

Wpływ objętości próbki chemoutwardzalnej żywicy poliestrowej na przebieg jej utwardzania

Mateusz Koziol^{1), *)}, Piotr Mocek²⁾, Paweł Jankowski¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.133

Streszczenie: Zbadano wpływ objętości próbki żywicy poliestrowej na przebieg zmian temperatury oraz na czas utwardzania. Stwierdzono, że wraz ze zwiększającą się objętością próbki żywicy (do 120 cm³) skraca się czas sieciowania i rośnie temperatura maksymalna (szczytu egzotermicznego). Sztywność żywicy utwardzanej za pomocą aktywniejszego inicjatora maleje ze wzrostem objętości próbki, natomiast w przypadku zastosowania mniej aktywnego inicjatora – się zwiększa. Przeprowadzono modelowanie matematyczne termodynamicznego procesu utwardzania żywicy za pomocą modelu układu o parametrach rozłożonych, opisującego sieciowanie determinowane chemicznie z dyfuzją ciepła. Stwierdzono duży wpływ chłodzenia konwekcyjnego na przebieg procesu.

Słowa kluczowe: żywica poliestrowa, proces utwardzania, model termodynamiczny.

Effect of the specimen volume of chemosetting polyester resin on the curing process

Abstract: The paper presents an experimental evaluation of the influence of polyester resin specimen volume on the time and temperature of curing process. It was found that the maximum peak temperature increased with an increase of the resin volume up to 120 cm³ (Figs. 4–6) while the curing time was decreased. The stiffness of the resin cured with the use of a more active initiator decreased with an increase in the resin volume and increased when a less active initiator was employed (Figs. 9 and 10). The mathematical modelling of the thermodynamics of curing process was performed using a model of distributed parameters system, describing the chemically determined curing process with heat diffusion. A strong influence of convective cooling on the course of the process was found.

Keywords: polyester resin, curing process, thermodynamic model.

Nienasycone żywice poliestrowe (UP) stanowią jedną z najważniejszych grup duroplastycznych półproduktów polimerowych [1, 2]. Jednymi z większych i ważniejszych obszarów zastosowań żywic UP są kompozytowe laminaty [2–6] oraz polimerobeton [7, 8]. Na szczególną uwagę zasługują więc, intensywnie wdrażane w Polsce, metody ciśnieniowego formowania wyrobów z laminatów: głównie RTM (ang. *resin transfer moulding*) oraz infuzja próżniowa [3, 4, 9]. W porównaniu z tradycyjną techniką kontaktową charakteryzują się one znacznie lepszą wydajnością [10] i powtarzalnością [9, 11], a także mniejszą emisją styrenu [12]. Żywice UP są także wykorzystywane w procesach ciśnieniowych, ponieważ stosunkowo łatwo można programować czas ich życia w wyniku odpowiedniego dozowania inicjatorów i katalizatorów [2, 3, 9], można regulować także ich lepkość i tiksotropię [13]. Żywice UP można również poddawać

modyfikacji prowadzącej do poprawy ich ekologiczności [14–20] i odporności cieplnej [21–23].

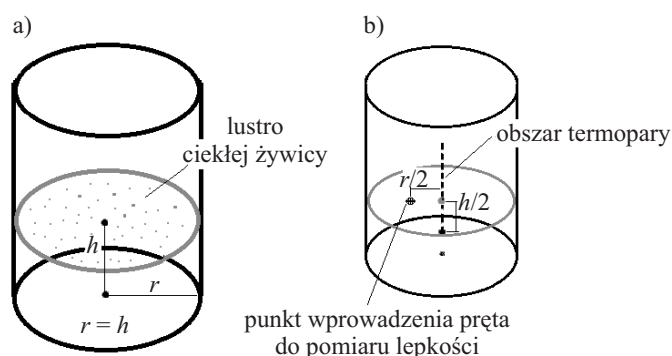
Przedmiotem podjętych badań było precyzyjne ustalenie czasu sieciowania żywic poliestrowych, ważne zwłaszcza w technologii ciśnieniowego formowania laminatów kompozytowych lub polimerobetonów. Punktem wyjścia do określenia ilości stosowanego utwardzacza są zazwyczaj wytyczne producenta żywicy, formułowane zgodnie z odpowiednimi normami (np. PN-EN ISO 2535 lub ASTM D006) na podstawie analizy zmiany lepkości relatywnie niedużej próbki żywicy (50 g) w czasie. Niektórzy producenci korzystają też z wyników analizy DTA (próbki o masie mniejszej niż 1 g). W warunkach przemysłowego wytwarzania laminatów lub polimerobetonów jednorazowo utwardza się na ogół znacznie większe ilości żywicy [3, 9, 24]. Doświadczenie autorów w zakresie ciśnieniowego formowania wyrobów z laminatów [5, 9, 10] wskazuje, że objętość utwardzanej porcji żywicy ma wpływ na czas żelowania/utwardzania – zwiększenie objętości przyspiesza przebieg tych procesów. Niejednokrotnie jest to źródłem problemów, np. proces ciśnieniowego formowania wyrobu z laminatu nie udaje się z powodu przedwczesnego utwardzenia

¹⁾ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice.

²⁾ Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: mateusz.koziol@polsl.pl

żywicy. Każdorazowe doświadczalne ustalenie czasu żelowania i pozostałych warunków sieciowania żywicy jest oczywiście konieczne, niemniej jednak ze względu na szerokie zainteresowanie przetwórców, wstępna, techniczno-naukowa analiza tego zagadnienia wydaje się celowa. Problem objętości w sieciowaniu żywicy nie jest analizowany w literaturze, być może z powodu przewidywanej prostoty. Podobne zagadnienia są badane w przypadku termoplastów, np. w publikacji [25] oceniono wpływ wielkości wtryskiwanej kształtki na przebieg krzepnięcia. Od lat natomiast prowadzi się liczne badania mechanizmu sieciowania żywicy [26–29]. Utwardzanie żywicy poliestrowej to proces złożony. Zależnie od warunków może on obejmować reakcje kopolimeryzacji styrenu z nienasyconym poliestrem, a także niezależnie, homopolimeryzację styrenu i poliestru [1]. Reakcja kopolimeryzacji to reakcja rodnikowa o charakterze łańcuchowym (inicjowanie, wzrost, zakończenie łańcucha reakcji), najczęściej jest inicjowana za pomocą nadtlenu organicznego. Zetknięcie się dwóch, zazwyczaj już rozbudowanych, rodników prowadzi do przebiegu reakcji, w wyniku której powstaje obojętna cząsteczka [1]. Omawiany proces jest silnie egzotermiczny. Żywica ma niewielką przewodność cieplną oraz ograniczoną pojemność cieplną, co przyczynia się do wzrostu temperatury wewnątrz utwardzanej masy, tak że różni się ona od temperatury ścianek naczynia. W pracy [28] badano przepływ ciepła w żywicy przed i podczas sieciowania. Zaobserwowano, że w objętości masy powstaje gradient temperatury. Za pomocą analizy modelowej stwierdzono, że wartość tego gradientu zależy od wielkości próbek — jest większy w przypadku próbek o większych rozmiarach [29]. W przebiegu sieciowania ważne jest, by proces był prowadzony w naczyniu cylindrycznym. Jego symetria (w dwóch wymiarach) gwarantuje równomierny przyrost temperatury [26, 27]. Stwierdzono, że kontrola temperatury sieciowania żywicy (w tym przypadku żelkotu), prowadzonego w cylindrycznym naczyniu umożliwia weryfikację współczynników konwekcji i przewodzenia, wyznaczonych metodą kalorymetrii [27].



