

УДК 539.376

**МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО
ИЗДЕЛИЯ С УЧЕТОМ НЕНУЛЕВОЙ КРИТИЧЕСКОЙ
ГЛУБИНЫ КОНВЕРСИИ МАТЕРИАЛА ¹**

Н. А. Беляева, Е. С. Довжко

Представлена математическая модель отверждения сферического изделия в режиме распространения двустороннего фронта. На границах фронтов учитываются условия сосуществования твердого и жидких слоев формируемого изделия. Приведены результаты численного анализа.

Ключевые слова: отверждение, ненулевая критическая глубина конверсии, объемный и фронтальный режимы, давление, термовязкоупругость, непрерывное наращивание, внутренние технологические напряжения.

1. Макрокинетика процесса

Рассмотрим процесс образования изделия в виде полой сферы ($R_1 \leq r \leq R$) в ходе параллельного протекания двух реакций — полимеризации (отверждения) и кристаллизации.

В начальный момент времени мономер имеет температуру окружающей среды T_0 . На внутренней и внешней границе образца происходит теплообмен с окружающей средой. В результате реакций полимеризации и кристаллизации, теплообмена с окружающей средой в образце устанавливаются неоднородные температурное и конверсионные поля.

Распределение температуры $T = T(r, t)$ и изменение концентрации запolyмеризованного мономера $\alpha = \alpha(r, t)$ и кристаллизованного полимера $\eta = \eta(r, t)$ в образце в ходе реакций определяется из совместного

¹Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы, ГК № 02.740.11.0618

решения уравнения теплопроводности с нелинейным источником тепла и соответствующих кинетических уравнений :

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_0 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_p \frac{\partial \alpha}{\partial t} + Q_k \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_{01} \exp \left(-\frac{U}{R_u T} \right) (1 - \alpha)(\epsilon_1 + \alpha), \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_{02} \exp \left(-\frac{E^a}{R_u T} - \frac{\psi T_f}{T(T_f - T)} \right) (\epsilon_2 + \eta)(\alpha \eta_b - \eta), \quad (1.3)$$

где (1.1) — уравнение теплопроводности; (1.2) и (1.3) — кинетические уравнения процесса полимеризации и кристаллизации. Неизвестные функции в данном случае: $T = T(r, t)$, $\alpha = \alpha(r, t)$, $\eta = \eta(r, t)$ — температура, глубина полимеризации и кристаллизации, соответственно, в точке r в момент времени t .

В уравнениях (1.1)–(1.3) использованы следующие обозначения: c — удельная теплоемкость материала; ρ — плотность; λ_0 — коэффициент температуропроводности; Q_p — тепловой эффект полимеризации; Q_k — тепловой эффект кристаллизации; k_{01} , k_{02} — константы скоростей полимеризации и кристаллизации; U — энергия активации процесса полимеризации; ϵ_1 , ϵ_2 — критерии автокаталитичности процессов полимеризации и кристаллизации; E^a — энергия активации процесса кристаллизации; R_u — универсальная газовая постоянная; ψ — характерная температура полимера; T_f — равновесная температура плавления; η_b — равновесная степень кристалличности, вычисляемая по формуле:

$$\eta_b = 0.52 \sqrt{1 - (T/T_f)^4}.$$

Свойства формируемого изделия в значительной степени зависят от реализуемого режима его формирования — объемный или фронтальный режим отверждения.

В случае объемного режима формирования начальными и граничными для рассматриваемого процесса являются следующие условия:

$$t = 0 : \quad \alpha = 0; \quad \eta = 0; \quad T \Big|_{R_1 \leq r \leq R} = T_0; \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} - h_0 (T - T_0) \Big|_{R_1} = 0; \frac{\partial T}{\partial r} + h (T - T_0) \Big|_R = 0, \quad (1.5)$$

где T_0 — начальная (высокая) температура мономера и окружающей среды; h_0, h — коэффициенты теплообмена с окружающей средой.

