

Analiza i modeliranje očvršćivanja poliesterskih smola u valjkastim kalupima grijanim zrakom

KUI – 16/2009
Prispjelo 24. studenog 2008.
Prihvaćeno 6. ožujka 2009.

M. Marečić, V. Kosar i Z. Gomzi

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Predložen je i izveden matematički model očvršćivanja poliesterskih smola u kalupima valjkastog oblika koji se griju zrakom. Model pretpostavlja konvektivni prijenos topline sa stijenkama kalupa te vođenje topline kroz smolu. Temperatura unutar uzorka mijenja se tijekom očvršćivanja, što je posljedica egzotermnosti reakcije i procesa prijenosa topline. Dodatkom punila u smolu mijenjaju se toplinska svojstva smjese kao i iznos topline koja nastaje reakcijom u istom volumenu uzorka, što vodi do nižih temperaturnih maksimuma u centru simetrije valjkastog kalupa. Model je provjeren mnogobrojnim eksperimentima u kojima je mjerena temperatura uzorka smole unutar kalupa tijekom očvršćivanja. Nezavisnim eksperimentima u kojima je umjesto uzorka smole u kalupu bio glicerol te uz različite brzine strujanja zraka oko kalupa procijenjen je koeficijent prijenosa topline zrak – stijenka kalupa. Dobivene vrijednosti uspoređene su s poznatim korelacijama i dobiveno je dobro slaganje. Predloženim modelom vrlo dobro se može simulirati proces očvršćivanja u valjkastim kalupima te procijeniti utjecaje prijenosa topline i brzine reakcije na maksimalno moguće temperature unutar kalupa.

Ključne riječi: *Očvršćivanje, poliesterska smola, koeficijent prijenosa topline, kalup, matematički model*

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 kapljevih monomera u stabilne trodimenzijske polimerne strukture. Poliesteri nastaju radikalskom kopolimerizacijom molekula poliestera i stirena, koja je inicirana razgradnjom peroksidnog inicijatora.

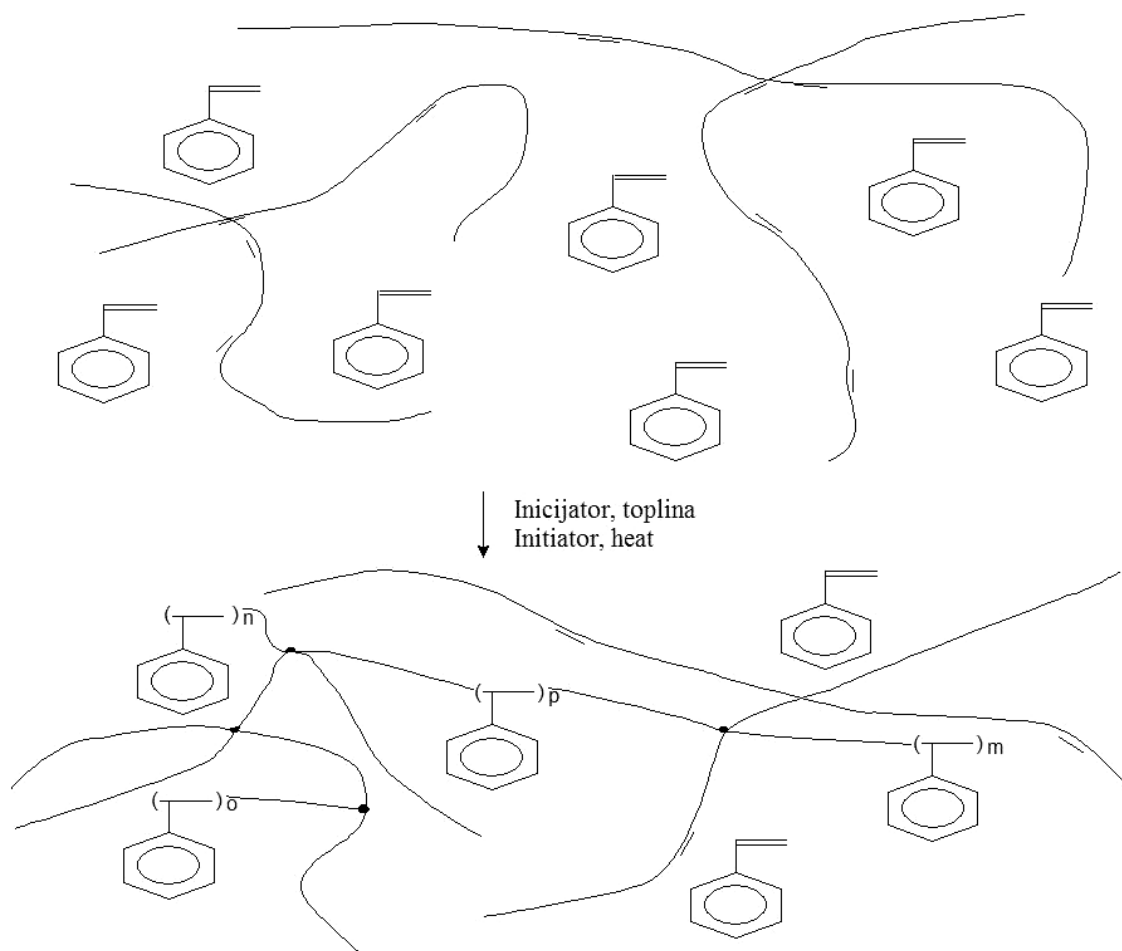
Reakcije očvršćivanja poliesterskih smola su egzotermne, ali obično zahtijevaju povišenu temperaturu kako bi započele. Upravo interakcija brzine zagrijavanja i brzine egzotermne reakcije čini očvršćivanje u kalupima složenim problemom s obzirom na postizanje temperature unutar kalupa viših od dopuštenih granica ($\vartheta = 200$ °C). Očvršćivanje poliesterskih smola istraživano je u bakrenom kalupu, koji se zagrijavao u mineralnom ulju¹ te u valjkastom kalupu, koji se grijao toplim zrakom.² Umrežavanje polimera matematički je opisano različitim modelima, zavisno od geometrije kalupa i načina zagrijavanja.^{3,4}

Posebnu izvedbu eksperimentalnog uređaja u ovom radu su mjerene temperature u centru uzorka uz definirano strujanje zraka oko kalupa, što je omogućilo vjerodostojnu provjeru predloženog modela na osnovi rezultata eksperimenata. Koeficijent prijenosa topline između zraka i površine bakrenog kalupa procijenio se na osnovi niza eksperimenata uz različite linearne brzine strujanja toplog zraka oko kalupa, pri čemu je uzorak unutar kalupa bio glicerol.

