poboljšati dodatkom punila kao što su kalcijev karbonat i staklena vlakna. Kao takvi, primjenu su našli u izgradnji plovila, spremnika za vodu, bazena, kupaonskih kada, ali i ostalim proizvodima u građevinarstvu, kemijskoj i elektro industriji te poljoprivredi.[2,3,4]

Proces proizvodnje nezasićenih poliesterskih smola se može odvijati šaržno, polukontinuirano ili kontinuirano. Šaržni postupak podrazumijeva da se taljevina diola uvodi u reaktor, obično u stehiometrijskom suvišku zbog kontrole molekularne mase. Zatim se smjesa zagrije na 100 °C i u inertoj atmosferi, uz miješanje, dodaje dikiselina ili anhidrid. Smjesa se ponovo grije, ovaj put do 200 °C i tako se održava uz konstantan odvod vodene pare. Odvajanje vode često se pospješuje dodatkom organskih otapala s kojima stvara azeotropne smjese. Nakon završetka reakcije rastaljeni poliestar otapa se u stirenu ili drugom monomeru uz dodatak odgovarajućeg inhibitora reakcije polimerizacije. Vinilni monomer je najčešće stiren, zatim metil-metakrilat, vinil-toulen i dialilftalat. Molekulno umrežavanje i očvršćivanje nezasićenih poliestera s vinilnim monomerima, egzotermna je reakcija sa sustavom pogodnih inicijatora pri nižim (eng. cold curing) ili povišenim temperaturama (eng. hot curing), najčešće u pogodnim kalupima i u prisutnosti punila. I kod malih konverzija monomera u polimer dolazi do geliranja čvrste mase, a tijekom vremena i do potpunog otvrdnjavanja. Procesi kod povišenih temperatura uobičajeno se provode uz peroksidne inicijatore kao što su benzoil-peroksid (80-120 °C) ili *tert*-butil-perbenzoat (120-150 °C) u količinama od 1% na ukupnu masu. Tu je bitno znati kritičnu temperaturu inicijatora, to jest najnižu temperaturu pri kojoj dolazi do razgradnje inicijatora. Osim temperature, razgradnju inicijatora može uzrokovati i pogodno zračenje. Tako poznajemo fotoosjetljive inicijatore koji će se razgrađivati pod utjecajem UV zračenja. Za niskotemperaturne procese otvrdnjavanja (20-90 °C) kao inicijatori služe redoks sustavi sastavljeni od organskog peroksida (otvrdnjivalo) i

reducirajućeg agensa (aktivator). Dva najpoznatija sastava su smjese metil-etil-keton-peroksida (1-2%) i kobaltovnaftenat ili oktanoat (0,1-0,3%), odnosno benzoil-peroksid i dimetil-anilin. Nezasićeni poliesteri uobičajeno se koriste uz 30-40% punila od kojih su najvažnija staklena vlakna pa se tada nazivaju ojačanim poliesterima. Punilo mijenja mehanička svojstva, a povećava i postojanost oblika materijala. [2,4]

### 2.3. Kinetika reakcije očvršćivanja

Kinetika reakcije, odnosno kinetički model reakcije, podrazumijeva matematički opis tijeka reakcije. Konkretnije govoreći, odnosi se na matematički model koji opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim parametrima. Ti parametri su za jedan homogeni sustav temperatura i koncentracija, a matematički se to može opisati jednadžbom:

$$r_A = f(C, T) \quad (2)$$

U slučaju izotermnih uvjeta možemo pisati:

$$r_A = kf(C) \quad (3)$$

Prikazan je kinetički model reakcije prvog reda gdje je  $r_A$  brzina reakcije,  $k$  konstanta brzine reakcije, a  $C$  koncentracija. Pošto nam kinetički modeli pojedinih reakcija nisu poznati, moramo ga pretpostaviti i eksperimentalno ispitati. Kinetički model koji pretpostavljamo unaprijed na temelju znanja o mehanizmu reakcije nazivamo *mehanistički model*, dok model koji je nastao eksperimentalnim određivanjem zavisnosti brzine reakcije i njenih parametara nazivamo *eksperimentalni (empirijski) model*.

Opći kriterij za izbor najboljeg modela možemo svesti na dvije stavke:

- a) između predloženih modela bolje je koristiti najjednostavniji model s manje parametara, ako je točnost procjene podjednaka te ako dozvoljava fizička slika o reakcijskom putu;
- b) ako je model izveden na osnovi poznavanja mehanizma reakcije, ima prednost pred empirijskim modelom.[5]

### ***Kinetički model očvršćivanja***

Jednadžbe kojima se modelira kinetika očvršćivanja nezasićenih poliestera padaju u dva tipa: reakcije  $n$ -to reda i autokatalitičke reakcije. Pošto se reakcija očvršćivanja sastoji od više složenijih reakcija, kinetički model očvršćivanja predstavlja ukupan proces. Očvršćivanje nezasićenih poliestera prati reakciju  $n$ -tog reda gdje je stupanj umreženja proporcionalan koncentraciji neizreagiranih tvari:

$$r_A = k(1 - P)^n \quad (4)$$

gdje je  $n$  red reakcije, a  $k$  temperaturno zavisna konstanta koju opisuje Arrheniusova jednadžba:

$$k = A_r e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

$E_a$  je aktivacijska energija,  $R$  opća plinska konstanta,  $A_r$  Arrheniusova značajka, a  $T$  apsolutna temperatura. Najveća konverzija reakcije u izotermnim uvjetima je na samom početku reakcije, kada je  $t=0$ . Također, konverzija je ovisna jedino o koncentraciji neizreagirane tvari pod pretpostavkom da produkti ne ulaze u samu reakciju. Takve pretpostavke će dati linearnu ovisnost na inače logaritamskoj krivulji jednadžbe (4).

Nasuprot tomu, autokatalizirana reakcija očvršćivanja pretpostavlja da barem jedan od produkata ulazi u reakciju propagacije, zbog toga takvu reakciju karakterizira izotermna potencijalna promjena konverzije. Stupanj polimerizacije svoj maksimum dostižu na 20% do 40%. Kinetika autokatalitičke reakcije je prikazana sljedećom jednadžbom:

$$r_A = k'P^m(1 - P)^n \quad (6)$$

gdje  $m$  i  $n$  označavaju red reakcije, a  $k'$  je specifična konstanta ovisna o temperaturi i izvedena iz reakcije slične reakciji (4). Prema autokatalitičkom modelu, stupanj polimerizacija je nula ili jako mali na samom početku reakcije, a postiže svoj maksimum na 20% do 40%. Ako postoje sporedne reakcije kojima reaktanti mogu izreagirati u produkte, a da to nije praćena autokatalitička reakcija, stupanj polimerizacije će na samom početku imati određenu vrijednost. Uzimajući u obzir ove karakteristike autokatalitičke reakcije, kinetički model se može pisati:

$$r_A = (k_1 + k_2P^m)(1 - P)^n \quad (7)$$

U ovom slučaju izraz  $k_2P^m$  predstavlja utjecaj produkata na stupanj polimerizacije reakcije.

Za kompleksne reakcije, eksperimentalni model se može podijeliti na dvije osnovne reakcije od kojih jedna predstavlja reakciju n-tog reda, a druga autokatalitičku reakciju.

$$r_A = k_a(1 - P)^l + k_b P^m (1 - P)^n \quad (8)$$

$k_a$  i  $k_b$  su nekatalitička i autokatalitička konstanta, a  $n$ ,  $m$  i  $l$  predstavljaju red reakcije.

Odluka o tome koji model najbolje opisuje praćenu reakciju očvršćivanja donosi se na temelju slaganja krivulja eksperimentalnih rezultata i modela. Primjer takve provjere rezultata je prikaz ovisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi. Jednadžba prema kojoj se prikazuju rezultati je izvedenica Arrheniusove jednadžbe (jed. 5) te glasi:

$$\ln k = \ln A_r - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Ovakav prikaz omogućuje izračunavanje energije aktivacije kao i Arrheniusove značajke.

## 2.4. Prijenos topline u kalupima

Kako je proces umrežavanja duromerne smole egzotermna reakcija, a smole na određenoj temperaturi degradiraju, ključno je poznavati prijenos topline koji će se odvijati u kalupu. [7] Znanost o prijenosu topline predviđa prijenos energije koji će se odvijati između tijela, fluida ili pozicija u njima različite temperature kao i o količini te energije. Razlika u temperaturi između tijela, fluida ili različitih položaja u njima naziva se temperaturni gradijent. Što je on veći, veći je i tok topline između točaka različite temperature, a prijenos se odvija sve dok se temperature izjednače. Postoje tri modela prijenosa topline: vođenje ili kondukcija, konvekcija i radijacija.

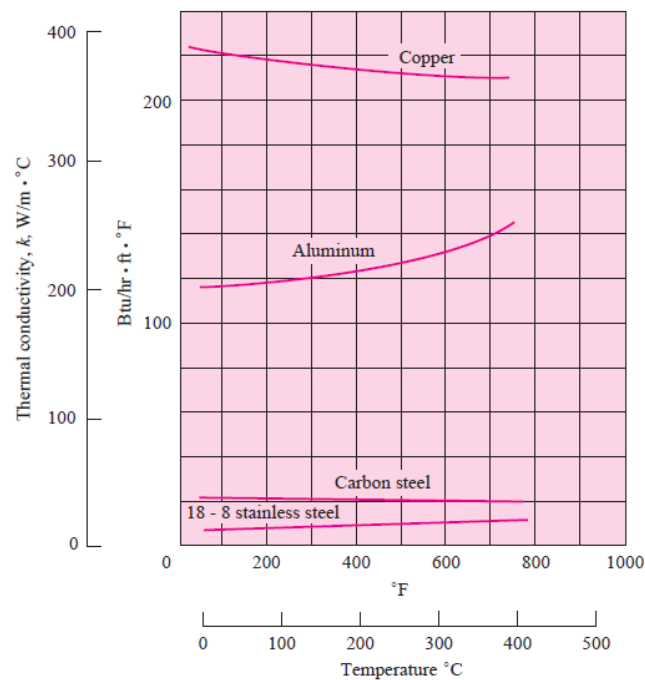
### **Kondukcija**

Kondukcija je proces prelaska topline s tijela više temperature na tijelo niže temperature ili o prijenosu termičke energije unutar samog tijela. Ovdje govorimo o čvrstim tijelima, a prijenos topline se odvija s molekule na molekulu i pri tome nema promijene u strukturi samog materijala. Prijenos topline po površini tijela je proporcionalan temperaturnom gradijentu.

$$\frac{q_x}{A} = \frac{\partial T}{\partial x} \quad (8)$$

Termička energija u krutinama se može prenositi na dva načina: vibracijama rešetki ili slobodnim elektronima. Tvari koje su dobro električni vodiči će obično biti i dobri vodiči

toplina. Spomenute slobodne (nesparene) elektrone u ljuskama često nazivamo elektronskim plinom (eng. electrongass). Drugi način predstavlja vibraciju elektronske ljuske molekule koja u dodiru sa susjednom molekulom prenosi kinetičku energiju. Na taj način toplina putuje kroz materijal sve dok se ne uspostavi ravnoteža, to jest dok se toplina (termička energija) ne rasporedi na svaku molekulu. Prijenos topline preko slobodnih elektrona je izraženiji nego prijenos vibracijama elektronske ljuske. Zato će tvari s više prisutnih nesparenih elektrona, tako što su bakar, aluminiji i srebro, biti bolji vodiči termičke energije nego tvari kao što su minerali ili drvo. [7]



Slika 2. Grafički prikaz ovisnosti termičke provodnosti o temperaturi za neke materijale. [7]

