

УДК 519.6: 541.6

С. Н. СавинОдесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ В СФЕРИЧЕСКИХ СЛОЯХ**

Предложено решение нелинейной нестационарной задачи расчета распределения температурного поля в объеме неоднородного шара методом конечных элементов на примере реакции эпоксидной смолы ЭД-20 с полиэтиленполиамином. Выполнены расчетные исследования зависимости температуры от времени в экстремальных точках образцов в форме шара. Расчетные данные сопоставлены с экспериментальными измерениями.

Ключевые слова: метод конечных элементов, эпоксидный, отверждение.

Введение

Эпоксидные смолы (ЭС) находят широкое применение в промышленности. В качестве низкотемпературных отвердителей ЭС наиболее распространены диамины. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) обеспечивает отверждение ЭД-20 в диапазоне температур от 20 до 80°C. При этом полученный полимер обладает высокими эксплуатационными характеристиками. Сложность моделирования процессов отверждения состоит в том, что мощность тепловыделения нелинейно зависит от распределения температуры по объему системы.

Целью настоящей работы было решение задачи расчета распределения температуры в объеме заполненной эпоксидной системой сферы, с учётом тепловыделения в процессе её отверждения.

Расчетная часть

При разработке математической модели температурного поля шара, заполненного отверждающейся ЭС, неоднородный шар можно представить как систему кусочно-однородных сферических слоев (рис.1).

В пределах каждой сферы теплофизические параметры материала шара (коэффициент теплопроводности, мощность тепловыделения, удельная теплоемкость) принимаются постоянными и равномерно распределенными по объему сферы. Шар нагревается изнутри ($q(r)$ – мощность тепловыделения) и конвективно охлаждается через поверхность с коэффициентом конвекции α . Температура окружающей среды: T_0 .

Уравнение теплопроводности в сферических координатах [1, стр. 228]:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot r^2 \right) = -q(r, t) \cdot r^2 + \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot r^2. \quad (1)$$

Функция $q(r, t)$ показывает распределение по объему шара мощности тепловыделения. Его источником является термохимическая реакция полимери-

зации эпоксидной смолы. Часть подводимого тепла накапливается теплоемкостью тела внутри объема шара. Этот процесс характеризуется вторым слагаемым $\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot r^2$ в правой части уравнения (1). Другая часть тепла перераспределяется по объему шара, так как теплопроводность λ оказывает сопротивление тепловому потоку, движущемуся от источников тепловыделения внутри шара к его поверхности охлаждения, где тепло удаляется в соответствии с заданными краевыми условиями. Рассмотрим решение уравнения (1) в установившемся режиме, когда $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$. Общее решение задачи теплопроводности в установившемся режиме в пределах i -той сферы имеет вид [1, стр. 228]:

$$T_i(r) = -\frac{1}{\lambda_i} \cdot \frac{q_i \cdot r^2}{6} + \frac{A_i}{r} + B_i, \quad (2)$$

где A_i и B_i – постоянные интегрирования, которые определяются из краевых и граничных условий. Опуская промежуточные алгебраические преобразования, запишем окончательные выражения для постоянных интегрирования:

$$A_i = 0; A_i = -\frac{(q_i - q_{i-1}) \cdot r_i^3}{3 \cdot \lambda_i} + \frac{\lambda_{i-1}}{\lambda_i} A_{i-1};$$

$$B_n = \frac{1}{3 \cdot r_{n+1}^2 \cdot \alpha} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \cdot r_j^3 + T_0 + \frac{1}{\lambda_n} \cdot \frac{q_n \cdot r_{n+1}^2}{6} - \frac{A_n}{r_{n+1}}; B_{i-1} = \frac{q_{i-1} \cdot r_i^3}{6 \cdot \lambda_{i-1}} - \frac{q_i \cdot r_i^3}{6 \cdot \lambda_i} + \frac{A_i - A_{i-1}}{r_i} + B_i.$$

Таким образом, для стационарного режима при заданной зависимости распределения мощности тепловыделения $q(r)$, рассматриваемая задача имеет численно-аналитическое решение в виде функции (2) и рекуррентных формул для вычисления постоянных интегрирования A_i и B_i . Точность решения определяется точностью ступенчатой аппроксимации функции $q(r)$ при разбиении неоднородного шара на однородные сферы.

