

УДК 539.4

© 1997 г. В.П. БЕГИШЕВ, В.П. МАТВЕЕНКО, Н.В. ПИСЦОВ,
И.Н. ШАРДАКОВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕМСЯ ПОЛИМЕРЕ

Предметом исследования являются полимерные материалы, в которых имеет место фазовый переход – кристаллизация. Научная проблема работы состоит в построении определяющих соотношений, которые позволяют описать взаимосвязь термомеханического поведения кристаллизующегося полимера с протекающим в нем фазовым переходом, и создании на этой базе алгоритмов для численной оценки параметров рассматриваемого явления в готовых изделиях. Подтверждение достоверности предложенной математической модели проводится на основе результатов экспериментального исследования эволюции деформированного состояния пластины из поликапроамида в процессе кристаллизации.

1. Введение. В производстве изделий из полимерных материалов широкое распространение получил метод химического формирования [1]. Достоинством метода является то, что полимеризация и последующая кристаллизация материала происходит непосредственно в форме, имеющей геометрию и размеры готового изделия. В то же время, процесс изготовления полимерного материала характеризуется значительными тепловыделениями в ходе полимеризации и кристаллизации, которые протекают с большой скоростью в условиях неоднородных полей превращений и температур. Наличие кристаллизационной усадки, высоких коэффициентов температурного расширения, а также сильная зависимость физико-механических и теплофизических свойств полимера от температуры, приводит к существенным остаточным напряжениям в изделии.

Большинство известных моделей, описывающих термомеханические явления в полимерных материалах, предполагают наличие "фронта" процесса превращения [2, 3]. Однако, для полимеров характерно, что превращения, отличаясь по степени завершенности процесса, идут по всему объему изделия и фронт, как таковой, отсутствует.

Постановка задачи об определении остаточных напряжений в полимеризующихся средах дана В.В. Москвитинным [4]. Им используется модель наследственного типа, а влияние степени превращения на вязкоупругие свойства материала учитывается функцией, аналогичной функции температурно-временного сдвига при использовании температурно-временной аналогии. Однако, построение указанной функции во многих практических случаях оказывается проблематичным.

Развиваемый в настоящей работе подход к определению остаточных напряжений в формирующейся полимерной системе близок к модели Шаффера и Левитского [5], в которой используются физико-механические характеристики исходного и конечного продуктов (в нашем случае это аморфный и кристаллический полимеры), а также степень превращения материала. При разработке указанного подхода авторами настоящего исследования в него были внесены значительные дополнения и уточнения, что отражено в серии публикаций [6–9].

2. Математическая модель. Исследование термомеханического поведения полимер-

ных материалов с учетом их перехода из жидкой фазы в твердую предлагается начать с анализа процесса полимеризации, который протекая неизотермическим образом, определяет пространственно-временное распределение температуры для начинающегося процесса кристаллизации. Следует отметить, что кристаллизация полимерного материала происходит распределенно по временной и пространственной координатам, в отличие, например, от металлов, имеющих ярко выраженный фронт кристаллизации. Кроме того, кристаллизация аморфного полимера может начаться при незавершенном этапе полимеризации мономера, то есть процессы полимеризации и кристаллизации могут быть совмещены.

Для описания пространственно-временного распределения температуры T , а также степени полимеризации α и степени кристаллизации β , характеризующих удельное объемное содержание запolyмеризовавшейся и закристаллизовавшейся структур, предлагается использовать систему дифференциальных уравнений, включающую в себя:

уравнение нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C_p} \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T) + \frac{1}{C_p} \left(\alpha Q_\beta \frac{\partial \beta}{\partial t} + Q_\alpha \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right) \quad (2.1)$$

кинетическое уравнение полимеризации

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = C_\alpha^0 \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) (1 - \alpha)(1 + C_\alpha^1 \alpha) \quad (2.2)$$

и кинетическое уравнение кристаллизации

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = C_\beta^0 \exp\left(\frac{-E_1}{T - T_c} + \frac{-E_2}{T_a - T}\right) (\beta_p(T) - \beta)(1 + C_\beta^1 \beta) \quad (2.3)$$

где C_p , λ — теплофизические константы, а, Q_α и Q_β — интенсивность тепловых источников, обусловленных полимеризацией и кристаллизацией, соответственно; W — энергия активации полимеризации; R — универсальная газовая постоянная; C_α^0 , C_α^1 , C_β^0 , C_β^1 , E_1 , E_2 , T_a , T_c — кинетические константы, определяемые экспериментально из калориметрических измерений, β_p — равновесная степень кристаллизации. Функциональный вид выражений в уравнениях (2.2) и (2.3) может меняться в зависимости от типа процессов полимеризации и кристаллизации. В частности, эти процессы могут быть автокаталитическими или осуществляться по схеме автоторможения [1].

Систему уравнений (2.1)–(2.3) необходимо дополнить соответствующими краевыми и начальными условиями. Краевые условия для уравнения (2.1) в большинстве практических случаев могут быть представлены, либо температурой на поверхности тела, либо условиями теплообмена следующего вида

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} - K_h (T - T_0) = 0 \quad (2.4)$$

где n — единичная нормаль, K_h — коэффициент теплоотдачи, а T_0 — температура окружающей среды. Начальные условия для уравнения (2.1) соответствуют исходной температуре расплава мономера. Уравнения (2.2) и (2.3) имеют однородные краевые и начальные условия.

Построение определяющих уравнений, которые позволяют описать эволюцию напряженно-деформированного состояния полимерного материала в процессе фазового перехода, осуществляется в рамках феноменологического подхода механики сплошных сред.