### ***Konvekcija***

Prijenos topline konvekcijom se odvija u fluidima, i to na dvije razine. Postojanje temperaturnog gradijenta između fluida i okoline i unutar samog fluida uzrokuje razliku u gustoći unutar fluida. Stoga se u fluidu odvijaju strujanja makroskopskih čestica to jest područja određene gustoće. Te makroskopske čestice se sudaraju jedna s drugom i unutar tog procesa odvijaju se sudari i na molekularnoj razini. Svakom „polju“ gustoće pridruženo je gravitacijsko ubrzanje, pa nehomogena distribucija mase u prostoru ujedno znači nehomogeno polje sila u smjeru gravitacije. Kako gibanje fluida nije izazvano nikakvom prisilom (mehaničkim utjecajem okoline) prijenos topline nazivamo slobodna ili prirodna konvekcija. Ukupna količina topline prenesena konvekcijom izražava se prema Newtonovom zakonu [8]:

$$q = hA(T_s - T_\infty) \quad (9)$$

U tehničkoj praksi najčešće se makroskopsko gibanje fluida ostvaruje prisilno, to jest pod djelovanjem nekog tehničkog uređaja: pumpe, ventilatora, miješalice i sl. Pokretni dijelovi ovih uređaja (lopatice) potiskuju čestice fluida prema području nižeg tlaka, pa je razlika tlaka  $\Delta p$  uzrok strujanja fluida. Obično je u takvim slučajevima slobodno gibanje fluida pod utjecajem temperaturnog polja potisnuto. Prijenos topline odvija se konvektivnom načinom, tj. makroskopskim i molekularnim transportom, koji je pod utjecajem brzine bitno pojačan u odnosu na slobodnu konvekciju. [8]

### ***Radijacija***

Za razliku od kondukcije i konvekcije gdje se toplina prenosi kroz masu tijela ili fluida, radijacija se može odvijati i kada između dva tijela s temperaturnim gradijentom postoji vakuum. Mehanizam prijenosa topline u ovom slučaju je elektromagnetsko zračenje, točnije, termalna radijacija. Termodinamički se opisuje preko zračenja idealnog crnog tijela i govori da crno tijelo emitira količinu zračenja koja je proporcionalna temperaturi tijela na četvrtu potenciju i površini tijela:

$$q = \sigma A * T^4 \quad (10)$$

gdje je  $\sigma$  Stefan-Boltzmannova konstanta i iznosi  $5.669 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ . Jednadžba (10) je Stefan-Boltzmannov zakon termalne radijacije. Toplinski tok između dva crna tijela je proporcionalan razlici njihovih temperatura, a jednadžba glasi:

$$q = \sigma A * (T_1^4 - T_2^4) \quad (11)$$

Crno tijelo je idealno tijelo što podrazumijeva da će apsorbirati svu energiju koja padne na njega, jednako tako će i emitirati svu energiju koju posjeduje na određenoj temperaturi. Kako je crno tijelo idealan model te u stvarnosti ne postoji, potrebno je uvesti faktor koji će prikazati koliko realna, tzv. siva tijela, emitiraju u odnosu na idealno crno tijelo. Taj faktor nazivamo emisivnost. Ako crno tijelo emitira maksimalnu energiju na određenoj temperaturi, njegova emisivnost je 1, a na temelju toga sva druga tijela imaju vrijednost konstante emisivnosti u opsegu od 0 do 1, odnosno:  $0 < \epsilon < 1$ . Ovaj koeficijent svojstven je za svaki materijal posebno, a predstavlja odnos ukupne elektromagnetske energije, koju emitira promatrano tijelo, a u odnosu na energiju koju emitira idealno crno tijelo. Parametar emisivnosti je u Stefan-Boltzmannovu jednadžbu uvedena na sljedeći način:



$$q = \varepsilon \sigma A * (T_1^4 - T_2^4) \quad (12)$$

Vrijednost faktora emisivnosti ovisi o vrsti materijala i za svaki materijal je specifičan, a njegove vrijednosti se mogu pronaći u stručnoj literaturi. [8]

### ***Prijenos topline u kalupima***

Pošto se u eksperimentalnom dijelu ovog rada kao kalup koristio valjak, u daljnjem tekstu će biti opisan samo prijenos topline u valjkastom kalupu.

Naime, valjkasti kalup ovdje predstavlja kotlasti reaktor koji nema izmjene tvari s okolinom tijekom procesa, a sve do završetka procesa jedina izmjena s okolinom je izmjena energije, odnosno topline. Za razliku od klasičnog kotlastog reaktora, miješanje nije primijenjeno, stoga nije moguće primijeniti jednostavnu bilancu topline kotlastog reaktora već će biti prikazan modificiran oblik.

Prilikom zagrijavanja reakcijske smjese, toplina se s okoliša (uljna kupelj i struja grijanog zraka) prenosi na kalup te s kalupa na reakcijsku smjesu, a u reakcijskoj smjesi se odvija očvršćivanje što je egzoterman proces. Zbog nedostatka miješanja unutar reakcijske smjese i egzotermnosti reakcije nastaje temperaturni gradijent u kalupu od središta prema rubovima u radijalnom smjeru. Pošto je korišten kalup od bakra čija je toplinska provodnost vrlo velika, za postavljanje bilance topline je taj prijenos zanemaren. Stoga, na postavljanje bilance topline utječu: prijenos topline kroz reakcijsku smjesu, toplina proizvedena kemijskom reakcijom te ukupna akumulacija topline u smjesi. Konačna jednadžba temeljena je i na sljedećim pretpostavkama:

- zanemarena je promjena temperature smjese prilikom punjenja kalupa
- pretpostavljen je homogeno pripremljen sustav polimera i inicijatora prije početka same reakcije
- jednodimenzionalno vođenje topline i to samo u radijalnom smjeru
- pretpostavlja se da su gustoća, toplinski kapacitet i toplinska vodljivost konstantne i temperaturno neovisne. [9]

S obzirom na te pretpostavke jednadžbe bilance topline i tvari te kinetički model koji povezuje bilancu topline i tvari možemo pisati kao:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + r_A \rho \Delta H_r \quad (13)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \quad (14)$$

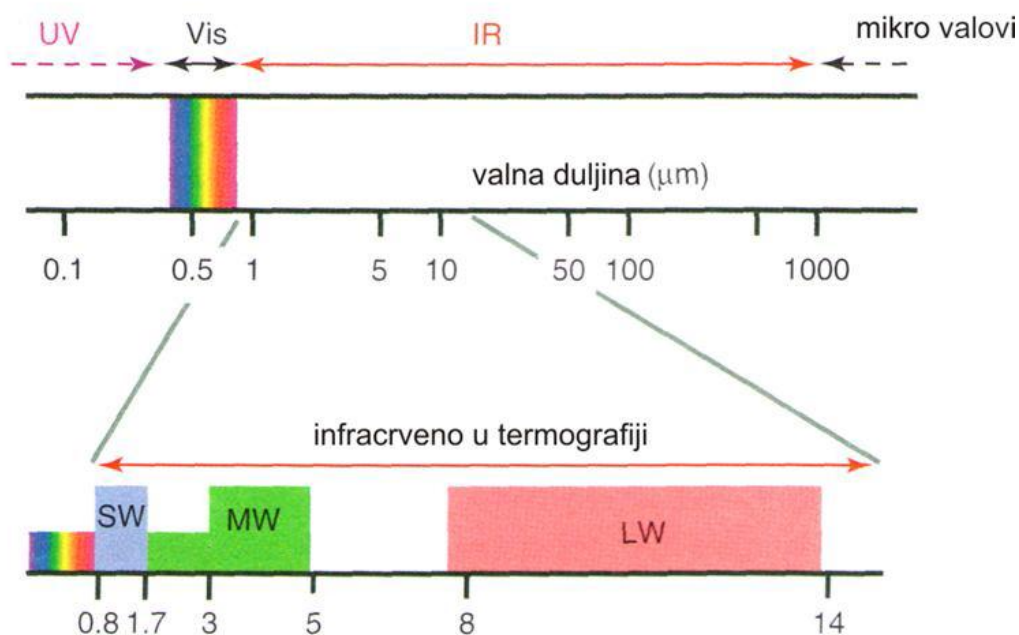
$$r_A = kP^n (P_{max} - P)^m \quad (15)$$

## 2.5. Infracrvena termografija

Infracrvena termografija je beskontaktna, nedestruktivna i neinvazivna metoda mjerenja energije zračenja. Pomoću nje pretvaramo termalnu energiju tijela iz infracrvenog dijela elektromagnetskog spektra u vidljivi dio spektra i tako će nam različite temperature površine biti prikazane različitim bojama ili tonovima sive. Začetak ima na početku devetnaestog stoljeća kada je engleski fizičar William Herschel otkrio termalno zračenje izvan crvenog područja vidljivog dijela spektra. Kasnije je taj dio spektra nazvan infracrvenim spektrom. Valne duljine mu se, dakle, nalaze između vidljivog dijela spektra i mikrovalova, to jest između 780 nm i 1 mm (0,78  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ ). Sam raspon je podijeljen u nekoliko dijelova čije su granice arbitrarne, a za komercijalne svrhe se koriste sljedeća područja: dugi valovi (LW) u području od 7 do 14  $\mu\text{m}$ , srednji valovi (MW) u području od 3 do 5  $\mu\text{m}$  i kratki valovi (SW) u području od 0,9 do 1,7  $\mu\text{m}$ .

Primjena infracrvene termografije proizlazi iz fizikalnog svojstva svakog tijela da emitira elektromagnetsko zračenje ako mu je temperatura veća od apsolutne nule (0° K ili -273,15 °C). To je zračenje ovisno o temperaturi, a razina temperature daje nam neizravno informacije o stanju tijela, njegove površine, strukture i sl.

Kao što je već spomenuto idealno crno tijelo je model koji pretpostavlja apsorpciju cjelokupnog zračenja koje padne na njega.



Slika 3. Područja infracrvenog spektra u komercijalnoj upotrebi.

Jednako tako zračenje emitirano s crnog tijela na određenoj temperaturi je maksimalno o čemu nam govori Wienov zakon pomaka:

$$\lambda_{max} = \frac{k}{T} \quad (16)$$

gdje je  $T$  apsolutna temperatura crnog tijela, a  $k$  konstanta proporcionalnost. Jednadžba nam daje relaciju između temperature i valne duljine na maksimalnoj gustoći zračenja. Crno tijelo zrači čitavim spektrom elektromagnetskog zračenja i to u svim smjerovima. Spektralno isijavanje elektromagnetskog zračenja na svim valnim duljinama pri određenoj temperaturi definira Planckov zakon zračenja crnog tijela. Jednadžba Planckovog zakona dana je za pojedinu valnu duljinu ( $\lambda$ ) pri određenoj temperaturi ( $T$ ) i glasi:

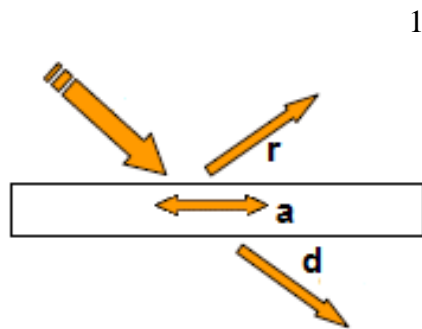
$$q_{\lambda bb} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left( e^{\frac{hc}{\lambda\sigma T}} - 1 \right)} * 10^{-6} \quad (17)$$

gdje je  $q_{\lambda bb}$  količina zračenje crnog tijela (bb- blackbody) pri valnoj duljini  $\lambda$ ,  $c$  brzina svjetlosti ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ),  $h$  Planckova konstanta ( $6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ),  $\sigma$  Stefan-Boltzmannova konstanta ( $1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  apsolutna temperatura crnog tijela (K),  $\lambda$  valna duljina (mm). Također je spomenuto da siva tijela emitiraju samo dio energije koju bi na određenoj temperaturi emitiralo crno tijelo i da je taj odnos korigiran faktorom emisivnosti:

$$\varepsilon = \frac{E(T)}{E_{bb}(T)} \quad (18)$$

Sivo tijelo će zato emitirati energiju na određenoj temperaturi, a u ovisnosti o faktoru emisivnosi prema Stefan-Boltzmannovoj jednadžbi (11). [12]

Zračenje koje dolazi na površinu sivog tijela je djelomično apsorbirano, djelomično reflektirano i djelomično transmitirano.