Более сложной является нестационарная задача, когда процесс тепловыделения изменяется во времени, например, при нагревании или остывании шара. Кроме того, мощность тепловыделения $q(r, t)$ является нелинейной функцией температуры отверждающейся смолы. Зависимость удельной мощности тепловыделения от температуры следует из уравнения Вант-Гоффа [2]:

$$q = q_0 \cdot \gamma^{0.1 \cdot (T + T_0)}, \quad (3)$$

где T_0 – температура окружающей среды, °C;

T – превышение температуры рассматриваемой точки объема эпоксидной смолы над температурой окружающей среды;

q_0 – значение удельной мощности тепловыделения при $T_0 = 0$ °C;

γ – коэффициент Вант-Гоффа, не зависящая от температуры константа для данной реакции [3].

Решение нестационарной нелинейной задачи расчета температурного поля осуществляется методом конечных элементов [3, 4]. Кусочно-однородная область разбивается на отдельные подобласти или элементы. Это разбиение выполняется точно так же, как и при рассмотренном выше кусочно-аналитическом решении стационарной задачи. В пределах каждого элемента искомая функция $T(r, t)$ аппроксимируется аналитическими функциями. Это могут быть линейная функция, квадратичные или кубические полиномы. В данной работе был выбран квадратичный полином Лагранжа.

Выделим отдельный i -тый элемент и введем понятия координатных функций в локальных и глобальных координатах (рис. 1). Для аппроксимации искомой функции $T(r, t)$ в пределах конечного элемента выбираем квадратичные параболы. Координатные функции в локальных координатах строим по трем точкам квадратичной параболы (рис. 1).

$$N_1(\xi) = 0.5 \cdot (\xi - 1) \cdot \xi; N_2(\xi) = 1 - \xi^2; N_3(\xi) = 0.5 \cdot (\xi + 1) \cdot \xi. \quad (4)$$

Построение координатных функций выполняется эвристически по единому требованию. В рассматриваемом j -том узле значение $N_j(\xi_j) = 1$, во всех остальных узлах $N_j(\xi_j) = 0$.

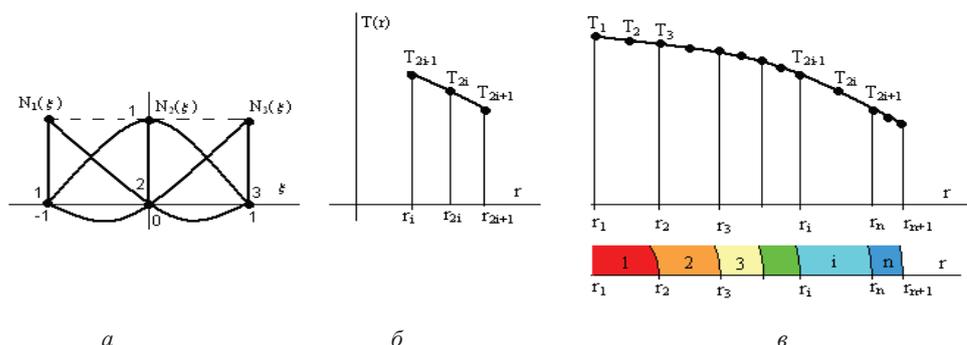


Рис. 1. Аппроксимация искомой функции квадратичными конечными элементами.
 а – графики координатных функций в локальных координатах;
 б – распределение узловых точек конечного элемента в глобальных координатах;
 в – структура распределения узловых точек по границам отдельных сфер.

Значения координаты r , искомой функции $T(r)$ и мощности тепловыделения $q(r)$ в глобальных координатах i -го элемента вычисляются через координатные функции и значения этих величин в узлах рассматриваемого конечного элемента.

$$r = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot r_j, \text{ где } r_j = r_i \text{ при } j = 1; r_j = 0.5 \cdot (r_{i+1} + r_i) \text{ при } j = 2; r_j = r_{i+1} \text{ при } j = 3.$$

$$T(r) = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot T_{2(i-1)+j}; \quad q(r) = \sum_{j=1}^3 N_j(\xi) \cdot q_{2(i-1)+j}$$

Если требуется вычислить $T(r_g)$ в заданной точке шара r_g , то сначала необходимо определить номер конечного элемента i , в пределах которого находится точка r_g , вычислить значение локальной координаты ξ_g , соответствующей расчетной точке r_g ,

$\xi_g = (2 \cdot r_g - r_i - r_{i+1}) / (r_{i+1} - r_i)$ и с помощью координатных функций вычислить:

$$T(r_g) = N_1(\xi_g) \cdot T_{2i-1} + N_2(\xi_g) \cdot T_{2i} + N_3(\xi_g) \cdot T_{2i+1}.$$