Кристаллизующиеся полимерные материалы рассматриваются как двухкомпонентная смесь аморфной структуры и кристаллической, удельная доля которых опре-

деляется степенью кристаллизации β . Будем предполагать, что каждая часть аморфной структуры полимера пропорциональна приращению степени кристаллизации $\Delta\beta$, в момент перехода в кристаллическое состояние, имеет нулевое напряженное состояние и согласована по деформированному состоянию с ранее существовавшей структурой.

Напряженно-деформированное состояние аморфной фазы будем характеризовать удельным упругонаследственным потенциалом вида $F_a(\epsilon) = \frac{1}{2} E_{ijkl}^a \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - \epsilon_{ij} \Gamma_{ijkl}^{*a} \epsilon_{kl}$, а напряженно-деформированное состояние кристаллической фазы – удельным упругонаследственным потенциалом вида $F_c(\epsilon) = \frac{1}{2} E_{ijkl}^c \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - \epsilon_{ij} \Gamma_{ijkl}^{*c} \epsilon_{kl}$ [10]. Здесь E_{ijkl}^a и E_{ijkl}^c – мгновенные упругие модули, а Γ_{ijkl}^{*a} и Γ_{ijkl}^{*c} – наследственные интегральные операторы.

Построение определяющих соотношений кристаллизующегося материала осуществляется следующим образом. Пусть в момент времени $t = t_0$ произошел переход аморфной фазы в кристаллическую пропорционально приращению степени превращения $\Delta\beta_0$. Удельный потенциал такой композиции до момента последующего изменения степени превращения может быть представлен в виде $F(\epsilon(t)) = F_c(\epsilon(t) - \epsilon_0)\Delta\beta_0 + F_a(\epsilon(t))(1 - \Delta\beta_0)$, где ϵ_0 – тензор полной деформации до момента следующего превращения; $F_c(\epsilon(t) - \epsilon_0)\Delta\beta_0$, $F_a(\epsilon(t))(1 - \Delta\beta_0)$ – удельные потенциалы для кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

В момент времени $t = t_1$ произошло последующее изменение степени превращения на величину $\Delta\beta_1$, таким образом суммарная степень превращения равна $\Delta\beta_0 + \Delta\beta_1$. Это изменение степени превращения соответствует тому, что объемная часть аморфного полимера пропорциональная $\Delta\beta_1$ перешла в кристаллическое состояние и с момента t_1 будет совместно деформироваться с ранее закристаллизовавшейся долей материала пропорциональной $\Delta\beta_0$. Удельный потенциал такой композиции до момента последующего изменения степени превращения может быть представлен в виде

$$F(\epsilon(t)) = F_c(\epsilon(t) - \epsilon_0)\Delta\beta_0 + F_c(\epsilon(t) - \epsilon_1)\Delta\beta_1 + F_a(\epsilon(t))(1 - \Delta\beta_0 - \Delta\beta_1)$$

где ϵ_1 – тензор полной деформации до момента следующего изменения степени превращения, который является неявной функцией от $(\Delta\beta_0 + \Delta\beta_1)$, $F_c(\epsilon(t) - \epsilon_0)\Delta\beta_0$ – удельный потенциал ранее существовавшей порции кристаллического полимера, $F_c(\epsilon(t) - \epsilon_1)\Delta\beta_1$ – удельный потенциал новой порции закристаллизовавшегося полимера, $F_a(\epsilon(t))(1 - \Delta\beta_0 - \Delta\beta_1)$ – удельный потенциал оставшейся аморфной фазы.

Рассмотрим n -й шаг по превращению $\Delta\beta_n$, соответствующий моменту времени t_n . Повторив предыдущие рассуждения придем к выражению для удельного потенциала композиции до момента $n + 1$ превращения в виде

$$F(\epsilon(t)) = F_c(\epsilon(t) - \epsilon_0)\Delta\beta_0 + F_c(\epsilon(t) - \epsilon_1)\Delta\beta_1 + \dots + F_c(\epsilon(t) - \epsilon_i)\Delta\beta_i + \dots + F_c(\epsilon(t) - \epsilon_n)\Delta\beta_n + \dots + F_a(\epsilon(t))(1 - \Delta\beta_0 - \Delta\beta_1 - \dots - \Delta\beta_i - \dots - \Delta\beta_n)$$

здесь тензор ϵ_i является неявной функцией от $(\Delta\beta_0 + \Delta\beta_1 + \dots + \Delta\beta_i)$, т.е. от суммарного значения степени превращения на момент времени t_i . Нетрудно заметить, что в правой части слагаемые, выражающие удельный потенциал кристаллической фазы, представляют собой интегральную сумму и при предельном переходе можно записать

$$F(\epsilon(t)) = \int_0^{\beta(t)} F_c[\epsilon(t) - \epsilon(\tau)] d\beta(\tau) + F_a[\epsilon(t)](1 - \beta(t)) \quad (2.5)$$

где F_c – удельная энергия кристаллической структуры; F_a – удельная энергия аморфной структуры.

Задавая конкретный вид F_c , F_a и учитывая (2.5), можно известным образом по-

лучить определяющие соотношения

$$\sigma_{ij}(t) = \partial F / \partial \epsilon_{ij} \quad (2.6)$$

В частности, ограничим область применимости рассматриваемой модели характерными временами процесса кристаллизации и внешних воздействий, которые меньше времен релаксации кристаллической фазы, но больше времен релаксации аморфной фазы. Это позволит пренебречь реологической природой самих компонент и использовать упругую аппроксимацию их свойств в форме мгновенного модуля для кристаллической фазы и равновесного модуля для аморфной фазы. Введем обозначения $G_c = G_c(T)$, $B_c = B_c(T)$, $G_a = G_a(T)$, $B_a = B_a(T)$, означающие температурную зависимость сдвигового и объемного модулей аморфной и кристаллической структур и на основании (2.5) и (2.6) получим определяющие соотношения

$$S_{ij} = \int_0^{\beta(t)} \{2G_c[e_{ij}(t) - e_{ij}(\tau)]\} d\beta(\tau) + 2G_a e_{ij}(t)[1 - \beta(t)] \quad (2.7)$$

$$\sigma_0 = \int_0^{\beta(t)} \{B_c[\vartheta(t) - \vartheta(\tau)] - 3B_c\alpha_c(T)[T(t) - T(\tau)] + B_c k_c\} d\beta(\tau) + \\ + \{B_a\vartheta(t) - 3B_a\alpha_a(T)[T(t) - T_0]\}[1 - \beta(t)]$$