Bilance mase i topline, odnosno model procesa očvršćivanja, dane su skupom parcijalnih diferencijalnih jednadžbi (PDJ), koje su rješavane numerički. Istodobno su procijenjeni kinetički parametri (Arrheniusova značajka i reakcijska entalpija) čije su srednje vrijednosti zatim primijenjene pri simulaciji procesa.

Umrežavanje polimera

Na slici 1 prikazan je osnovni mehanizam umrežavanja poliestera stirenom. Prije početka reakcije u smjesi se nalaze dugolančane molekule poliestera, koje u sebi sadrže određeni udjel nezasićenja (prikazan dvostrukim vezama) te molekule stirena (koji je ujedno i otapalo i reaktant). Poliesteri nastaju reakcijom dvo- ili višefunkcijskih kiselina i alkohola. Za iniciranje reakcije očvršćivanja najčešće se upotrebljavaju peroksidni inicijatori (npr. metil-etil-keton-peroksid). Kritična temperatura pri kojoj dolazi do razgradnje inicijatora za spomenuti peroksid je oko $\vartheta = 90$ °C. Iznad te temperature započinje egzotermna reakcija umrežavanja, pri čemu dolazi do razgradnje inicijatora te mehanizmom lančane polimerizacije nastali radikali reagiraju s daljnjim molekulama tvoreći umrežene trodimenzijske strukture. Konačni je produkt očvršćivanja polimer – duromer. S reološkog stajališta, očvršćivanje se obično opisuje s dva fenomena, a to su geliranje i prijelaz u staklasto stanje. Geliranje odgovara početku stvaranja beskonačne mreže polimernih molekula. U točki geliranja dolazi do prijelaza iz



Slika 1 – Shema umrežavanja stirena i nezasićenog poliestera
Fig. 1 – Curing scheme of styrene and unsaturated polyester

kapljevitog u gumasto stanje i u njoj smična viskoznost ima beskonačnu vrijednost. Tijekom očvršćivanja raste i temperatura staklastog prijelaza. Kada temperatura staklastog prijelaza naraste do temperature na kojoj se provodi reakcija, dolazi do prijelaza gumastog u staklasto stanje. Prijelazom u staklasto stanje pokretljivost molekula se smanjuje. Po završetku reakcije dio dvostrukih veza najčešće od molekula stirena ostaje zarobljeno unutar te strukture te konverzija nije potpuna.

Modeliranje procesa očvršćivanja

Očvršćivanje se u praksi provodi u ograničenom prostoru zadanog stalnog oblika – kalupu. Pri tome treba uzeti u obzir sljedeće činjenice: kalup se može smatrati kotlastim reaktorom jer ne postoji izmjena tvari tijekom reakcije. No za razliku od uobičajenog kotlastog reaktora, homogenost sastava postoji samo na početku reakcije. Kalup se zagrijava preko stijenke kako bi započela reakcija, a kako ne postoji miješanje smjese, nastaju gradijenti temperature po presjeku kalupa zavisno od geometrijskog oblika. Početkom egzotermne reakcije nastaje odgovarajuća količina topline što vodi do daljnjeg povišenja temperature uzorka unutar kalupa. Prema tome, za vrijeme reakcije temperatura unutar uzorka u kalupu mijenjat će se i prostorno, što uvjetuje i različite brzine reakcije u pojedinim točkama unutar kalupa. Ovisnost temperature i konverzije o vremenu i o pros-

tornim koordinatama unutar kalupa ovisiti će o prijenosu topline kroz stijenku kalupa, od provođenja topline kroz masu uzorka te o brzini same kemijske reakcije očvršćivanja. Pri izvođenju matematičkog modela koji se u osnovi sastoji od odgovarajućih bilanci za masu i toplinu uzimaju se u obzir sljedeće dodatne pretpostavke:

- kalup je valjkastog oblika
- vođenje topline kroz uzorak u valjku je samo u radijalnom smjeru, što je eksperimentalno ostvareno toplinskom izolacijom bazâ valjka
- toplina se kroz polimer prenosi provođenjem kao jedini načinom prijenosa topline
- toplina se prenosi konvekcijom s vrućeg zraka na bakrenu stijenku kalupa
- temperatura u masi medija za zagrijavanje (zraka) kalupa je tijekom pokusa stalna
- na početku reakcije temperatura uzorka smole jednaka je unutar čitave mase
- pretpostavlja se početna homogenost i dobra izmiješanost smjese
- unutar uzorka polimera tijekom reakcije ne dolazi do miješanja
- gustoća, toplinski kapacitet i toplinska provodnost su stalne veličine u ispitivanom intervalu temperatura.

Kinetički model

Za reakciju umreženja, odnosno očvršćivanja poliesterskih smola predloženo je više kinetičkih modela.^{5–7} Najčešće primjenjivan je empirijski model autokatalitičke reakcije,^{5–7} jed. (1) izveden iz opće predodžbe o radikalskom mehanizmu reakcije.

$$r_p = A_r \exp(-E_a / (RT)) P^n (1 - P)^m \quad (1)$$

pri čemu vrijedi: $m + n = 2$.

Brojčane vrijednosti svih četiriju parametara procijenjene su na osnovi nezavisnih mjerenja u diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC).^{1,8} Iz tih je mjerenja procijenjena i reakcijska entalpija. Treba napomenuti da u realnom sustavu, vrijednosti pojedinih parametara mogu odstupati od onih procijenjenih na osnovi mjerenja DSC-a.

S obzirom na gornje pretpostavke o sustavu, matematički model, odnosno bilančne jednadžbe bit će prikazane s dvjema parcijalnim diferencijalnim jednadžbama uz odgovarajuće početne i rubne uvjete, jed. (2–5)

Bilanca mase i topline

Zbog postojanja temperaturnih gradijenata unutar kalupa, brzina reakcije je različita u pojedinim točkama. Kako ne postoji miješanje smole tijekom reakcije, to je brzina, odnosno sastav reakcijske smjese u pojedinoj točki kalupa funkcija samo vremena.

$$r_p(r) = \partial P / \partial t \quad (2)$$

odnosno, uvrštenjem kinetičkog modela, jed. (1) u jed. (2) dolazi se do izraza (3)

$$\partial P / \partial t = A_r \exp(-E_a / (RT)) P^n (1 - P)^m \quad (3)$$

Tijekom zagrijavanja kalupa toplina se u polimer unosi radijalno prijenosom kroz stijenku kalupa sa strane zraka, dok kasnije, kada se postigne odgovarajuća temperatura, također nastaje i egzotermnom reakcijom unutar polimera. S obzirom na te činjenice opća bilanca topline za polimer unutar kalupa dana je jed. (4)

$$\rho c_p (\partial T / \partial t) = \lambda [\partial^2 T / \partial r^2 + (1/r) (\partial T / \partial r)] + \Delta_r H r_p \quad (4)$$

