

УДК 519.632.4

**ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ  
ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ ПОГРЕШНОСТИ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Иванова Е.В., Колесов И.В.**

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск,  
e-mail: zhenya1@tpu.ru*

Проведен анализ влияния термохимических характеристик изоляционных материалов кабельных изделий на интегральные параметры процесса полимеризации. Учитывались следующие факторы, влияющие на время полимеризации: температура свода вулканизационной печи, энергия активации химической реакции, тепловой эффект реакции полимеризации, предэкспонент химической реакции. Найдены для разных вариантов значений постоянных величин оптимальные времена полимеризации изоляционной оболочки, необходимые для получения степени полимеризации близкой к 1 по всей длине и толщине слоя оболочки кабельного изделия, т.к. от этого зависит качество готовой продукции. Показано, насколько изменятся интегральные характеристики процесса полимеризации в зависимости от погрешности определения термохимических характеристик (энергии активации химической реакции, тепловой эффект реакции полимеризации, предэкспонент химической реакции).

**Ключевые слова:** полимеризация, термохимические характеристики, численное моделирование

**DEPENDENCE OF INTEGRAL PARAMETERS OF THE POLYMERIZATION  
PROCESS ON THE ERROR DEFINITIONS THERMOCHEMICAL  
CHARACTERISTICS INSULATION**

**Ivanova E.V., Kolesov I.V.**

*National Reaserch Tomsk Polyrechnic University, Tomsk, e-mail: zhenya1@tpu.ru*

There are effects of the thermochemical characteristics of insulation materials of cable products for the integral parameters of the polymerization process. There are consider the following factors affecting the polymerization temperature set curing oven, the activation energy of a chemical reaction, the thermal effect of the polymerization reaction, pre-exponential factor of the chemical reaction. There are found values for the different versions of Poston values optimal time polymerization adhesive coating necessary for obtaining the degree of polymerization close to 1 throughout the length and thickness of the cladding layer of cable products, as It depends on the quality of the finished product. There are shows how the integral change characteristics of the polymerization process according to the determination error of the thermochemical characteristics (activation energy of a chemical reaction, the thermal effect of the polymerization reaction, a chemical reaction preexponent).

**Keywords:** polymerization, thermochemical characteristics, numerical simulation

Можно выделить достаточно большую группу работ, посвященных исследованию механических, теплофизических, термохимических и других характеристик типичных изоляционных материалов, а также макроскопических закономерностей процессов изготовления кабельной продукции с их использованием. Для основных типов резин, используемых в кабельной промышленности, значения термохимических характеристик, как правило, определяются с погрешностью до  $\pm 12\%$  [1].

Цель настоящей работы – разработка прогностической модели для теоретического анализа зависимости интегральных параметров процесса полимеризации при изготовлении типичной кабельной продукции от погрешностей определения термохимических характеристик изоляционных материалов.

**Постановка задачи**

При численном моделировании использовалась система «нагревательная ка-

мера – воздух – изоляционная оболочка – жила кабеля», схема которой приведена на рисунке. Рассматриваемая постановка задачи тепломассопереноса является развитием модели [2]. В отличие от [2] учитывается движение изделия внутри нагревательной камеры и её негерметичность на входе и выходе.

Считалось, что кабель состоит из жилы 1 и оболочки 2. Изделие с начальной температурой  $T_0$  и постоянной скоростью  $w_c$  движется через нагревательную камеру. Оболочка нагревается при существенно более высокой температуре воздуха 3. Температура свода камеры (начальная температура воздуха в камере)  $T_y$  принималась значительно больше  $T_0$ . Учитывалась негерметичность нагревательной камеры на входе ( $R2 < r < R3$ ,  $Z = 0$ ) и выходе ( $R2 < R < R3$ ,  $Z = Z1$ ) – приток относительно холодного окружающего воздуха с температурой  $T_h \ll T_y$  и скоростью  $w_c$ .