На рис. 1–2 приведены результаты расчета макрокинетической модели (1.1)-(1.3) при температуре $T = 373 \text{ K}$, коэффициентах теплообмена $h_0 = 0.5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $h = 5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

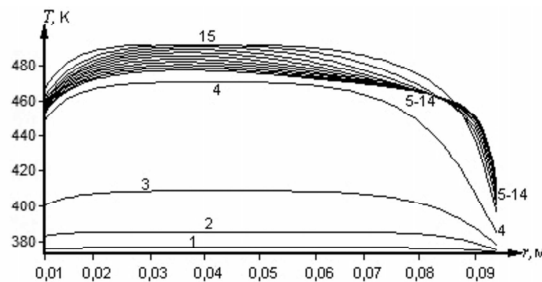


Рис. 1: Пространственно-временное распределение температуры $T = T(r, t)$; кривая 1 – 171 с, 2 – 343 с, 3 – 515 с, 4 – 687 с, 5 – 859 с, 6 – 1030 с, 7 – 1202 с, 8 – 1374 с, 9 – 1546 с, 10 – 1718 с, 11 – 1889 с, 12 – 2061 с, 13 – 2233 с, 14 – 2405 с, 15 – 2576 с

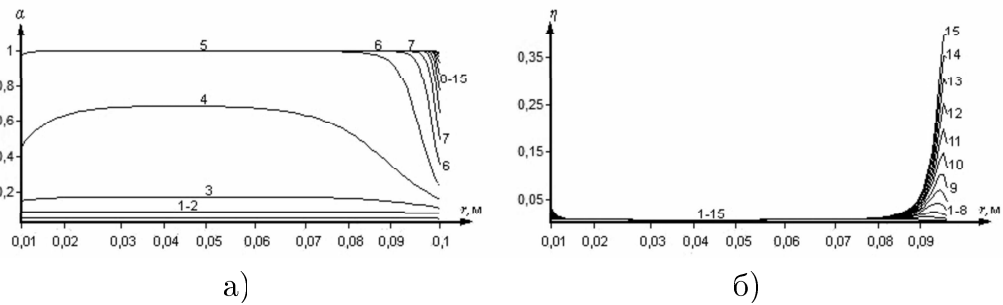


Рис. 2: Пространственно-временное распределение а) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; б) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; условия на рис. 1;

Здесь процесс фазового перехода жидкость-твердое тело одновременно протекает во всем объеме. Следует отметить высокую температуру внутри формируемого изделия, которая тормозит протекание кристаллизации, всплеск которой наблюдается лишь вблизи внешней

поверхности. Изменение коэффициентов теплообмена, начальной температуры жидкого мономера и других технологических параметров задачи позволяет регулировать уровень кристаллизации внутри образца. Это важно, поскольку кристаллизация полимера является упрочняющим элементом материала.

Объёмные режимы отверждения сферического изделия рассмотрены в работах [1, 2] — представлена математическая модель отверждения, приведены результаты ее численного анализа. Модель построена в рамках несвязанной теории термовязкоупругости.

В случае фронтального формирования сферического изделия в начальный момент времени на внутренней границе образца задана температура инициирования реакции T^* , которая поддерживается в течение времени $t : 0 < t \leq t^*$. Температура инициирования T^* более высокая, чем температура окружающей среды T_0 .

Распределение температуры $T = T(r, t)$, глубин полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$ и кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$ в образце определяется, как и в предыдущем случае, из совместного решения уравнения теплопроводности и соответствующих кинетических уравнений (1.1)-(1.3). Изменяются начальные и граничные условия процесса:

$$t = 0 : \quad \alpha = 0; \quad \eta = 0; \quad T \Big|_{R_1 < r \leq R} = T_0; \quad T \Big|_{r=R_1} = T^*; \quad (1.6)$$

$$T \Big|_{r=R_1} = T^*, 0 < t \leq t^*; \quad \frac{\partial T}{\partial r} - h_0 (T - T_0) \Big|_{R_1} = 0, t > t^*; \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} + h (T - T_0) \Big|_R = 0.$$