Здесь S_{ij} – девиатор тензора напряжений, e_{ij} – девиатор тензора деформаций, σ_0 – среднее напряжение, ϑ – средняя (объемная) деформация, $\alpha_c(T)$ и $\alpha_a(T)$ – коэффициенты температурного расширения, k_c – объемная кристаллизационная усадка.

Представленная форма записи определяющих физических соотношений (2.7), в которой среднее напряжение выделено в отдельное уравнение, объясняется необходимостью его учета в качестве независимой неизвестной, что обусловлено слабой сжимаемостью полимера.

3. Численная реализация. Решение поставленной задачи ведется с использованием вариационных методов и процедуры конечных элементов [11, 12]. Пространственная дискретизация строится на основе двумерных осесимметричных элементов с квадратичной аппроксимацией перемещений и линейной аппроксимацией среднего напряжения. При этом среднее напряжение между элементами предполагается разрывным. Дискретизация по времени осуществляется на неравномерной сетке с автоматическим выбором шага.

Рассмотрим случай когда процесс кристаллизации начинается после полного завершения процесса полимеризации.

Заменяя дифференциальные соотношения по времени конечноразностным аналогом, сведем нестационарную задачу теплопроводности к последовательности стационарных задач. При этом на первом этапе совместно решаются уравнения полимеризации (2.2) и теплопроводности (2.1) и определяется распределение температур к моменту начала кристаллизации.

Дальнейший алгоритм расчетов заключается в решении на каждом шаге по времени дифференциального кинетического уравнения кристаллизации (2.2), уравнения теплопроводности (2.1), итерационного уточнения поля температур и степени кристалличности и, в заключение, определение полей перемещений и напряжений (2.7).

Решение дифференциального уравнения кинетики кристаллизации проводится в точках численного интегрирования Гаусса по объему для каждого конечного элемента неявным методом Адамса четвертого порядка с переменным шагом по времени и проверкой величины остаточного члена [13]. Решение ведется в соответствии с формулой

$$\{\beta_{k+1}^{m+1}\} = \{\beta_k\} + h_k D^m(t_k, t_{k-1}) - h_k^2 D^m(t_k, t_{k-1}, t_{k-2}) / 2 - h_k^3 D^m(t_k, t_{k-1}, t_{k-2}, t_{k-3}) / 6$$

где $h_k = t_k - t_{k-1}$ – шаг по времени, а через $D(t_k, \dots, t_{k-n})$ – обозначена разделенная разность порядка n . Индекс m – итерационный параметр.

Решение задачи теплопроводности строится минимизацией функционала

$$\Phi = \frac{1}{2} \int_V \left[\lambda (\text{grad } T)^2 - 2T \left(Q - C_p \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] dV + \frac{1}{2} \int_S K_h (T - T_0)^2 dS$$

что с учетом процедуры метода конечных элементов приводит к матричному дифференциальному уравнению

$$[C] \frac{\partial \{T\}}{\partial t} + [K] \{T\} = \{F\} \quad (3.1)$$

где $[C]$, $[K]$ – матрицы теплоемкости и теплопроводности, а $\{T\}$, $\{F\}$ – векторы узловых температур и тепловых нагрузок, соответственно. Граничные условия теплообмена (2.4) учитываются структурой матрицы $[K]$ и вектора $\{F\}$.

Решение уравнения (3.1) ведется неявным методом Адамса второго порядка с переменным шагом по времени

$$([C^*] / h_k + [K^*] / 2) \{T_{k+1}^{m+1}\} = ([C^*] / h_k - [K^*] / 2) \{T_k^m\} + \{F_k^*\} \quad (3.2)$$

где $h_k = t_k - t_{k-1}$ – шаг по времени, индекс m – итерационный параметр, а $(*)$ – означает принадлежность середине текущего шага.

При решении дифференциальных уравнений (2.1), (2.3) используются единые узловые временные точки. Величина очередного шага по времени рассчитывается в зависимости от изменения заданных граничных условий и расчетных параметров процесса на текущем шаге, что позволяет гарантировать требуемую точность вычислений.

После нахождения степени кристалличности и интенсивности тепловых источников проводится проверка на величину нелинейности процесса, и в случае необходимости делается итерационное уточнение поля температур. Частота проверок изменяется автоматически в зависимости от степени нелинейности процесса.

При расчете напряженно-деформированного состояния для достоверного учета слабой сжимаемости полимера использовано вариационное уравнение [14], содержащее независимую вариацию среднего напряжения. Уравнение имеет следующий вид

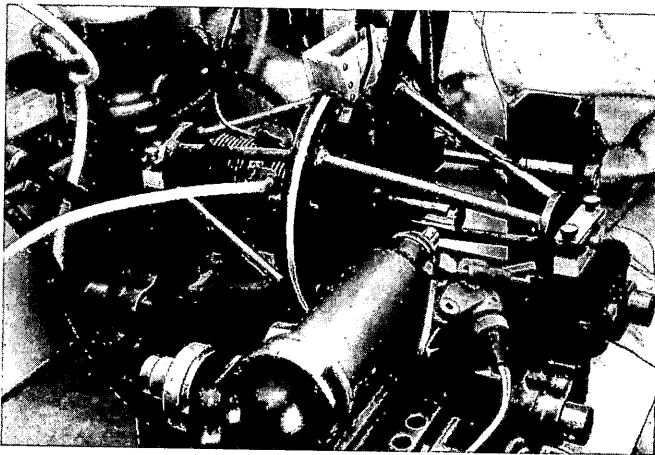
$$\int_V [\delta e_{ij} S_{ij} + \delta \vartheta \sigma_0] dV = \delta A, \quad \int_V [\delta \sigma_0 \vartheta - \delta \sigma_0^2 / B] dV = 0 \quad (3.3)$$

где δA – означает работу внешних сил на вариациях перемещений.

