



Research Article

Received: February 19, 2024

Accepted: April 4, 2024

Published: April 22, 2024

ISSN 2658-5553

The modeling of a thermosetted polymer's deformations using the finite element method

Korolev, Alexander Sergeevich^{1*} Zadorin, Alexander Alexandrovich¹ Mishnev, Maxim Vladimirovich¹

¹South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation; korolevas@susu.ac.ru (K.A.S.); zadorinaa@susu.ru (Z.A.A.); mishnevmv@susu.ru (M.M.V.)

Correspondence:* email korolevas@susu.ac.ru; contact phone [+79227506508](tel:+79227506508)

Keywords:

Glassed polymer; Thermosetting polymer; Modulus of elasticity; Supramolecular structure model; Finite element model

Abstract:

The object of research is a cured thermoset polymer on the example of cured epoxy polymer. This work aims to improve the methods of finite element (FE) modeling of the structure of cured thermoset polymers to predict their mechanical, deformative and thermal properties. **Method.** The structural mathematical modeling method with subsequent computer FE modeling was used. The structure of the FE model was based on the cured polymer's tetrahedral supramolecular structure. Using the structural density as structure model's parameter, the relative size and disposition of the finite elements were determined. The shift from elastic to viscoelastic behavior was controlled by modifying the structural density and compressive/tensile properties of joints. The long-term plastic deformation and stress relaxation were determined as the result of supramolecular structure's inner shearing with the decrease of its structural density. The FE modeling of stress and deformation was realized by LIRA SAPR computer design program. **Results.** The FE models of the cured epoxy polymer were developed, making it possible to predict short-term and long-term deformations under load with high accuracy considering the temperature factor.

1 Introduction

Прогнозирование и регулирование кратковременных и длительных деформаций остеклованных полимеров под механической и термомеханической нагрузкой является актуальной проблемой в связи с тем, что вторая группа предельных состояний является определяющей при расчете стеклопластиковых строительных конструкций. При этом длительные деформации являются определяющими для их долговечности и срока службы. Значительная часть таких конструкций представляет собой газоотводящие оболочки для аспирации, выноса дымовых газов, химически агрессивных веществ. В связи с назначением и условиями эксплуатации, они испытывают сложные напряженные состояния вследствие сочетания механических и температурных воздействий на протяжении длительного времени эксплуатации [1], [2].

Математическое моделирование с целью прогнозирования механических, деформационных и термических свойств термореактивных полимеров разрабатывается во множестве исследований с применением различных методов:

1) аналитическое моделирование с получением функциональных моделей получило развитие от имитационной модели Кельвина-Фойгта [3]–[5] до моделей с релаксационным ядром [6]–[9] и численно-графических методов [10]–[12] прогнозирования деформаций;

Korolev, A.; Zadorin, A.; Mishnev M.

The modeling of a thermosetted polymer's deformations using the finite element method; 2024; AlfaBuild; 32 Article No 3202. doi: 10.57728/ALF.32.2



2) структурное моделирование включает различные разработки по структурно-имитационному моделированию с применением компьютерных методов обработки данных, в том числе методы: построения пространственных молекулярных моделей согласно заданным углам связей-сшивок [13]–[15], молекулярно-динамического моделирования молекулярной структуры и свойств полимеров [16], [17], компьютерного моделирования многоуровневых структур наполненных полимеров с заданием гетерогенности на наноуровне [18]–[21] и на уровне молекулярных сшивок [22], [23].

В приведенных разработках моделирование отличается сочетанием методов структурного и аналитического моделирования и является комплексным. Вместе с тем прогнозирование эксплуатационных свойств полимеров и пластиков на их основе на основе структурных моделей сохраняет свою актуальность. Это связано с затрудненностью определения:

1) базовых элементов структуры полимера, определяющих его механические, деформативные и термические свойства;

2) механических, деформативных и термических свойств базового элемента, будь то выделенная молекула или молекулярный, или надмолекулярный комплекс;

3) порядка или стохастичности расповреждения базовых элементов структуры полимера.

С учетом накопленной информации о свойствах структуры полимера большой интерес вызывает возможность применения конечно-элементного (КЭ) моделирования структуры полимера для решения поставленных задач, поскольку это может позволить не только сделать прогнозирование свойств оперативным и доступным, но и способствовать разработке способов модифицирования структуры и свойств полимера и стеклопластика на его основе. Но внедрение КЭ-моделирования также невозможно без определения адекватного базового структурного элемента, свойства которого должны являться основой для задания морфологии и свойств конечного элемента.

В предыдущих исследованиях авторов были изучены вопросы:

- изменения деформативных свойств полимеров и стеклопластиков при нагревании и после длительной термообработки [24], [25];

- деформаций и релаксации напряжений при длительном нагружении с определением констант, в том числе длительного модуля деформации упругопластической модели Кельвина-Фойгта для эпоксидных полимеров [26].

Исследования подтвердили адекватность модели Кельвина-Фойгта при деформировании полимеров. Однако эта модель является *функциональной*, а для построения КЭ модели, которая позволяла бы прогнозировать деформации в программных комплексах, требуется построение *структурной* модели. Это связано с тем, что адекватная структурная модель является основой для определения характеристик конечных элементов и параметров их расположения. Все вышеизложенное продиктовало цель настоящего исследования.

Целью настоящего исследования было поставлено разработать структурную модель остеклованного терморезистивного полимера, определяющую его деформативные свойства и задающую параметры адекватной КЭ расчетной модели его деформаций при нагружении и модуля упругости.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- экспериментальное исследование деформирования отвержденного полимера при нагружении при нормальной и повышенной температурах, анализ кривых «напряжение-деформация» с целью построения структурной модели;

- разработка и апробация упругой КЭ-модели, учитывающей длительные деформации полимера под нагрузкой при нормальной температуре и при нагревании.

2 Materials and Methods

В исследовании использовались следующие **материалы** для изготовления образцов остеклованного полимера:

1. Эпоксидная смола KER 828 со следующими основными характеристиками: EGC 5308 ммоль/кг, EEW 188.5 г/экв, вязкость при 25 °С 12.7 Па·с, HCl 116 мг/кг, общий хлор 1011 мг/кг.

2. Отвердитель для эпоксидной смолы метилтетрагидрофталевый ангидрид со следующими основными характеристиками: вязкость при 25 °С 63 Па·с, содержание ангидрида 42.4%, содержание летучей фракции 0.55%, свободная кислота 0.1%.

3. Алкофен (ускоритель отверждения эпоксидной смолы) со следующими основными характеристиками: вязкость при 25 °С 150 Па·с, молекулярная формула $C_{15}H_2N_3O$, молекулярный вес 265, содержание амина 600 мг КОН/г.

Массовое соотношение компонентов составляло: Кер 828 52.5% + МТНРА 44.5% + алкофен 3%).

Методы исследования включали: экспериментальные исследования кратковременных и длительных деформаций отвержденных полимеров под термомеханической нагрузкой, имитационное моделирование надмолекулярной структуры полимера с применением авторской методики и конечно-элементное моделирование свойств полимера с учетом параметров структурных моделей.

Кривые деформирования получены путем растяжения образцов-пластин с автоматическим снятием деформаций и построением кривых «напряжение-деформация» на испытательной машине Tinius Olsen h100ku (Tinius Olsen Ltd., Суррей, Англия) при нормальной температуре и повышенной (более 90 °С) с применением специальной термостатической камеры (Fig. 1).



Fig. 1 – Thermostatic camera for cured polymer samples tensile testing

Рис. 1 – Термостатическая камера для испытания на растяжение образцов отвержденного полимера

Было выполнено имитационное моделирование надмолекулярной структуры отвержденного полимера. С учетом необходимости задания поперечной сшивки протяженных молекул и углов этих сшивок, за основу были приняты плоские и объемные тетраэдрические шарнирно-стержневые модели, в которых шарнирами являются точки сшивки, а связями/стержнями протяженные молекулы. С целью имитации структурных изменений полимера при длительном нагружении или нагревании модели развиваются от плотной к неплотной разновидности. Базовая плотная модель (Fig. 2 left) имитирует высокоупругие свойства отвержденного полимера при нормальной температуре, предполагает соразмерность толщины и длины стержня и является имитационным отображением плотного сложения молекул или молекулярных кластеров в отвержденной структуре. Неплотная (Fig. 2 right) предполагает снижение отношения толщины и

длины стержня, что закладывает ограниченную устойчивость модели с потерей упругих свойств и прочности.

