

УДК 678.027.94.001

РЕГУЛИРОВАНИЕ УРОВНЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ
ФОРМИРУЕМОГО ИЗДЕЛИЯ В ХОДЕ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н.А.Беляева, Ю.Н.Беляев

Основной задачей данной работы является регулирование процесса отверждения цилиндрического изделия, формируемого в ходе совместного протекания реакций полимеризации и кристаллизации. Метод регулирования основан на применении гипотезы о снижении уровня напряженного состояния при уменьшении неоднородности конверсионного поля. Проведенные численные исследования подтверждают справедливость указанной гипотезы, эффективность выбранного пути регулирования процесса.

Введение. Получение полимерных материалов и изделий является одной из наиболее важных проблем современной химической технологии. Внутренние технологические напряжения, возникающие в изделиях в ходе их изготовления, оказывают существенное влияние на их прочность в зависимости от условий эксплуатации. Динамика внутренних напряжений определяется целым рядом физико-химических факторов (распределение температуры, кинетика и скорость химической реакции, отверждение или кристаллизация), геометрией изделия и условиями проведения процесса, поэтому является комплексным многопараметрическим процессом. Поэтому большую актуальность приобретают следующие задачи: моделирование процессов формирования внутренних напряжений, позволяющее выделять наиболее существенные факторы; определение напряженного состояния для конкретных изделий и нахождение оптимального режима отверждения, дающего возможность минимизировать возникающий уровень напряжений.

В данной работе рассматривается модель формирования полого цилиндрического изделия в ходе совместного протекания реакций

полимеризации и кристаллизации. Кристаллизация в ходе полимеризации вносит новые интересные особенности в температурный режим процесса, динамику напряженного состояния формируемого изделия [1]. Распределение температуры в ходе реакции, глубины полимеризации и кристаллизации определяется на основе макрокинетической модели совмещенного процесса полимеризации и кристаллизации [1].

При расчете напряженного состояния принята обобщенная модель вязкоупругого тела [1,2].

Задачу определения оптимального режима отверждения можно существенно упростить, если в качестве весьма вероятной гипотезы принять тот факт, что вредные остаточные напряжения минимизируются с уменьшением неоднородности конверсионного поля в отверждаемом изделии [3].

Постановка задачи. Рассмотрим процесс образования изделия в форме полого бесконечного цилиндра: $R_0 \leq r \leq R$ в ходе параллельного протекания реакций полимеризации и кристаллизации. В начальный момент мономер имеет температуру $T_{\text{окр}}$, на внутренней поверхности задана высокая температура $T_0(0)$; в ходе реакции на внешней границе происходит теплообмен с окружающей средой. В результате реакции и теплообмена в образце устанавливается неоднородное температурное поле.

Распределение температуры и изменение концентрации полимеризованного мономера и кристаллизованного полимера в образце в ходе реакции определяется из совместного решения уравнения теплопроводности с нелинейным источником тепла и соответствующих кинетических уравнений:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_{\text{п}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + Q_{\text{кр}} \frac{\partial \eta}{\partial t}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_{01} \exp[-U/R_u T] (1 - \alpha)(\varepsilon_1 + \alpha); \quad (2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_{02} \exp[-E^a/R_u T - \Psi T_{\text{пл}}/T(T_{\text{пл}} - T)] \cdot (\varepsilon_2 + \eta)(\alpha \eta_{\text{р}} - \eta), \quad (3)$$

где (1) — уравнение теплопроводности; (2), (3) — кинетические уравнения процессов полимеризации (автокаталитическая реакция