Vidi se da je akumulacija topline unutar uzorka jednaka zbroju dvaju doprinosa – toplini koja se provodi kroz smolu unutar kalupa u radijalnom smjeru i toplini koja nastaje egzotermnom reakcijom.⁹

Početni i rubni uvjeti

Da bi se riješio skup jednadžbi (2–4), potrebno je definirati početne i rubne uvjete koji su sukladni fizičkoj slici procesa:

Početni uvjeti, $t = 0$

Na početku reakcije temperatura uzorka jednaka je početnoj temperaturi, blizu sobne, a stupanj umreženja jednak je nuli jer reakcija počinje tek pri višim temperaturama.

$$P(r, 0) = 0 \text{ i } T(r, 0) = T_0 \quad (5)$$

Rubni uvjeti

Rubni uvjeti definiraju se obično na prostornim granicama sustava, u ovom slučaju to je stijenka kalupa i os simetrije valjkastog kalupa.¹⁰

os simetrije kalupa, $r = 0$

$$\partial P / \partial r = 0 \quad (6)$$

$$\partial T / \partial r = 0 \quad (7)$$

stijenka kalupa,

$$\partial P / \partial r = 0 \quad (8)$$

$$\partial T / \partial r = -h (T_s - T_2) / \lambda \quad (9)$$

Iz rubnih uvjeta, jed. (6–9) zaključuje se da su gradijenti temperature i stupnja umreženja jednaki nuli u centru kalupa, ali se može očekivati da će se u toj točki postići najviša temperatura i stupanj umreženja. Rubni uvjet, jed. (9) definiran za stijenku kalupa u izrazu za bilancu topline, jed. (4), izveden je izjednačavanjem konvekcijskog prijenosa topline sa strane zraka do površine stijenke kalupa i prijenosa topline provođenjem kroz stijenku kalupa na smolu unutar kalupa. Dok je temperatura unutar kalupa niža od temperature zračne kupelji u kojoj je smješten kalup, prijenos topline je prema središtu kalupa, a kada zbog akumulacije topline nastale reakcijom temperatura uzorka unutar kalupa postane viša od temperature okolnog zraka, prijenos topline je suprotnog smjera.

Matematički model očvršćivanja uz sve navedene pretpostavke dan je jed. (3–9). Te jednadžbe nije moguće riješiti analitički, pa se numeričkim rješavanjem dobivaju stupnjevi umreženja i temperature u diskretnim točkama kalupa i pojedinim vremenima reakcije. Drugim riječima, moguće je dobiti profile stupnja umreženja (udjela) i temperature kako za pojedinu točku tijekom očvršćivanja tako i profile za određeno vrijeme po presjeku kalupa.

Eksperimentalni dio

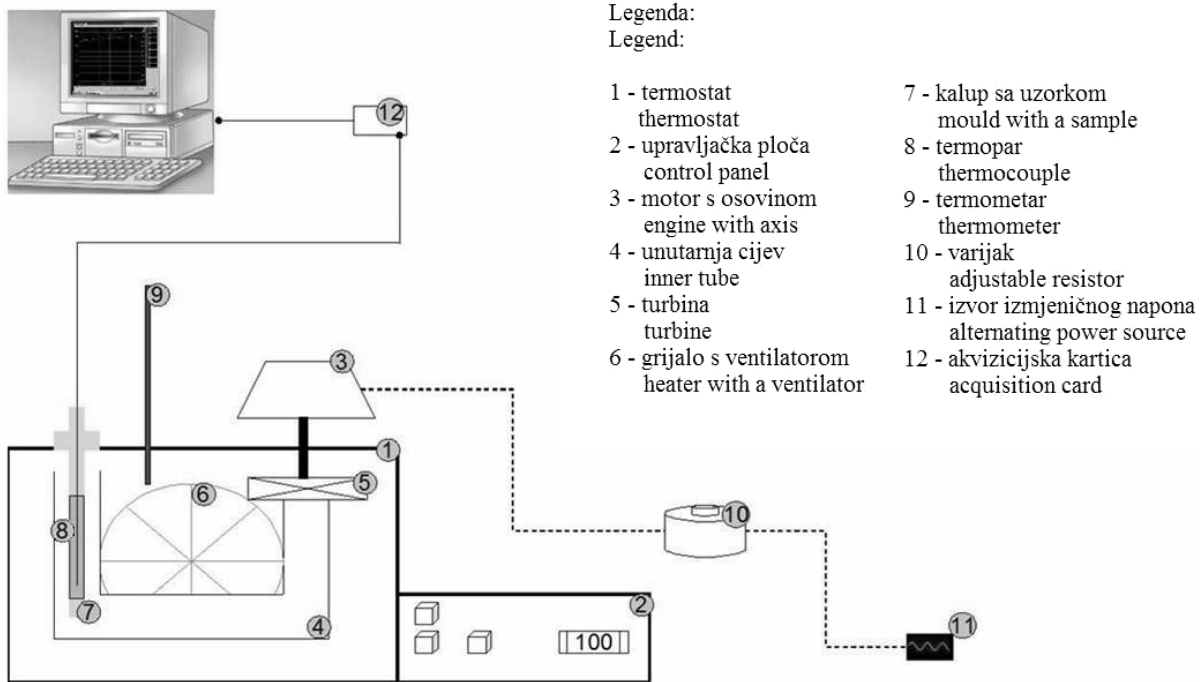
Mjerni uređaj

Eksperimenti očvršćivanja nezasićene poliesterske smole provedeni su u uređaju prikazanom na slici 2.

Kalup je bakrena cijev debljine stijenke $\delta = 0,8$ mm, unutarnjeg promjera $D = 10$ mm i duljine $L = 100$ mm. Unutarnji promjer vanjske cijevi u koju se smješta kalup iznosi $d = 26$ mm. Kinetički parametri (A_r , $\Delta_r H$ i E_a) izračunati su neovisnim mjerenjima u diferencijalnom pretražnom kalorimetru tvrtke Netzsch, tip DSC-200. Postupak je opisan u ranijim radovima.^{1,8,9,11} Niz eksperimenata proveden je zagrijavanjem kalupa u glicerolskoj kupelji radi procjene parametara $\Delta_r H$ odnosno nalaženja srednjih vrijednosti, koje su se zatim primjenjivale kao konstante u eksperimentima s očvršćivanjem u zračnoj kupelji. Te su vrijednosti navedene u tablici 3.