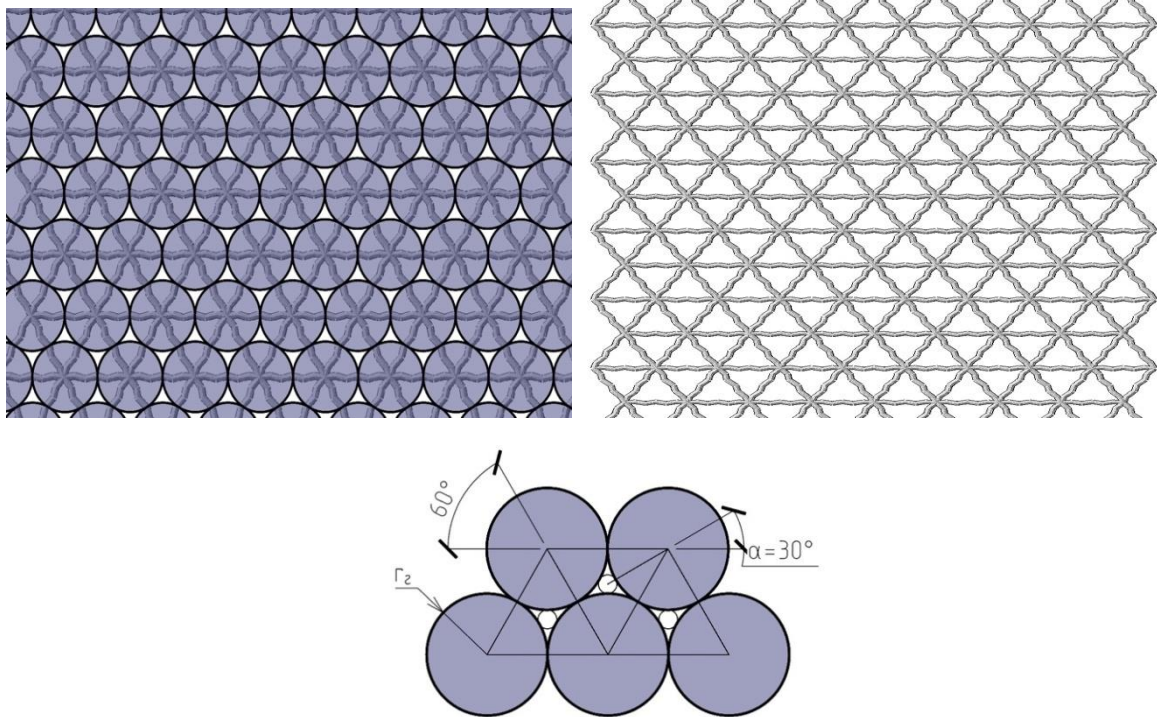


Fig. 2 – Dense (left) and not dense (right) molecular clusters cross-linking, geometric structure of dense spherulite lattice pack (down)

Рис. 2 – Плотная (слева) и неплотная (справа) сшивка молекулярных образований полимера, геометрическая структура плотной упаковки (внизу)

Структурное моделирование с целью прогнозирования деформативных свойств реализовывалось на основе ранее разработанной адекватной авторской сферолитно-решеточной модели [27] (Fig. 2, 3, 4, 6), в которой:

- базовым элементом является полимеризованная глобула в форме сферолита;
- несплошность структуры (пространство незаполненное или заполненной волатильными непрочными группами) представляет собой защемленное между сферолитами пространство;
- структурная модель представляет собой монофракционную упаковку сферолитов, степень уплотнения упаковки определяет радиус макрокапиллярных пор.

Базовым аналитическим параметром при моделировании является предложенный ранее авторами показатель структурной плотности, выражаемый через степень уплотнения кластерных образований с радиусом и реализующий взаимосвязь между объемной пористостью и соотношениями линейных размеров надмолекулярных образований

$$\gamma = \frac{r_2}{r + r_2} = \cos \sqrt[3]{P}, \quad (1)$$

где P – объемная макропористость (несплошность), в формуле (1) угол берется в радианах. В дальнейшем показатель структурной плотности применен как фактор КЭ модели.

Конечно-элементное моделирование выполнялось в программном комплексе ЛИРА-САПР. Ключевым параметром модели является толщина стержневых связей между узлами (Fig. 3). Она определялась, исходя из показателя структурной плотности при заданной пористости.

Из (1) получаем (2):

$$r = r_2 \cdot \frac{1 - \gamma}{\gamma}. \quad (2)$$

Из анализа Fig. 2 плотной упаковки базовым элементом в случае плоской схемы является равносторонний треугольник, в объеме – равносторонний тетраэдр (см. Fig. 3).

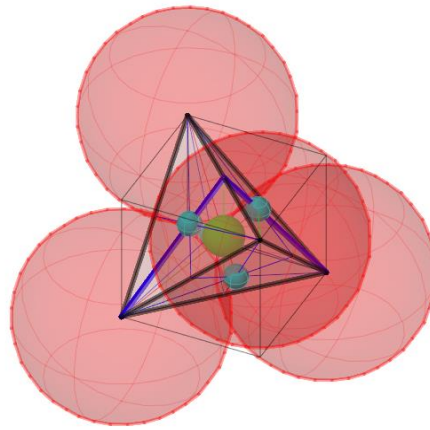


Fig. 3 – Basic supramolecular structural element of FE model
Рис. 3 – Принципиальная схема базового элемента КЭ-модели

Несплошность условно можно представить в виде шарообразных пустот на гранях и в центре тетраэдра. При этом, основной по объему является центральная пора. Назначение толщин стержневых связей происходит из условия сохранения требуемой пористости (см. Fig. 4).

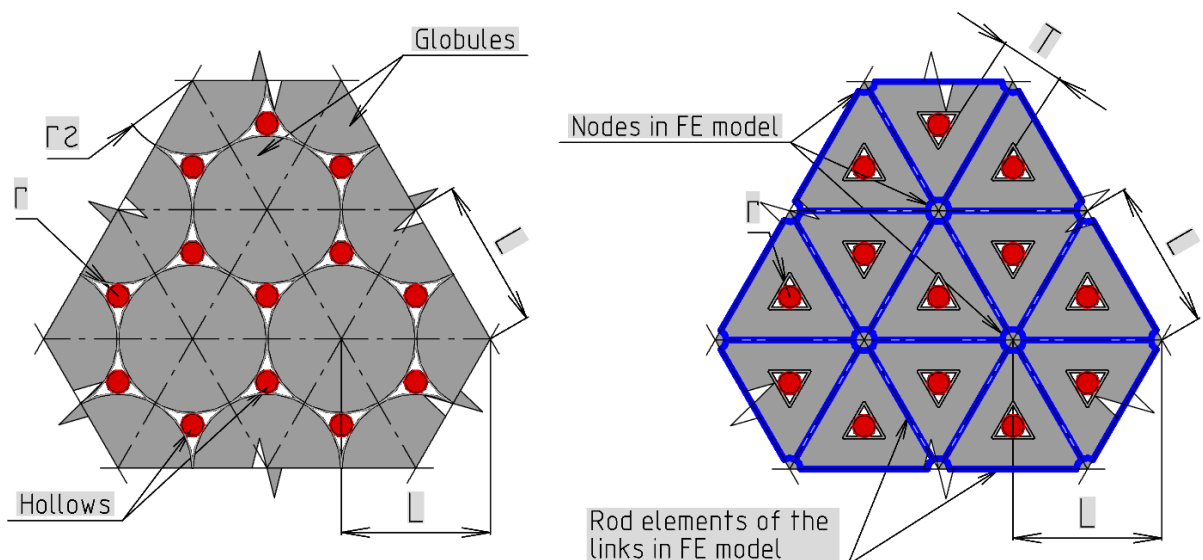


Fig. 4 – Transformation to hinge-rod model
Рис. 4 – Переход к стержневой модели.