Rys. 1. Naczynie stosowane do sieciowania żywicy: a) istotne wymiary, b) punkty pomiarowe
Fig. 1. Vessel used for resin curing: a) significant dimensions, b) measurement points

Celem pracy była ocena wpływu objętości porcji żywicy poddanej sieciowaniu na czas upływający do chwili żelowania i na czas utwardzania oraz na rozkład temperatury procesu. Pozostałe parametry: temperatura otoczenia, stosunek układów utwardzających, wymiary geometryczne słupa żywicy pozostały niezmiennione. Zakres badań (jako wstępnych) ograniczono do jednego gatunku żywicy poliestrowej, ale użyto trzech układów utwardzających istotnie różniących się aktywnością katalityczną. Do opisu termodynamicznych zależności wykorzystano uproszczony korelacyjny model numeryczny.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Żywica poliestrowa Estromal 14 LM 01 (otrzymana z udziałem odpadów PET, preakcelerowana kobaltem); prod. Erg Pustków.

— Układy utwardzające (udział 5 % mas.): 1) Luperox K-1: mieszanina nadtlenu 2-butanonu (25 %) we ftalanie dibutyli, prod. Organika-Sarzyna, 2) Trigonox 249 VR, nadtlenek 2-butanonu i wodoronadtlenku kumylu we ftalanie dimetyli, o zawartości ok. 8,5 % aktywnego tlenu, prod. Akzo Nobel, 3) Luperox K-1 (udział 5 % mas.) + naftenian kobaltu o zawartości 1 % aktywnego kobaltu II (udział 1 % mas.), prod. ILT Jan Szymczak.

Metodyka badań

Pojedyncze oznaczenie polegało na precyzyjnym pomiarze temperatury żywicy sieciowanej w cylindrycznym naczyniu z polipropylenu o grubości ścianki 0,25–0,90 mm (rys. 1). W badaniach zastosowano cztery wielkości naczyń (tabela 1).

T a b e l a 1. Wymiary naczyń zastosowanych do sieciowania i odpowiadająca im wysokość słupa żywicy

T a b l e 1. Dimensions of the vessels used for resin curing and the corresponding heights of the resin column

Średnica naczynia mm	Grubość ścianki naczynia mm	Wysokość słupa żywicy (bez inicjatora) mm	Objętość żywicy (bez inicjatora) cm ³	Ilość prób
20	0,25	10	3,14	3
48	0,25	24	43,40	3
68	0,30	34	123	3
168	0,90	84	1860	3

Każdorazowo naczynie napełniano żywicą do wysokości odpowiadającej połowie średnicy naczynia (przed wprowadzeniem inicjatora). Temperatura początkowa żywicy oraz temperatura pomieszczenia wynosiła 21,5 ± 0,5 °C. Temperaturę mierzono w centralnym punkcie słupa żywicy (patrz rys. 1). Cykl pomiarowy obejmował:

Tabela 2. Algorytm pomiaru temperatury sieciowania żywicy UP**T a b l e 2. Algorithm of temperature measurement in UP resin curing**

Zakres czasu badania, s	0–1020	1020–1320	1320–1400	1400–2100 (2700)
Częstotliwość pomiaru (Luperox)	60	30	20	10
Zakres czasu badania, s	0–780	780–1140		1140–2200
Częstotliwość pomiaru (Trigonox)	60	20		10
Zakres czasu badania, s	0–300	300–780		780–900
Częstotliwość pomiaru (Luperox + Kobalt)	60	10		60

1) napełnienie naczynia żywicą i pierwszy pomiar temperatury, 2) wprowadzenie do żywicy inicjatora (rozpoczęcie pomiaru czasu utwardzania) i mieszanie składników przez 20 s (niezbyt energiczne, żeby nie podwyższyć temperatury cieczy w wyniku tarcia lepkościowego), 3) po upływie 40 s wprowadzenie termopary i rozpoczęcie ciągłego pomiaru temperatury, 4) odczyt i zapis wyników, zgodnie z przyjętym algorytmem (tabela 2).

W przypadku próbki o objętości 3,14 cm³ żywicę z utwardzaczem mieszano w odrębnym, większym naczyniu, a następnie przelewano do cylindra pomiarowego. Temperaturę mierzono za pomocą wzorcowanego czujnika Czach TKP-1-750-1-4-1-1-2-2-1500 wyposażonego w czytnik Czach YF160A.