$$1 = a + r + d \quad (19)$$

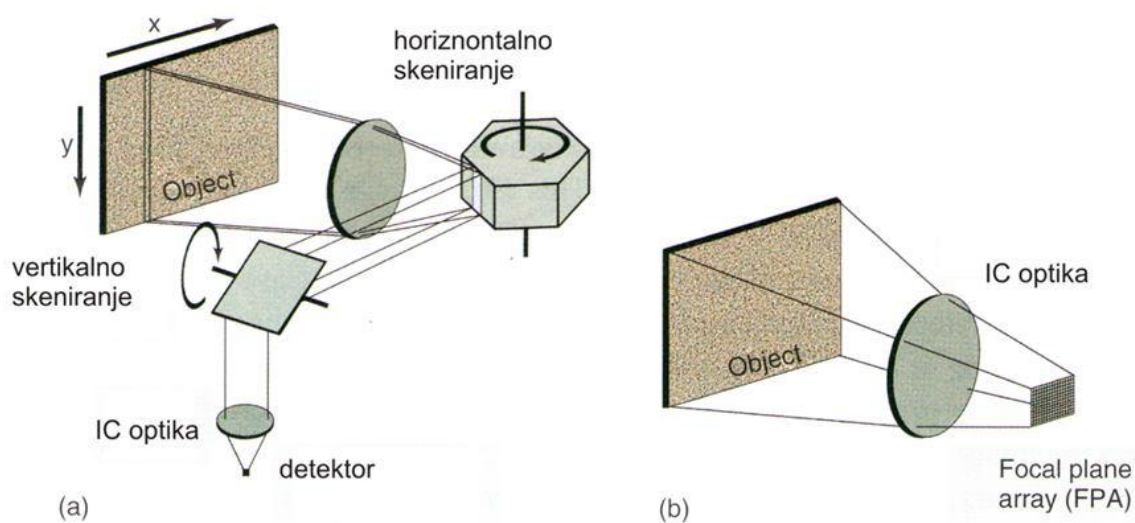
Udio apsorbiranog, reflektiranog i transmitiranog zračenja se zovu apsorpcija (a), refleksija (r) i transmisija (d). Većina površina koje se u inženjerstvu proučavaju ne posjeduju transmitirano zračenje ( $d = 0$ ), osim nekih materijala kao što su staklo i plastični filmovi. S obzirom na to, zračenje je ili apsorbirano ili reflektirano.

Slika 4. Shematski prikaz apsorbiranog, reflektiranog i transmitiranog zračenja koje padne na sivo tijelo.

$$1 = a + r \quad (20)$$

Udio zračenja koje će biti apsorbirano ili reflektirano ovisi o samom materijalu, tipu njegove površine, valnoj duljini zračenja i kutu upada. Za inženjerske potrebe koriste se prosječne vrijednosti apsorpcije i refleksije. Kako je u ovom eksperimentu kalup izvor zračenja, senzor infracrvene kamere mora biti propusan za infracrveni spektar zračenja što znači da mora posjedovati i transmisiju zračenja. Energija koju će tijelo odaslati ovisi o faktoru emisivnosti, a stvarno detektirana energija ovisi i o okolišu. Naime, energija koja dolazi na detektor može biti smanjena zbog djelomične apsorpcije u atmosferi između tijela i detektora ili može biti pojačana zbog refleksije sa površina u okolišu tijela. [14]

Termografska oprema se sastoji od kamere s objektivima i računala. Bit kamere je u infracrvenom detektoru koji je najčešće od živa-kadmij telurida (HgCdTe) ili indijevog antimonida (InSb). Detektor absorbira energiju emitiranu s tijela koja je proporcionalna s temperaturom površine i pretvara ju u napon ili struju. Postoje dvije vrste termografskog sustava u kamerama: termografski sustav sa skeniranjem i FPA (Focal Plane Array).



Slika 5. Shematski prikaz termografskih sustava: termografski sustav sa skeniranjem (a) i FPA (Focal Plane Array) (b).

Kod termografskog sustava sa skeniranjem slika se generira linija po linija kao funkcija vremena, dok se kod FPA upotrebljavaju detektori koji „vide“ cijelo vidno polje objektivna kamere odjednom. Nedostaci sustava sa skeniranjem su ograničena brzina skeniranja koja ne dozvoljava velike frekvencije obnavljanja slike (do 20Hz) te težina i glomaznost opreme. Razvoj mikroelektronike i spojeva FPA detektora rezultirali su minijaturizacijom i boljom pokretljivošću termografske opreme, a samim time i padom cijena i većom komercijalizacijom infracrvene termografije .

U mnogim se područjima ljudske djelatnosti infracrvena termografija pokazala korisnom. Tako se danas koristi u medicini pri kontroli općeg zdravlja, zacjeljivanje rana, lociranje mjesta upala i sl. U građevinarstvu za otkrivanje toplinskih gubitaka i toplinskih mostova, provjeru oštećenja izolacije, krovova, detekciju vlage i propusta podzemnih instalacija, otkrivanje cijevi u zidovima, u strojarstvu i elektrotehnici pri provjeri stanja materijala i opreme, rano otkrivanje kvarova u vidu pregrijavanja koja mogu izazvati propadanje opreme pa i požare. Termografiju primjenjuju i sami vatrogasci kao pomoć pri snalaženju u zadimljenim prostorima, lociranju unesrećenih i otkrivanju smjerova širenja vatre.[10] [11]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada se sastoji od pripreme uzorka poliesterske smole te zagrijavanje iste u kalupu, na različitim temperaturama, u zračnoj ili uljnoj kupelji do njena očvršćivanja. Cilj rada je eksperimentalno izmjeriti temperaturu u središtu uzorka te na temelju matematičkog modela odrediti parametre modela. Istovremeno infracrvenom termokamerom pratiti kako se mijenja temperatura na površini kalupa u svrhu određivanja temperaturnog gradijenta po presjeku uzorka. Pripremljena poliesterska smola se zagrijava u kalupima manjeg (1cm) i većeg (2cm) promjera, a temperatura i njihovim središtima se prati u ovisnosti o vremenu. Kako bi riješili matematički model koji opisuje praćenu kemijsku reakciju očvršćivanja te kako bi usporedili točnost postavljenog modela s eksperimentalno izmjerenim podacima potrebno poznavati toplinu oslobođenu reakcijom kao i fizičke konstante (toplinsku vodljivost, gustoću, specifični toplinski kapacitet)

#### 3.1. Materijali i priprema uzorka

Kao uzorak nezasićene poliesterske smole korištena je smola proizvođača Scott Bader d.o.o., Zagreb. Karakteristike navedene smole nalaze se u sljedećoj tablici:

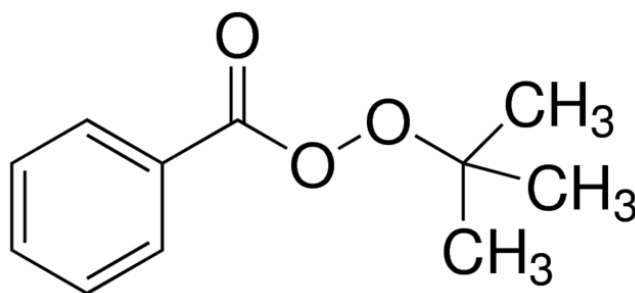
Tablica 1. Karakteristike nezasićene poliesterske smole Chromoplast A120

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

Korišteno inertno punilo je Omyacarb 5-GU kalcijev karbonat tvrtke Omya GmbH, Austrija.

Kao inicijatori za reakciju očvršćivanja korišteni su:

- tert*-butilperoksibenzoat (TBPB) u masenom udjelu od 1%, gustoće 1,04 g/cm<sup>3</sup> i kritične reaktivne temperature između 120°C i 150°C
- 50%-tna otopina metil-etil-keton peroksida (MEKP) u dimetil-ftalatu u masenom udjelu od 1%, proizvedenog u Scott Bader d.o.o., Zagreb.



Slika 6. Prikaz strukturne formule *tert*-butilperoksibenzoata.

### **Priprema uzorka**

Uzorak smole se odvaže u staklenoj čaši od 250 ml. Na odvaganu masu se dodaje 1% željenog inicijatora te se smjesa izmiješa turbinskom miješalicom do homogenizacije. Zbog snažnog miješanja u smjesi ostanu zarobljeni mjehurići zraka. Smjesu je potrebno ostaviti da miruje dok se iz smole ne oslobodi sav zrak. U slučaju kada se u smjesu dodaje punilo na ukupnu masu smole i inicijatora dodaj se odvaga punila koja odgovara odabranom masenom udjelu punila u smjesu. U ovo slučaju maseni udio dodanog punila je bio 20%. Poslije dodatka punila uzorak se homogenizira na prethodno opisan način. Priprema uzorka je identična za karakterizaciju uzorka pomoću DSC-a i za provođenje samog eksperimenta.

### **3.2. Karakterizacija uzorka diferencijalom pretražnom kalorimetrijom**

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda mjerenja izmjene topline. Kako su kemijske reakcije i mnoge fizikalne promjene u materijala povezane sa oslobađanjem ili trošenjem topline, kalorimetrija je univerzalna metoda istraživanja takvih procesa. Uređaji pomoću kojih možemo precizno znati količinu topline koja je oslobođena iz materijala ili absorbirana u materijal usporedno s promjenom temperature samog materijala, nazivamo kalorimetri. [13] Za potrebe ovog rada je korišten Mettler-ToledoDSC 822e kalorimetar povezan s jedinicom za vođenje TASC 414/3 i osobnim računalom s odgovarajućim programom. Jedinica za vođenje prikuplja eksperimentalne podatke napona i vremena dok ih program obrađuje i prikazuje kao krivlju. Ova metoda omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene u toplinskom kapacitetu.

Princip mjerenja DSC uređaja je u mjerenju razlike toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka. Sastoji se od dvije komore od kojih jedna sadržava referentni uzorak, a druga ispitivani. Uzorci ulaze u komore u posudicama koje su u ovom slučaju bile

aluminijske, zapreme 25  $\mu$ l. Ispod svake komore nalaze se grijači čija je kontrola automatizirana i koji konstantno održavaju jednaku vrijednost temperature između uzoraka.



Slika 7. Prikaz Mettler-Toledo DSC 822e kalorimetra.

Dakle, uređaj će bilježiti signal koji je proporcionalan razlici između topline koja je dovedena referentnom i ispitivanom uzorku. Navedena razlika u temperaturi bit će prikazana u odnosu na temperaturu ili vrijeme.

Prije početka samog mjerenja u program je potrebno uvesti precizne mase stavljenih uzoraka te zadati način mjerenja. Postoji dva tipa mjerenja na DSC uređaju, a to su dinamičko i izotermno. Dinamički tip mjerenja (promjena toplinskog toka s temperaturom) podrazumijeva grijanje ili hlađenje uzoraka sobne temperature, zadanom brzinom do određenih vrijednosti, dok izotermni tip (promjena toplinskog toka s vremenom) podrazumijeva održavanje konstantne temperature tijekom cijelog postupka. Površine ispod endotermnih ili egzotermnih pikova proporcionalne su količine utrošene ili oslobođene energije. Prvo se provodi dinamičko mjerenje kako bi se odredilo temperaturno područje u kojem se reakcija odvija. Zatim se na temelju rezultata određuju temperature na kojima će se odvijati izotermni eksperimenti (95 °C, 105 °C, 115 °C i 125 °C). Na kraju svakog izoternog eksperimenta, uzorci se hlade te se provodi još jedno dinamičko mjerenje kako bi odredila rezidualna (zaostala) toplina. Zbroj toplina oslobođenih pri izotermnim i dinamičkim mjerenjima daje nam ukupnu toplinu oslobođenu reakcijom.