Подставляя в вариационное уравнение (3.3) определяющие соотношения (2.7), в которых интегральные суммы на текущий момент времени заменены конечными суммами по шагам временной сетки с использованием формулы трапеций, а также осуществлен переход к матричным соотношениям в соответствии с процедурой конечных элементов, приходим к системе алгебраических уравнений

$$\sum_{\text{elements}} \left\{ \begin{matrix} 2G^k [K_{11}] \{U^k\} + [K_{12}] \{\sigma_0^k\} \\ [K_{12}]^T \{U^k\} - [K_{22}] \{\sigma_0^k\} / B^k \end{matrix} \right\} = \sum_{\text{elements}} \left\{ \begin{matrix} \{A^k\} + \{b_{11}^k\} \\ (B_c^k \{b_{21}^k\} + B_a^k \{b_{22}^k\}) / B^k \end{matrix} \right\} \quad (3.4)$$

где $\{U^k\}$ – вектор узловых перемещений, $\{A^k\}$ – вектор узловых нагрузок, $[K_{11}]$, $[K_{12}]$, $[K_{22}]$ – матрицы жесткости МКЭ, полученные интегрированием по объему элементов квадратичных и линейных функций формы, индекс T означает транспонирование, а индекс k – номер шага по времени.



Фиг. 1

В (3.4) введены следующие обозначения

$$\{b_{11}^k\} = \{b_{11}^{k-1}\} + (\beta^k - \beta^{k-2})[K_{11}]\{U^{k-1}\} / 2 \quad (3.5)$$

$$\{b_{21}^k\} = \{b_{21}^{k-1}\} + (\beta^k - \beta^{k-2})[K_{12}]^T \{U^{k-1}\} / 2 + \\ + (3\alpha_c^k \beta^k (T^k - T^{k-1}) - \theta^k (\beta^k - \beta^{k-1}) - k_c (\beta^k - \beta^{k-1}))\{L\}^T$$

$$\theta^k = \theta^{k-1} + \alpha_c^k (T^k - T^{k-1})$$

$$\{b_{22}^k\} = \{b_{22}^{k-1}\} + 3\alpha_a^k (1 - \beta^k) (T^k - T^{k-1})\{L\}^T$$

$$G^k = G_c^k (\beta^k + \beta^{k-1}) / 2 + G_a^k (1 - \beta^k), \quad B^k = B_c^k (\beta^k + \beta^{k-1}) / 2 + B_a^k (1 - \beta^k)$$

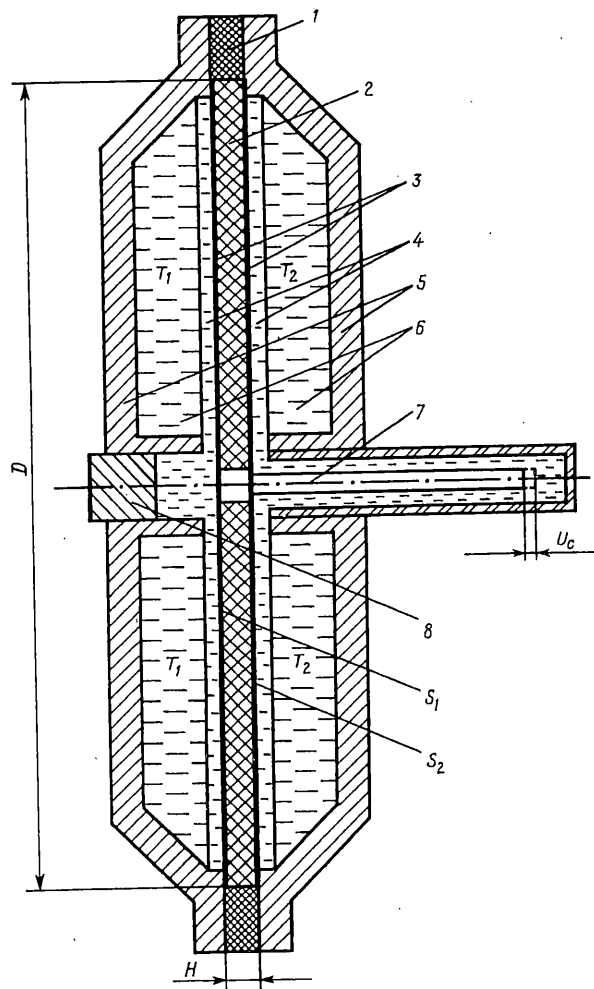
В рекуррентных соотношениях (3.5) начальные значения векторов при $k = 0$ следует полагать равными нулю.

Рассмотренная численная реализация задачи легла в основу пакета программ для расчета остаточных напряжений при кристаллизации полимеров. Программы реализованы на языке Си для IBM PC.

4. Экспериментальное исследование. Проверку адекватности рассмотренной математической модели кристаллизующегося полимера проведем на примере исследования эволюции деформированного состояния тонкого диска, находящегося в условиях градиента поля температур, направленного по нормали к внешней поверхности. В этом случае процесс кристаллизации будет распространяться по толщине диска, а возникающие напряжения приведут к его прогибу, величину которого можно измерить экспериментально.