В результате математического анализа представленной модели получены и приведены в Table 1 формулы для определения толщины связей в модели T , где L – длина связи между сферолитами.

Table 1. The joints thickness equations
Таблица 1. Уравнения для расчета относительной толщины стержней модели

Условие расположения поры	Формула для определения толщины стержней
На грани	$T = 0.577L(2\gamma - 1)$
В центре тетраэдра	$T = L(1.226\gamma - 0.519)$

Как видно из Table 1, при одинаковой пористости в разных плоскостях требуется разная толщина связи. При этом размеры пор отличаются не на порядок, так что нужно учитывать их все. Поэтому коэффициент пористости считается как средневзвешенный по плоскостям. По полученным зависимостям в Mathcad построен график зависимости структурной плотности от

толщины связи при $L=1$ (Fig. 5). В дальнейшем толщина связи определяется как относительная толщина $\delta=T/L$.

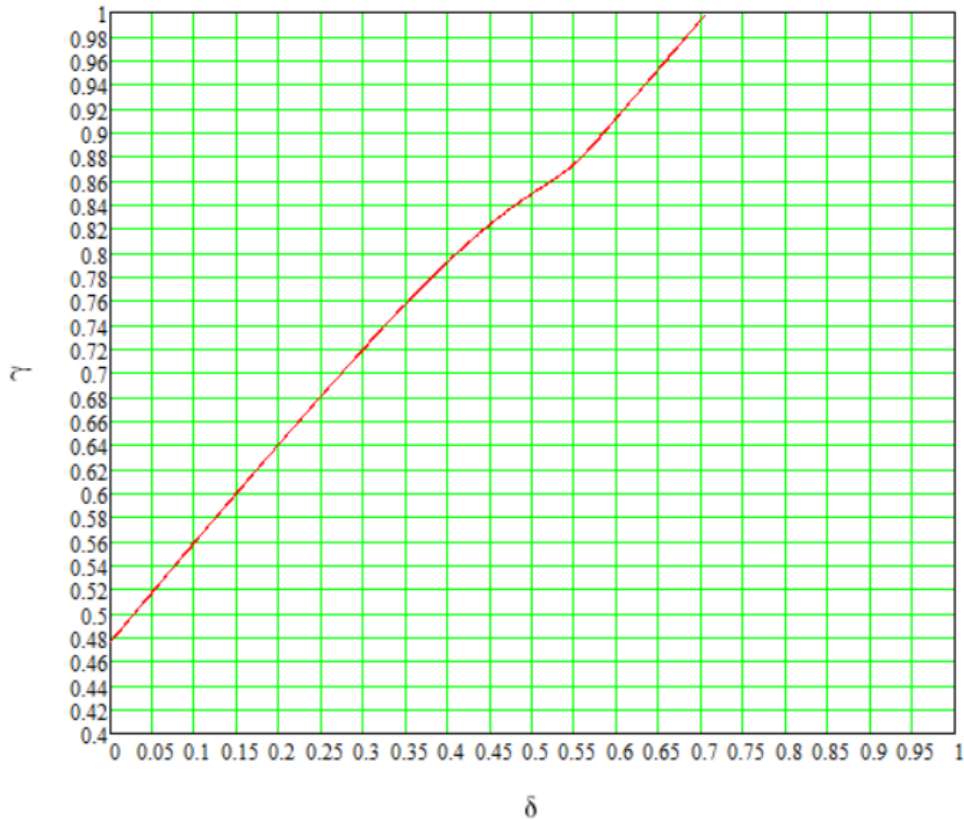


Fig. 5 – Relationship between structural dense and relative size of joint in structural model
Рис. 5 – График зависимости структурной плотности от относительной толщины связи

В итоге, была создана КЭ-модель внутренней структуры отвержденного полимера из базовых элементов-тетраэдров. Часть структуры в приближении приводится на Fig. 6. Сетка равномерная и одинаковая по всему объему, за исключением микрошероховатостей по внешней поверхности. При этом структура самоподобна и позволяет строить модель в любом желаемом количестве элементов на единицу объема.

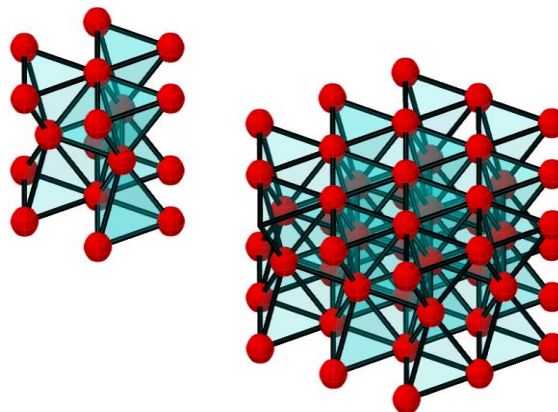


Fig. 6 – 3D scheme of FE model (scale is changed for presentation)
Рис. 6 – Внешний вид 3Д-сетки (масштаб сферолитов не соблюден для наглядности)

Конечно-элементная модель, созданная в программном комплексе ЛИРА-САПР приводится на Fig. 8. КЭ-модель создавалась с аналогичным проведенным испытаниям соотношением сторон (размеры образцов в среднем составляли примерно 20x2x1 см).

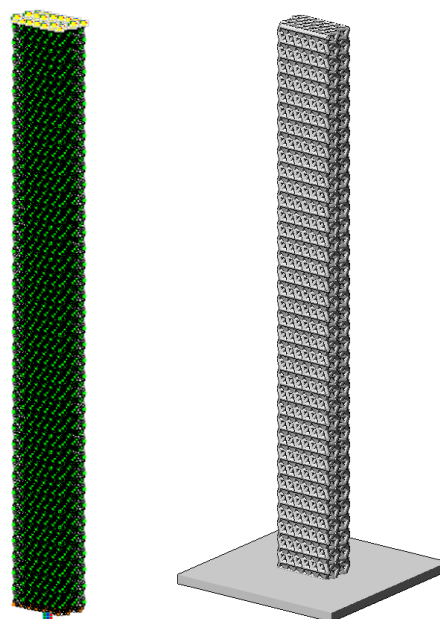


Fig. 7 – FE model in LIRA SAPR
Рис. 7 – КЭ-модель в ЛИРА-САПР

Верхняя и нижняя грани были закреплены от поперечных смещений (имитация зажимов в масштабе образца и зажатия частицами в масштабе микроструктуры). Таким образом, была сымитирована схема испытаний: нагрузка прикладывалась либо в виде заданного перемещения верхних узлов, т.е. известной относительной деформации, либо в виде усилия. Соответствующие ей напряжения рассчитывались как продольное усилие, деленное на площадь структуры. Продольное усилие собиралось как сумма реакций опоры узлов опирания (контролировалось по стержню большой жесткости, соединенным последовательно с узлами опирания через жесткое тело. Продольное усилие в стержне равно усилию в призме, а деформации у него нулевые).

На каждом этапе нелинейного расчета можно определить деформацию и усилие. Соответственно, можно пересчитать данные и получить напряжения, относительные деформации и модуль упругости.

3 Results and Discussion

Исследование кривых «напряжение-деформация» и разработка упругой КЭ модели отвержденного полимера.

На Fig. 8 приведены кривые «напряжение-деформация» образцов отвержденного полимера при нормальной температуре и при температуре 96 °С. Из данных видно, что отвержденный полимер имеет весьма различные деформативные свойства в зависимости от температуры. При нормальной температуре полимер работает идеально упруго с резким разрушением при достижении прочности. В нагретом состоянии от начала нагружения развиваются пластические деформации, прочность при растяжении снижается на порядок с плохо выраженным разрушением и площадкой текучести.