Osnovna pretpostavka tijekom mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom je da je toplinski tok proporcionalan brzini reakcije. Korištenjem ove pretpostavke i podataka o

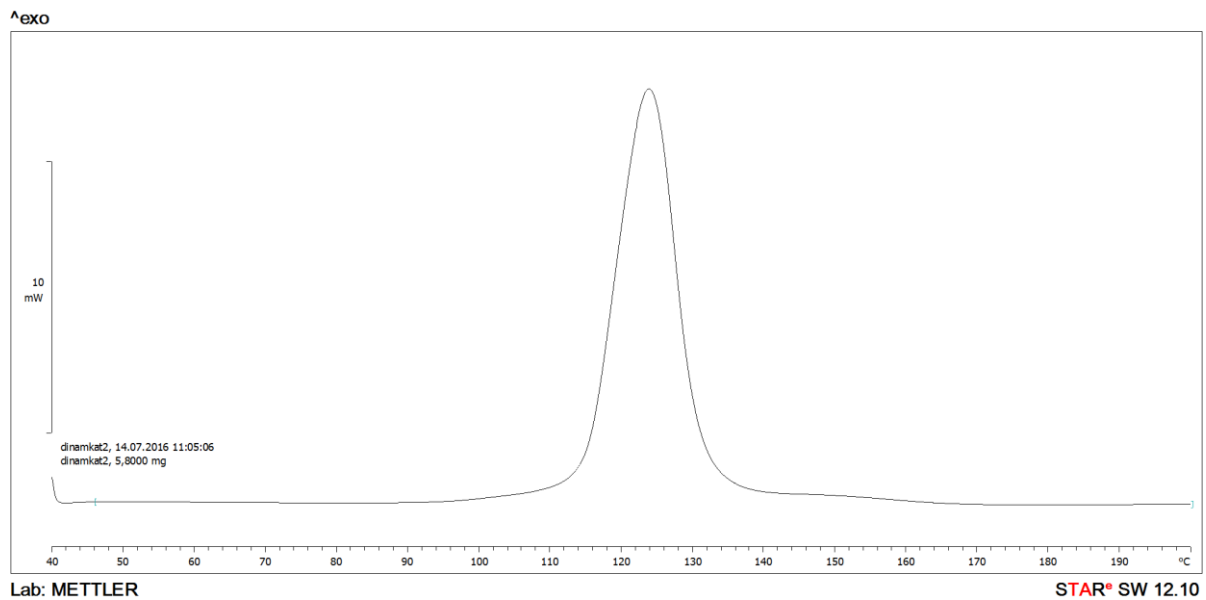


ukupnoj toplini reakcije dobivene DSC mjerenjima izračunava se brzina reakcije i konverzija [14]:

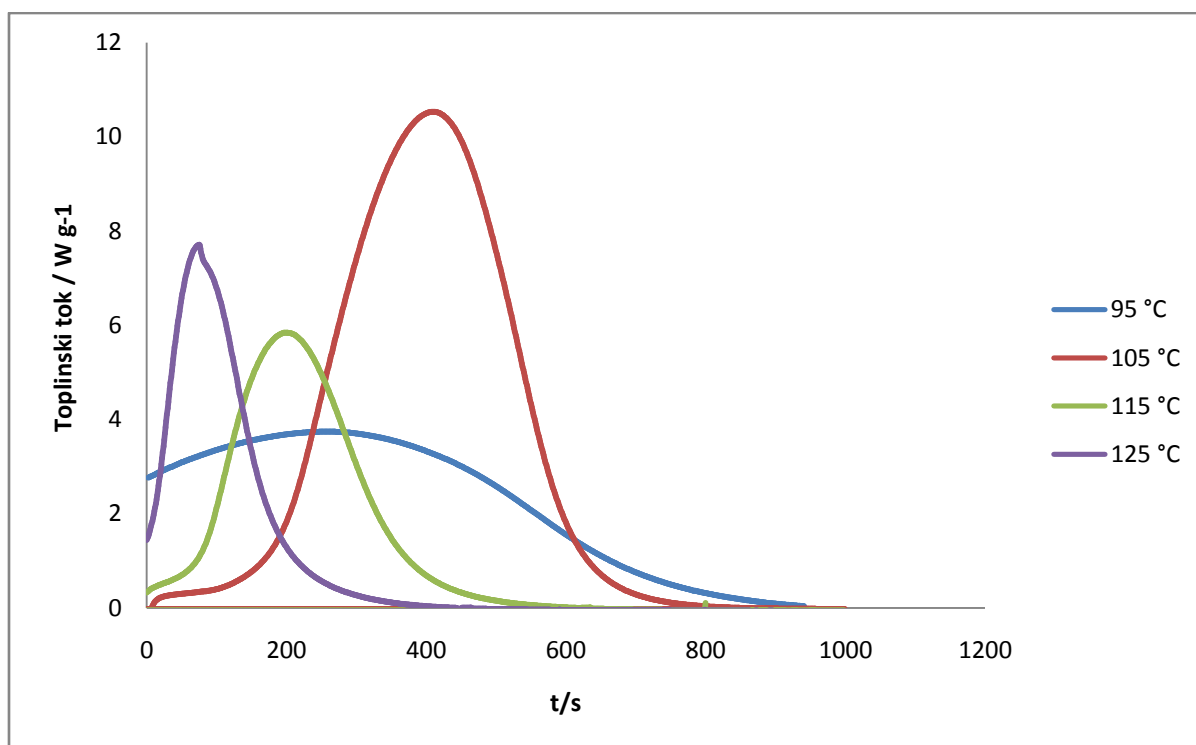
$$r_A = \frac{dP}{dt} = \frac{1}{\Delta H_r} \left( \frac{dH}{dt} \right)_t \quad (19)$$

$$P = \frac{1}{\Delta H_r} \int_0^t \left( \frac{dH}{dt} \right)_t dt \quad (20)$$

U nastavku su prikazani grafički rezultati mjerenja diferencijalnim pretražnim kalorimetrom uzoraka smole s 1% TBPB inicijatora, provedeni dinamičkim i izotermnim tipom mjerenja dok se rezultati DSC mjerenja za MEKP inicijator mogu pronaći u diplomskom radu Ines Hlupić [17]:



Slika 8. Grafički prikaz DSC analize uzorka smole s 1% TBPB inicijatora u dinamičkim uvjetima.



Slika 9. Grafički prikaz DSC analize uzorka smole s 1% TBPB inicijatora u izotermnim uvjetima pri 95 °C, 105 °C, 115 °C i 125 °C.

### 3.3. Opis provedbe eksperimenta očvršćivanja u kalupu

Kalup pripreмимо tako da izoliramo njegov donji dio izolacijskim čepom, u njega ulijemo smjesu zatim na gornji dio stavimo izolacijski čep koji u sebi sadržava otvor u kojem se nalazi bakreni umetak s termoparom koji je spojen na računalo. Termopar je postavljen u bakreni umetak kako bi se zaštitio od eventualnih oštećenja prilikom mehaničkog uklanjanja otvrdnule smole i kako bi se osiguralo njegovo ponovno korištenje. Tako pripremljeni kalup se umetne u za to predviđeno mjesto uljnog ili zračnog termostata. Termostat se uključi prije samog eksperimenta kako bi postigao zadanu temperaturu što možemo kontrolirati pomoću termometra koji se već nalazi u kupelji, a u slučaju zračne kupelji postavi se i zadani protok zraka. U trenutku kada smo kalup stavili u termostat na računalo pokrećemo program za praćenje promjene temperature s vremenom reakcije.

Korištena su dva tipa bakrenih kalupa valjkastog oblika: duljine 10 cm i promjera 2 cm (u daljnjem tekstu veliki kalup) te duljine 10 cm i promjera 1 cm (u daljnjem tekstu mali kalup). Kalup je kao i umetak za termopar načinjen je od bakra jer bakar ima veliku termičku provodnost i omogućava nam da uzorak smole gotovo trenutno dođe u dodir sa temperaturom koju smo zadali eksperimentom.

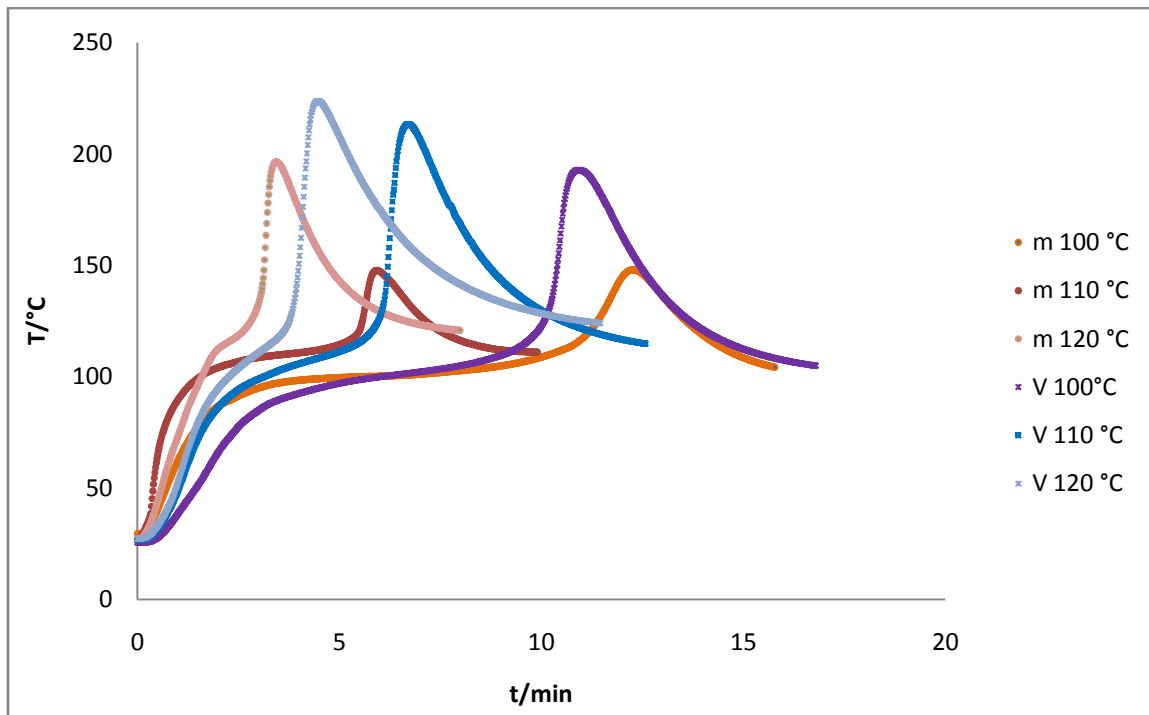


Slika 10. Fotografija korištenog sustava za mjerenje temperature u centru kalupa. Sustav se sastoji od temostata (prikazan uljni temostat), termopara i osobnog računala.

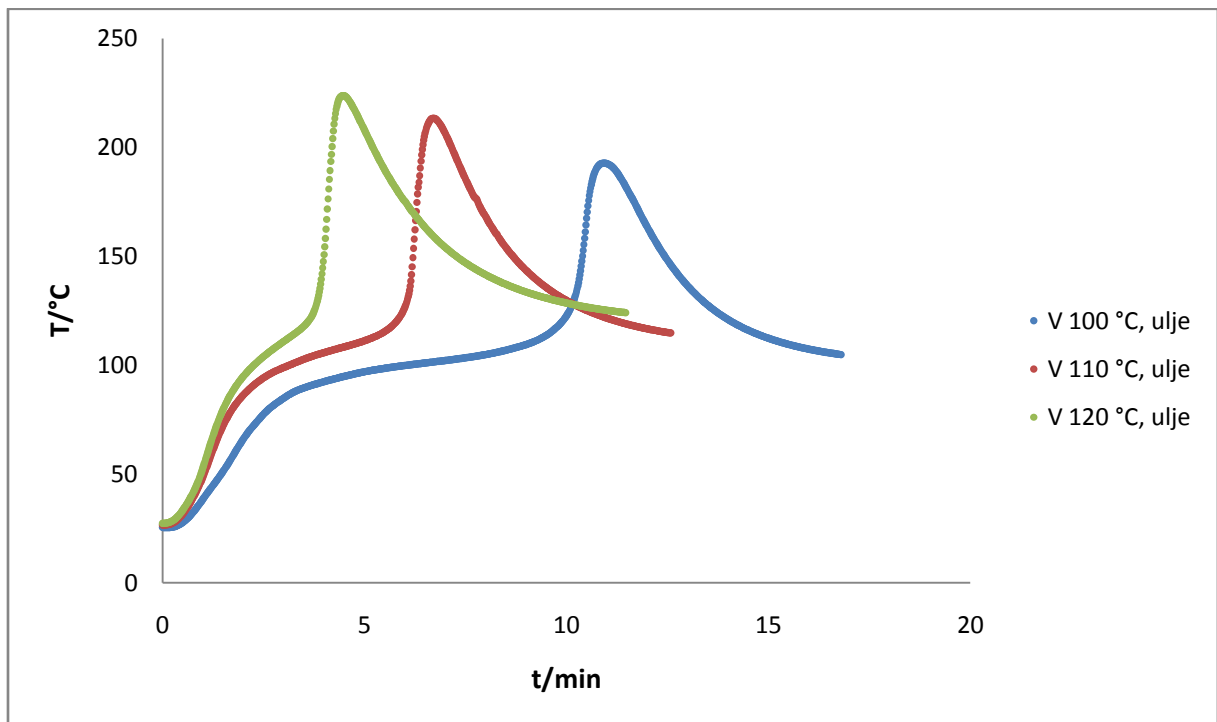


Slika 11. Fotografija prikazuje: a) izolacijski čep, b) bakreni kalup promjera 1cm, c) izolacijski čep s bakrenim umetkom za termopar, d) bakreni kalup promjera 2cm.