Tabela 3. Algorytm pomiarów lepkości żywicy UP**T a b l e 3. Algorithm of viscosity measurements of UP resin**

Zakres czasu badania, s	900–1200	1230–1350	1360—do chwili utwardzenia
Częstotliwość pomiaru (Luperox)	60	30	10
Zakres czasu badania, s	240–300	300—do chwili utwardzenia	
Częstotliwość pomiaru (Trigonox)	60	10	
Zakres czasu badania, s	240–600	600—do chwili utwardzenia	
Częstotliwość pomiaru (Luperox + Kobalt)	60	10	

W toku sieciowania oznaczano też lepkość żywicy wg algorytmu czasowego przedstawionego w tabeli 3. Zastosowano uproszczoną, nieznormalizowaną metodę oceny lepkości z wykorzystaniem opadającego węgelnika lub, w przypadku próbki o objętości 3,14 cm³, metodę zarysowywania powierzchni żywicy penetratorem. Przed dodaniem do układu inicjatora określano wzorcowy czas opadania węgelnika w odniesieniu do każdego naczynia (dokładność 0,2 s). Jeżeli w danym przypadku czas dojścia węgelnika do dna naczynia pomiarowego stanowił więcej niż 200 % czasu wzorcowego, to oznaczony czas utwardzania uznawano za czas żelowania żywicy. Jeżeli natomiast węgelnik nie doszedł do dna naczynia, to oznaczony czas uznawano za czas utwardzenia

żywicy. Metoda zarysowywania polegała na zgrubnej, organoleptycznej ocenie zmiany lepkości żywicy na podstawie pozostawionego na powierzchni trwałego śladu po zarysowaniu drutem lub braku możliwości zagłębienia drutu w żywicy.

Dodatkowo, mierzono też temperaturę lustra żywicy bezdotykowym pirometrem FLUKE 62MAX+ (sekwencja pomiarów jak w tabeli 2). W ciągu ok. 3 s wykonywano cztery pomiary w pobliżu jednego punktu lustra cieczy. Każdorazowo zapisywano największą odczytaną wartość. W przypadku najmniejszych próbek (3,14 cm³) zbyt małe wymiary naczynia uniemożliwiły wykonanie pomiarów. Badano temperaturę powierzchni lustra próbek żywicy inicjowanych Trigonoxem oraz układem Luperox + Kobalt.

Utwardzone próbki po upływie 6–8 dni poddano badaniu wytrzymałości na obciążenie za pomocą stalowego kulistego węgelnika o średnicy 6 mm. Metodę tę stosuje się (w różnej skali od nanometrycznej do milimetrowej) wówczas, gdy brak możliwości wycięcia próbek do klasycznych badań wytrzymałościowych [30, 31]. W przypadku porcji żywicy o objętości 3,14 cm³ próbkę stanowił walec o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm wycięty z cylindra pomiarowego. W przypadku porcji żywicy o objętości 43–1860 cm³, próbki do badań pobierano z okolicy środkowych, nienaruszonych obszarów walców utwardzonej żywicy, wycinając mechanicznie kostki o przekroju kwadratu (krawędź 20 mm i wysokość 10 mm). Zależność obciążenie—przemieszczenie (zagłębienie) określano za pomocą urządzenia Instron 4469, stosując stałą prędkość przemieszczania 10 mm/min.

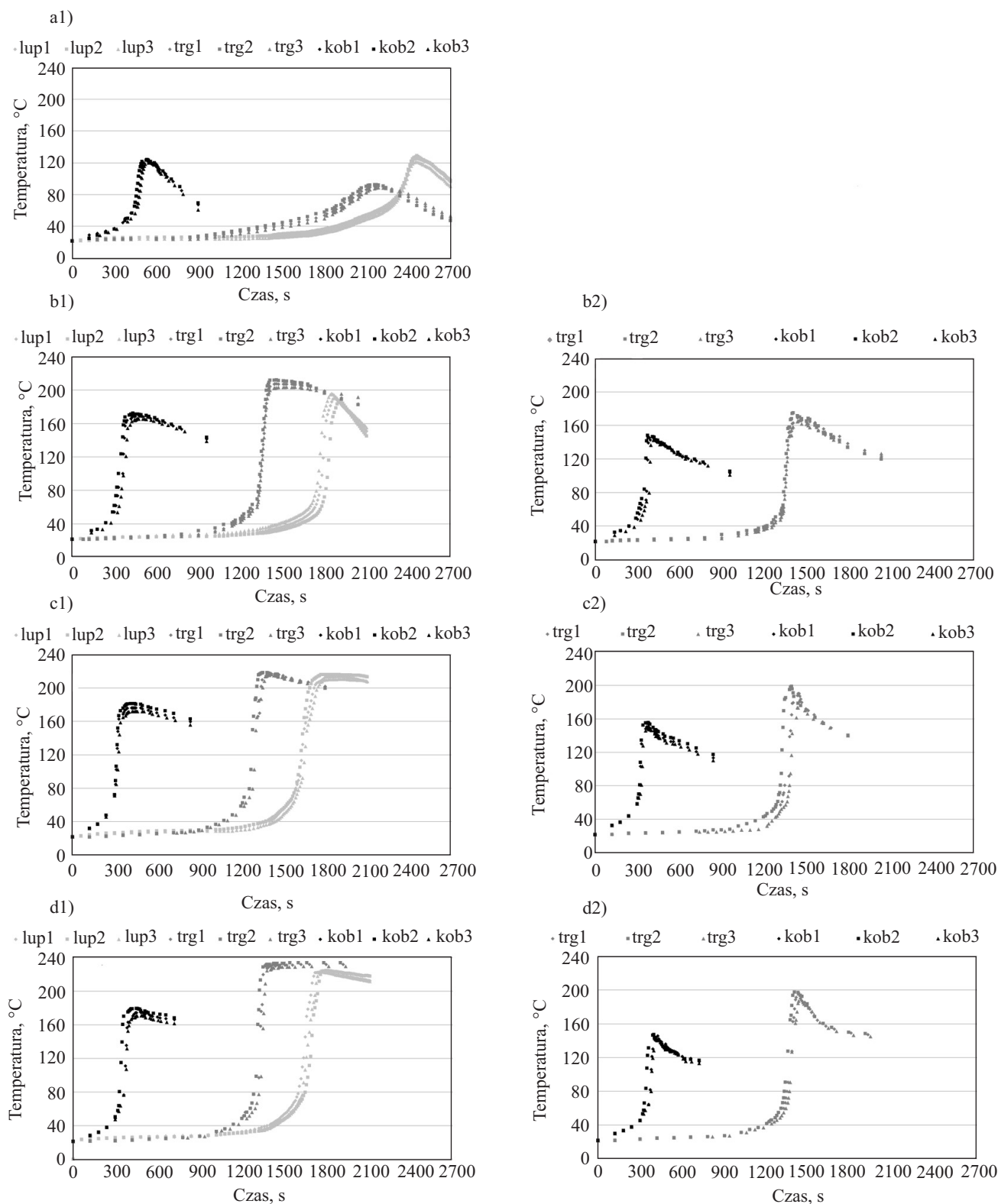
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przebieg sieciowania żywicy

Na rys. 2 przedstawiono zależność temperatury od czasu utwardzania czterech porcji żywicy o różnej objętości, z zastosowaniem trzech układów utwardzających.