первого порядка) и кристаллизации; $T = T(r, t)$, $\alpha = \alpha(r, t)$, $\eta = \eta(r, t)$ — температура, глубина полимеризации и кристаллизации, соответственно, в точке r образца в момент времени t . В уравнениях (1)–(3) использованы следующие обозначения: c — удельная теплоемкость материала; ρ — плотность; λ_0 — коэффициент теплопроводности; $Q_{\text{п}}$ — тепловой эффект полимеризации; $Q_{\text{кр}}$ — тепловой эффект кристаллизации; k_{01}, k_{02} — константы скоростей полимеризации и кристаллизации; U — энергия активации процесса полимеризации; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — критерии автокаталитичности процессов полимеризации и кристаллизации; E^a — энергия активации кристаллизации; R_u — универсальная газовая постоянная; Ψ — характерная температура полимера; $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления; η_p — равновесная степень кристалличности, вычисляемая по формуле:

$$\eta_p = 0.52 \sqrt{1 - (T/T_{\text{пл}})^4}.$$

Рассматриваемый процесс имеет следующие начальные условия

$$t = 0 : \alpha = 0, \eta = 0, T|_{r=R_0} = T_0(0), T|_{r>R_0} = T_{\text{окр}}; \quad (4)$$

граничные условия

$$T|_{r=R_0} = T_0(t), \frac{\partial T}{\partial r} + h(T - T_{\text{окр}})|_{r=R} = 0, t \leq t^*; \quad (5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} - h(T - T_{\text{окр}})|_{r=R_0} = 0, T|_{r=R} = T_1(t), t > t^*, \quad (6)$$

где $T_0(t), T_1(t)$ — температурные функции управления процессом, h — коэффициент теплообмена с окружающей средой, t^* — некоторый момент времени. После ввода безразмерных параметров [1] система (1)–(6) примет вид:

$$\delta \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \kappa_{\text{п}} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} + \kappa_{\text{кр}} \gamma \frac{\partial \eta}{\partial \tau}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}\right) (\varepsilon_1 + \alpha)(1 - \alpha); \quad (8)$$

$$\gamma \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \exp\left(\frac{\sigma\Theta}{1 + \beta\Theta} - \frac{\varphi}{(1 + \beta\Theta)(1 - s(1 + \beta\Theta))}\right) \cdot (\varepsilon_2 + \eta)(\alpha\eta_p - \eta). \quad (9)$$

Начальные условия рассматриваемого процесса:

$$\tau = 0 : \alpha = 0; \eta = 0; \Theta|_{x=d} = \Theta_0(0), \Theta|_{d < x \leq 1} = \Theta_{\text{окр}}; \quad (10)$$

граничные условия:

$$\Theta|_{x=d} = \Theta_0(\tau), \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \tilde{h}(\Theta - \Theta_{\text{окр}})|_{x=1} = 0, \tau \leq \tau^*;$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial x} - \tilde{h}(\Theta - \Theta_{\text{окр}})|_{x=d} = 0, \tau > \tau^*, \quad (11)$$

где $\tilde{h} = Rh$, $\kappa_{\text{п}}$, $\kappa_{\text{кр}}$ — критерии Семенова процессов полимеризации и кристаллизации соответственно.

Влияние условий полимеризации на свойства формируемого изделия наиболее четко можно проследить путем определения высокотемпературного или низкотемпературного режима проведения процесса посредством критериев Семенова $\kappa_{\text{п}}$ и $\kappa_{\text{кр}}$. Проведенные расчеты показывают, что критическое значение параметра Семенова процесса полимеризации $\kappa_{\text{п}}^* = 71.5$; при $\kappa_{\text{п}} < 71.5$ — низкотемпературная область реакции, $\kappa_{\text{п}} > 71.5$ — высокотемпературная. Значительное влияние кристаллизации на величину $\kappa_{\text{п}}^*$ заметно при $\kappa_{\text{кр}} \sim 10^3 - 10^4$. При переходе из низкотемпературной области в высокотемпературную изменяется тепловой режим проведения процесса, что вызывает существенное изменение напряженного состояния формируемого изделия.

Численное решение системы (7)–(11) основано на использовании метода "прогонки" [4,5].