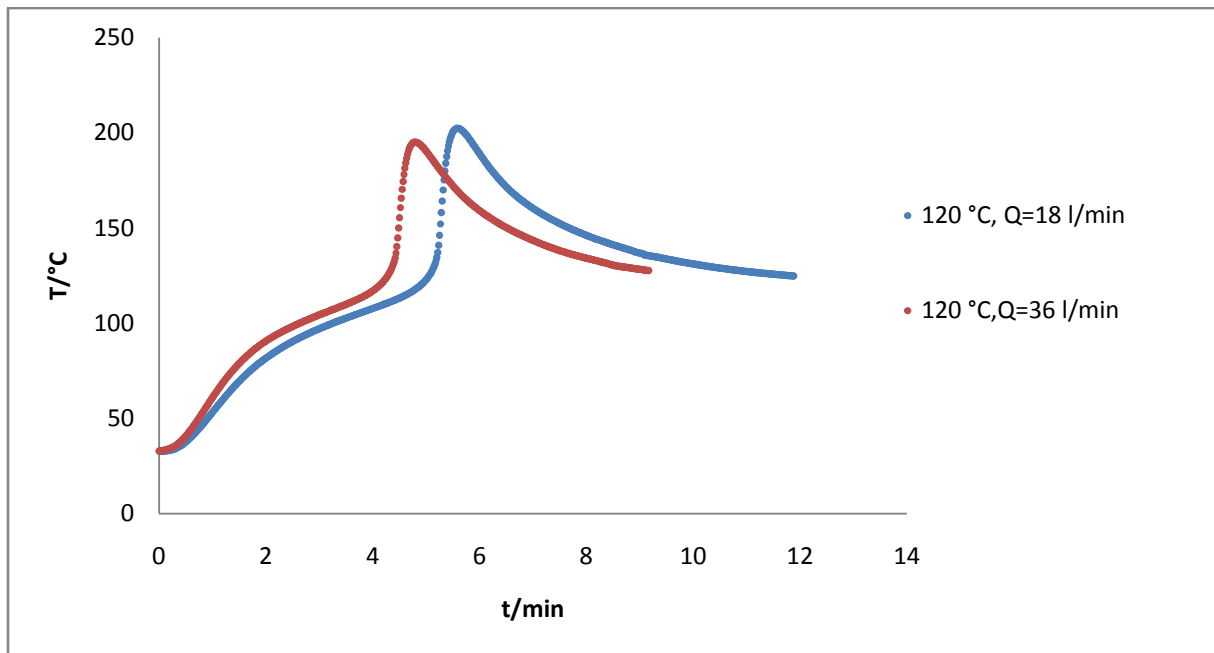
Podaci se prikupljaju preko osobnog računala, a predstavljeni su preko sljedećih grafičkih prikaza:



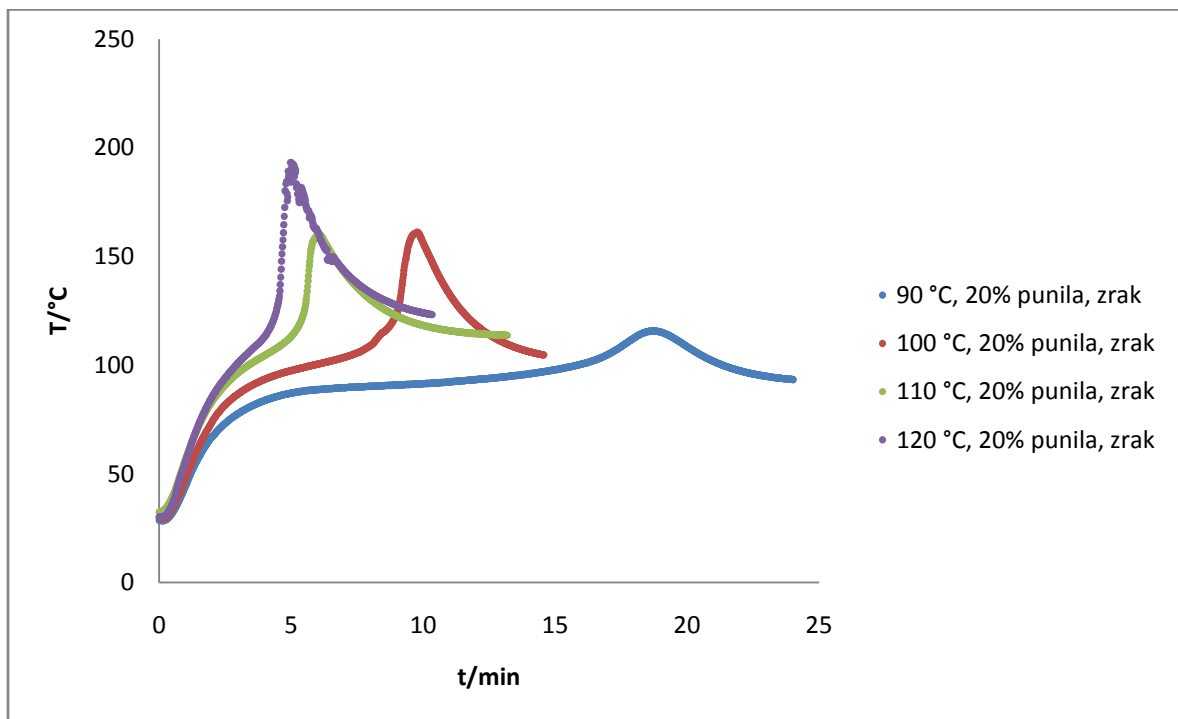
Slika 12. Usporedba ovisnosti temperature uzorka u centru malog (m) i velikog (V) kalupa na različitim temperaturama uljne kupelji uzorka smole s 1% TBPB-a.



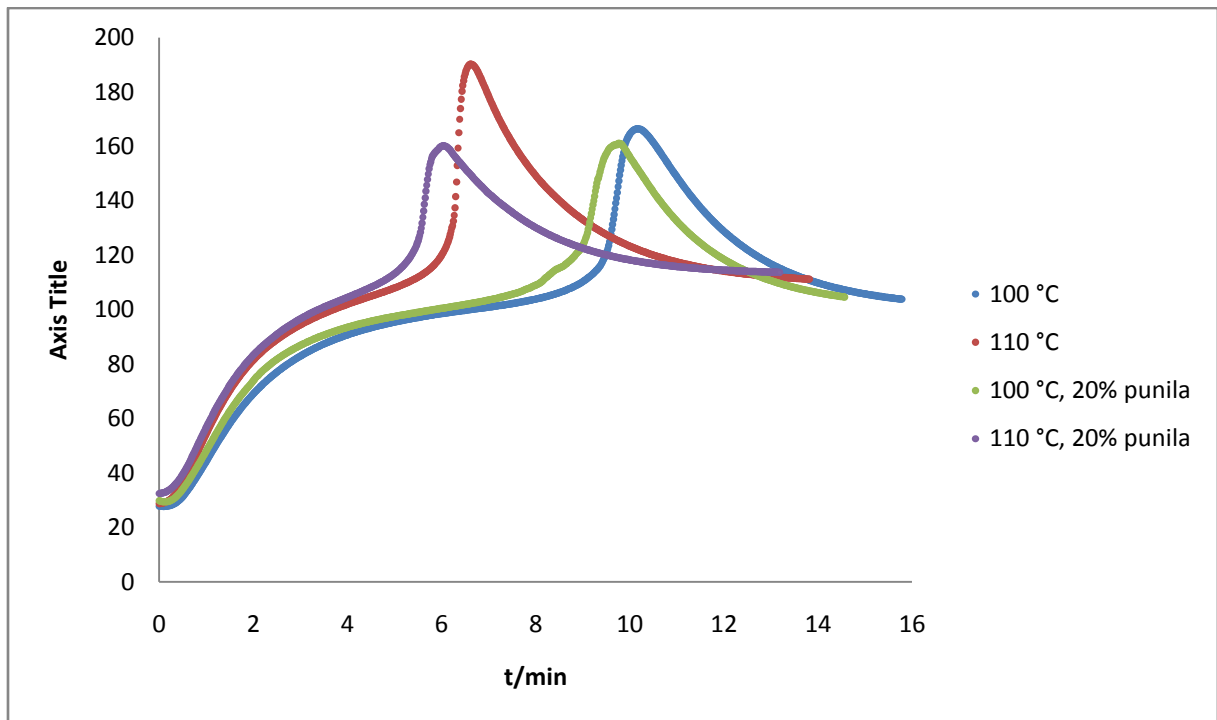
Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti temperatura u centru velikog kalupa o vremenu očvršćivanja na različitim temperaturama uljne kupelji s 1% TBPB inicijatora.



Slika 14. Grafički prikaz utjecaja protoka zraka u zračnoj kupelji na očvršćivanje smole s 1% TBPB inicijatora u malom kalupu pri 120 °C.



Slika 15. Ovisnost temperatura u centru malog kalupa pri različitim temperaturama zračne kupelji na protoku od 36 l/min s dodatkom 20% punila s 1% TBPB inicijatora.



Slika 16. Usporedba temperatura u centru kalupa za eksperimente u malom kalupu s 1% TBPB-a u zračnoj kupelji ( $Q=36$  l/min) sa i bez punila.

### 3.4. Primjena infracrvene kamere

Korištena kamera je FLIR T360, a program za obradu slika je FLIR QuickReport.