Для реализации предложенной схемы эксперимента разработана установка, общий вид которой показан на фиг. 1. Установка содержит термокамеру-реактор, систему термостатирования и регистрации температуры, а также оптический измеритель перемещений. Теплоизоляция термокамеры на фигуре не показана.

Основные элементы установки: термокамера и измеритель перемещений, смонтированы на общем жестком основании. Термокамера закреплена на трубчатых подвесках так, что ее диаметральной плоскостью ориентирована вертикально. Это обеспечивает не только условия для качественной заливки полимерного диска, но также исключает влияние собственного веса элементов конструкции на регистрируемый прогиб. Опорные узлы подвески термокамеры имеют возможность скользить относи-



Фиг. 2

тельно основания, что гарантирует отсутствие осевых усилий от температурного расширения конструкции. Фиксация термокамеры осуществляется в точке, расположенной напротив оптического отсчетного устройства. Все это позволяет избежать смещений нулевого отсчета измерителя перемещений при изменении температуры камеры на 200 градусов.

Система термостатирования экспериментальной установки включает два термостата марки U1, где в качестве теплоносителя используется кремнийорганическая жидкость ПМС-240. Регулирование температуры осуществляется вращением маховичков контактных термометров.

Для измерения температуры в тело полимерного диска введены четыре миниатюрные медь-константановые термопары. Они размещены в среднем сечении диска симметрично по две с каждой стороны на расстоянии 0,5 радиуса от центра. Спаи термопар находятся на поверхности диска и касаются мембран, ограничивающих его объем при заливке. Регистрация температуры осуществляется многоточечным автоматическим потенциометром КСП-4, имеющим шкалу 0–250°C. Точность регистрации температуры составляет около 1 градуса.

Оптический измеритель перемещений выполнен на базе измерительного микро-

скопа МИ-1. С его помощью производится наблюдение за перемещениями метки, расположенной на индикаторе прогиба центра диска. Микрометрическое отсчетное устройство микроскопа обеспечивает точность измерения перемещений не менее 0,01 мм.

Конструкция термокамеры-реактора показана на фиг. 2. Полость реактора (2), которая заполняется полимером, образована фторопластовым кольцом (1), тонкими мембранами (3) и имеет форму диска диаметром 125 мм и толщиной 5 мм. Мембраны изготовлены из алюминиевой фольги толщиной 0,02 мм. С боковых сторон к реактору примыкают крышки (5), имеющие замкнутые внутренние полости (6), по которым циркулирует жидкость – теплоноситель. Крышки (6) имеют центральные отверстия, обеспечивающие доступ к узлу реактора. Через одно из отверстий, прикрытое стеклянным колпачком, выведен наружу индикатор прогиба (7), скрепленный с центром диска. Второе отверстие, закрытое пробкой (8), является технологическим и используется для фиксации центра диска во время сборки. Кроме того, через технологическое отверстие может быть введен шток сильфонного пневмоцилиндра, позволяющий осуществлять силовое нагружение диска после его полимеризации и кристаллизации.

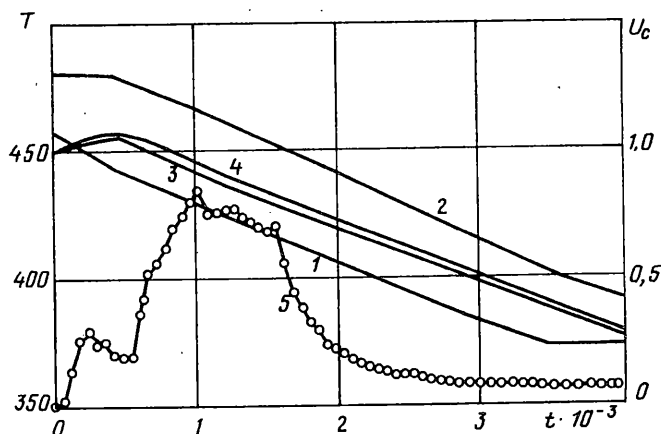
Внутренние стороны крышек (5), обращенные к диску (1), отделены от него зазором (4) шириной 2,5 мм. Это позволяет диску свободно прогибаться в любую сторону, но создает препятствие для теплообмена с термостатируемыми полостями (6). Поэтому зазор между диском и крышками термокамеры также заполнен жидкостью. Для выравнивания гидростатического давления на боковые поверхности диска полости (4) соединены внизу каналом. Допускать непосредственное соприкосновение жидкости – теплоносителя, циркулирующей в полостях (6), с диском нельзя, так как это приведет к не контролируемому прогибу последнего под действием гидравлического напора.

Толщина мембран (3) выбрана из условия минимального сопротивления прогибу полимерного диска (2) при кристаллизации. При этом мембраны не обеспечивают постоянную толщину диска, прогибаясь под действием гидростатического давления жидкости, находящейся в полостях (4). Для уменьшения величины прогиба мембран, т.е. снижения неравномерности толщины диска, внутри полости (2) установлены распорки высотой 5 мм. Они выполнены из исследуемого полимерного материала и имеют диаметр 2 мм. Распорки закреплены на растяжках в вершинах равномерной треугольной сетки с шагом 20 мм. Для обеспечения надежного прижатия мембран к распоркам уровень жидкости, заливаемой в полости (4), устанавливается выше уровня заливочного отверстия полости (2).