Рассмотрим те закономерности процесса, которые важны при поиске управления. Исследуем кинетику процессов полимеризации и кристаллизации при постоянной температуре. На рис. 1, 2 изображены кривые поведения функций тепловыделения процессов полимеризации $W_{\text{п}}(\alpha)$ (рис.1) и кристаллизации $W_{\text{кр}}(\eta)$ (рис.2):

$$W_{\text{п}}(\alpha) = Q_{\text{п}} \frac{\partial \alpha}{\partial t} (\text{кал/м}^3)$$

и

$$W_{\text{кр}}(\eta) = Q_{\text{кр}} \frac{\partial \eta}{\partial t} (\text{кал/м}^3),$$

построенных при различных значениях температуры:

$$1(383\text{K}), 2(393\text{K}), 3(413\text{K}), 4(423\text{K}), 5(433\text{K}), 6(443\text{K}).$$

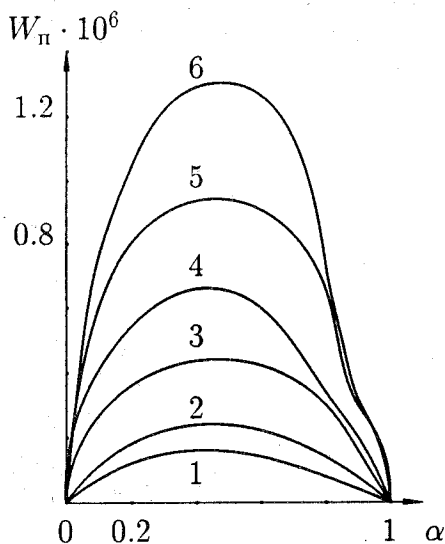


Рис.1

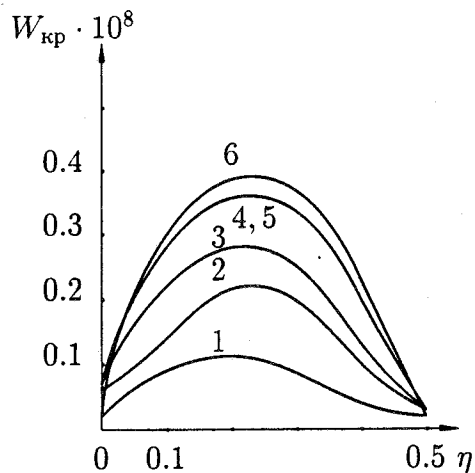


Рис.2

Анализ графиков функции W_n показывает, что она имеет участок подъема при $0 \leq \alpha \leq \alpha^*$ ($\alpha^* = 0.45$) и участок убывания при $\alpha^* \leq \alpha \leq 1$. Тепловыделение на отрезке $[0, \alpha^*]$ характеризуется тем, что если в двух точках r_1 и r_2 разные степени отверждения, то эта разница увеличивается с углублением процесса. Переход на более высокую температуру T и, следовательно, на функцию W_n с более крутым подъемом, только усугубит неоднородность по пространству. Когда решение находится в области $\alpha \leq \alpha^*$, в некоторой зоне образца начинается опасное накопление тепла. Если точки этой зоны достаточно близки к границе, то температуру в них можно снизить путем уменьшения температуры на границе. Но при этом может возникнуть такая ситуация, что эта зона лишь отодвинется в центр изделия. Кроме того, уменьшение температуры ведет к затормаживанию реакции, увеличению длительности процесса. При $\alpha > \alpha^*$ повышение температуры на границе становится необходимым для выравнивания профиля степени отверждения, так как функция тепловыделения в этой области убывает.

На рис.2 показаны зависимости функции тепловыделения $W_{кр}$ от глубины кристаллизации при различных значениях температуры. Заметим, что максимальная глубина кристаллизации для полимерных материалов составляет $\sim 50\%$. Критическое значение η^* глубины кристаллизации (при $0 < \eta < \eta^*$ наблюдается рост тепловыде-

ления, при $\eta > \eta^*$ функция тепловыделения убывает), как показали расчеты, близко к 0.24.