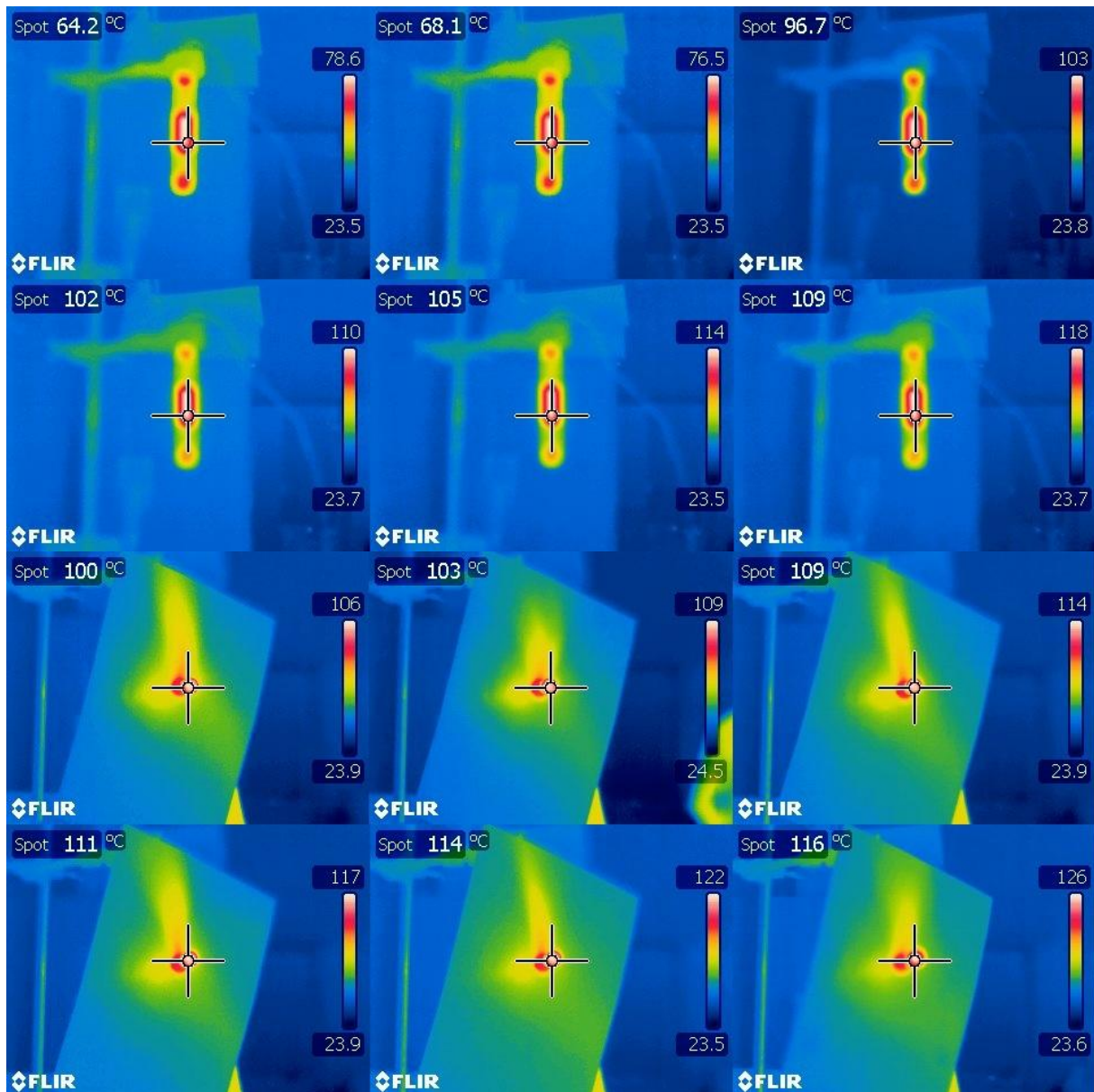


Slika 17. FLIR T360 infracrvena kamera.

Snimanje se provodi tako da se započne klasično mjerenje temperatura u centru kalupa u zračnoj kupelji pri 36 l/min i 100 °C. Zbog praktičnosti se provodi na velikom kalupu na čiju



se sredinu nalijepi crna traka. Na osobnom računalu se prati porast temperature u centru kalupa te kada započne reakcija očvršćivanja (na temperaturama između 120-130 °C, raspad inicijatora) kalup se iz kupelji, premjesti na stalak te se svakih 10 sekundi snimi po jedna fotografija. Fotografije se snimaju tako da stalak postavimo jednom okomito, a kod drugog snimanja paralelno s objektivom termokamere. Prati se povećanje temperature u centru kalupa



Slika 18. Prikaz promjena temperature u centru kalupa tijekom napredovanja reakcije očvršćivanja smole u kalupu, snimano infracrvenom kamerom.

kako napreduje reakcija očvršćivanja. Bitno je napomenuti da emisivnost nije postavljena prije mjerenja već naknadno u FLIR QuickReport programu.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati mjerenja diferencijalne pretražne kalorimetrije

Kao što je već spomenuto, DSC mjerenje se sastoji od izoternog i dinamičkog eksperimenta. Obradom dinamičkog mjerenja dobivena je vrijednost reakcijske entalpije od 307,96 J/g za uzorak smole s 1% *terc*-butilperoksi benzoat inicijatora. Brzina zagrijavanja je bila 5 K/min, a reakcijska entalpija je određena računanjem površine ispod pika.

Prvo je proveden dinamički eksperiment koji nam daje informaciju o temperaturnom području u kojem se odvija praćena reakcija. Na temelju tih informacija određuju se temperature za izoreman rad. Izotermni eksperiment je vođen na temperaturama od 95 °C, 105 °C, 115 °C i 125 °C gdje je primijećeno da veće temperature zagrijavanja rezultiraju većim rezultatom topline oslobođene reakcijom. Uzrok tome je što pri višim temperaturama izreagira veći broj dvostrukih veza prije ulaska u staklasto stanje. S obzirom na to naknadni dinamički eksperiment će prikazivati manju oslobođenu rezidualnu toplinu što je temperatura zagrijavanja viša. Zbrojem topline oslobođene reakcijom i rezidualne topline dobiva se ukupna toplina reakcije.

Tablica 2. Tablični prikaz entalpije izoternih eksperimenata uzoraka s 1% TBPB inicijatora,

Temperatura, °C	$\Delta H_t$ , J/g	$\Delta H_{res}$ , J/g	$\Delta H_{tot}$ , J/g
95	199,42	30,69	230,11
105	270,39	18,10	288,49
115	297,39	11,40	309,18
125	300,57	5,90	306,47
$\Delta H_r = \frac{\sum \Delta H_{tot}}{4} = 283,56 \text{ J/g}$			

#### *Procjena kinetičkih parametara*

Kinetički parametri se procjenjuju na temelju pretpostavljenog kinetičkog modela (jednadžba (15)) i eksperimentalnih podataka dobivenih mjerenjem diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Eksperimenti u DSC-u nam daju ovisnost toplinskog toka o vremenu reakcije. Kako je toplinski tok proporcionalan brzini reakcije, pomoću jednadžbi (19) i (20) izračunavamo brzinu reakcije i konverziju tijekom reakcije.



Iz eksperimenata provedenih na različitim temperaturama izoternog očvršćivanja može se odrediti zavisnost brzine reakcije o temperaturi, odnosno Arrheniusova značajka i energija aktivacije. Za navedeni postupak korištena je metoda linearne regresije te izraz:

$$\ln k = \ln Ar - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

Tablica 3. Tablični prikaz procijenjenih parametara kinetičkog modela za uzorak smole s 1% TBPB inicijatora.

Red reakcije	Temperatura, °C	$k \cdot 10^3, s^{-1}$	$Ar, s^{-1}$	$E_a, Jmol^{-1}$
2	95	7,8	8840	44959
	105	15,6		
	115	21,7		
	125	21,9		

## 4.2. Matematički model procesa

Prije početka reakcije uzorak smole se zagrijava na zadanu temperaturu što stvara gradijent temperature po presjeku kalupa. Kako je reakcija očvršćivanja egzotermna, toplina oslobođena reakcijom dodatno zagrijava smjesu i ta činjenica objašnjava veće temperature u centru kalupa od zadane temperature kupelji. Zbog te dodatne topline, koja utječe na temperaturni gradijent i prostorno, brzina reakcije u kalupu ne mijenja se samo radijalno već i prostorno.

Kako bismo mogli riješiti matematički model procesa potrebno je postaviti pretpostavku da ne postoji prostorni već samo radijalni temperaturni gradijent. Također nužno je uvesti i pretpostavku da prilikom punjenja kalupa nema promjene temperature smjese, pretpostavku o homogeno pripremljenom sustav polimera i inicijatora prije početka same reakcije te da su gustoća, toplinski kapacitet i toplinska vodljivost konstantni i temperaturno neovisni. Uz to potrebno je poznavati fizičku sliku procesa odvijanja kemijske reakcije i prijenosa topline u ograničenom prostoru poznate geometrije.

Model se sastoji od bilance topline, bilance tvari te rubnih i početnih uvjeta. Odgovarajući model procesa očvršćivanja smole u kalupu ima sljedeći oblik:

*Bilanca topline:*

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] + r_A \rho \Delta H_r \quad (13)$$

*Bilanca tvari:*

$$\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \quad (14)$$

*Kinetički model koji povezuje bilancu topline i tvari:*

$$r_A = kP^n (P_{max} - P)^m \quad (15)$$

*Početni uvjeti za zračnu i uljnu kupelj glase:*

$$T(r, 0) = T_0$$

$$T(R, 0) = T_s = T_k$$

$$P(r, 0) = 0$$

*Rubni uvjeti:*

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

Rubni uvjeti za zračnu i uljnu kupelj se razlikuju zbog različitog načina prijenosa topline na kalup. U uljnoj kupelji se toplina na kalup prenosi kondukcijski. Zbog velike toplinske vodljivosti bakra i direktnog kontakta sa zagrijanim fluidom, stjenka kalupa gotovo trenutno poprimi zadanu temperaturu kupelji. U zračnoj kupelji se toplina na stjenku kalupa prenosi konvekcijski što podrazumijeva stvaranje graničnog sloja uz samu stjenku. Potrebno je određeno vrijeme da se sjenka zagrije na zadanu temperaturu. Rubni uvjeti koji se odnose na stjenku kalupa proizlaze iz pretpostavke da je količina topline koja se konvekcijski prenese sa zraka na kalup jednaka količini topline koja se vođenjem prenese kroz stjenku kalupa na smolu u određenom vremenskom intervalu.

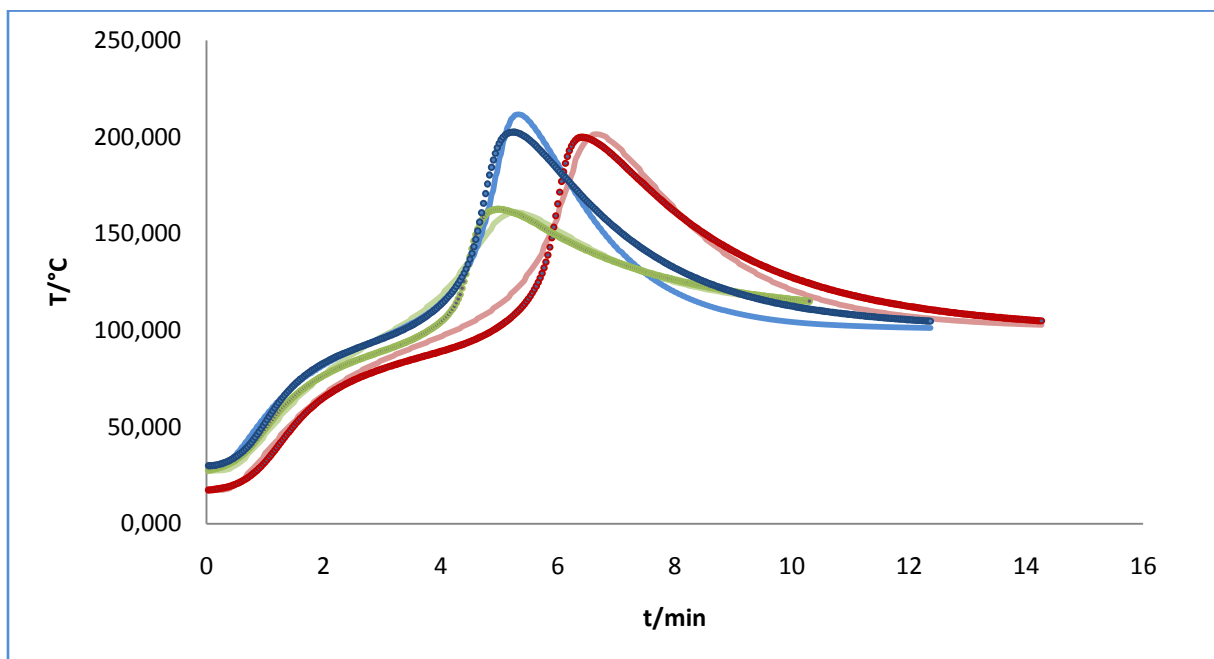
Jednadžbe za bilancu topline i tvari proizlazi iz podatka da se očvršćivanje provodi u ograničenom prostoru poznate geometrije, tj. kotlastom reaktoru u kojem postoji izmjena energije, ali ne i tvari te u kojem nema miješanja. To znači da je smjesa homogena samo na početku reakcije.