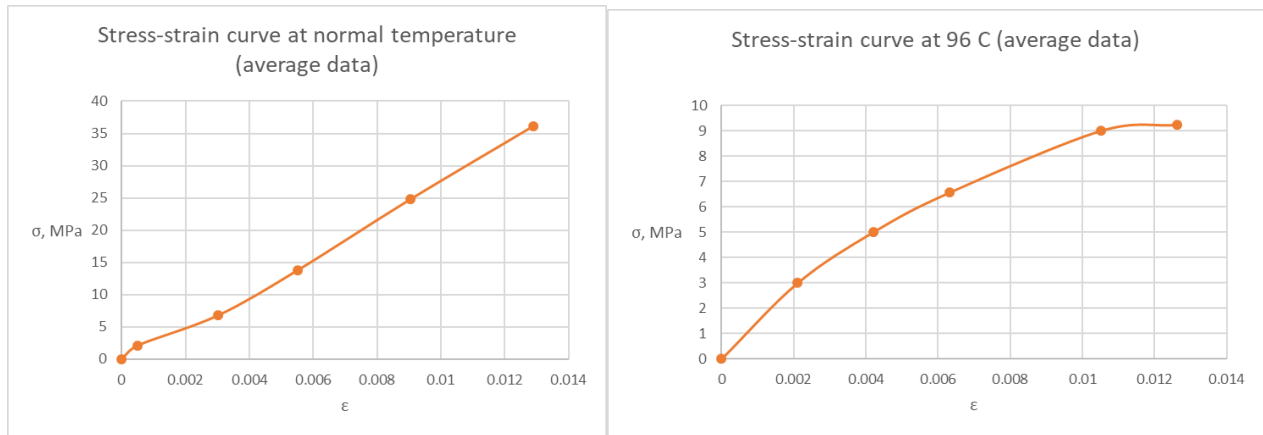


Fig. 8 – Stress-strain curves of glassed polymer under normal temperature (left) and 96°C (right)
Рис. 8 - Кривые «напряжение-деформация» отвержденного полимера при нормальной температуре (слева), при 96°C (справа).

В связи с этим было принято решение в качестве «холодной» упругой модели разрабатывать плотную устойчивую, а в качестве «горячей» пластичной неплотную неустойчивую тетраэдрическую шарнирно-стержневую КЭ-модель, выражая пластические деформации как развитие процесса потери местной устойчивости при нагружении.

Анализ представленной структурной модели с точки зрения определения конечных элементов показывает, что каждый надмолекулярный элемент представляет собой стержень, который связан шарнирными связями с другими элементами – тоже стержнями. Таким образом, КЭ модель полимера может быть представлена шарнирно-стержневым каркасом, устойчивость которого задается расположением связей/стержней (Fig. 9). Соответственно упругая деформация каркаса есть результат упругой работы стержней до напряжений, соответствующих их прочности.

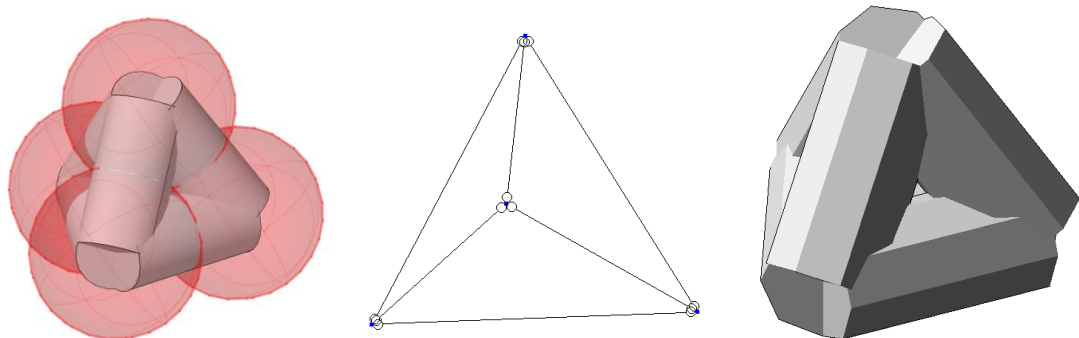


Fig. 9 – Basic hinge-rod element in FE model (tetrahedral with hinge joints)
Рис. 9 - Базовый шарнирно-стержневой элемент КЭ модели (тетраэдр с шарнирными узлами)

В результате была создана объемная тетраэдрическая модель максимальной степени упаковки, в которой толщина связей определялась по показателю структурной плотности по формулам (1) и (2) и графику на Fig. 4. Для обеспечения моделирования в качестве базового постулата было установлено постоянство отношения модуля упругости и прочности.

В Table 2 приведены результаты корреляции упругих КЭ-моделей полимера с фактическими значениями модуля упругости.

Table 2. The results of calculating the tensile strength and modulus of elasticity of a glassed polymer according to the FE model for a given ratio of modulus of elasticity and bond strength
Таблица 2. Результаты расчета прочности при растяжении и модуля упругости отвержденного полимера по КЭ-модели при заданном соотношении модуля упругости и прочности связей

Относительная толщина связей δ (в долях от L)	0.54	0.27	0.2	0.1	0.05	0.05
E связей, МПа	5789	5789	5789	5789	5789	675229
R связей, МПа	44	44	44	44	44	5132

Е материала, МПа	2996	749	410	103	26	2996
R материала, МПа	38	9.5	5.2	1.3	0.3	38
Е мат / R мат	78.84211	78.84211	78.84615	79.23077	86.66667	78.84211
Е связей / R связей	131.56818	131.56818	131.56818	131.56818	131.56818	131.57228
γ	0.869	0.697	0.641	0.559	0.518	0.518
$P = (\arccos \gamma)^3$	0.1387	0.5112	0.6699	0.9343	1.0809	1.0809

Из приведенных данных видно, что низкие толщины связей (Fig. 10) приводят к резкому снижению упругости модели, что требует завышения упругости связей до не соответствующего действительности.

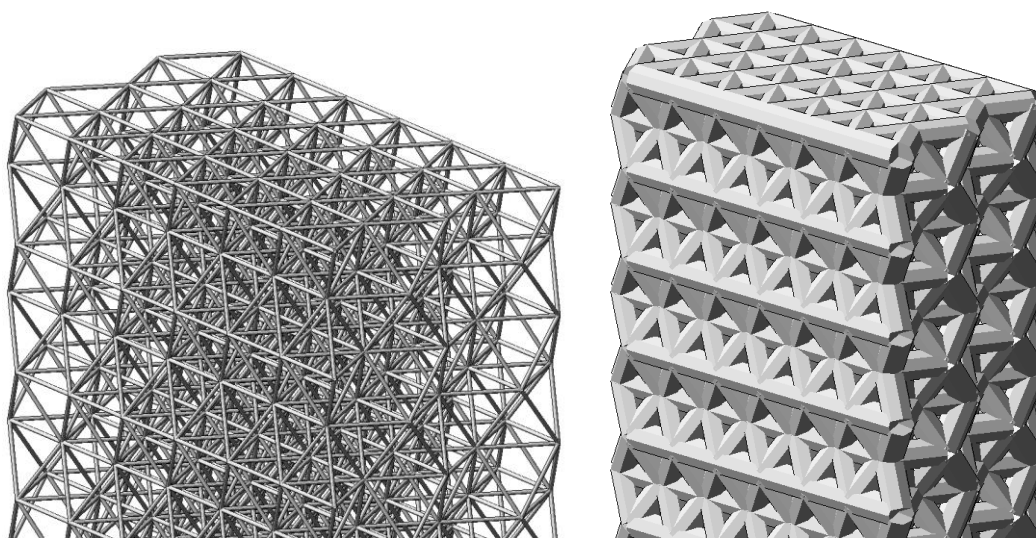


Fig. 10 – 3D-model with $T=0.05L$ (left) and $T=0.54L$ (right)
Рис. 10 – 3D-вид модели при $T=0.05L$ (слева) and $T=0.54L$ (справа)

При расчете модели с разными соотношениями жесткости и прочности связей было выявлено постоянство отношений модуля и прочности модели и связей:

$$E_M = k \cdot R_M, \quad (3)$$

$$E_{св} = m \cdot R_{св}, \quad (4)$$

$$\frac{k}{m} = 0.61 \dots 0.64, \quad (5)$$

где E_M и R_M – соответственно модуль упругости и прочность материала;
 $E_{св}$ и $R_{св}$ – соответственно модуль упругости и прочность связей;
 k, m – безразмерные коэффициенты.