Natomiast na rys. 3 — zależność temperatury osiąganą przez żywicę po określonym czasie sieciowania, od objętości próbki.

Uzyskane wyniki wskazują, że intensywność sieciowania żywicy poliestrowej zwiększa się wraz ze zwiększaniem objętości próbki do wartości 123 cm³ włącznie (rys. 2 i 3). Czas osiągnięcia przez żywicę temp. 60 °C oraz temperatury szczytu (rys. 4) stabilizuje się już w przy-

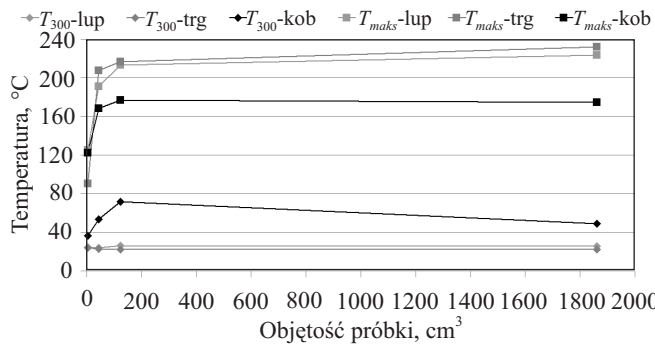


Rys. 2. Zależność temperatury od czasu utwardzania próbki żywicy o objętości: a) 3,14 cm³, b) 43 cm³, c) 123 cm³, d) 1860 cm³; a1, b1, c1, d1 – pomiar przy użyciu termopary, b2, c2, d2 – pomiar za pomocą pirometru, lup – 5 % Luperox K-1, trg – 5 % Trigonox, kob – 5 % Luperox K-1 + 1 % naftenianu kobaltu

Fig. 2. Dependence of temperature on the curing time for resin volumes: a) 3.14 cm³, b) 43 cm³, c) 123 cm³, d) 1860 cm³; a1, b1, c1, d1 – thermocouple measurements, b2, c2, d2 – pyrometer measurements, lup – 5 % Luperox K-1, trg – 5 % Trigonox, kob – 5 % Luperox K-1 + 1 % cobalt naphthenate

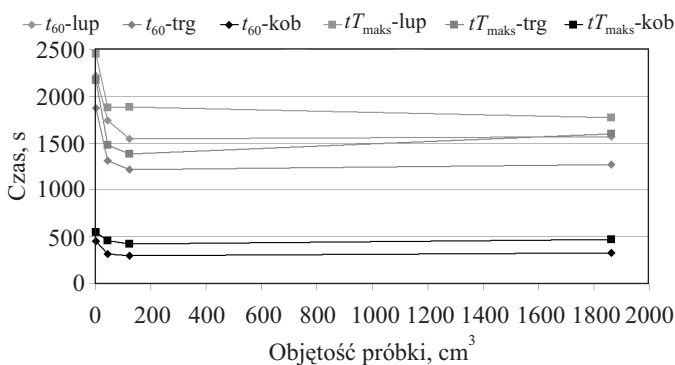
padku próbki o objętości 43 cm³. Utwardzanie żywicy UP za pomocą układu Luperox + Kobalt przebiega intensywniej

niż przy użyciu pozostałych utwardzaczy, więc zmiany związane ze zwiększeniem objętości próbki są



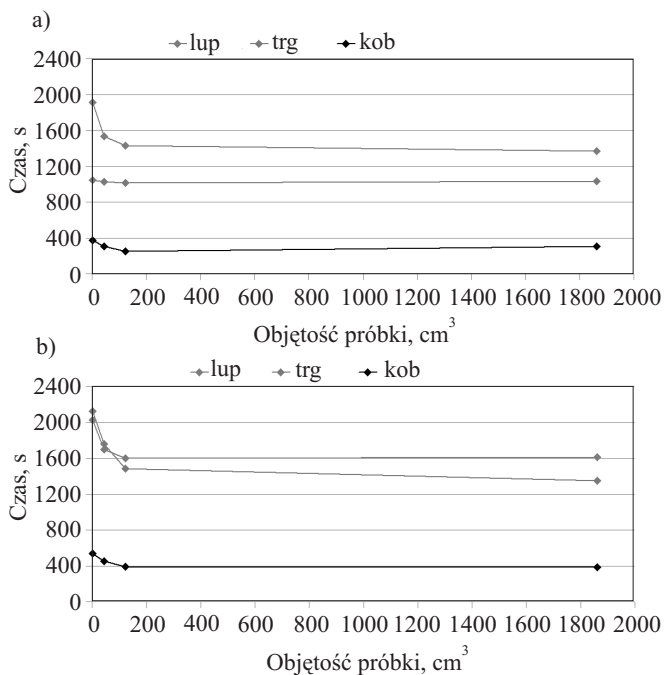
Rys. 3. Zależność temperatury żywicy osiągniętej po określonym czasie sieciowania od objętości próbki

Fig. 3. Dependence of the resin temperature after the determined curing time on the specimen volume



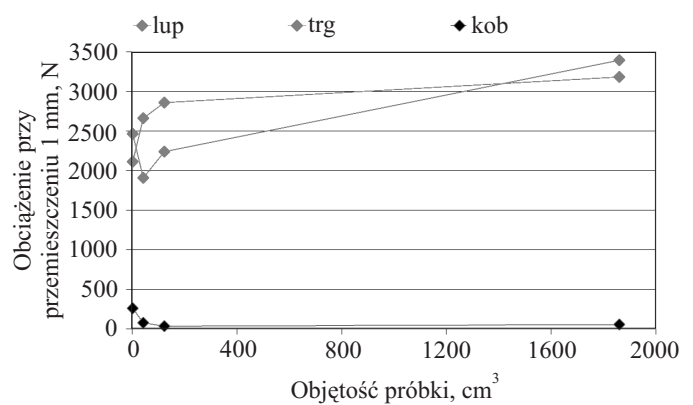
Rys. 4. Zależność czasu osiągnięcia określonej temperatury żywicy od objętości próbki

Fig. 4. Dependence of the time needed to reach the specific resin temperature on the specimen volume



Rys. 5. a) Czas żelowania, b) czas utwardzenia próbek żywicy o różnej objętości

Fig. 5. a) — gelation time, b) — curing time in relation to the resin volume



Rys. 6. Zależność obciążenia przy przemieszczeniu 1 mm od objętości próbki utwardzonej żywicy

Fig. 6. Dependence of the load at 1 mm displacement on the cured resin volume

mniej zauważalne. Znaczne skrócenie czasu żelowania/utwardzania żywicy (rys. 5) wraz z objętością próbki jest widoczne w przypadku użycia Luperoxu. W odniesieniu do dwóch pozostałych układów utwardzających (z zastosowaniem których sieciowanie przebiega szybciej) kierunek zmian jest podobny, ale znacznie łagodniejszy. We wszystkich przypadkach jest obserwowany spadek do objętości 123 cm³, po czym następuje stabilizacja.