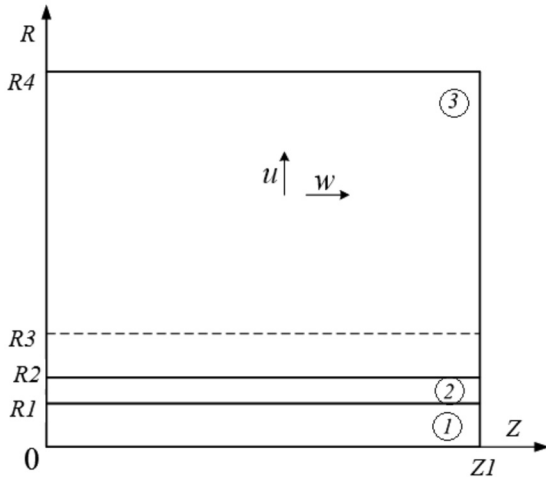


Схема области решения задачи при  $0 \leq t \leq t_p$ : 1 – жила кабеля, 2 – оболочка кабеля, 3 – воздух в нагревательной камере;  $u, w$  – компоненты скорости конвективных потоков в камере

Основной характеристикой исследуемого комплекса физико-химических процессов в рассматриваемой системе (рисунок) является полнота завершения полимеризации в изоляционном слое. Термин «полная полимеризация» [1] подразумевает завер-

шение химического процесса в изоляционном слое до выполнения условия  $\varphi = 0,99 \div 1$  ( $\varphi$  – степень завершенности основной химической реакции при заданном начальном значении  $\varphi_0$ ). Степень полимеризации изоляционного материала  $\varphi$  характеризует качество конечного продукта. Время завершения полимеризации  $t_p$  представляет время, по истечении которого  $\varphi = 0,99 \div 1$  по всей толщине ( $R1 < R < R2$ ) оболочки.

### Математическая модель и метод решения

Система нестационарных дифференциальных уравнений теплопереноса в частных производных для системы «нагревательная камера – воздух – изоляционная оболочка – жила кабеля» (рисунок), соответствующая сформулированной физической постановке задачи, имеет следующий вид.

Уравнение теплопроводности для жилы кабеля ( $0 < R < R1, 0 < Z < Z1$ ):

$$\rho_1 C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 T_1}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T_1}{\partial R} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial Z^2} \right). \quad (1)$$

Уравнение энергии для изоляционной оболочки кабеля ( $R1 < R < R2, 0 < Z < Z1$ ):

$$\rho_2 C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \left( \frac{\partial^2 T_2}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T_2}{\partial R} + \frac{\partial^2 T_2}{\partial Z^2} \right) + q_2 \rho_2 \frac{d\varphi_2}{dt}, \quad (2)$$

где

$$\frac{d\varphi_2}{dt} = (1 - \varphi_2) k_2^0 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{R_t T_2}\right). \quad (3)$$

Уравнение Пуассона для воздуха в нагревательной камере ( $R2 < R < R4, 0 < Z < Z1$ ):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} = -r\omega. \quad (4)$$

Уравнение завихренности для воздуха в нагревательной камере ( $R2 < R < R4, 0 < Z < Z1$ ):

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial R} + w \frac{\partial \omega}{\partial Z} - \frac{\omega u}{R} = \nu_3 \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \omega}{\partial R} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial Z^2} - \frac{\omega}{R^2} \right) + g\beta \frac{\partial T_3}{\partial R}. \quad (5)$$

Уравнение энергии для воздуха в нагревательной камере ( $R2 < R < R4, 0 < Z < Z1$ ):

$$\rho_3 C_3 \left( \frac{\partial T_3}{\partial t} + u \frac{\partial T_3}{\partial R} + w \frac{\partial T_3}{\partial Z} \right) = \lambda_3 \left( \frac{\partial^2 T_3}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T_3}{\partial R} + \frac{\partial^2 T_3}{\partial Z^2} \right). \quad (6)$$

Начальные ( $t=0$ ) условия:  $T_1 = T_0$  при  $0 \leq R < R1, 0 \leq Z \leq Z1$ ;  $T_2 = T_0$  и  $\varphi = \varphi_0$  при  $R1 \leq R \leq R2, 0 \leq Z \leq Z1$ ;  $T_3 = T_v$  при  $R2 < R < R4, 0 \leq Z \leq Z1$ .