Materijal i provedba pokusa

Za očvršćivanje se upotrebljavala poliesterska smola Chromoplast A100 tvrtke Chromos tvornica smola d. d. Kao ini-



Slika 2 – Shematski prikaz eksperimentalnog uređaja za provedbu očvršćivanja

Fig. 2 – Scheme of the experimental apparatus for the cure process

cijator upotrebljavala se $\varphi = 50\%$ otopina etil-metil-keton peroksida (MEKP) u dimetilftalatu, oboje tvrtke Merck, Njemačka. Kao inertno punilo upotrebljavao se Omyacarb 5-GU na osnovi kalcijevog karbonata tvrtke Omya GmbH, Austria. Radi procjene koeficijenta prijenosa topline u kalupu se upotrebljavao glicerol, analitički čist, tvrtke Merck, Njemačka, kao medij s dobro poznatim koeficijentom toplinske vodljivosti. Potrebne fizičke i toplinske značajke pojedinih tvari navedene su u tablici 1.

Tablica 1 – Fizička i toplinska svojstva korištenih materijala pri 100 °C

Table 1 – Physical and thermal properties of used materials at 100 °C

Materijal Material	$\rho / \text{kg m}^{-3}$	$c_p / \text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Smola Resin	1100	1,830	0,17
Punilo Filler	4658	0,550	0,93
Glicerol Glycerol	1206	2,799	0,300
Zrak Air	1,003	1,014	0,0034
Bakar Copper	8900	0,391	393

Proveden je niz pokusa u kojima se mijenjala temperatura zračne kupelji, udjel punila te protok zraka kroz unutarnju cijev. Raspon radnih uvjeta tijekom eksperimenata naveden je u tablici 2.

Tablica 2 – Raspon radnih uvjeta pri provedbi eksperimenata

Table 2 – Range of the working conditions for experiments

Temperatura zračne kupelji Air-bath temperature $\vartheta / \text{°C}$	Udjel punila Filler fraction $w / \%$	Protok zraka kroz vanjsku cijev Air flow through outer tube $Q / \text{m}^3 \text{s}^{-1}$
90 – 120	0 – 40	0 – 0,08

Mjerenjem temperatura uzorka smole tijekom očvršćivanja u kalupu kao i temperatura unutar zračne kupelji moguće je eksperimentalno odrediti:

– funkciju $T = f(t)$ za različite mjerne točke (u kalupu i zračnoj kupelji)

– maksimalnu temperaturu koja se postigne tijekom očvršćivanja u uzorku za pojedini pokus.

Rezultati i rasprava

Procjena parametara modela

Eksperimentalni rezultati su mjerene temperature u središtu kalupa te uz vanjsku stijenku kalupa tijekom procesa očvršćivanja uz zadane eksperimentalne uvjete koji se odnose na temperaturu zračne kupelji i brzinu strujanja. Na slikama 2–8 prikazane su eksperimentalne temperature u ovisnosti o vremenu zajedno s vrijednostima izračunatim prema modelu. U modelu, jed. (2–9) nalazi se veći broj parametara, odnosno konstanti koje moraju biti poznate kako bi se model mogao numerički riješiti. Na osnovi provedenih pokusa u aparaturi DSC izračunate su srednje vrijednosti za Arrheniusovu značajku i energiju aktiviranja. Tako je srednja

vrijednost za Arrheniusovu značajku, $A_r = 3227,10 \text{ s}^{-1}$, a srednja vrijednost energije aktiviranja, $E_a = 40,336 \text{ kJ mol}^{-1}$. Reakcijska entalpija odabrana je kao parametar koji se procjenjuje. Kako je spomenuto u eksperimentalnom dijelu, proveden je niz eksperimenata u kojima se kalup zagrijavao u glicerolnoj kupelji. U tom slučaju rubni uvjet jed. (9) ne vrijedi jer se može pretpostaviti da stijenka kalupa ima istu temperaturu kao i glicerolna kupelj, pa prema tome taj uvjet glasi,

$$\text{stijenka kalupa, } r = R_k, T(R_k, t) = T_g \quad (10)$$

Time je eliminiran nesigurno određen na osnovi korelacija parametar, odnosno koeficijent prijenosa topline koji se nalazi u rubnom uvjetu, jed. (9). Na osnovi tih eksperimenata izračunata je srednja vrijednost procijenjenog parametra ΔH_r , koja ja zatim prihvaćena kao konstantna vrijednost pri procjeni koeficijenta prijenosa topline u eksperimentima s grijanjem kalupa zrakom. Za procjenu parametara u modelima primijenjen je algoritam ID¹² za koji je izrađen računalni program u programskom paketu Matlab. Metoda procjene je Nelder-Mead,¹³ a bilančne jednadžbe, sustav od dvije parcijalne diferencijalne jednadžbe zajedno sa zadanim početnim i rubnim uvjetima rješavan je metodom linija.¹⁴ Kriterij slaganja je bio korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih i temperatura dobivenih iz modela u središtu kalupa:

$$SD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N T_{\text{eksp}} / T_{\text{max}} - T_{\text{mod}} / T_{\text{max}}} \quad (11)$$

Procijenjene vrijednosti reakcijske entalpije zajedno s pokazateljem slaganja SD dane su u tablici 3. Primjenjujući srednju vrijednost reakcijske entalpije, Arrheniusove značajke i energije aktiviranja, dobivene su slike 3–8, na osnovi kojih se može zaključiti da je slaganje eksperimenata s modelom uz procijenjene parametre vrlo dobro.

Tablica 3 – Procijenjene reakcijske entalpije i korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja za pokuse pri različitim temperaturama

Table 3 – Estimated reaction enthalpies and mean square root deviation for experiments at different temperatures

90		100		110	
Temperatura Temperature $\vartheta / ^\circ\text{C}$		Temperatura Temperature $\vartheta / ^\circ\text{C}$		Temperatura Temperature $\vartheta / ^\circ\text{C}$	
$\Delta_r H / \text{J kg}^{-1}$	$SD \cdot 10^4$	$\Delta_r H / \text{J kg}^{-1}$	$SD \cdot 10^4$	$\Delta_r H / \text{J kg}^{-1}$	$SD \cdot 10^4$
-180565	5,50	-137337	8,92	-148969	9,01
-163682	5,89	-148793	9,09	-155025	8,60
-154428	5,9	-190436	8,00	-178086	2,24

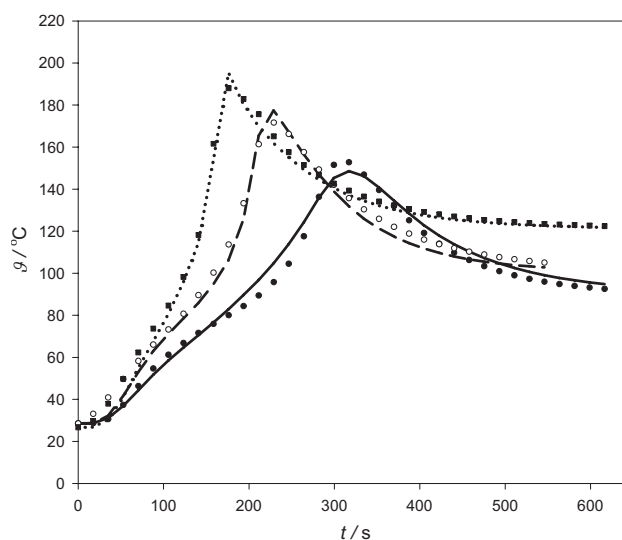
srednja vrijednost, $\Delta_r H = -161924 \text{ J kg}^{-1}$

mean value, $\Delta_r H = -161924 \text{ J kg}^{-1}$

Razmotrit će se utjecaj pojedinih zadanih parametara kojima su određeni radni uvjeti eksperimenata.