Przebieg krzywych temperaturowych sporządzonych na podstawie wskazań pirometru (rys. 2), obrazuje kierunek zmian podobny do zarejestrowanego przy użyciu termopary, jednak prawie w całym przebiegu — oprócz fazy początkowej — niższą temperaturę. Po przekroczeniu punktu odpowiadającego temperaturze maksymalnej następuje gwałtowny spadek, po czym jest widoczna wyraźna tendencja do spłaszczania krzywej z czasem. Wynika to z różnic w szybkości odprowadzania ciepła z wnętrza słupa utwardzanej żywicy (termopara) i powierzchni jej lustra (pirometr) [1]. Przewodność cieplna ciekłej żywicy jest stosunkowo niewielka, a dodatkowo zmniejsza ją temperatura rosnąca pod wpływem ciepła wydzielającego się podczas procesu. Warunki odprowadzania ciepła z centralnego obszaru słupa sieciującej żywicy są dużo gorsze w przypadku dużej próbki niż próbki mniejszej. To jest główną przyczyną zaobserwowanych różnic w przebiegu procesu utwardzania próbek żywicy o różnej objętości. W pracy [27] kształty krzywych temperaturowych wyznaczanych na podstawie pomiarów na powierzchni i w centralnym punkcie słupa były bardzo podobne, odmienne niż krzywe wyznaczone w niniejszej pracy. Prawdopodobnie powodem tych rozbieżności jest fakt, że w publikacji [27] temperaturę powierzchni mierzono również za pomocą termopary a nie pirometru.

Właściwości mechaniczne utwardzonej żywicy UP

Podstawę oceny porównawczej właściwości mechanicznych utwardzonej żywicy stanowiła wartość ob-

ciążenia przy przemieszczeniu (zagłębieniu wgłębniaka) o 1 mm ($F_{1\text{ mm}}$). Żywica utwardzona przy użyciu układu Luperox + Kobalt po utwardzeniu miała konsystencję prawie twardej gumy, co wynika ze stosunkowo niewielkiego stopnia usieciowania żywicy [1, 2]. Prawdopodobnie, przyczyną niedosieciowania jest ograniczenie możliwości tworzenia przez styren wiązań sieciujących, spowodowane szybkim zżelowaniem masy. W pracy [32] stwierdzono, że duża ilość (kilkadziesiąt %) inicjatora nadtlenkowego może działać na utwardzoną żywicę jak plastyfikator. Być może jednak, efekt uplastycznienia utwardzonej żywicy przy udziale dużej ilości inicjatora wiąże się (przynajmniej częściowo) ze znacznym przyspieszeniem reakcji sieciowania. Krzywa zależności $F_{1\text{ mm}}$ – objętość próbki żywicy utwardzonej Luperoxem wyraźnie rośnie do objętości 123 cm³ (rys. 6), co jest zgodne z kierunkiem zmian temperatury szczytu (rys. 3) i przeciwnie do kierunku zmian czasu żelowania/utwardzania (rys. 5) oraz czasu osiągnięcia temperatury szczytu (rys. 4). W przypadku żywicy sieciowanej układem Luperox + Kobalt krzywa zależności maleje (rys. 6). Z kolei przebieg krzywych $F_{1\text{ mm}}$ – objętość próbki żywicy sieciowanej za pomocą Trigonoxu wskazuje, że do objętości 43 cm³ proces przebiega z dużą intensywnością i zwiększa się usieciowanie żywicy, po czym wraz ze wzrostem objętości próbki intensywność przebiegu procesu maleje i usieciowanie żywicy jest mniejsze. W przypadku dużej objętości sieciowanej żywicy (1860 cm³) próbka przez dłuższy czas utrzymuje temperaturę równą lub bardzo bliską temperatury szczytu (rysunek 2d1). Takie warunki utwardzania dużej masy żywicy przyczyniają się do lepszego jej usieciowania (m.in. dzięki wykorzystaniu nadmiarowej ilości styrenu oraz niezwiązanych rodników [2, 33]), a w konsekwencji do 40–50 % wzrostu wartości obciążenia $F_{1\text{ mm}}$ (rys. 6).

Uzyskane wyniki wskazują, że czas żelowania żywicy UP z udziałem typowego inicjatora (Luperox) jest dłuższy w przypadku próbki o obj. 43 cm³ (porównywalnej z 50 gramową próbką z normy PN-EN ISO 2535) niż próbek o objętości większej. Różnica ta jednak nie jest duża, ponieważ wynosi ok. 100 s, co przy poziomie ok. 1500 s mieści się w granicach istotności statystycznej. Jeszcze mniejsze różnice stwierdzono w odniesieniu do dwóch pozostałych układów utwardzających. Ze względu jednak na wyraźne spłaszczenie krzywej dopiero w punkcie odpowiadającym objętości 123 cm³ należałoby przeprowadzić odpowiednie badania próbek innych, reprezentatywnych typów żywic UP i próbek o objętości większej niż przyjęta w istniejących normach.

MODELOWANIE MATEMATYCZNE PROCESU UTWARDZANIA

Celem modelowania było zobrazowanie wpływu objętości próbki żywicy na rozkład temperatury podczas procesu utwardzania. Zakres modelowania ograniczono do próbek o objętości 43 i 123 cm³, utwardzanych za po-

mocą Luperoxu. Zastosowano silnie uproszczony model korelacyjny. Przyjęto, że analizowane utwardzanie jest układem o parametrach rozłożonych, w którym występuje proces determinowany chemicznie oraz dyfuzją cieplną. Założono, że stosunek inicjator/polimer w całej objętości jest stały. Nierównomierność mieszaniny nie wpływa więc na procesy przebiegające w układzie. W toku analizy sporządzono bilans energetyczny danej objętości próbki żywicy. Określono parametry materiałowe, w tym wielkości silnie zależne od temperatury i składu mieszaniny. Część z nich wyznaczono na podstawie [26] oraz [34] (tabela 4).