Расчеты, выполненные по системам уравнений (7)–(11), показывают, что процессы полимеризации и кристаллизации разнесены во времени: значительные глубины кристаллизации достигаются, когда процесс полимеризации практически завершен. Поэтому оптимизацию уровня напряженного состояния формируемого изделия можно проводить в два этапа: 1 этап — минимизировать неоднородность конверсионного поля, связанную с интенсивным протеканием полимеризации; 2 этап — с интенсивным протеканием кристаллизации.

В качестве количественного критерия неоднородности конверсионного поля выберем величины $h_1(t)$ и $h_2(t)$:

$$h_1(t) = \max_r \alpha(r, t) - \min_r \alpha(r, t), h_2(t) = \max_r \eta(r, t) - \min_r \eta(r, t).$$

Регулирование процесса отверждения заключается в нахождении функций $T_0(t)$ и $T_1(t)$, минимизирующих функции h_1 и h_2 .

Обсуждение результатов. Исходя из приведенных выше рассуждений, процесс управления в предлагаемой модели проводим следующим образом: на внутренней границе изделия поддерживаем высокую температуру $T_0(t)$ на протяжении времени от 0 до t^* , на внешней — происходит теплообмен с окружающей средой (граничные условия (5)). В момент t^* , когда в некоторой точке $\alpha(r, t) = \alpha^*$, производим быструю перестройку температурного профиля: на внутренней начинается теплоотвод, а на внешней устанавливается высокая температура $T_1(t)$ (граничные условия (6)). При этом учитывается такое свойство системы как инерционность: кратковременная неоднородность по пространству температуры не влияет на неоднородность степени отверждения, поскольку степень отверждения — это интегральная (по времени) характеристика температуры.

Управление на втором этапе строим аналогичным образом. При $0 < \eta < \eta^*$ на внутренней границе поддерживаем высокую температуру, на внешней — происходит теплообмен с окружающей средой. В момент времени t^{**} , соответствующий $\eta(r, t) = \eta^*$ в некоторой внутренней точке образца, производим мгновенную перестройку температурного поля с целью выравнивания уровня глубины кристаллизации по радиусу изделия: на внешней границе устанавливаем высокую температуру, на внутренней — теплообмен с окружающей

средой.

Для определения напряженного состояния в цилиндрическом изделии воспользуемся вязкоупругой моделью последовательно соединенных среды Гука с модулем упругости E_1 и среды Кельвина, представляющей собой параллельно соединенные упругий элемент с модулем упругости E_2 и вязкий элемент, характеризуемый вязкостью ξ . В одномерном случае такая модель описывается интегральным уравнение типа Вольтерры. Методом трансформации этой модели на двумерный случай (бесконечный цилиндр) в [1] получена система для определения радиальной σ_r и тангенциальной σ_θ компонент напряжения:

$$\chi(r, t) + \int_0^t (\lambda - \mu)[- \mu(t - \tau)]\chi(r, \tau) d\tau = -E \frac{\partial(\varepsilon^x + \varepsilon^T)}{\partial r};$$

$$\chi(r, t) = \frac{\partial \sigma_\theta}{\partial r} + \frac{\sigma_\theta - \sigma_r}{r}, \quad \frac{\partial \sigma_r}{\partial r} = \frac{\sigma_\theta - \sigma_r}{r}, \quad (12)$$

которая решается при начальных :

$$t = 0 : \sigma_r(r) = 0, \sigma_\theta(r) = 0; \quad (13)$$

и граничных условиях:

$$\sigma_r|_{R_0} = 0, \sigma_r|_R = 0. \quad (14)$$

Здесь ε^x — деформация в результате конверсионной усадки материала, ε^T — температурная составляющая деформации.