То есть, зная из экспериментов фактическое соотношение жесткости и прочности материала, можно определить требуемое соотношение жесткости и прочности связей, пользуясь отношением $\frac{k}{m}$.

Из экспериментов $E_M \approx 3000 \text{ МПа}$, $R_M \approx 38 \text{ МПа}$.

$$k = \frac{E_M}{R_M} = \frac{3000}{38} \approx 79, \quad (6)$$

$$m = \frac{E_{св}}{R_{св}} \approx 130. \quad (7)$$

При этом абсолютное значение $E_{св}$ и $R_{св}$ неизвестно. Таким образом, для итоговой модели остаются 2 неизвестных – абсолютные значения жесткости и прочности связей и их толщина. Определить свойства молекулярных связей не представляется возможным, поэтому для построения адекватной КЭ модели требуется определение адекватной структурной плотности модели.

Согласно авторским исследованиям [25] при длительном нагревании эпоксидный полимер теряет до 6% от первоначальной массы, что говорит о том, что в холодном состоянии в нем присутствует волатильных групп до 8...9% объема, что соответствует структурной плотности 0.85...0.9 и относительной толщине связей 0.5...0.6. Эти данные позволили сузить диапазон корреляции КЭ модели.

Результаты расчетов деформации при заданном растягивающем напряжении 20 МПа показали, что регулирование деформативных свойств в КЭ-модели полимера происходит по логике: рост структурной плотности – рост толщины связей – рост устойчивости – снижение деформативности (Fig. 11).

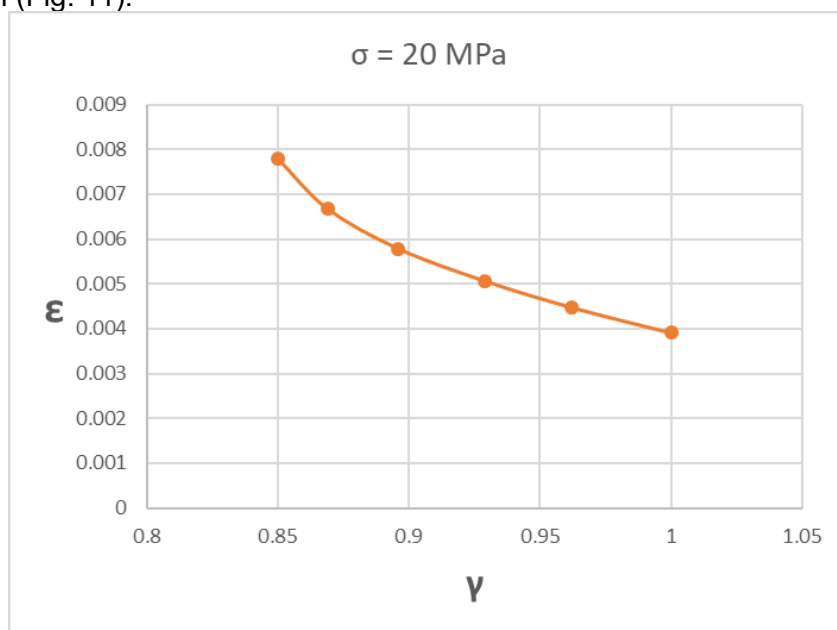


Fig. 11 – "Relative tensile deformation – FE model structural density " curve

Рис. 11 – Зависимость относительной деформации отвержденного полимера при растяжении от структурной плотности КЭ-модели

Результаты скорректированной на структурную плотность корреляции приведены в Table 3.

Table 3. The results of calculating the tensile modulus of elasticity of a glassed polymer according to the structural density's diapason

Таблица 3. Результаты расчета модуля упругости отвержденного полимера по КЭ-модели при заданном диапазоне структурной плотности

Относительная толщина связей δ (в долях от L)	0.5	0.54	0.58	0.62	0.66	0.7065
γ	0.85	0.869	0.896	0.929	0.962	1
$P = (\arccos \gamma)^3$	0.1708	0.1387	0.0974	0.0545	0.0212	0.0000
$\sigma = 20$ МПа						
Δ , мм	465	398	345	302	267	233
ϵ	0.007802	0.0066779	0.0057886	0.0050671	0.0044799	0.0039094
Модуль деформации, МПа	2563	2995	3455	3947	4464	5116

В результате получена упругая КЭ-модель, обеспечивающая высокую сходимость с упругими свойствами отвержденного полимера (Fig. 12). Для эпоксидного материала адекватной (сходимость более 99%) является КЭ модель со структурной плотностью 0.869.

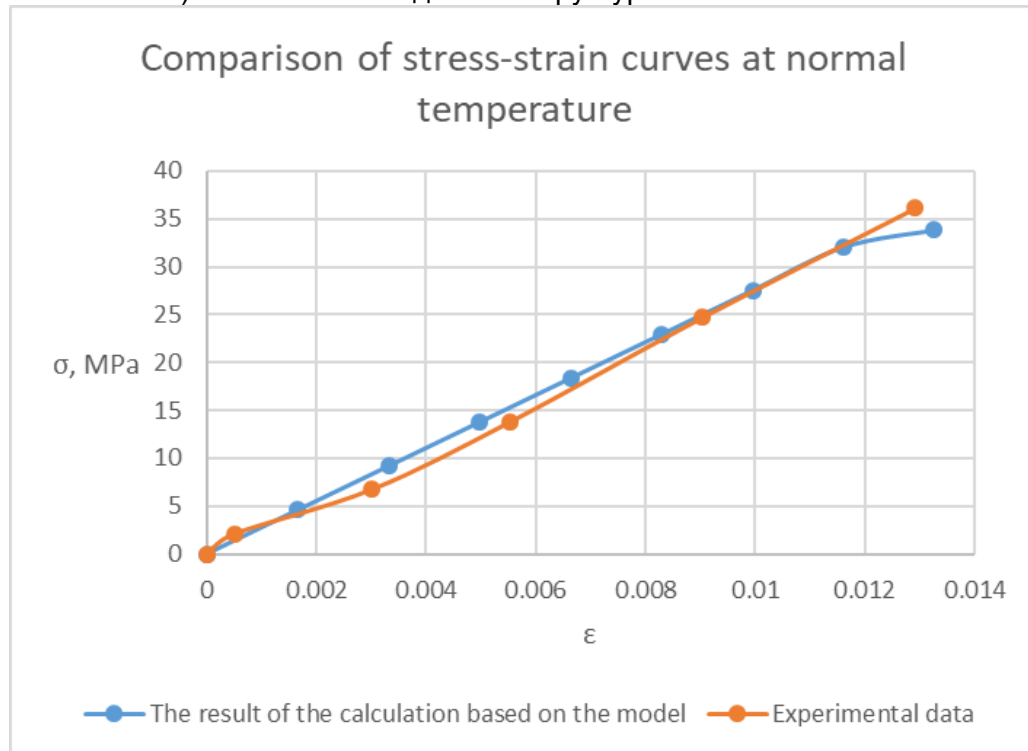


Fig. 12 – "Relative tensile deformation – tensile stress " experimental and FE model curves of glassed polymer under normal temperature

Рис. 12 – Экспериментальная и расчетная по КЭ модели диаграммы деформирования под нагрузкой отвержденного полимера при нормальной температуре

КЭ-Моделирование с учетом длительных деформаций

Из теории ползучести известно, что отвержденный полимер при длительном нагружении под постоянной нагрузкой продолжает деформироваться, а при приложении первоначальной нагрузки без ее поддержания – релаксировать первоначальное напряжение по зависимостям, представленным на Fig. 13. Это наблюдалось и в предыдущих исследованиях [26] авторов.