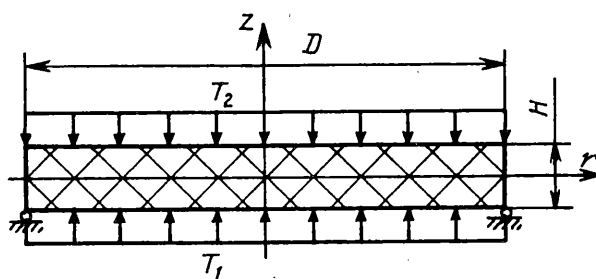
Для экспериментального исследования процессов кристаллизации в качестве модельного материала выбран поликапроамид (капролон). Исходным сырьем для полимера служит ϵ -капролактam, в качестве катализатора используется Na-капролактam, а активатором является 2,4-толуилендиизоционат. Подготовка исходных компонентов, пропорции и процедура их смешивания подробно изложены в [15]. Вопросам определения констант кинетических уравнений кристаллизации капролона посвящена работа [17]. Экспериментальные данные по его физико-механическим и теплофизическим параметрам можно найти в [16, 18].

Методика проведения эксперимента включает три этапа: заливка и полимеризация капролона; управление процессом кристаллизации и регистрация параметров состояния модели; определение величины прогиба диска при фиксированной разности температур на его поверхности.

На первом этапе перед заливкой производится прогрев термокамеры. На термостатах устанавливаются температуры 190, 210°C и после выхода на стационарный режим температура поверхности первой термокамеры составляет 173°C, а температура второй – 181°C. Производится заливка приготовленного полимерного расплава, имеющего температуру 130°C. За счет экзотермичности реакции полимеризации происходит разогрев смеси и температура к концу процесса достигает



Фиг. 3



Фиг. 4

184°C. Прогиб диска начинается через шесть минут после заливки. Это является признаком начала второго этапа эксперимента.

На втором этапе проводится снижение температуры термостатов и каждую минуту регистрируется величина прогиба центра диска. Сначала снижается температура только одного термостата, температура которого ниже. После достижения им температуры в 170°C начинается ее снижение и на втором термостате. Скорость охлаждения при этом составляет около 1,5 град/мин. При температуре 100°C эксперимент считается законченным, т.к. дальнейшее изменение величины прогиба прекращается.

Результаты экспериментальных измерений приведены на фиг. 3. Здесь показано изменение температур $T^{\circ}\text{K}$ термостатов (кривые 1 и 2), изменение температур на поверхностях диска (кривые 3 и 4), а также величина прогиба центра диска U_c [мм] (кривая 5), за время t в сек. Разность температур на поверхностях диска, ориентировочно, составляет 3,5°C, а максимальная величина прогиба диска достигает 0,83 мм.

Следующий этап эксперимента позволил уточнить характер граничных условий в зоне опирания диска и его геометрические размеры.

Такая задача возникла в связи с тем, что в модели диск имеет кольцевую поверхность шириной 2 мм, которой он касается стенок термокамеры. В то же время из расчетов было найдено, что фиксация в осевом направлении перемещений по кольцевой поверхности приводит к существенному увеличению жесткости диска по отношению к той, что имеет место в случае фиксации по внешней окружности. Более того, диск имеет переменную толщину.

Величина прогиба диска при фиксированной разности температур на его поверхностях зависит, главным образом, от коэффициента температурного расширения материала, геометрических размеров, а также от характера граничных условий. Пер-

вый параметр известен, поэтому определив в эксперименте величину прогиба при заданной разности температур можно путем сопоставлений уточнить остальные параметры.

Методика проведения третьего этапа эксперимента состояла в следующем. На одном термостате устанавливалась температура 150°C. Второй термостат работал без обогрева. После выхода на стационарный режим температуры термостатов составили 150°C и 50°C, а температуры поверхностей диска, соответственно, 95°C и 87,5°C. Таким образом разность температур достигла 7,5°C. При этом измеренная величина прогиба диска составила 0,45 мм.

5. Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов. Расчетная схема задачи представлена на фиг. 4. Расчетная область имеет форму диска диаметром 125 мм и толщиной 5 мм. По внешнему радиусу диск имеет шарнирное опирание вдоль оси Z , а в направлении оси R он может свободно расширяться. На внешних поверхностях диска заданы изменяющиеся во времени температуры T_1 и T_2 , закон изменения которых соответствует кривым 3 и 4 на фиг. 3. Начальная температура диска равна $T_1(0)$. Остальные исходные данные, взятые из литературных источников [16, 17, 18], для капролона имеют следующие значения:

$$G_c(T = 0^\circ\text{C}) = 1,03 \cdot 10^3 \text{ МПа}, \quad G_c(T = 40^\circ\text{C}) = 4,23 \cdot 10^2 \text{ МПа} \quad (5.1)$$

$$G_c(T = 80^\circ\text{C}) = 1,95 \cdot 10^2 \text{ МПа}, \quad G_c(T = 120^\circ\text{C}) = 1,62 \cdot 10^2 \text{ МПа}$$

$$G_c(T = 160^\circ\text{C}) = 1,32 \cdot 10^2 \text{ МПа}, \quad G_c(T = 200^\circ\text{C}) = 1,14 \cdot 10^2 \text{ МПа}$$

$$G_a = 1,1 \cdot 10^2 \text{ МПа}, \quad B_c = B_a = 3,3 \cdot 10^3 \text{ МПа}, \quad k_c = 0,035, \quad \alpha_c = 9,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_a = 2,8 \cdot 10^{-4}, \quad \lambda_c = \lambda_a = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м/град}, \quad C_{p,c} = C_{p,a} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ кДж/м}^3/\text{град}$$