Temperaturno neovisni parametri za smolu i bakreni kalup preuzeti su iz literature te navedeni u tablici ispod. [16]

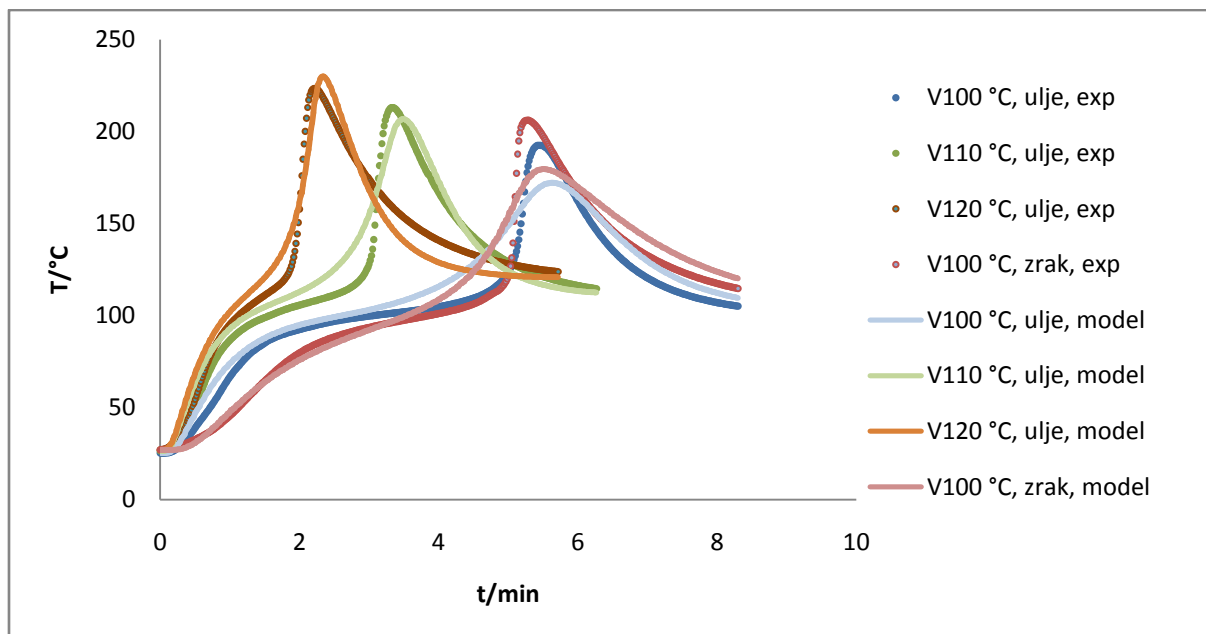
Tablica 4. Konstante modela preuzete iz literature.

Materijal	$\rho$ , kg m <sup>-3</sup>	$c_p$ , J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\lambda$ , W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Smola	1100	1830	0,17
Bakar	8900	390	393
Punilo (CaCO <sub>3</sub> )	4658	550	0,39

Rješavanje matematičkog modela odnosno procjena parametara provedena je izmijenjenom diferencijalnom metodom (ID algoritam) [5]. Ulazne podatke čine temperature u centru kalupa te konstante navedene u prethodnoj tablici. Procijenjene početne vrijednosti parametara (entalpija, energija aktivacije, Arrheniusova značajka) također pripadaju ulaznim parametrima.



Slika 19. Grafički prikaz usporedbe rezultata eksperimenata i modela za uljnu i zračnu kupelj ( $Q=36$  l/min) za smolu s 1% MEKP-a u velikom kalupu.



Slika 20. Grafički prikaz usporedbe rezultata eksperimenata i modela za uljnu i zračnu kupelj ( $Q=18$  l/min) za smolu s 1% TBPB-a u velikom kalupu.

S obzirom na rezultate prikazane na Slici 19. i Slici 20. može se zaključiti da pretpostavljeni model dobro opisuje proces očvršćivanja u kalupu valjkastog oblika koji se grije u zračnoj i uljnoj kupelji. U sljedećim tablicama su dani rezultati eksperimenata te odstupanja eksperimentalnih podataka od modela.

Tablica 5. Procijenjene vrijednosti  $\Delta H_r$  i  $A_r$  dobivene iz modela za zračnu ( $Q=18$  l/min) i uljnu kupelji u malom i velikom kalupu na uzorku smole s 1% TBPB inicijatora.

	Temperatura, °C	$\Delta H_r$ , Jg <sup>-1</sup>	$A_r$ , s <sup>-1</sup>	$E_a$ , J mol <sup>-1</sup>	SD	Punilo
Mali kalup, ulje	90	125958	5837	46161	0,00943	20%
	100	291478	2916	40159	0,3	
	120	70333	7642	40979	0,29	
Srednja vrijednost			5465	42433		
Veliki kalup, ulje	100	351979	1435	39693	0,45	0%
	110	356929	1877	39995	0,38	
	120	297649	1365	38019	0,35	
Srednja vrijednost			1559	39235,67		
Veliki kalup, zrak	100	200705	2566	40510	0,48	0%

Tablica 6. Procijenjene vrijednosti  $\Delta H_r$  i  $A_r$  dobivene iz modela za zračnu i uljnu kupelj na uzorku smole s 1% MEKP inicijatora u velikom kalupu.

	Temperatura, °C	$\Delta H_r, \text{Jg}^{-1}$	$A_r, \text{s}^{-1}$	$E_a, \text{J mol}^{-1}$	SD
Zračna kupelj	100	288772	1044	36560	0,36
Q= 36 l/min	110	136669	6447	41065	0,27
Uljna kupelj	100	333920	2054	38287	0,44

### 4.3. Rezultati eksperimenata u kalupu

#### *Utjecaj temperature kupelji na očvršćivanje smole u kalupu*

Kao što je moguće vidjeti iz Slike 12. i Slike 13., što je veća temperatura kupelji to je veća maksimalna temperatura u centru kalupa. Razlog tomu je što s povećanjem temperature povećavamo i brzinu reakcije, reagira više dvostrukih veza i oslobodi se veća toplina, a što nam je temperatura kupelji veća, sporije je odvođenje temperature iz centra kalupa u kupelj. Jednako tako može se primijetiti da na višim temperaturama kupelji, uzorak smole prije postigne svoj temperaturni maksimum, a to je zato što se prije postigne kritična temperatura raspada inicijatora.

#### *Utjecaj geometrije kalupa na očvršćivanje smole*

Kao što je vidljivo iz Slike 12. reakcije brže kreću u malom kalupu. Kako je smola slab vodič topline, a u malom kalupu je manji promjer koji toplina mora svladati kako bi zagrijala smjesu do kritične temperature inicijatora, tako se u manjoj geometriji kalupa prije postiže temperaturni maksimum u centru uzorka.

#### *Utjecaj brzine strujanja zraka u zračnoj kupelji na očvršćivanje smole u kalupu*

Brzina strujanja zraka na temperaturni maksimum u centru kalupa utječe tako da s povećanjem protoka zraka smanjujemo doseg temperaturnog maksimuma (Slika 14.). To je zato što smanjujemo debljinu graničnog sloja oko kalupa i poboljšavamo odvođenje topline iz smole kroz stjenku. Analogno tome povećanjem protoka zraka i smanjenjem graničnog sloja brže zagrijavamo smjesu na početku reakcije i zato će reakcije prije krenuti na većem protoku.

### *Utjecaj punila na očvršćivanje smole na kalupu*

Dodatkom 20% masnog (Slika 16.) udjela inertnog punila  $\text{CaCO}_3$  smanjuje se maksimalna temperatura u centru kalupa zbog smanjenog udjela reaktivne komponente u smjesi. Krivulja ovisnosti temperature u centru kalupa o vremenu reakcije ne mijenja svoje oblik, tj. punilo ne utječe znatno na vođenje topline kroz uzorak niti na brzinu reakcije. Pretpostavlja se da kalcijev karbonat ne mijenja svoju strukturu u prikazanom temperaturnom području i stoga ne utječe na toplinski učinak reakcije očvršćivanja.

#### **4.4. Rezultati infracrvene termografije**

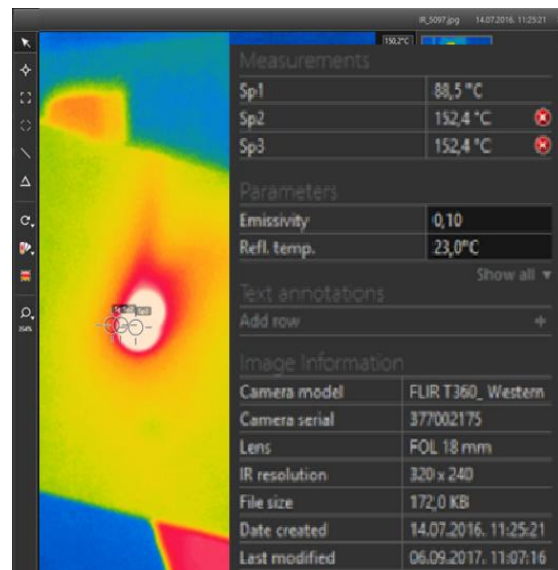
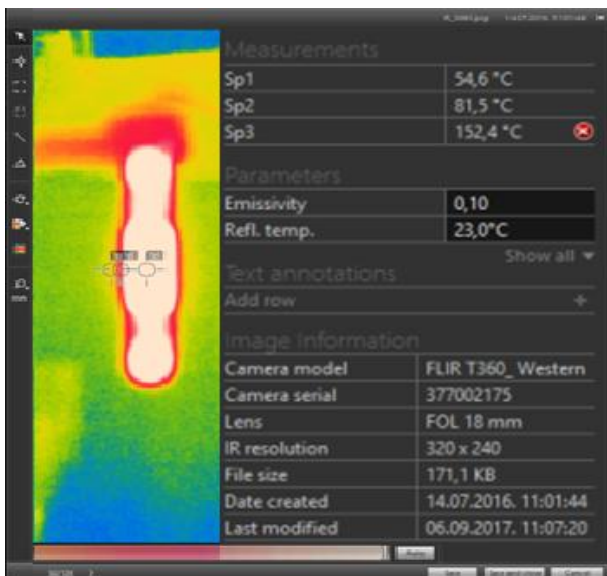
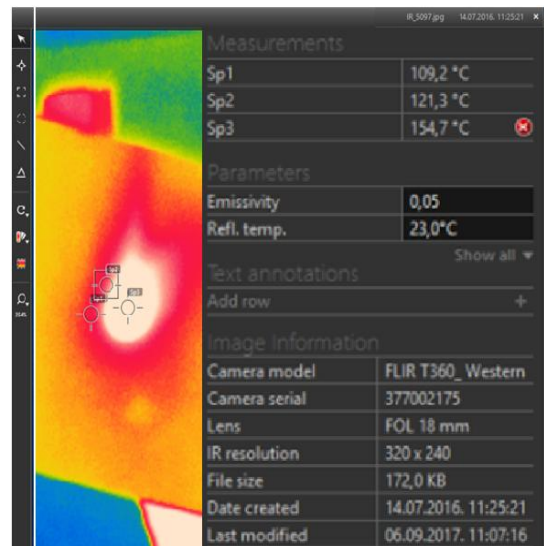
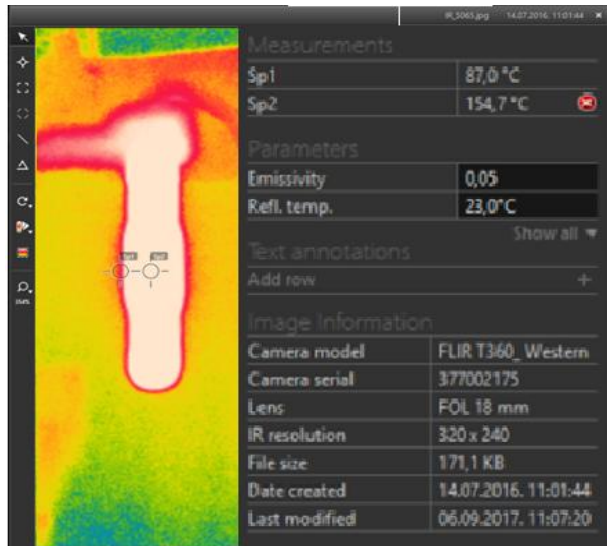
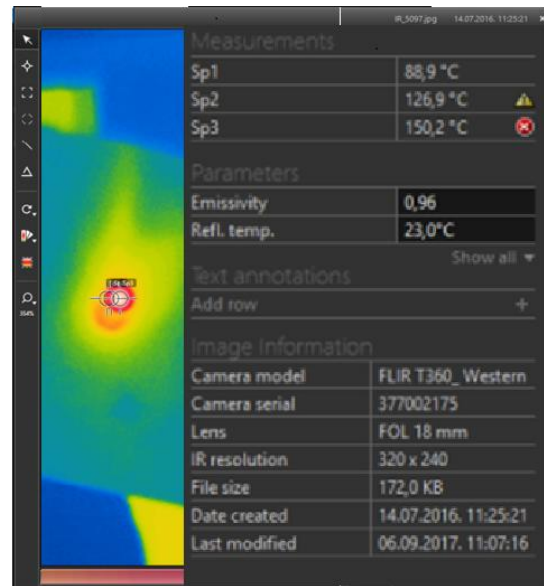
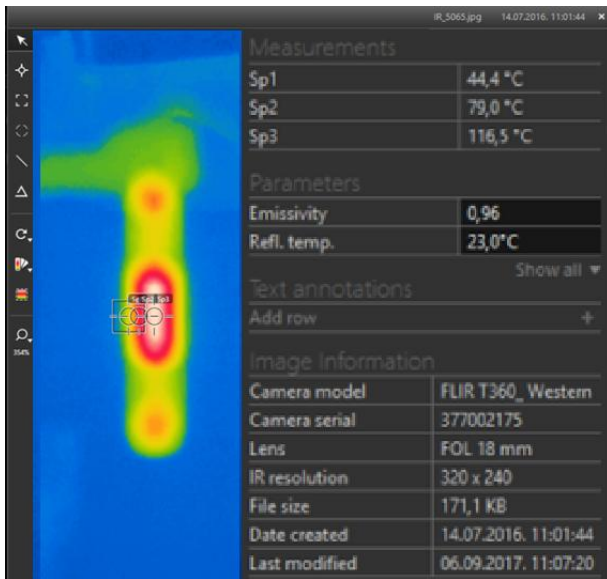
Najvažniji čimbenik u pravilnom određivanju temperatura površine je podesiti faktor emisivnost materijala što znači da moramo poznavati tip površine koju mjerimo. Emisivnost možemo korigirati na samoj kameri ili naknadno u programu za obradu podataka. Podešavanje faktora nam korigira temperaturnu skalu u programu za obradu podataka. Slika 21. prikazuje rezultate obrade snimaka kalupa pri kojima je očitana temperatura na zadanoj emisivnosti od 0,96. Pošto je korišteni materijal za izradu kalupa polirani bakar, iz literature je preuzeta teoretska emisivnost od 0,05. [15] Zatim je eksperimentalno određena emisivnost prema očekivanim temperaturama u kalupu, a temeljena na ranije provedenim mjerenjima ( $\epsilon=0,1$ ). Crna traka postavljena na kalup sprječava refleksiju zračenja s polirane površine bakra.