T a b e l a 4. Główne parametry wykorzystywane w modelowaniu matematycznym

Parametr, wymiar	Wartość	Źródło
Zastępcza gęstość ρ , kg/m ³	1120 ± 30	Badania własne
Zastępcza pojemność cieplna właściwa c_p , J/(kgK)	1280 ± 50	[34]
Zastępcza energia aktywacji procesu E , kJ/mol	41 ± 0,5	[26]
Współczynnik steryczny k_0 , 1/s	6000 ± 200	Badania własne
Wykładnik n	0,5	Badania własne
Wykładnik m	1,5	Badania własne
Zastępcze ciepło reakcji zachodzących w masie ΔH , kJ/kg	285	[26]
Współczynnik przewodzenia ciepła λ , W/(m · K)	0,25 ± 0,10	[34]

W badaniach własnych obserwowano skurcz objętościowy żywicy na poziomie do ok. 3 %, a różnicę gęstości żywicy ciekłej i utwardzonej na poziomie 20 kg/m³. Ze względu na niewielkie różnice, i w konsekwencji ich potencjalnie niewielki wpływ na wyniki, założono, że gęstość żywicy ciekłej i utwardzonej jest stała, co dodatkowo uprościło model. Przy założeniu, że w mieszaninie, poza produktem utwardzonym (o udziale U), znajduje się tylko jednolita mieszanina utwardzacza i żywicy o udziale $(1 - U)$, to szybkość utwardzania można wyrazić zależnością:

$$\frac{dU}{dt} = kU^a(1 - U)^b \quad (1)$$

a rząd reakcji autokatalitycznej $n = a + b$ jest parametrem dobieranym doświadczalnie. Autorzy przyjęli, że całkowity rząd reakcji $n = 2$. Współczynnik szybkości reakcji zdefiniowany jest równaniem Arrheniusa w postaci:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

gdzie: k_0 – czynnik steryczny (1/s), E – właściwa energia aktywacji procesu utwardzania (kJ/mol), $R = 0,008314$ [kJ/(mol · K)] – stała gazowa uniwersalna, T – temperatura (K).

W typowych reakcjach autokatalitycznych opisanych równaniami (1) i (2) rozkład temperatury w układzie

wpływa na przebieg procesu. Nierównomierność rozkładu temperaturowego można określić za pomocą liczby Biota, dla walca zdefiniowanej równaniem:

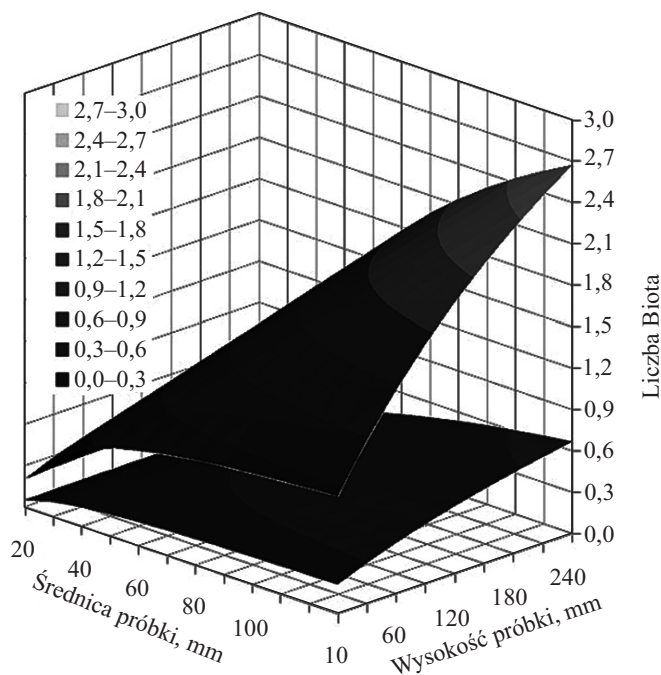
$$Bi = \frac{\alpha V}{\lambda A} \quad (3)$$

gdzie: α – współczynnik wnikania ciepła [$W/(m^2 \cdot K)$], V – objętość próbki (m^3), λ – współczynnik przewodzenia ciepła [$W/(m \cdot K)$], A – powierzchnia zewnętrzna próbki (m^2).

Liczba Biota charakteryzuje warunki rozchodzenia się ciepła w materiale. Rysunek 7 przedstawia zależność liczby Bi od objętości próbki walca sieciowanej żywicy, dla współczynnika przewodzenia ciepła występującego w procesie – zmiennego w zakresie od 0,15 do 0,35 $W/(m \cdot K)$ – w temperaturze z przedziału 273–480 K i przy różnych udziałach fazy utwardzonej.

W odniesieniu do liczby $Bi > 0,15$ bilansowany układ należy traktować jako bryłę o parametrach rozłożonych, co narzuca konieczność uwzględniania w modelowaniu matematycznym procesu dyfuzji cieplnej. Z rys. 7 wynika, że rozpatrywanych układów reagujących nie można traktować jako ciał o skupionej pojemności cieplnej. Nie wielkie różnice w gęstości składników układu świadczą o tym, że nie występuje w nim konwekcyjne mieszanie. Proces utwardzania opisuje model matematyczny w postaci równania [35]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} = \Delta H \frac{dU}{dt} \quad (4)$$



Rys. 7. Możliwe maksymalne (płaszczyzna górna) i minimalne (płaszczyzna dolna) wartości liczby Biota w zależności od wymiarów próbki sieciowanej żywicy

Fig. 7. Maximum (upper plane) and minimum (lower plane) possible values of Biot number in relation to the dimensions of cured resin specimen

gdzie: r – współrzędna promieniowa (m), z – bieżąca wysokość (m).