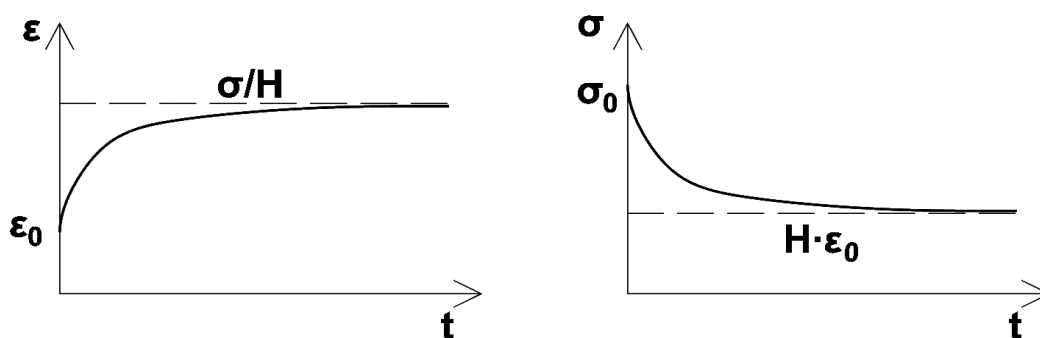


Fig. 13 – Creep deformations and stress relaxation of a glassed polymer over time (according to the Kelvin-Voigt model).

Рис. 13 – Деформации ползучести и релаксация напряжения отвержденного полимера во времени (в соответствии с моделью Кельвина-Фойгта)

Дополнительные деформации и релаксация напряжения могут быть значительными, в исследованиях авторов достигала 10% (Table 4) и может быть больше при других значениях напряжений и температур. Поэтому моделирование деформаций полимера требует учета длительных деформаций и релаксации напряжения при длительном нагружении.

Ранее авторами применялась модель вязкоупругого материала Кельвина-Фойгта. В данной модели, как и во многих других, суть заключается в получении экспоненциальной функции или для ползучести, или релаксации соответственно. Вид функции зависит от принятой структуры модели, подбираемой исходя из ее поведения под конкретный материал.

Table 4. Actual data on long-term deformations of glassed polymer at various stresses [26]
Таблица 4. Фактические данные длительных деформаций отвержденного полимера при различных напряжениях [26]

Показатель деформативных свойств полимера	Значения	
σ , МПа	22.64	11.321
E , МПа	2719	2735
H , МПа	2616	2545
$\varepsilon_{lim} = \sigma/H$	0.008654434	0.00444833
ε_0 (начальное)	0.00832800	0.00413900
ε_{max} (достигнутое за время t)	0.00858900	0.00441700
t , сек	4800	7440

На основании результатов испытаний эмпирическим путем получена временная модель длительных деформаций и релаксации при нагружении отвержденного полимера (Fig. 14)

$$\varepsilon_{creep}(t) = \left(\frac{\sigma}{H} - \varepsilon_0 \right) \cdot \frac{1}{K \cdot e^{\frac{1}{0.001t}}}, \quad (8)$$

где ε_{creep} – относительная деформация ползучести.

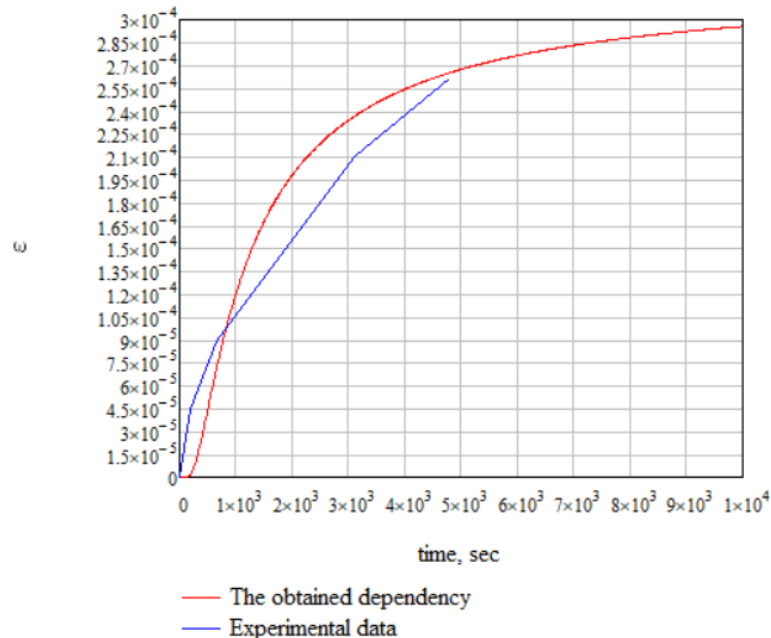


Fig. 14 – A time model of creep deformation of a glassed polymer.

Рис. 14 - Временная модель деформации ползучести отвержденного полимера

При релаксации падение напряжения можно получить путем умножения виртуальных деформаций ползучести на длительный модуль упругости.



$$\Delta\sigma(t) = (\sigma_0 - H\varepsilon_0) \cdot \frac{1}{K \cdot e^{0.001t}} \quad (9)$$

На основе анализа особенностей релаксации предложен механизм, согласно которому при длительном нагружении происходит пластический межслоевой сдвиг в упаковке, на преодоление межслоевого трения при сдвиге расходуется энергия и напряжение в структуре падает. В результате учет длительных деформаций и релаксации может производиться в КЭ модели через уменьшение структурной плотности и относительной толщины связей при надмолекулярном сдвиге.

В Table 5 приведены результаты КЭ-моделирования, согласно которым уменьшение при сдвиге в процессе длительного растяжения структурной плотности от 0.857 к 0.852 и толщины связей на 0.01 приводит к соответствующей факту деформации ползучести и фактическому модулю длительной деформации $H = 2630$ МПа.

Таким образом, при моделировании отвержденного полимера с учетом конечных значений длительных деформаций или релаксации напряжения строится КЭ модель с пониженной на 2% относительной толщиной связей. При необходимости определения деформаций или релаксации напряжения во времени следует дополнительно воспользоваться временными моделями (8) и (9).

Table 5. The results of the calculation of the FE model of the modulus of deformation of the glassed polymer when the bond thicknesses change because of supramolecular shear
Таблица 5. Результаты расчета по КЭ модели жесткости материала при изменении толщин связей в результате надмолекулярного сдвига

Относительная толщина связей δ (в долях от L)	0.516	0.514	0.512	0.51	0.508	0.506
Γ	0.857	0.856	0.855	0.854	0.853	0.8522
$P = (\arccos \gamma)^3$	0.1587	0.1604	0.1621	0.1638	0.1656	0.1669
$\sigma = 22.64$ МПа						
Δ , мм	494	497	501	505	509	513
E	0.0082886	0.0083389	0.0084060	0.0084732	0.0085403	0.0086074
Модуль деформации, МПа	2731	2715	2693	2672	2651	2630
Напряжение, МПа	22.64	22.64	22.64	22.64	22.64	22.64
Изменение ε , %	0	0.6072874	1.417004	2.2267206	3.0364372	3.8461538
$\sigma = 11.321$ МПа						
Δ , мм	247	249	251	253	255	257
E	0.004144	0.0041779	0.0042114	0.0042450	0.0042785	0.0043121
Модуль деформации, МПа	2732	2710	2688	2667	2646	2625
Напряжение, МПа	11.321	11.321	11.321	11.321	11.321	11.321
Изменение ε , %	0	0.8097166	1.6194332	2.4291498	3.2388664	4.048583

КЭ-моделирование структуры отвержденного полимера при повышенных температурах

В связи с вышеизложенными особенностями для моделирования использовалась неплотная тетраэдрическая упаковка, в которой прочности стержней и соотношение модуль упругости/прочность соответствуют показателям плотной упаковки, а толщина связей значительно меньше, что имитирует снижение количества сшивок при их нагревании и потере упругости.

Расчет проводился по описанной выше модели с учетом геометрической нелинейности, в результате в нагретом состоянии сжатые связи при незначительных нагрузках теряют устойчивость и возникают пластические деформации в модели (Fig. 15).