Utjecaj temperature zračne kupelji na očvršćivanje smole u kalupu

Povišenjem temperature zračne kupelji postižu se više maksimalne temperature u centru kalupa zbog povećanja brzine autokatalitičke reakcije, a time i reakcijske entalpije. Pri tome je vođenje topline kroz uzorak ograničavajući čimbenik bržeg prijenosa topline do stijenke kalupa. Drugim riječima, brzina nastajanja topline zbog reakcije veća je od brzine odvođenja topline u zračnu kupelj, što se može dobro uočiti na slici 3. Ta činjenica može bitno utjecati na primjenu u praksi jer visoke temperature koje prelaze $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ nisu poželjne zbog moguće degradacije polimera. Simulacijom radnih uvjeta uz primjenu ovog modela moguće je predvidjeti maksimalne temperature koje se postižu uvijek u osi simetrije valjkastog kalupa. Model se može primijeniti i za druge geometrijske oblike, kvadar ili kugla npr. uz male izmjene u bilančnim jednadžbama.



Slika 3 – Temperature u središtu uzorka u ovisnosti o vremenu zagrijavanja uz različite temperature zračne kupelji. Uzorak bez punila. Protok zraka kroz cijev: $Q = 0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— $\vartheta_{\text{teor.}}$; $90 \text{ }^\circ\text{C}$, --- $\vartheta_{\text{teor.}}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{teor.}}$; $120 \text{ }^\circ\text{C}$
 \cdot $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $90 \text{ }^\circ\text{C}$, \circ $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, \blacksquare $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3 – Temperatures in the center of the mould as a function of heating time with different air bath temperatures. Sample without filler. Air flow rate through tube: $Q = 0.05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— $\vartheta_{\text{theor.}}$; $90 \text{ }^\circ\text{C}$, --- $\vartheta_{\text{theor.}}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\vartheta_{\text{theor.}}$; $120 \text{ }^\circ\text{C}$ · $\vartheta_{\text{exp.}}$; $90 \text{ }^\circ\text{C}$, \circ $\vartheta_{\text{exp.}}$; $100 \text{ }^\circ\text{C}$, \blacksquare $\vartheta_{\text{exp.}}$; $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Utjecaj masenog udjela punila u smoli

Povećanjem udjela punila smanjuje se udio čiste smole u uzorku, što za rezultat daje manje oslobođene reakcijske topline,¹⁵ tablica 4. Iz tog se razloga postiže niža maksimalna temperatura u središtu kalupa, a nagibi krivulja vrijeme–temperatura manji su u usporedbi s eksperimentima s čistom smolom, što se može uočiti na slici 4.

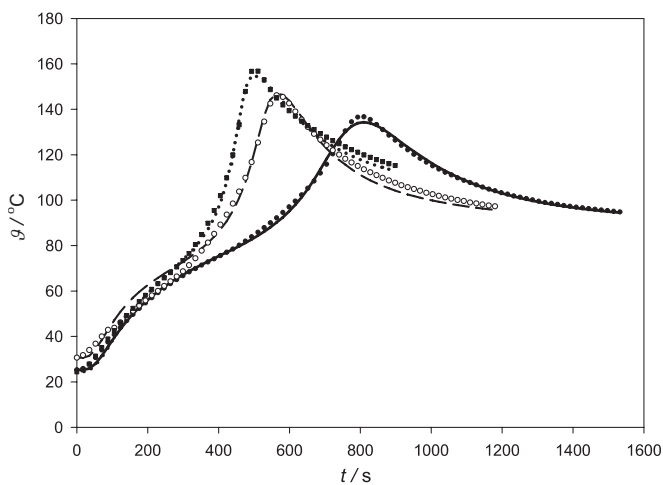
Utjecaj brzine strujanja zraka oko kalupa

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

Tablica 4 – Procijenjene srednje vrijednosti reakcijskih entalpija za različite udjele punila pri 100 °C

Table 4 – Estimated mean values of the reaction enthalpies for different fractions of the filler at 100 °C

Udjel punila Filler fraction w / %	$\Delta_r H / \text{J kg}^{-1}$
0	-179530
15	-161924
30	-154539



Slika 4 – Temperature u centru uzorka u zavisnosti o vremenu uz različite količine punila u uzorku. Temperatura zračne kupelji – 100 °C. Protok zraka kroz cijev: $0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— $\vartheta_{\text{teor.}}$; 40 %, --- $\vartheta_{\text{teor.}}$; 20 %, $\vartheta_{\text{teor.}}$; 0 % · $\vartheta_{\text{eksp.}}$; 40 %, ° $\vartheta_{\text{eksp.}}$; 20 %, ■ $\vartheta_{\text{eksp.}}$; 0 %

Fig. 4 – Temperatures in the center of the mould as a function of time with different amounts of filler. Air-bath temperature: $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Air flow rate through tube:

— $\vartheta_{\text{theor.}}$; 40 %, --- $\vartheta_{\text{theor.}}$; 20 %, $\vartheta_{\text{theor.}}$; 0 % · $\vartheta_{\text{exp.}}$; 40 %, ° $\vartheta_{\text{exp.}}$; 20 %, ■ $\vartheta_{\text{exp.}}$; 0 %

sa zraka na vanjsku stijenku kalupa. Općenito, očekuje se da će veća brzina strujanja voditi do povećanja tog koeficijenta jer se, sukladno teoriji graničnog sloja, smanjuje njegova debljina. Taj se koeficijent u modelu pojavljuje unutar rubnog uvjeta, a kako je to parametar koji se teško može precizno izračunati na osnovi postojećih korelacija, to je odabran kao jedan od parametara za procjenu. Vrijednosti tog koeficijenta koje su izračunate za različite brzine strujanja na osnovi korelacija kao i procijenjene vrijednosti navedene su u tablici 4. Literaturni korelacijski izrazi upotrebljavali su se za približnu procjenu koeficijenta prijenosa topline u praznim cijevima i cijevima anularne geometrije u laminarnom, jed. (12) i turbulentnom, jed. (13) području strujanja,¹⁶

$$Nu = 3,66 + \frac{0,0668(d_0 / L)\text{Re Pr}}{1 + 0,04[(d_0 / L)\text{Re Pr}]^{2/3}} \quad (12)$$