С помощью координатных функций уравнение теплопроводности в сферических координатах вида (1) относительно функции $T(r,t)$ преобразуется в систему линейных алгебраических уравнений, неизвестными которой являются значения этой функции в узлах аппроксимации:

$$[K] \cdot \{T\} = \{F\} + [C] \cdot \left\{ \frac{\partial T}{\partial t} \right\}. \quad (5)$$

Компоненты матриц в системе уравнений (6) также вычисляются через координатные функции по формулам:

- для матрицы коэффициентов $k_{ij}^3 = \frac{2 \cdot \lambda}{r_{i+1} - r_i} \cdot \int_{-1}^1 \frac{dN_i}{d\xi} \cdot \frac{dN_j}{d\xi} \cdot r^2 \cdot d\xi;$

- для матрицы свободных членов $f_i^3 = -(r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot q(r) \cdot r^2 \cdot d\xi;$

- для матрицы теплоемкостей $c_{ij}^3 = \rho_i \cdot c_i \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot N_j \cdot r^2 \cdot d\xi.$

Вывод системы уравнений (5) и выражений для компонентов матриц этого уравнения вытекает из условия минимизации энергетического функционала, соответствующего полной энергии всей системы. Для учета краевых условий Ньютона на поверхности конвективного охлаждения шара, энергетический функционал следует дополнить мощностью теплового потока, уходящего с поверхности шара в окружающую среду $P_{2n+1} = 4 \cdot \pi \cdot r_{2n+1}^2 \cdot \alpha \cdot T_{2n+1}$. Откуда следует, что последняя клетка матрицы коэффициентов $[K]$ дополняется слагаемым αr_{2n+1}^2 .

Интегрирование выражений для компонентов матриц системы уравнений (5) рационально выполнять численно с помощью квадратурных формул Гаусса [5, 6]. Они имеют следующий вид:

$$J = \int_{-1}^1 \varphi(\xi) \cdot d\xi = \sum_{m=1}^n \varphi(\xi_m) \cdot w_m, \quad (6)$$

где n – порядок квадратуры, ξ_m – узлы квадратур, w_m – веса квадратур.

В данной работе использовалась квадратура третьего порядка ($n = 3$), узлы которой: ($\xi_1 = -0.7746$, $\xi_2 = 0$, $\xi_3 = 0.7746$) и веса: ($w_1 = 0.55556$, $w_2 = 0.88889$, $w_3 = 0.55556$).

В соответствие (6) запишем в квадратурах Гаусса:

$$k_{ij}^3 = \frac{2 \cdot \lambda}{r_{i+1} - r_i} \cdot \sum_{m=1}^3 \frac{dN_i}{d\xi} \cdot \frac{dN_j}{d\xi} \cdot r_m^2 \cdot W_m, \quad \Gamma_i^3 = - (r_{i+1} - r_i) \cdot \sum_{m=1}^3 N_i(\xi_m) \cdot q(r_m) \cdot r_m^2 \cdot W_m,$$

$$c_{ij}^3 = \rho_i \cdot c_i \cdot (r_{i+1} - r_i) \cdot \sum_{m=1}^3 N_i(\xi_m) \cdot N_j(\xi_m) \cdot r_m^2 \cdot W_m.$$

Здесь: $r_m = N_1(\xi_m) \cdot r_i + N_2(\xi_m) \cdot 0.5 \cdot (r_i + r_{i+1}) + N_3(\xi_m) \cdot r_{i+1}$.

При решении нестационарной задачи использовалась итерационная схема Кранка-Николсона [7] в матричной форме:

$$\left[\frac{1}{2}[K] + \frac{1}{\Delta t}[C] \right] \cdot \{T_{k+1}\} = \{F_j\} - \left[\frac{1}{2}[K] - \frac{1}{\Delta t}[C] \right] \cdot \{T_k\}. \quad (7)$$

Здесь на каждом шаге итерационного процесса уточняются и компоненты матрицы свободных членов $\{F_j\}$. Этим учитывается нелинейность задачи: $q(r) = q_0 \cdot \gamma^{0.1 \cdot (T + T_0)}$

$$\Gamma_i^3 = - (r_{i+1} - r_i) \cdot \int_{-1}^1 N_i \cdot q(r) \cdot r^2 \cdot d\xi.$$