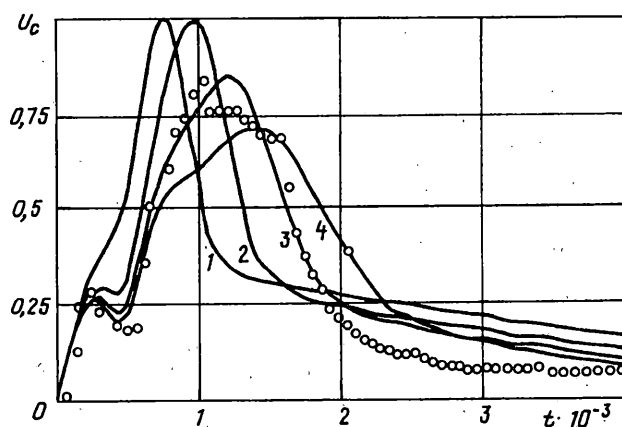
$$Q_\beta = 2,0 \cdot 10^5 \text{ кДж/м}^3, \quad C_\beta^0 = 0,23 \text{ сек}^{-1}, \quad C_\beta^1 = 42, \quad \beta_p = 0,6$$

$$E_1 = 287^\circ\text{K}, \quad E_2 = 226^\circ\text{K}, \quad T_c = 317^\circ\text{K}, \quad T_a = 501^\circ\text{K}$$

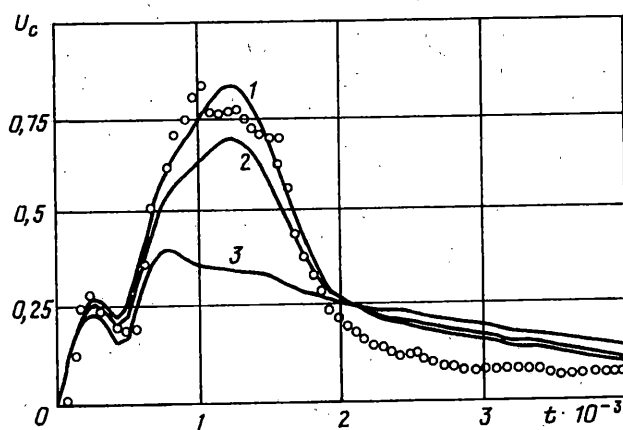
Рассмотрим решение задачи о прогибе диска под действием разности температур $T_1 = 87,5^\circ\text{C}$ и $T_2 = 95^\circ\text{C}$. Установим текущее значение $\beta = \beta_p$ и запретим процесс кристаллизации, установив $C_\beta^0 = 0$. Решим задачу теплопроводности и напряженно-деформированного состояния диска с использованием разработанного пакета программ. После выхода на стационарный режим расчетная величина прогиба центра диска составляет 0,36 мм. Это несколько меньше найденной из эксперимента величины, равной 0,45 мм.

Полученный результат показывает, что характер граничных условий по перемещениям задан правильно, т.к. введение условий заземления диска по наружному радиусу привело бы к еще большему снижению прогиба. Далее следует обратить внимание на то, что несмотря на принятые меры диск имел волнистую поверхность, причем толщина диска между распорками уменьшалась с 5 мм до 3 мм. Рассмотрим два варианта введения приведенной жесткости. В первом варианте толщина диска постоянна и равна 4 мм, а во втором варианте предполагается, что в центре и по периметру (на ширине 5 мм) диск имеет толщину 5 мм, а на остальной части его толщина равна 3,5 мм. Расчеты для указанных вариантов геометрии диска дают величину прогиба под действием разности температур 0,44 мм и 0,46 мм, соответственно.

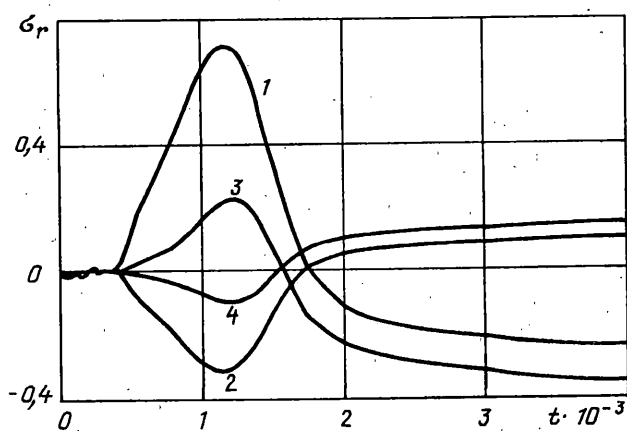
Перейдем к рассмотрению результатов решения задачи о кристаллизации диска. Расчет с использованием данных (5.1) приведен на фиг. 5 (кривая 1). Светлыми точками на фигуре отмечены экспериментальные значения прогиба диска. Видно, что кристаллизация в эксперименте протекает медленнее. Поскольку для используемой партии капролактама новых калориметрических исследований кинетики кристаллизации не проводилось, а скорость процесса критична к качеству продукта, то предлагается варьированием коэффициента C_β^1 изменить характерное расчетное время процесса до совпадения с экспериментальным.



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

Влияние значений кинетических констант уравнения кристаллизации на расчетную зависимость также показаны на фиг. 5 (кривые 2, 3 и 4, соответственно, для коэффициента $C_\beta^1 = 20, 10$ и 5). Наилучшее совпадение по времени процесса имеем для $C_\beta^1 = 10$. С этим значением C_β^1 мы и продолжим анализ полученных данных.

Из приведенных на фиг. 5 зависимостей видно, что прогиб диска, а следовательно, и остаточные напряжения снижаются при уменьшении скорости протекания процесса. Это один из путей управления уровнем остаточных напряжений.

На фиг. 6 приведены результаты расчета для различных значений объемной кристаллизационной усадки. Снижение коэффициента усадки с 3,5% до 2,5% приводит к пропорциональному снижению прогиба. Кривая 3 на фиг. 6 соответствует отсутствию кристаллизационной усадки, т.е. $k_c = 0$. Отсюда можно оценить вклад температурного расширения материала в суммарный прогиб диска. Для максимального прогиба эта величина составляет около 50%.