Prilikom obrade slika u FLIR QuickReport programu prati se radijalna promjena temperature na površini kalupa od centra prema njegovim rubovima. Temperaturni gradijent se prikaže trima točkama različite temperature: a) točkom koja pada na stjenku kalupa, b) točka koja pada u centar kalupa i c) točka koja se nalazi na unutarnjoj strani kalupa.

Temperature izmjerene termokamerom su nešto niže od maksimalnih temperatura prikazanih paralelnim eksperimentom u zračnoj kupelji iz dva razlog. Prvi od njih je odvijanje reakcije očvršćivanja izvan kupelji zbog snimanja termokamerom. Zbog toga se reakcije više ne odvija na zadanoj temperaturi kupelji već na sobnoj temperaturi što uzrokuje brži prijenos topline iz centra kalupa. Drugi razlog je što infracrvena kamera mjeri samo temperaturu na površini, a temperaturni gradijent postoji od samog središta kalupa prema njegovoj stjenci.

Temperature u središtu kalupa pri postavljenim koeficijentima emisivnosti 0,05 i 0,1 pokazuju iste rezultate za snimanje kalupa postavljenog okomito i vodoravno na objektiv kamere. To nam pokazuje da zbog dimenzija kalupa nije postojao prostorni gradijent temperature.

Primjena infracrvene termografije može biti vrlo funkcionalna pri kontroli procesa izrade materijala očvršćivanjem smole kao i pomoć pri dizajniranju tehnologije proizvodnje. Kako je već spomenuto, duromerne smole su organski materijali koji su osjetljivi na visoke temperature i podložni degradaciji. Sama poliesterska smola korištena u ovom eksperimentu degradira na temperaturama većim od 200 °C stoga je kontrola proizvodnje ovakve vrste materijala ključna za sprječavanje štete i materijalnih gubitaka. Kako je infracrvena termografija jednostavna i beskontaktna metoda, idealna je za navedenu svrhu.



Slika 21. Prikaz snimaka termokamere obrađenih u FLIR QuickReport uz prilagodavanje emisivnosti.



## 5. ZAKLJUČAK

U radu je praćeno oćvršćivanje nezasićene poliesterske smole u valjkastom kalupu na različitim temperaturama zraćne i uljne kupelji. Praćen je utjecaj vanjskih parametara (temperature kupelji) na prijenos topline u smjesi uzorka te je proces oćvršćivanja praćen infracrvenom termografijom. Na temelju provedenih eksperimenata moće se zaključiti:

- 1) Mjerenjima u DSC-u primijećeno je da veće temperature zagrijavanja rezultiraju većim rezultatom topline osloboćene reakcijom zbog većeg broja izreagiranih dvostrukih veza prije ulaska u staklasto stanje;
- 2) Zadani model autokatalitićke reakcije drugog reda pokazuje dobro slaganje s eksperimentalnim rezultatima;
- 3) Predloćenim matematićkim modelom mogu se simulirati i uvjeti izvan istraćivanog podrućja, kao na primjer kalup drugog oblika i dimenzija ili druge temperature zagrijavanja kalupa;
- 4) Povišenje temperature kupelji rezultira većim temperaturnim maksimumom u centru kalupa;
- 5) Stjenka kalupa u uljnoj kupelji trenutno poprima temperaturu kupelji, dok u zraćnoj kupelji, zbog konvekcijskog mehanizma prijenosa topline, za to je potrebno odrećeno vrijeme. Povećanjem brzine protoka zraka u zraćnoj kupelji povećava se brzina prijenosa topline sa kupelji na kalupa;
- 6) Reakcija oćvršćivanja će brće krenuti u kalupu manjeg promjera, ali će veći temperaturni maksimum biti u kalupu većeg promjera;
- 7) Dodatkom punila u smjesu uzorka smanjujemo maksimalnu temperaturu u centru kalupa zbog smanjenja udjela reaktivne smjese;
- 8) Provedenim mjerenjima je utvrćeno je da IC termografija daje realan prikaz stanja na mjerenom uzorku u kalupu te potvrdio mogućnost primjene ove metode u dizajniranju procesa proizvodnje proizvoda od nezasićenih poliesterskih smola, kao i drugih proizvoda dobivenih iz kalupa.

## 6. LITERATURA

- [1] Tamara Holjevac Grgurić, Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, str. 3
- [2] Zvonimir Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, str. 3,4, 1997.
- [3] Bharat Dholakiya, Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications, Polyester, Dr. Hosam El-Din Saleh (Ed.), InTech, 2012, DOI: 10.5772/48479. Available from:  
<https://www.intechopen.com/books/polyester/unsaturated-polyester-resin-for-specialty-applications>
- [4] Lavrence, J.R.: Polyester Resins, Plastic Application Series, Reinhold Publishing, New York, 1962.
- [5] Z. Gomzi, Kemijski reaktori, Zagreb, HINUS d.o.o., 1998.
- [6] F.Y.C. Boey, W. Qiang, Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system, Elsevier Science Ltd, 1999., Polymer 41 (2000) str. 2081–2094
- [7] Jack f. Holman, Heat Transfer, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, 2010.
- [8] [https://www.fsb.unizg.hr/termovel/Prijenos\\_top07.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/termovel/Prijenos_top07.pdf) (posjećeno 14.8.2017.)
- [9] Vanja Kosar and Zoran Gomzi, Polymer-Plastics Tehnology and engineering, Vol. 43, No. 5, pp. 1277–1298, 2004
- [10] Carosena Meola and Giovanni M Carlomagno, Recent advances in the use of infrared thermography, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2004. [stacks.iop.org/MST/15/R27](https://stacks.iop.org/MST/15/R27) (posjećeno 18.8.2017.)
- [11] Borivoj Žmegač, Primjena IC termografije kao metode za unapređivanje sigurnosti na radu, Preventa Centar za integralnu sigurnost d.o.o., Varaždin, 2011.
- [12] [https://www.fsb.unizg.hr/termolab/nastava/Termografija\\_Tempus\\_Boras.pdf](https://www.fsb.unizg.hr/termolab/nastava/Termografija_Tempus_Boras.pdf) (posjećeno 6.9.2017.)
- [13] [Günther Höhne](#), [Wolfgang F. Hemminger](#), [H.-J. Flammersheim](#), Differential Scanning Calorimetry, Springer Science & Business Media, 2013.

[14] Vanja Kosar and Zoran Gomzi, Thermal Effects of Cure Reaction for an Unsaturated Polyester in Cylindrical Moulds, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, svezak 3, br. 15, str, 101-108, 2001.

[15] [http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d\\_447.html](http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html) (posjećeno 7.9.2017.)

[16] M. R. Kamal, Thermoset Characterization fo Moldability Analysis, Polymer Engineering and Science, svezak 3, br. 14, str. 231-239, 1974.

[17] Ines Hlupić, Prijenos topline pri umreživanju duromernih smola u modelnim kalupima, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2016.

## 7. POPIS OZNAKA

$A_r$	- Arrheniusova značajka, $s^{-1}$
$A$	- Površina prijenosa topline, $m^2$
$C$	- Koncentracija, $mol\ dm^{-3}$
$c$	- brzina svjetlosti, $m\ s^{-1}$
$E_a$	- energija aktivacije, $J\ mol^{-1}$
$h$	- konvekcijski koeficijent prijelaza topline, $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$
$h$	- Planckova konstanta, $Js$
$\Delta H_r$	- reakcijska entalpija, $J\ g^{-1}$
$\Delta H_{rez}$	- rezidualna reakcijska entalpija, $J\ g^{-1}$
$\Delta H_t$	- reakcijska entalpija pri izotermnoj temperaturi ( $T\ /^{\circ}C$ ), $J\ g^{-1}$
$\Delta H_{tot}$	- ukupna reakcijska entalpija ( $\Delta H_t + \Delta H_{rez}$ ), $J\ g^{-1}$
$\Delta H_{din}$	- reakcijska entalpija nakon dinamičkog eksperimenta, $J\ g^{-1}$
$k$	- konstanta brzine reakcije
$k_a$	- nekatalitička konstanta
$k_b$	- autokatalitička konstanta
$l$	- parametar kinetičkog modela
$m$	- parametar kinetičkog modela
$n$	- parametar kinetičkog modela
$P$	- konverzija monomera
$P_{max}$	- konačna konverzija monomera
$r_A$	- brzina reakcije, $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$
$R$	- opća plinska konstanta, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$t$	- vrijeme reakcije, $s$
$T$	- temperatura, $K$
$T_k$	- temperatura uljen kupelji, $K$
$T_0$	- temperatura okoline, $K$
$q$	- specifični toplinski tok, $W\ m^{-2}\ K^{-1}\ kg^{-1}$
$Q$	- brzina strujanja zraka, $m^{-3}\ s^{-1}$

## Grčki simboli

$\varepsilon$  - konstanta emisivnosti

$\sigma$  - Stefan-Boltzmannova konstanta,  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$

$\rho$  - gustoća,  $\text{kg m}^{-3}$

$\lambda$  - koeficijent toplinske vodljivosti,  $\text{J m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$

## ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu Fra Kaje Adžića pohađala sam u Pleternici, dok sam Opću Gimnaziju završila u Požegi. Godine 2011/2012 upisala sam se na Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Preddiplomski studij sam završila 2014. godine s radom Hidrotermalna sinteza TiO<sub>2</sub> nano-cijevi pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice, te je stekla zvanje prvostupnice primijenjene kemije.