Для каждого конечного элемента вычисляется энергия тепловыделения: $W = T \cdot c \cdot \rho$. Итерационный процесс прекращается при выполнении одного из двух условий. Первое: в самой горячей точке плотность энергии тепловыделения достигает значения $W = \Delta T_m \cdot c \cdot \rho$. При этом условии заканчивается реакция отверждения и, вследствие этого, прекращается дальнейшее выделение тепла. Контроль условия завершения реакции осуществляется по уровню запаса полной энергии в пределах каждого конечного элемента согласно (7). Второе условие: в самой горячей точке температура достигает критического значения $T_j = 110$ °С. В этом случае система закипает, полимер разрушается и дальнейшие вычисления теряют смысл.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемой олигомерной системы использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20, отверждаемую полиэтиленполиамином (ПЭПА) в соотношении 0,84:0,16. Компоненты были взвешены с точностью до 0,05 г, перемешивали 1-2 мин и заливали в сферическую форму из фенолоформальдегидного полимера. Толщина стенки формы во всех случаях составляла 0,5 мм. В центре формы была зафиксирована стеклянная трубка, диаметром 3 мм, заполненная вазелиновым маслом. В трубке был установлен термодатчик, измеряющий температуру с точностью $\pm 0,5$ °С. После герметизации, форма была установлена на тонких пластиковых ножках под слоем воды в водяном термостате. Температура окружающей среды отклонялась от заданных значений не более чем на 0,5 °С.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для исследований была определена температурная зависимость в центре сферической формы диаметром 50 см³. Необходимые для расчета константы были определены по методикам, приведёнными в работе [8]: $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°С})$ – коэффициент конвекции на поверхности шара; $q_0 = 19440 \text{ Вт}/\text{м}^3$ – удельная мощность тепловыделения при 20 °С; $\lambda_0 = 0,7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{°С}^{-1}$ – коэффициент теплопроводности эпоксидной системы в начале отверждения; $\lambda = 0,345 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{°С}^{-1}$ коэффициент теплопроводности твердого эпоксиды; $\gamma = 2,05$ – коэффициент Вант-Гоффа. Шаг интегрирования по времени был принят: $\Delta t = 30 \text{ с}$.

Предварительные расчёты показывают оптимальный выбор температуры окружающей среды (воды в термостате) $T_0 = 18 \text{ °С}$ для сферы объёмом 50 см³ при начальной температуре системы 22 °С (рис. 2). Как видно из рис. 3, расчётные данные согласуются с экспериментальными.

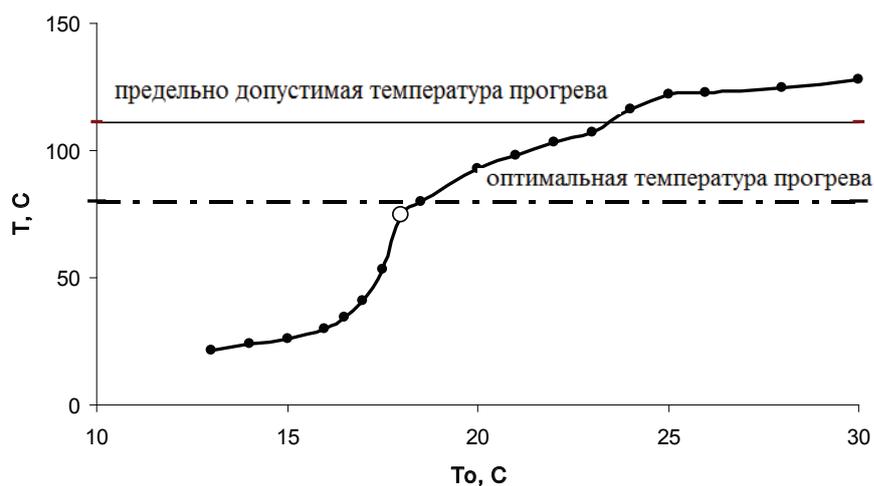


Рис. 2. Зависимость максимально достижимой температуры в процессе отверждения ЭД-20+16% ПЭПА в сферической форме от температуры окружающей среды.

Объём системы 50 см³; начальная температура системы $T = 22 \text{ °С}$.

Коэффициент конвекции $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°С})$; ● – расчет; ○ – эксперимент.

Как видно из рис. 2, разогрев системы существенно зависит от температуры окружающей среды. При $T_0 = 18 \text{ °С}$ реакция завершается за 90 мин, при $T_0 < 15 \text{ °С}$ – более 300 мин, а при $T_0 > 23 \text{ °С}$ система закипает и образец разрушается.