$$Nu = 0,023\text{Re}^{0,8}\text{Pr}^{0,4} \quad (13)$$

pri čemu je

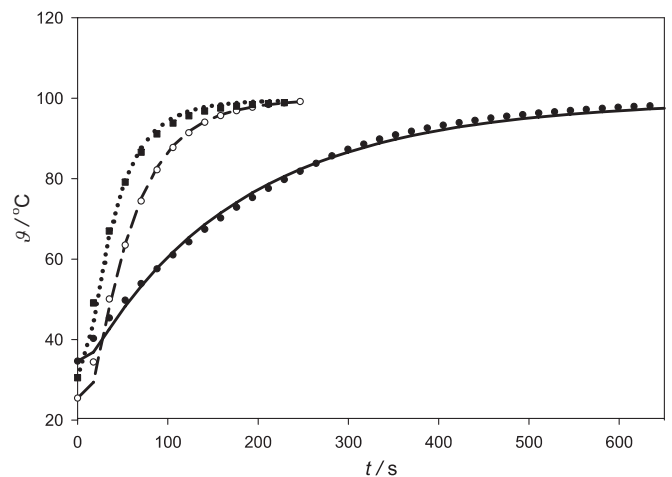
$$h = Nu(\lambda / d_0) \quad (14)$$

Proveden je niz pokusa u kojima se kalup zagrijavao u zračnoj kupelji uz različite brzine strujanja zraka kroz cijev u kojoj je bio smješten kalup s uzorkom, koji je u stvari već bio očvrstnuta smola tako da reakcije očvršćivanja nije niti bilo. Na taj su se način mogli procijeniti koeficijenti prijenosa topline za različite brzine strujanja čije su se vrijednosti zatim primjenjivale kao pouzdane pri testiranju modela u pokusima s očvršćivanjem. Za ovaj slučaj model se svodi samo na bilancu topline, ali bez člana za nastajanje topline kemijskom reakcijom, jed. (14)

$$\rho c_p (\partial T / \partial t) = \lambda [\partial^2 T / \partial r^2 + (1/r) (\partial T / \partial r)] \quad (15)$$

Početni i rubni uvjeti ostaju isti, jed. (5, 7 i 9).

Slaganje eksperimenata s teorijskom krivuljom prikazano je na slici 5 uz procijenjene vrijednosti koeficijenta prijenosa topline, a za neke brzine strujanja zraka kroz cijev. Dobiivena su dobra slaganja, a iz tablice 5 se vidi da se s povećanjem brzine strujanja zraka oko kalupa povećava taj koeficijent, a isto tako da nije velika razlika između izračunatih koeficijenata prema korelacijskom izrazu i onih koji su dobiveni u postupku procjene parametara. Slični pokusi su provedeni u ranijem radu.² Međutim, tada u eksperimentalnom uređaju nije bilo moguće točno odrediti brzinu strujanja oko kalupa već se približno pretpostavila Reynoldsova značajka. Na osnovi procijenjenih iznosa za konveksijski koeficijent prijenosa topline može se zaključiti da je strujanje bilo turbulentno.



Slika 5 – Ovisnost temperature u središtu kalupa o vremenu zagrijavanja. Slaganje eksperimenata s modelom, jed. (14) uz procjenu koeficijenta prijenosa topline. Temperatura zračne kupelji: $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. U kalupu se nalazila već očvrstnuta smola.

— $\vartheta_{\text{teor.}}$; $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, --- $\vartheta_{\text{teor.}}$; $Q = 30 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\vartheta_{\text{teor.}}$; $Q = 50 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ · $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, ° $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $Q = 30 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, ■ $\vartheta_{\text{eksp.}}$; $Q = 50 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

Fig. 5 – Temperature in the center of the mould vs. heating time. Agreement of experiment and model, eq. (14), with heat transfer coefficient estimation. Air-bath temperature: $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. The cured resin was already present in the mould.

— $\vartheta_{\text{theor.}}$; $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, --- $\vartheta_{\text{theor.}}$; $Q = 30 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\vartheta_{\text{theor.}}$; $Q = 50 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ · $\vartheta_{\text{exp.}}$; $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, ° $\vartheta_{\text{exp.}}$; $Q = 30 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, ■ $\vartheta_{\text{exp.}}$; $Q = 50 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$

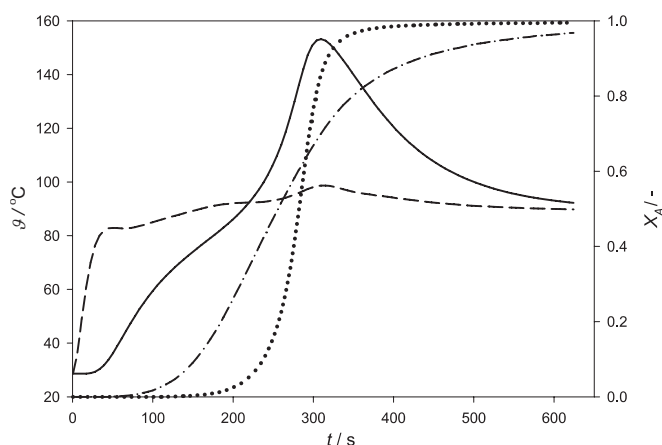
Tablica 5 – Koeficijenti prijenosa topline izračunati prema izrazu (12) i procijenjeni na osnovi jed. (14) iz eksperimentalnih rezultata

Table 5 – Heat transfer coefficients calculated using the eq. (12) and estimated from eq. (14) and experimental data

Brzina strujanja Linear velocity $u / \text{m s}^{-1}$	$h / \text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$		
	iz korelacije from correlation	procijenjeni estimated	$SD \cdot 10^3$
0,663	16,67	13,34	6,85
1,105	23,59	19,26	3,78
1,363	27,24	23,42	7,12
1,805	30,48	26,38	8,69