Dla ścianki o temperaturze T_{sc} i stałym współczynniku wyrównania temperatury $a_{sc} = \lambda_{sc}/(\rho_{sc} c_{p,sc})$ równanie bilansu energii przybiera postać:

$$\frac{\partial T_{sc}}{\partial t} = a_{sc} \left(\frac{\partial^2 T_{sc}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T_{sc}}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

Zastosowano warunek brzegowy Dirichleta równości temperatury $T|_{r=d/2} = T_{sc}|_{r=d/2}$ pomiędzy ścianką naczynia o średnicy d a płynem. Przyjęto też warunek Robina określający warunki między ścianką naczynia o grubości s a otoczeniem (równanie 6):

$$n \left(-\lambda(T) \frac{\partial T_{sc}}{\partial r} \Big|_{r=d+2s} \right) = \alpha \left(T_{sc}|_{r=d+2s} - T_{ot} \right) \quad (6)$$

Założona początkowa temperatura płynu (warunek początkowy) $T(t=0) = 293$ K, a założone początkowe stężenie produktu $U(t=0) = 0$. W osi próbki przyjęto

$$\frac{\partial U(t=0)}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

Uzyskany model matematyczny rozwiązano z wykorzystaniem programu *Comsol Multiphysics* [36], wyniki obejmujące wartości temperatury oraz udziały objętościowe fazy stałej w określonym czasie przedstawia rys. 8.

Wyniki modelowania matematycznego, oparte na przyjętych założeniach dobrze korelują z wynikami doświadczenia i obrazują zmiany temperatury w różnych miejscach słupa, w warunkach różnej objętości sieciującej żywicy. Opracowanie precyzyjnego modelu numerycznego procesu sieciowania żywicy UP wymagałoby uwzględnienia co najmniej kilku niezależnych efektów wpływających na generację i wymianę ciepła, co wykraczałoby poza ramy niniejszej pracy.

PODSUMOWANIE

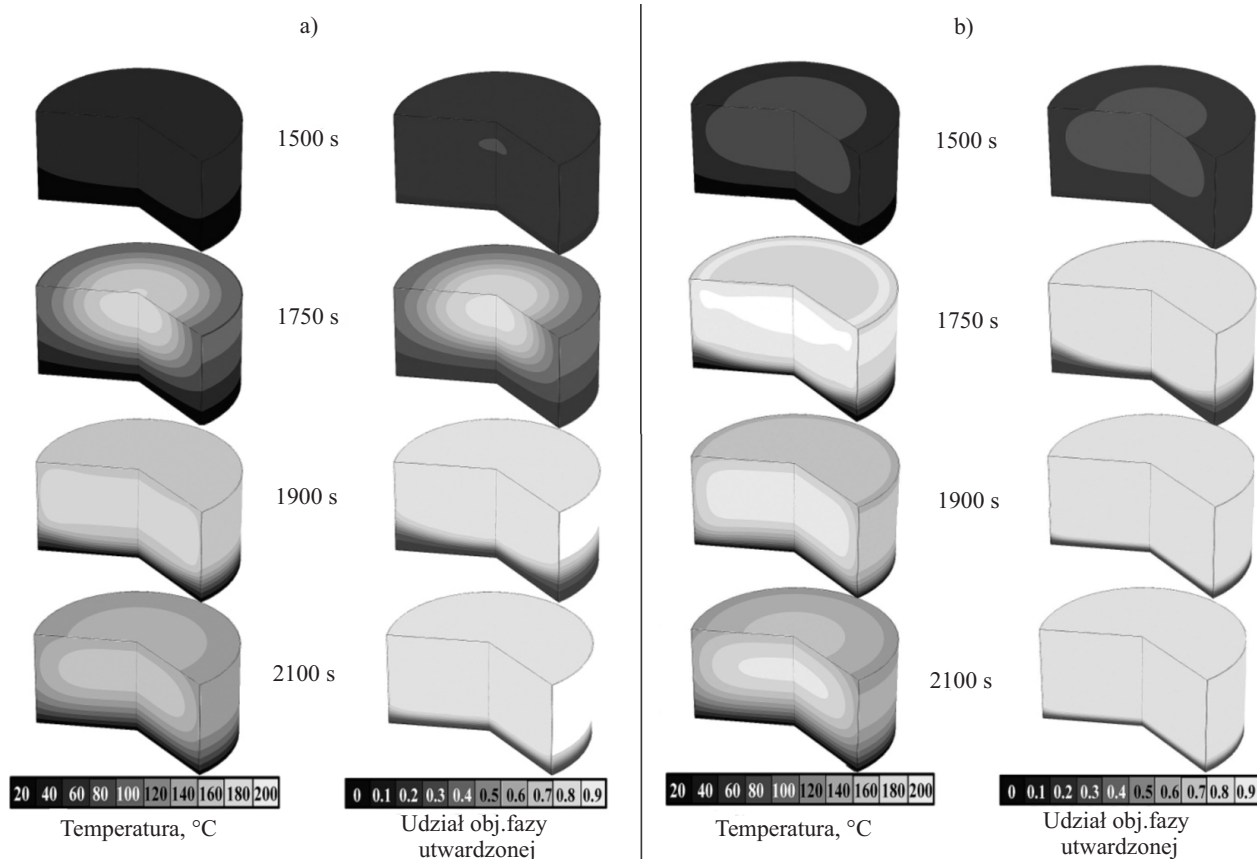
– Intensywność sieciowania żywicy zwiększa się wraz ze wzrostem objętości utwardzanej próbki do ok. 120 cm^3 , czemu towarzyszy krótszy czas żelowania. W przypadku większych objętości próbek sieciowanej żywicy czas żelowania i utwardzania się stabilizuje.

– Wraz ze zwiększającą się objętością próbki (do 120 cm^3) żywicy skraca się czas osiągnięcia przez nią temperatury szczytu egzotermicznego (maksymalnej), a wartość tej temperatury rośnie.

– Wytrzymałość na obciążenie utwardzonej żywicy zależy od szybkości jej utwardzania. W przypadku dużej szybkości procesu żywica jest niedosieciowana, a i wytrzymałość próbki maleje wraz ze zwiększaniem jej objętości.

– W przypadku sieciowania żywicy za pomocą inicjatorów o dużej aktywności katalitycznej, zależność stopnia usieciowania żywicy od szybkości reakcji może mieć charakter niejednostajny.

– Modelowane zjawisko sieciowania żywicy jest procesem autokatalitycznym, co pozwala w sposób uproszczony opisać przebieg utwardzania.



Rys. 8. Wyniki symulacji numerycznej procesu utwardzania próbki żywicy o objętości: a) 43 cm^3 , b) 123 cm^3

Fig. 8. Results of numerical simulation for curing of the resin specimen with a volume: a) 43 cm^3 , b) 123 cm^3

– Wpływ chłodzenia na przebieg utwardzania jest szczególnie wyraźny w przypadku dużej powierzchni zewnętrznej próbki. Występują wówczas warunki sprzyjające intensywnemu chłodzeniu konwekcyjnemu. Potwierdza to relatywnie szybki spadek temperatury od wartości maksymalnej w przypadku próbek o najmniejszej objętości.