Предложенный метод позволяет достаточно точно, до 2-3°С прогнозировать температуру в любой области системы, в любой момент времени отверждения. Как видно из рис. 3, расчётные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

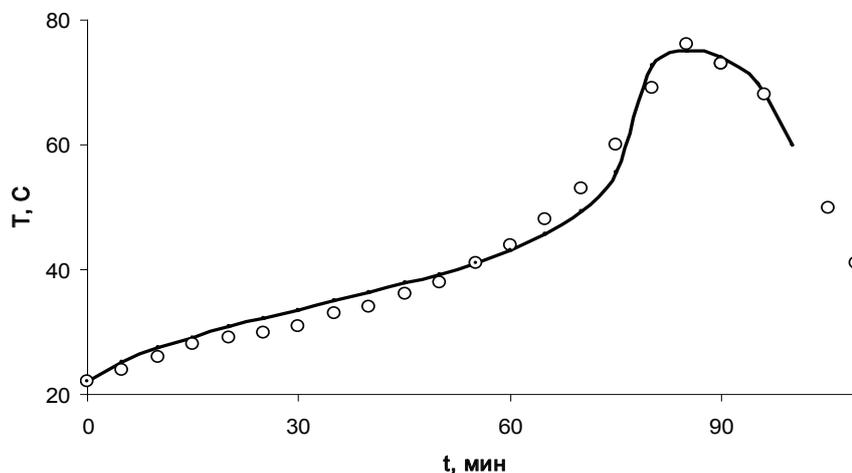


Рис. 3. Зависимость температуры в центре шара системы ЭД-20 16% ПЭПА от времени. Объем формы 50 см³; начальная температура системы T = 22°C.

Коэффициент конвекции $\alpha = 40 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{°C})$; ● – расчет; о – эксперимент.

Предложенный метод расчета температурных кривых крайне чувствителен к изменению таких теплофизических параметров, как коэффициент Вант-Гоффа, тепловой коэффициент реакции отверждения, коэффициент конвекции. Это позволяет использовать его для экспериментального определения одной из этих констант, при известном значении остальных. Таким образом, предложенные методики могут быть использованы для решения как инженерных, так и научных задач.

Выводы

1. Использование итерационной схемы расчета теплового поля методом конечных элементов для терморезактивных олигомерных систем в сферической форме даёт возможность с высокой точностью определить температурные зависимости от времени реакции в заданных областях системы.

2. Экстремальный характер зависимости максимального нагрева олигомерной системы в сферической форме позволяет контролировать процесс отверждения путём изменения внешних факторов, при условии предварительных расчетов кинетических кривых отверждения.

Литература

1. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Высшая школа, 1964. – 488 с.
2. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. – М.: Наука, 1974. – 293 с.
3. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
4. Зенкевич О.С. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975. – 542 с.
5. Бахвалов Н. С. Численные методы. -М.: Наука, 1975. -632 с.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1968. – 720 с.

7. Бек Дж., Блакуэлл Б., Сент-Клэр Ч. мл. Некорректные обратные задачи теплопроводности. Пер. с англ. Артюхина Е.А., Павловца И.И. – М.: Мир, 1989. – 312 с.
8. Савин С.Н. Кинетика полимеризации олигомерных систем с повышенной вязкостью // Вісник ОНУ. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 71-81.

Стаття надійшла до редакції 14.09.13

С. М. Савін

Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ
СМОЛ У СФЕРИЧНИХ ШАРАХ**

Запропоновано рішення нелінійної нестационарної задачі розрахунку розподілення температурного поля в об'ємі сферичного зразка методом кінцевих елементів на прикладі реакції епоксидної смоли ЕД-20 з поліетіленполіаміном. Виконані розрахункові дослідження залежності температури від часу в екстремальних точках зразків у формі кулі. Розрахункові дані зіставлені з дослідними вимірами.

Ключові слова: метод кінцевих елементів, епоксидний, відтвердження.

S. Savin

Odessa I.I. Mechnikov National University,
department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

**A DESIGN OF PROCESSES OF HOT-SETTING OF EPOXY
RESINS IN THE SPHERICAL LAYERS**

Summary

Solution of nonlinear non-stationary task of calculation is offered distributing of the temperature field in the volume of spherical standard by the finite element method on the example of reaction of epoxy resin ED-20 with polyethylenpolyamines. Calculation researches of dependence are executed temperatures from time in the extreme points of standards in spherical form. Calculation information is confronted with experimental measuring.

Keywords: the finite element method, epoxy, hardened.