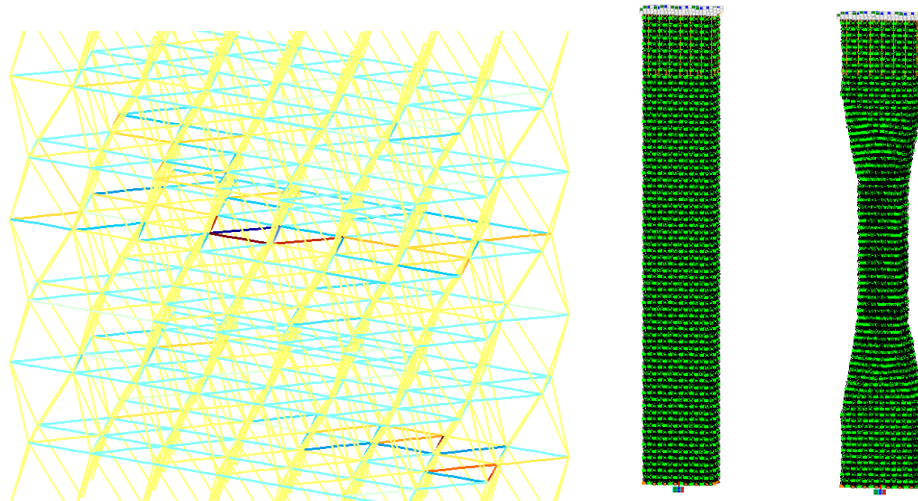


Fig. 15 – Loss of stability in compressed bonds (on the left). The shape (on the right) of the destruction (the scale of deformations has been increased for clarity).

Рис. 15 - Потеря устойчивости в сжатых связях (слева). Форма (справа) разрушения (масштаб деформаций для наглядности увеличен).

В Table 6 приведены данные корреляции КЭ-модели деформирования полимера в нагретом состоянии при 96°C. Фактические значения модуля упругости и прочности при такой температуре составляют в среднем 1500 МПа и 9 МПа соответственно. По модели подобраны соответствующие таким значениям комбинации толщин и свойств связей. Исходя из предыдущего опыта моделирования для увеличения доли пластических деформаций при нагружении была задана разность механических свойств связей при сжатии и растяжении. Для задания в модели снижения устойчивости нагретых связей при сжатии прочность связей при сжатии принята на порядок меньше прочности при растяжении. Выбор точного значения требует дальнейших исследований структурной плотности или свойств связей при повышенных температурах.

Table 6. Calculation data for the FE model of the modulus of elasticity and compressive strength of an epoxy glassed polymer at a temperature of 96°C

Таблица 6. Данные расчета по КЭ модели модуля упругости и прочности при сжатии эпоксидного отвержденного полимера при температуре 96°C

Температура	нормальная	96°C				
Е _{св}	5778	факт	5778	4812	4000	3000
Р _{св} растяжение	44		44	36.6	30.4	22.8
Р _{св} сжатие	44		4.4	3.66	3.04	2.28
t _{св}	0.516		0.37	0.406	0.445	0.516
Е _м	2800	≈ 1500	1424	1424	1422	1434
Р _м	34	≈ 9	9.165	9.165	9.152	9.23

В результате данные корреляции показали сохранение постоянства соотношения модуля упругости и прочности связей при растяжении. Снижение упругих свойств задается снижением структурной плотности и толщины связей в надмолекулярной структуре. Доля пластических деформаций регулируется соотношением прочностей при растяжении и сжатии.

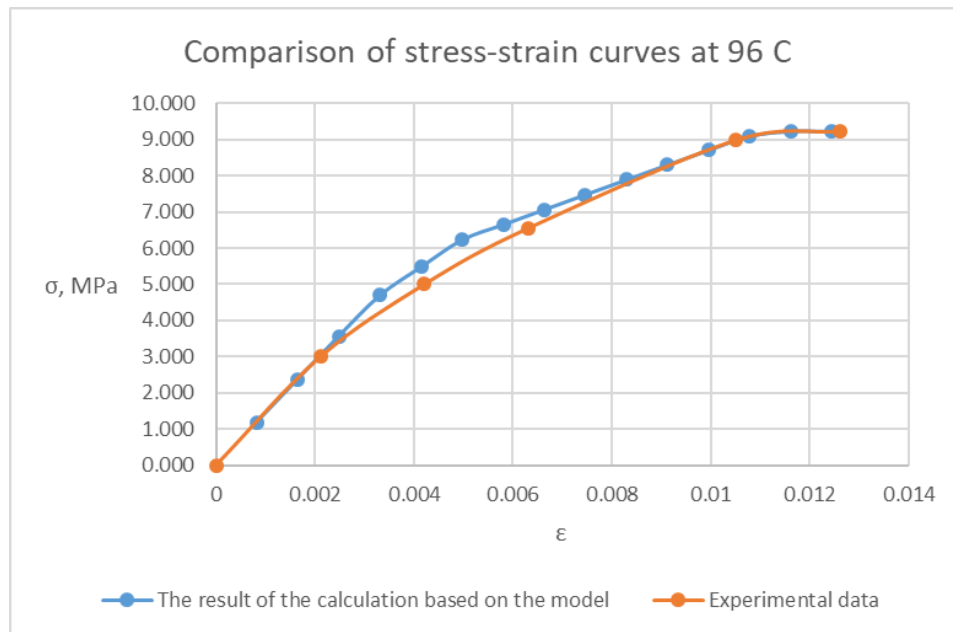


Fig. 16 – Experimental and calculated diagrams of deformation under load of a glassed polymer at a temperature of 96 °C according to the FE model

Рис. 16 - Экспериментальная и расчетная по КЭ модели диаграммы деформирования под нагрузкой отвержденного полимера при температуре 96 °C

Как видно из сравнительных данных графиков работы отвержденного полимера, полученных экспериментально и по модели (Fig.16), полученная КЭ модель показывает высокий уровень сходимости.

4 Conclusions

В результате проведенной работы выполнено КЭ моделирование надмолекулярной структуры отвержденного полимера, позволяющее прогнозировать его механические, деформативные и термические свойства.

Обоснованы следующие принципы моделирования отвержденного полимера:

работоспособность прогнозирования эксплуатационных свойств отвержденного полимера по надмолекулярным структурным моделям;

адекватность тетраэдрических шарнирно-стержневых структурных моделей в КЭ моделировании отвержденного полимера, в которых шарниром является базовый сферолитный молекулярный кластер, а стержнями связи между кластерами, нарушение связей и сдвиг между кластерами в упаковке является причиной необратимых пластических деформаций, ползучести и релаксации;

применение в качестве основного параметра моделей показателя структурной плотности, определяющего по авторским зависимостям относительную толщину связей в модели и, как следствие, местную устойчивость и долю упругих и пластических деформаций при нагружении.

Определены параметры адекватных КЭ моделей отвержденного полимера:

1) постоянство отношений модуля упругости и прочности при растяжении связей в модели;
2) при нормальной температуре показатель структурной плотности 0.85...0.86 при относительной толщине связей 0.5...0.6;

3) для учета конечных значений длительных деформаций, или релаксации напряжения, строится КЭ модель с пониженной на 2% относительной толщиной связей, при необходимости определения деформаций или релаксации напряжения во времени следует дополнительно воспользоваться авторскими временными моделями (8) и (9);

4) при повышенных температурах следует снизить прочность связей при сжатии относительно растяжения и структурную плотность до соответствия фактической картине деформаций, например при 96°C показатель структурной плотности адекватной модели составляет 0.72 при относительной толщине связей 0.37.



Апробация показала, что разработанные КЭ-модели позволяют с высокой точностью прогнозировать деформации при напряжении, модуль упругости отвержденного полимера. КЭ-модель предусматривает развитие и допускает конструирование структуры за счет регулирования расположения элементов, углов и связей между ними, или внедрения компонентов с модифицированной жесткостью шарниров или связей.

5 Fundings

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–29–00425, <https://rscf.ru/project/23-29-00425/>.