На рис. 3: r (м), внутренний радиус $R_0 = 0.01$ м, внешний — $R = 0.1$ м; t (сек), 1(1.7), 2(2.55), 3(3.4), 4(5.28), 6(11.88), 7(20.37) — приведены кривые пространственно-временного распределения радиальных σ_r (измеряется в н/м²) компонент напряжений в ходе отверждения на этапе интенсивной полимеризации: а — без регулирования, б — с регулированием. Сравнительный анализ этих рисунков показывает значительное уменьшение уровня напряженного состояния в ходе регулируемого процесса. Выполненные расчеты показали, что выбранная модель управления процессом позволяет снизить уровень напряжений на этапе кристаллизации в 5–7 раз. Проведенные численные исследования и анализ полученных графиков позволяет сделать вывод о правильности выбранного метода регулирования процесса.

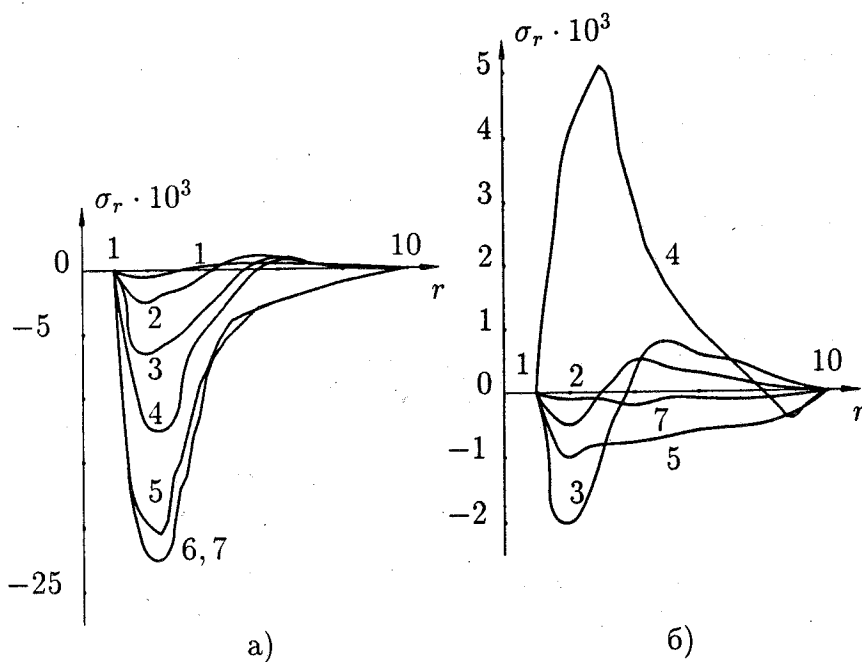


Рис.3

Литература

1. Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И. Напряженное состояние при формировании цилиндрического изделия в ходе параллельного протекания реакций полимеризации и кристаллизации // *Механика композитных материалов*. 1991. №6. С.1091-1099.
2. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М., 1966. 752с.
3. Гельман Е.А. Об одной задаче химической кибернетики. Черноголовка, 1990. 34с. Препринт.
4. Годунов С.К., Рябенский В.С. Разностные схемы. М., 1973. 400с.
5. Беляева Н.А., Клычников Л.В., Давтян С.П., Худяев С.И. Численный анализ напряженного состояния в цилиндрических изделиях, полученных фронтальным отверждением. Черноголовка, 1987. 36с. Препринт.

Summary

Belyaeva N.A., Belyaev Yu.N. The regulation of strained state of forming cylindrical product.

The regulation of the hardening process of cylindrical product during the joint reaction of polymerization and crystallization is the main task of this work. The regulation method is based on the next hypothesis: a decrease of nonhomogeneous conversion field leads to a strained state fall. The truth of this hypothesis and effectiveness of the method of regulation is confirmed by numerical investigations.

Сыктывкарский университет

Поступила 8.02.95