$$\begin{aligned}
 & \text{Граничные условия при } 0 < t \leq t_p: \\
 & Z = 0, Z = Z1, 0 \leq R < R1 \quad \frac{\partial T_1}{\partial Z} = 0; \\
 & Z = 0, Z = Z1, R1 \leq R \leq R2 \quad \frac{\partial T_2}{\partial Z} = 0; \\
 & Z = 0, Z = Z1, R2 < R < R3 \quad T_3 = T_h, \\
 & \frac{\partial \psi}{\partial Z} = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial R} = -w_c R; \\
 & Z = 0, Z = Z1, R3 \leq R \leq R4 \quad \frac{\partial T_3}{\partial Z} = 0; \\
 & R = 0, 0 \leq Z \leq Z1 \quad \frac{\partial T_1}{\partial R} = 0; \\
 & R = R1, \quad 0 \leq Z \leq Z1 \quad -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial R} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial R}, \\
 & T_1 = T_2; \\
 & R = R2, \quad 0 \leq Z \leq Z1 \quad -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial R} = -\lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial R}, \\
 & T_2 = T_3, \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial Z} = w_c R; \\
 & R = R4, \quad 0 \leq Z \leq Z1 \quad T = T_v, \quad \psi = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial Z} = 0.
 \end{aligned}$$

Здесь  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $T$  – температура, К;  $t$  – время, с;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);  $R, Z$  – координаты цилиндрической системы, м;  $q_2$  – тепловой эффект реакции полимеризации, Дж/кг;  $\phi$  – степень полимеризации;  $k_2^0$  – предэкспонент химической реакции, с<sup>-1</sup>;  $E_{a2}$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль;  $R_t$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $\psi$  – функция тока, м<sup>3</sup>/с;  $\omega$  – вектор вихря скорости, с<sup>-1</sup>;  $u, w$  – компоненты скорости нагретого воздуха в камере, м/с;  $\nu$  – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $\beta$  – коэффициент термического расширения, К<sup>-1</sup>;  $T_0$  – начальная температура жилы и оболочки кабеля, К;  $T_v$  – начальная температура воздуха в камере, К; индексы «1», «2», «3» соответствуют жиле, оболочке кабеля и воздуху в камере.

Аналогично постановке [2] численный анализ исследуемых физико-химических процессов с использованием рассматриваемой модели (рисунок) выполнен при следующих допущениях, не накладывающих существенных ограничений на общность постановки задачи:

1. Контакт между жилой и слоем изоляционного материала идеален. На производ-

ствах [1] этому фактору уделяется особое внимание. Допустимые размеры зазоров, как правило, не превышают 0,01 мм [1].

2. Кабель имеет правильную цилиндрическую форму. Из всего многообразия возможных конфигураций кабельных изделий [3] вытянутый вдоль оси симметрии цилиндр можно считать наиболее типичным.

Система нелинейных нестационарных дифференциальных уравнений (1)–(6) с соответствующими краевыми условиями решена методом конечных разностей [4]. Разностные аналоги дифференциальных уравнений (1)–(6) решены локально-одномерным методом [4]. Для решения нелинейных уравнений применен метод итераций [4]. Для оценки достоверности результатов численного моделирования использовались алгоритмы [5], основанные на проверке консервативности используемых разностных схем.

Численное моделирование выполнено при следующих значениях параметров:  $\rho_1 = 8700$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_1 = 400$  Вт/(м·К);  $C_1 = 385$  Дж/(кг·К);  $\rho_2 = 1200$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_2 = 0,16$  Вт/(м·К);  $C_2 = 1380$  Дж/(кг·К);  $\rho_3 = 1,161$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_3 = 0,026$  Вт/(м·К);  $C_3 = 1190$  Дж/(кг·К);  $\nu_3 = 1 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с;  $T_0 = 303$  К;  $T = 450$  К;  $T_v = 300$  К;  $k_2^0 = 4,9 \div 5,1 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>;  $E_{a2} = 4,95 \div 5,05 \cdot 10^4$  Дж/моль;  $q_2 = 0,9 \div 1,1 \cdot 10^3$  Дж;  $\phi_0 = 0,4$ ;  $R1 = 0,002$  м;  $R2 = 0,004$  м;  $R3 = 0,006$  м;  $R4 = 0,01$  м;  $Z1 = 0,1$  м;  $w_c = 0,1$  м/с;  $R_t = 8,314$  Дж/(моль·К);  $g = 9,8$  м/с<sup>2</sup>;  $\beta = 0,001$  К<sup>-1</sup>.