References

- 1 El Damatty, A.A., Awad, A.S. and Vickery, B.J. (2000) Thermal Analysis of FRP Chimneys Using Consistent Laminated Shell Element. *Thin-Walled Structures*, **37**, 57–76. [https://doi.org/10.1016/S0263-8231\(99\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0263-8231(99)00041-5).
- 2 Malikov, D., Vasyutkin, E., Burin, D., Dzhahalov, A., Ismailov, A., Kovalev, M., Tokarev, V. and Birryukov, D. (2021) Durability and Performance of Composite Pipes Under Conditions of Exposure to High Temperatures of the Transported Liquid. *AlfaBuild*, **3**, 1805. <https://alfabuild.spbstu.ru/article/2021.18.5/>.
- 3 Serra-Aguila, A., Puigoriol-Forcada, J.M., Reyes, G. and Menacho, J. (2019) Viscoelastic Models Revisited: Characteristics and Interconversion Formulas for Generalized Kelvin–Voigt and Maxwell Models. *Acta Mechanica Sinica*, **35**, 1191–1209. <https://doi.org/10.1007/s10409-019-00895-6>.
- 4 Tefera, G., Adali, S. and Bright, G. (2022) Flexural and Viscoelastic Properties of FRP Composite Laminates under Higher Temperatures: Experiments and Model Assessment. *Polymers*, **14**, 2296. <https://doi.org/10.3390/polym14112296>.
- 5 Ribeiro, J.G.T., Castro, J.T.P. de and Meggiolaro, M.A. (2021) Modeling Concrete and Polymer Creep Using Fractional Calculus. *Journal of Materials Research and Technology*, **12**, 1184–1193. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.007>.
- 6 Askadskii, A.A. and Matseevich, T.A. (2023) Further Research on the Improvement of Models and Computer Programs for the Prediction and Analysis of the Physical Properties of Polymers. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **193**, 625–668. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.12.039124>.
- 7 Shashkin, S., Matseevich, T. and Askadskii, A. (2023, January 25) Relaxer Calculator. Federal Service for Intellectual Property (Rospatent), Russia. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50274898>.
- 8 Bykov, D.L., Konovalov, D.N., Mel'nikov, V.P. and Osavchuk, A.N. (2010) Method for Identification of the Filled Polymer Material Relaxation Kernel in Millisecond Time Range. *Mechanics of Solids*, **45**, 427–436. <https://doi.org/10.3103/S0025654410030131>.
- 9 Rudnitsky, V., Kren, A. and Tsarik, S. (2000) Method of Identification of Viscoelastic Materials with a Stress Relaxation Function. 15th World Conf. Non-Destructive Testing, Rome. <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn227/idn227.htm>.
- 10 Bykov, D. and Martynova, E. (2018) Identifikatsiia Chislenno-Graficheskim Metodom Kharakteristik Viazkouprugikh Materialov Pri Povtornom Szhatii Posle Razgruzki. *Izvestiia Rossiiskoi akademii nauk. Mekhanika tverdogo tela*, **2**, 3–9. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32836727>.
- 11 Bykov, D., Martynova, E. and Mel'nikov, V. (2015) Chislenno-Graficheskii Metod Opisaniia Polzuchesti Povrezhdennykh Vysokonaplnennykh Polimernykh Materialov. *Izvestiia Rossiiskoi akademii nauk. Mekhanika tverdogo tela*, **5**, 108–115. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24852424>.
- 12 Bykov, D. and Peleshko, V. (2008) Opredeliiaushchie Sootnosheniia Deformirovaniia, Anizotropnoi Degradatsii i Razrusheniia Napolnennykh Polimernykh Materialov v Protsessakh Preobladaiushchego Rastiazheniia s Izmeniiaushchimsia Napravleniem Osi i Otdykhami. *Izvestiia Rossiiskoi akademii nauk. Mekhanika tverdogo tela*, **6**, 40–65. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13064252>.



- 13 Askadskii, A.A., Matseevich, S. V. and Matseevich, T.A. (2021) Selection of Structural Elements of Cross-Linked Polymers Used in Construction. *Vestnik MGSU*, 347–359. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2021.3.347-359>.
- 14 Askadskii, A. and Matseevich, T. (2020) Komp'uternyi Sintez Setchatykh Polimerov. *Doklady Rossiiskoi akademii nauk. Khimiia, nauki o materialakh*, **494**, 77–84. <https://doi.org/10.31857/S2686953520050039>.
- 15 Askadskii, A. and Matseevich, T. (2022) Influence of the Degree of Crystallinity on the Elastic Modulus in Rubbery State of Polymers. *Plasticheskie massy*, 11–15. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2022-3-4-11-15>.
- 16 Hadipeykani, M., Aghadavoudi, F. and Toghraie, D. (2020) A Molecular Dynamics Simulation of the Glass Transition Temperature and Volumetric Thermal Expansion Coefficient of Thermoset Polymer Based Epoxy Nanocomposite Reinforced by CNT: A Statistical Study. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **546**, 123995. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.123995>.
- 17 Chang, Z., Wang, Y., Zhang, Z., Gao, K., Hou, G., Shen, J., Zhang, L. and Liu, J. (2021) Creep Behavior of Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation. *Polymer*, **228**, 123895. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123895>.
- 18 Eaton, M.D., Brinson, L.C. and Shull, K.R. (2021) Temperature Dependent Fracture Behavior in Model Epoxy Networks with Nanoscale Heterogeneity. *Polymer*, **221**, 123560. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123560>.
- 19 Zeng, Q.H., Yu, A.B. and Lu, G.Q. (2008) Multiscale Modeling and Simulation of Polymer Nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, **33**, 191–269. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.09.002>.
- 20 Shenogina, N.B., Tsige, M., Patnaik, S.S. and Mukhopadhyay, S.M. (2012) Molecular Modeling Approach to Prediction of Thermo-Mechanical Behavior of Thermoset Polymer Networks. *Macromolecules*, **45**, 5307–5315. <https://doi.org/10.1021/ma3007587>.
- 21 Kouznetsova, V.G., Geers, M.G.D. and Brekelmans, W.A.M. (2004) Multi-Scale Second-Order Computational Homogenization of Multi-Phase Materials: A Nested Finite Element Solution Strategy. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **193**, 5525–5550. <https://doi.org/10.1016/j.cma.2003.12.073>.
- 22 Ivanov, V.A., Martem'ianova, I.A., Rodionova, A.S. and Stykan, M.R. (2013) Komp'uternoe Modelirovanie Zhestkotsepynykh Polimerov. *Vysokomolekuliarnye soedineniia*, **55**, 808–828. <https://doi.org/10.7868/S050754751306010X>.
- 23 Gavrilov, A.A. and Chertovich, A. V. (2014) Computer Simulation of Random Polymer Networks: Structure and Properties. *Polymer Science Series A*, **56**, 90–97. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14010027>.
- 24 Korolev, A., Mishnev, M., Vatin, N.I. and Ignatova, A. (2021) Prolonged Thermal Relaxation of the Thermosetting Polymers. *Polymers*, **13**, 4104. <https://doi.org/10.3390/polym13234104>.
- 25 Mishnev, M., Korolev, A., Ekaterina, B. and Dmitrii, U. (2022) Effect of Long-Term Thermal Relaxation of Epoxy Binder on Thermoelasticity of Fiberglass Plastics: Multiscale Modeling and Experiments. *Polymers*, **14**, 1712. <https://doi.org/10.3390/polym14091712>.
- 26 Mishnev, M., Korolev, A. and Zadorin, A. (2024) Effect of Thermal Aging on Viscoelastic Behavior of Thermosetting Polymers under Mechanical and Cyclic Temperature Impact. *Polymers*, **16**, 391. <https://doi.org/10.3390/polym16030391>.
- 27 Korolev, A., Zadorin, A. and Mishnev, M. (2023) Prognozirovanie Modul'ia Uprugosti Tsementnogo Kamnia s Primeneniiem Mikrostrukturnoi Modeli i Metoda Konechnykh Elementov. *Tsement i ego primenenie*, **6**, 54–60. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=65311140>.