– Opis matematyczny procesu sieciowania żywicy za pomocą równania dyfuzji z członem źródłowym można uznać za poprawny dla przyjętych założeń. W przypadku wystąpienia większych różnic gęstości fazy ciekłej i produktu utwardzania należałoby uwzględnić oddziaływanie konwekcyjne i bilans pędu w płynie.

– Zwiększenie dokładności opisu procesu wymagałoby podania funkcji temperatury dla $c_p(T)$, $\rho(T)$, $\lambda(T)$ oraz uwzględnienia co najmniej kilku niezależnych reakcji i efektów wpływających na generację i wymianę ciepła.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr N N508 628640.

LITERATURA

- [1] Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P., Królikowski W. i in.: „Nienasycone żywice poliestrowe”, WNT, Warszawa 2010.
- [2] Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: „Żywice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986.
- [3] Królikowski W.: „Polimerowe kompozyty konstrukcyjne”, PWN, Warszawa 2012.
- [4] Ślesiona J.: „Podstawy technologii kompozytów”, Wyd. Polit. Śląs., Gliwice 1998.
- [5] Koziol M.: *Journal of Composite Materials* **2013**, 47 (16), 1919. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998312452179>
- [6] Rudawski A., Blazewicz S.: *Composites Theory and Practice* **2014**, 14, 86.
- [7] Hop T.: „Betony polimerowe. Tom I”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [8] Hop T.: „Betony polimerowe. Tom II”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1992.
- [9] Koziol M., Rydarowski H.: „Wytwarzanie wyrobów z laminatów żywica utwardzalna – włókno na przykładzie łopaty wentylatora przemysłowego”, monografia, Wydawnictwo Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice 2014.
- [10] Koziol M., Budzinski M.: *Economics and Organization of Enterprise* **2014**, 774, 107.
- [11] Rydarowski H., Koziol M.: *Journal of Composite Materials* **2015**, 49, 573. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998314521259>
- [12] Kicko-Walczak E., Jankowski P.: *Polimery* **2004**, 49, 747.
- [13] Oleksy M., Heneczkowski M., Budzik G.: *Polimery* **2008**, 53, 144.

- [14] Czaplicka-Kolarz K., Burchart-Korol D., Korol J.: *Polimery* **2013**, 58, 605. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.605>
- [15] Czaplicka-Kolarz K., Burchart-Korol D., Korol J.: *Polimery* **2013**, 58, 476. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.476>
- [16] Hufenbach W., Gude M., Geller S., Czulak A.: *Polimery* **2013**, 58, 473. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.473>
- [17] Bogdan-Wlodek A., Koziol M., Myalski J.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2012**, 14, 21. <http://dx.doi.org/10.2478/v10026-012-0054-9>
- [18] Zimniewska M., Myalski J., Koziol M. i in.: *Journal of Natural Fibers* **2012**, 9, 229. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2012.737176>
- [19] Thakur V.K., Thakur M.K., Gupta R.K.: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2014**, 19, 256. <http://dx.doi.org/10.1080/1023666X.2014.880016>
- [20] Bledzki A.K., Urbaniak M., Jaszkiwicz A., Feldmann M.: *Polimery* **2014**, 59, 372. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.372>
- [21] Cao X., Lee L.J.: *Polymer* **2003**, 44, 1893. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00014-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00014-4)
- [22] Huang Y.-J., Chen C.-J.: *Journal of Applied Polymer Science* **1993**, 47, 1533. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070470904>
- [23] Pielichowski J., Penczek P., Bogdal D. i in.: *Polimery* **2004**, 49, 763.
- [24] Greenwood B.: *European Boatbuilder* **2003** February, 34.
- [25] Gadzinowska K., Piotrowska E.: *Polimery* **2003**, 48, 790.
- [26] Kosar V., Gomzi Z.: *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **2001**, 15, 101.
- [27] Sahli A., Granger R., Vergnaud J.M.: *Thermochimica Acta* **1996**, 285, 277. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(96\)02913-9](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(96)02913-9)
- [28] Kosar V., Gomzi Z.: *Applied Mathematical Modelling* **2010**, 34, 1586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2009.09.004>
- [29] Melnik R.V.N.: *Computers and Chemical Engineering* **2003**, 27, 1473. [http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354\(03\)00093-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354(03)00093-0)
- [30] Van Meerbeek B., Willems G., Celis J.P. i in.: *Journal of Dental Research* **1993**, 72, 1434. <http://dx.doi.org/10.1177/00220345930720101401>
- [31] Zajkowska A., Derpenski A., Seweryn A.: *Acta Mechanica et Automatica* **2011**, 5, 143.
- [32] De la Caba K., Guerrero P., Eceiza A., Mondragon I.: *Polymer* **1996**, 37, 275. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81099-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)81099-8)
- [33] Demmler K., Schlag J.: *Kunststoffe* **1967**, 57, 566.
- [34] Gaur U., Lau S., Wunderlich B.: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1983**, 12, 65.
- [35] Slattery J.C.: "Advanced transport phenomena", Cambridge University Press 1999.
- [36] www.comsol.com (access 2014-09-01).

Otrzymano 14 XI 2013 r.
Wersja skorygowana 2 X 2014 r.

Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego w Warszawie

opracował ogólnokrajową

BAZĘ APARATURY DO OKREŚLANIA CHARAKTERYSTYKI I PRZETWÓRSTWA POLIMERÓW

będącej w posiadaniu uczelni, instytutów PAN i instytutów badawczych.

Baza jest wyposażona w funkcje umożliwiające wyszukiwanie wg zadanych parametrów: nazwy, typu lub modelu aparatu, roku produkcji, producenta, charakterystyki parametrów technicznych, zastosowania do badań, lokalizacji, słów kluczowych, sposobu wykonywania badań, numerów norm, wg których prowadzi się badania, oraz adresu i kontaktu z osobą odpowiedzialną za dany aparat. Baza jest ciągle uaktualniana.

Dostęp do danych i wyszukiwanie informacji w bazie jest bezpłatne.

Instytucje i firmy zainteresowane zamieszczeniem w bazie informacji o posiadanej aparaturze prosimy o przesłanie danych na adres polimery@ichp.pl

aparaturapolimery.ichp.pl