### Результаты исследования и их обсуждение

Выявлено существенное падение температуры изделия на входе и выходе из нагревательной камеры. Установлено, что при минимизации  $w_c$  (как следствие, повышении времени нахождения изделия в нагревательной камере) и размеров входных и выходных отверстий в камере влияние этого эффекта может быть практически исключено.

В таблице приведены зависимости времени полной полимеризации от температуры свода нагревательной камеры для трех материалов с различными характеристиками процесса полимеризации ( $k_2^0, E_{a2}, q_2$ ).

Зависимости времени полной полимеризации оболочки кабельного изделия в зависимости от температуры свода камеры

Температура свода печи, К	$E_{a2} = 5,05 \cdot 10^4$ Дж/моль, $k_2^0 = 5,1 \cdot 10^5$ с <sup>-1</sup> , $q_2 = 1,1 \cdot 10^3$ Дж/кг	$E_{a2} = 5 \cdot 10^4$ Дж/моль, $k_2^0 = 5 \cdot 10^5$ с <sup>-1</sup> , $q_2 = 10^3$ Дж/кг	$E_{a2} = 4,95 \cdot 10^4$ Дж/моль, $k_2^0 = 4,9 \cdot 10^5$ с <sup>-1</sup> , $q_2 = 0,9 \cdot 10^3$ Дж/кг
450	337,9 с	358,7 с	380,1 с
465	312,4 с	331 с	350,1 с
480	292,2 с	307,7 с	326,4 с

Установлено, что даже относительно небольшое изменение  $k_2^0$ ,  $E_2$  и  $q_2$  (в пределах 15 %) может привести к значительным (до 30 %) отклонениям интегральных характеристик полимеризации (в частности, времен  $t_p$ ) и, как следствие, ухудшению качества изоляционной продукции. Так, например, в [12] показано, что «недогрев» или «перегрев» изоляционной оболочки при изготовлении кабелей вследствие меньших или, соответственно, больших времен их пребывания в нагревательной камере относительно требуемых значений  $t_p$ , приводит к снижению степени полимеризации  $\phi$  или деструкции материала и другим негативным последствиям (при температуре выше 373 К для большинства резин начинаются интенсивные процессы термического разложения, выделяются горючие газы, а компоненты резиновой смеси вступают в экзотермические реакции с кислородом [6–8]).

Поэтому для наиболее эффективно завершения процесса полимеризации с обеспечением высокого качества изделия необходимо с максимально возможной точностью определить кинетические параметры полимеризации. Так, с использованием модели (1)–(6) установлено, что при отклонениях значений  $k_2^0$ ,  $E_{a2}$  и  $q_2$  относительно номинальных, соответствующих каучуку, в пределах 5 % изменения времен полной полимеризации не превышают 8 %. При та-

ких отклонениях  $t_p$  изменения значений  $\phi$  не достигают 4 % относительно  $\phi = 0,99$  [12].

### Заключение

Выполненные численные исследования показали, что даже относительно небольшие погрешности в определении основных кинетических параметров полимеризации (в пределах 15 %) могут привести к достаточно значимым (до 30 %) отклонениям интегральных характеристик этого процесса.

Разработанная прогностическая модель тепломассопереноса (1)–(6) может быть использована для анализа качества изоляции кабельных изделий и повышения энергоэффективности процессов полимеризации при их изготовлении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 2.1321.2014).*

### Список литературы

1. Лукомская А.И., Баденков П.Ф., Кеперша Л.М. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. – М.: Химия, 1972. – 359 с.
2. Ivanova E.V., Kuznetsov G.V. Numerical modeling of temperature fields in cylindrical articles during vulcanization // Journal Of Chemical and Petroleum Engineering, Volume 47, Issue 7-8, November 2011. – P. 447–450.
3. Роуч П.Дж. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980. – 616 с.
4. Самарский А.А. Теория разностных схем. – М.: Наука, 1983. – 616 с.
5. Джалурия Й. Естественная конвекция: тепло – и массообмен. – М.: Мир, 1983. – 399 с.