Simulacija modelom

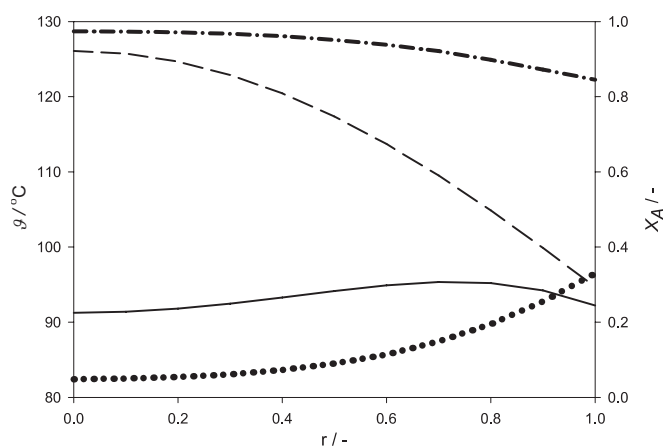
Na osnovi modela moguće je izračunati temperature i konverzije tijekom očvršćivanja za druge točke po presjeku kalupa. Sa slike 6 je vidljivo da reakcija započinje najprije uz stijenku kalupa, ali da se maksimalne konverzije i temperature postižu u središtu kalupa. Također je moguće izračunati konverzije i temperature po presjeku kalupa za određena vremena očvršćivanja, što je prikazano na slici 7. Kako se uočava sa slike 7, u početnom vremenu reakcije ($t = 300$ s) temperatura po presjeku raste od stijenke kalupa prema unutrašnjosti, a zatim opada prema osi simetrije dok konverzija opada od površine kalupa prema unutrašnjosti. U kasnijem vremenu ($t = 1000$ s) kada je reakcija već započela unutar kalupa, temperatura uz stijenku kalupa je niža od one u unutrašnjosti, dok se konverzija smanjuje od osi simetrije prema stjenci kalupa. Vidljivo je s obje slike da i nakon dugog vremena konverzije nisu jednake po presjeku – najveće su u središtu kalupa, a smanjuju se prema stjenci,



Slika 6 – Konverzije i temperature u osi simetrije i uz stijenku kalupa izračunate iz modela u zavisnosti o vremenu zagrijavanja. Temperatura zračne kupelji: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, bez punila u smoli, protok zraka: $Q = 0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
— ϑ ; os simetrije, --- ϑ ; stijenka, X_A ; os simetrije - · - · X_A ; uz stijenku

Fig. 6 – Conversion and temperature calculated from model in the center and near the wall of the mould vs. heating time. Air-bath temperature: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, no filler, air flow rate through tube: $Q = 0.05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— ϑ ; center, --- ϑ ; wall, X_A ; center - · - · X_A ; wall



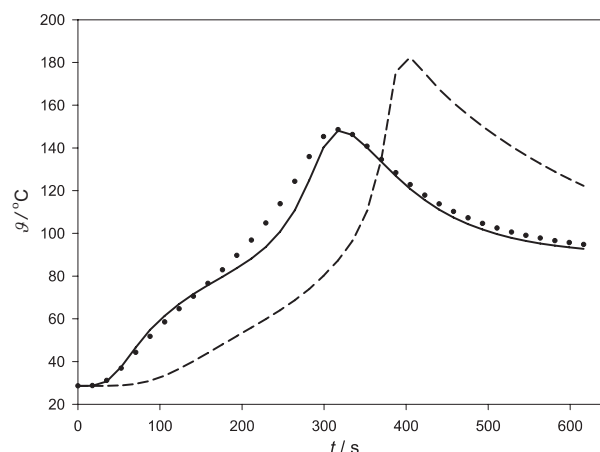
Slika 7 – Ovisnost konverzije i temperature uzorka o polumjeru kalupa u vremenu zagrijavanja od $t = 300$ s i $t = 800$ s. Temperatura zračne kupelji: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, bez punila u smoli, protok zraka: $Q = 0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.
— ϑ_{teor} ; 300 s, --- ϑ_{teor} ; 800 s, X_A ; 300 s - · - · X_A ; 800 s

Fig. 7 – Conversion and temperature of sample vs. mould radius for heating time of 300 s and 800 s. Air-bath temperature: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, no filler, air flow rate through tube: $Q = 0.05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— ϑ_{theor} ; 300 s, --- ϑ_{theor} ; 800 s, X_A ; 300 s - · - · X_A ; 800 s

što je posljedica nejednolikih temperatura po presjeku kalupa.

Uz poznate vrijednosti kinetičkih i toplinskih parametara moguće je simulirati ponašanje sustava uz izmijenjene radne uvjete. Tako su na slici 8 uspoređeni profili temperature po vremenu uz polumjer kalupa od $D = 0,005$ m (eksperimentalni kalup) i uz simulirani polumjer kalupa od $D = 0,008$ m. Kako se uočava, povećanjem polumjera kalupa, uz iste ostale radne uvjete, maksimalna temperatura u osi simetrije znatno raste i može premašiti dopuštenu vrijednost koja vodi do degradacije polimera.



Slika 8 – Zavisnost konverzije i temperature uzorka o vremenu zagrijavanja u osi simetrije za polumjer kalupa $r = 0,005$ m, odnosno $r = 0,008$ m. Temperatura zračne kupelji: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, bez punila u smoli, protok zraka: $Q = 0,05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

— ϑ_{teor} ; polumjer $r = 0,005$ m, --- ϑ_{teor} ; polumjer $r = 0,008$ m • ϑ_{exp} ; polumjer $r = 0,005$ m.

Fig. 8 – Conversion and temperature vs. time for mould radius of $r = 0.005$ m and $r = 0.008$ m. Air-bath temperature: $\vartheta = 90^\circ\text{C}$, no filler, air flow rate through tube: $Q = 0.05 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

— ϑ_{theor} ; radius $r = 0.005$ m, --- ϑ_{theor} ; radius $r = 0.008$ m • ϑ_{exp} ; radius $r = 0.005$ m.

Zaključci

Izvedena aparatura za grijanje toplim zrakom omogućila je eksperimentalnu provjeru predloženih modela očvršćivanja smole u valjkastom kalupu. Koeficijent prijenosa topline procijenjen je na osnovi provedenih eksperimenata uz različite brzine strujanja zraka oko kalupa te je uspoređen s vrijednostima izračunatim na osnovi literaturnih korelacija. Dobivena je znatna podudarnost u njihovim iznosima.

Predloženi matematički model dobro opisuje proces očvršćivanja poliesterske smole u bakrenom valjkastom kalupu koji se grijao toplim zrakom koristeći pri tome vrijednosti Arrheniusove značajke i energije aktiviranja koje su dobivene iz pokusa u aparaturi DSC. Reakcijska entalpija procijenjena je na osnovi pokusa očvršćivanja smole u valjkastom kalupu zagrijavanom u glicerolskoj kupelji kako bi se eliminirala relativno nepouzdana vrijednost koeficijenta prijenosa topline, koji se pojavljuje kao parametar u modelu ako se pokusi izvode u zračnoj kupelji.

Povišenjem temperature zračne kupelji dobivene su više maksimalne temperature, odnosno, brzina reakcije je povećana.

Povećanjem brzine strujanja zraka oko kalupa reakcija se ubrzava zbog povećanja koeficijenta prijenosa topline, što se očituje u bržem zagrijavanju kalupa i nešto većim maksimalnim temperaturama u centru uzorka. Razlike su relativno malene u eksperimentalnom rasponu promjena u brzini strujanja, što ukazuje na to da se osnovni otpor prijenosu topline nalazi u vođenju kroz smolu.