Варьирование в расчетах геометрии диска показало слабую зависимость результатов от его толщины. Также слабо зависит прогиб диска от модулей упругости материала. Представляет интерес проследить зависимость прогиба от величины модуля сдвига аморфной фазы G_a . Уменьшение G_a в 100 раз начальное значение $G_a = G_c(200^\circ\text{C})$ приводит к 5% увеличению прогиба, однако на напряженное состояние диска это изменение оказывает более существенное влияние.

На фиг. 7 приведены зависимости напряжения σ_r [МПа] для точек, лежащих на поверхности диска ($z = H/2$) и на оси ($z = 0$) для значений $G_a = 1,1 \cdot 10^1$ МПа и $G_a = 1,1 \cdot 10^3$ МПа. Видно, что в момент максимальной интенсивности процесса кристаллизации, когда напряжения достигают наибольшей величины, уменьшение G_a в 100 раз приводит к трехкратному снижению напряжений. Однако в конце процесса, когда общий уровень напряжений ниже, аналогичное снижение G_a приводит к возрастанию напряжений на 50%. Дальнейшее снижение G_a не изменяет результат. Следует также отметить, что в расчетах по обычной термоупругой модели величина остаточных напряжений на момент завершения процесса кристаллизации и достижения однородного распределения температур была бы равна нулю.

В ходе численных экспериментов по расчету величины прогиба диска при кристаллизации также варьировались граничные условия по температуре и выявлена сильная чувствительность процесса к этим условиям. Было установлено, что при экспериментальных измерениях требуемая точность регистрации температуры составляет $0,1^\circ\text{C}$. В целом проведенные сопоставления показали удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных результатов.

6. Заключение. Представлен подход к проблеме моделирования взаимосвязи термомеханических процессов (температура, напряжения, деформации) с явлением кристаллизации в полимерах. Этот подход позволяет описать пространственно-временную эволюцию напряженно-деформированного состояния, температуры, степени полимеризации и кристаллизации в кристаллизующихся полимерах в процессе их производства, начиная с момента полимеризации.

Сравнения результатов численных решений с результатами эксперимента показали их удовлетворительную сопоставимость, а также необходимость дальнейших теоретико-экспериментальных исследований ситуаций, при которых влияние модулей упругости и эффектов вязкоупругости на результаты будет значительным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-01-00422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Бегишев В.П. Химическое формирование полимеров. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Milano G., Tagliafico L. Thermal stresses in viscoelastic materials // Heat and Technol. 1985. V. 3. No. 1. P. 34–48.
3. Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.Н., Ениколопан Н.С. О влиянии неоднородного температурного поля на распределение остаточных напряжений при фронтальном отверждении // Механика композитных материалов. 1980. Т. 6. С. 509–513.
4. Москвитин В.В. Сопротивление вязкоупругих материалов. М.: Наука, 1972. 328 с.
5. Shaffer B.W., Levitsky M. Thermoelastic constitutive equations for chemically hardening materials // Transactions of ASME. J. Appl. Mech. 1974. V. 41. No. 3. P. 652–659.
6. Бегишев В.П., Шадрин О.А., Шардаков И.Н. Об одном подходе к определению остаточных напряжений в полимерных конструкциях. Тр. Всес. симпоз. по остаточным напряжениям и методам регулирования. М.: 1982. С. 87–90.
7. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Шардаков И.Н., Шадрин О.А., Болгов С.А. Остаточные напряжения, обусловленные кристаллизацией расплава полимера // Высокомолекулярные соединения. 1987. Т. XXIX А. № 9. С. 1992–1999.
8. Begishev V., Matveyenko V., Trufanov N., Shardakov I. Simulation of thermomechanical behavior of polymer and polymer base composites during vitrification and crystallization. Int. symp. "Advances in Structured and Heterogeneous Continua". Abstracts. Moscow, Russia, 1993, p. 98.
9. Begishev V.P., Matveyenko V.P., Pistov N.V., Shardakov I.N. Simulation of thermomechanical behavior of polymer materials in the process of crystallization. Proceedings of the First Int. symp. "Thermal Stresses'95". Shizuoka university, Hamamatsu, Japan. 1995, pp. 537–540.
10. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. М.: Наука, 1979. 744 с.
11. Коннор Л., Бреббия К. Метод конечных элементов в механике жидкости. Л.: Судостроение, 1979. 264 с.
12. Черноусько Ф.Л., Банничук Н.В. Вариационные задачи механики управления. М.: Наука, 1973. 238 с.
13. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. М.: Наука, 1989. 429 с.
14. Key S.V. A variational principle for incompressible anisotropic elasticity // Int. J. Sol. Struct. 1969. No. 5. P. 951–954.
15. Бегишев В.П., Болгов С.А., Малкин А.Я. и др. Тепловые эффекты при полимеризации, сопровождающиеся кристаллизацией // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. XXI Б. № 9. С. 714–718.
16. Славнов В.В., Петров Б.Г., Шадрин О.А. Экспериментальное исследование теплофизических параметров полимеров в процессе полимеризации и фазового перехода // В кн.: Структурные превращения в полимерах и жидких кристаллах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 14–16.
17. Бегишев В.П., Кипин И.А., Андрианова З.С., Малкин А.Я. Кинетика неизотермического процесса кристаллизации поликапроамида // Высокомолекулярные соединения. 1983. Т. XXV Б. № 5. С. 343–347.
18. Бегишев В.П., Болгов С.А., Шадрин О.А. О некоторых механических свойствах "капролона Б" // В кн.: Исследования по теории упругости и вязкоупругости конструкций и материалов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1979. С. 42–44.

Пермь

Поступила в редакцию
22. XII. 1995