Povećanje udjela punila u smoli vodi do smanjenja reakcijom oslobođene topline, što je posljedica činjenice da tada uzorak sadrži manje reaktivne komponente (smole). Izračunate vrijednosti srednjih reakcijskih entalpija za 0 %, 15 % i 30 % punila odgovaraju očekivanim iznosima.

Vlastiti računalni program uz istodobnu procjenu parametara i rješavanje parcijalnih diferencijalnih jednadžbi napisan je u programskom paketu MATLAB®, te se pokazao vrlo dobrim i primjenljivim pri obradi eksperimentalnih rezultata.

Popis simbola List of symbols

A_r	– Arrheniusova značajka, s^{-1} – Arrhenius number, s^{-1}
c_p	– specifični toplinski kapacitet, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ – specific heat capacity, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
d_c	– promjer cijevi, m – pipe diameter, m
D	– promjer kalupa, m – mould diameter, m
d_0	– slobodni promjer ($d_c - D$), m – free diameter ($d_c - D$), m
E_a	– energija aktivacije, $J\ kg^{-1}$ – activation energy, $J\ kg^{-1}$
h	– konvekcijski koeficijent prijenosa topline, $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$ – convection heat transfer coefficient, $J\ s^{-1}\ m^{-2}\ K^{-1}$

$\Delta_r H$	– reakcijska entalpija, $J\ kg^{-1}$ – heat of reaction, $J\ kg^{-1}$
m	– parametar u kinetičkom modelu – parameter in kinetic model
n	– parametar u kinetičkom modelu – parameter in kinetic model
N	– broj mjerenja – number of experimental data
Nu	– Nusseltova značajka – Nusselt number
P	– stupanj umreženja – degree of crosslinking
Pr	– Prandtlova značajka – Prandtl number
r	– položaj po polumjeru, m – radial position, m
R_k	– polumjer kalupa, m – mould radius, m
r_p	– brzina reakcije, s^{-1} – rate of reaction, s^{-1}
Re	– Reynoldsova značajka – Reynolds number
R	– opća plinska konstanta, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ – gas constant, $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
SD	– korijen iz srednjeg kvadratnog odstupanja – root of mean square deviation
t	– vrijeme reakcije, s – reaction time, s
T	– temperatura, termodinamička, K – temperature, thermodynamic, K
T_s	– temperatura stijenke kalupa, K – mould wall temperature, K
T_z	– temperatura zračne kupelji, K – air bath temperature, K
T_g	– temperatura glicerolne kupelji, K – glycerol bath temperature, K
T_0	– temperatura okoline (sobna), K – surroundings temperature (room temp.), K
T_{max}	– maksimalna temperatura u središtu kalupa, K – maximal temperature in the mould center, K
u	– linearna brzina strujanja, $m\ s^{-1}$ – linear velocity, $m\ s^{-1}$
Q	– volumni protok zraka, $m^3\ s^{-1}$ – air flow rate, $m^3\ s^{-1}$
X_A	– konverzija – conversion
w	– maseni udjel – mass fraction

Grčki simboli Greek symbols

α	– toplinska difuzivnost, $m^2\ s^{-1}$ – thermal diffusivity, $m^2\ s^{-1}$
ρ	– gustoća, $kg\ m^{-3}$ – density, $kg\ m^{-3}$
η	– kinematička viskoznost, $m^2\ s^{-1}$ – kinematic viscosity, $m^2\ s^{-1}$

- λ – toplinska provodnost, $J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}$
 – thermal conductivity, $J\ m^{-1}\ s^{-1}\ K^{-1}$
- φ – volumni udjel
 – volume fraction
- δ – debljina, mm
 – thickness, mm

Literatura:**References:**

1. V. Kosar, Z. Gomzi, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **15**(3) (2001) 101
2. V. Kosar, Z. Gomzi, S. Antunović, *Thermochimica Acta* **433** (2005) 134.
3. J. M. Vergnaud, J. Bouzon, *Cure of Thermosetting resins: Modeling and Experiments*, Springer-Verlag, London, 1992 str. 133–245
4. V. Kosar, Z. Gomzi, *European Polymer Journal* **40** (2004) 2793.
5. A. Yousefi, P. G. Lafleur, R. Gauvin, *Polymer Composites* **18**(2) (1997) 157.
6. C. H. Han, K. W. Lem, *Journal of Applied Polymer Science* **28** (1983) 3155.
7. S. Y. Pusatcioglu, J. C. Hassler, A. S. Frickle, *Journal of Applied Polymer Science* **24** (1979) 937
8. V. Kosar, Magistarski rad: Analiza očvršćivanja i prijenosa topline nezasićenih poliestera u modelnim kalupima, Zagreb, 2002, str. 37–46.
9. J. M. Kenny, A. Maffezzoli, L. Nicolais, *Unsaturated Polyester Based Composites Science and Technology* **38** (1990) 339.
10. M. N. Ozisik, *Boundary Value Problems of Heat Conduction*, Dover Publications, New York, 1989, str. 21–50.
11. A. Sahli, R. Granger, J. M. Vergnaud, *Thermochemica Acta* **285** (1996) 227.
12. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, HINUS d.o.o, Zagreb, 1998, str. 93–127.
13. D. Himmelblau, *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1970, str. 181–186.
14. W. E. Schiesser, *The numerical method of lines*, Academic Press Inc., San Diego, 1991, str. 10–122.
15. S. H. McGee, *Polymer Engineering and Science* **22**(8) (1982) 484
16. J. P. Holman, *Heat Transfer*, McGraw-Hill, Tokyo, 1981, str. 225–240.

SUMMARY**Analysis and Modeling of Curing Polyester Resin in Cylindrical Moulds Heated by Air**

M. Marečić, V. Kosar, and Z. Gomzi

The mathematical model of the cure of unsaturated polyester resin in cylindrical mould heated with warm air was suggested and derived. The model assumes convective heat transfer through air on the wall of the mould and conductive heat transfer through the resin. The temperature within the sample changes during the cure process, which is the result of the reaction being exothermal and the process of heat transfer. The addition of the filler changes the thermal properties of the mixture and reduces the amount of heat generated during the reaction in the sample of the same volume, which leads to lower temperature maximums in the center of the cylindrical mould. The model was tested with multiple experiments in which the temperature of the resin inside the mould during the cure process was measured. The heat transfer coefficients between the air and wall of the mould with different speeds of air flow were estimated using independent experiments where the glycerol was used instead of resin. Estimated values were compared with known correlations and good agreement was obtained. Using the suggested model, the cure process in the cylindrical mould can be simulated accurately and influents of the heat transfer and reaction rate on the temperature maximums can be studied.

Faculty of Chemical Engineering and Technology,
 University in Zagreb, Marulićev trg 19,
 10000 Zagreb, Croatia

Received November 24, 2008
 Accepted March 6, 2009