На рис. 3 представлено пространственно-временное распределение глубины полимеризации во фронтальном режиме: фронт распространяется от внутренней поверхности к внешней, температура $T^* = 313 \text{ K}$, время инициирования $t^* = 10 \text{ с}$, коэффициенты теплообмена $h_0 = 0.5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $h = 5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Математическая модель фронтального формирования сферического изделия выполнена в условиях термовязкоупругости с точки зрения непрерывно наращиваемого твердого тела. На границе сосуществования твердой и жидкой фаз задан полный тензор напряжений. Результаты численного моделирования фронтального формирования сферического изделия представлены в работах [3]- [5]. Здесь подробно анализируется

кинетика процесса, пространственно-временное распределение временных производных компонент тензора напряжения. На подвижной границе сосуществования твердой и жидкой фаз численно определяется давление со стороны жидкого слоя на образовавшийся твердый слой.

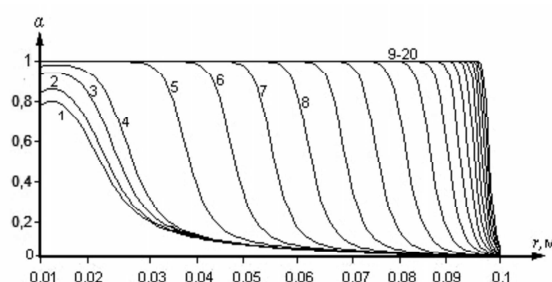


Рис. 3: Пространственно-временное распределение глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; кривая 1 – 41558 с, 2 – 41596 с, 3 – 41634 с, 4 – 41663 с, 5 – 41922 с, 6 – 42181 с, 7 – 42439 с, 8 – 42698 с, 9-20 – 42957-46051 с

В процессах химического формования изделий методом отверждения, в силу неустойчивости указанных процессов по отношению к реализуемому режиму, объемный режим с нулевой критической глубиной конверсии может перейти во фронтальный режим с распространением двустороннего фронта; аналогично, фронтальный режим с распространением одностороннего фронта может трансформироваться в двусторонний фронт — рис. 4–6.

В этом случае становится некорректным применение методов определения напряженного состояния объемного отверждения с нулевой критической глубиной конверсии [1, 2] или методов, применяемых при одностороннем фронтальном отверждении [3]- [5]. Требуется учитывать сосуществование твердых и жидких фаз твердеющего изделия на двух границах фронта.

2. Модель отверждения

При формировании изделий в режиме распространения двустороннего фронта состояние формируемого изделия будем рассматривать по аналогии с фронтальным режимом отверждения сферического изделия [1, 2] в рамках несвязанной теории термовязкоупругости с точки зрения непрерывно наращиваемого твердого тела при граничных усло-

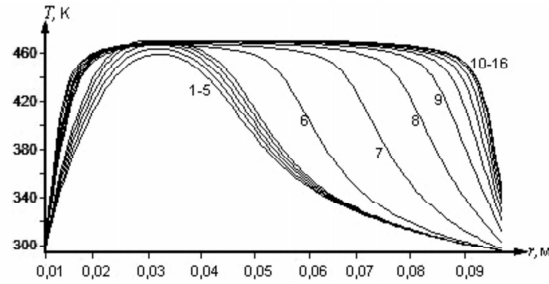


Рис. 4: Пространственно-временное распределение температуры $T = T(r, t)$; кривая 1 – 49483 с, 2 – 49502 с, 3 – 49521 с, 4 – 49541 с, 5 – 49560 с, 6 – 49789 с, 7 – 50194 с, 8 – 50600 с, 9-16 – 51005-53576 с

виях на границах фронтов $r = r_1^*(t)$ и $r = r_2^*(t)$:

$$\dot{\sigma}_{rr}(r_1^*(t)) = -\dot{p}_1(t) \quad (2.8)$$

$$\dot{\sigma}_{rr}(r_2^*(t)) = -\dot{p}_2(t) \quad (2.9)$$

Для производной радиальной компоненты $\sigma_{rr}(r, t)$ напряжений получим следующее выражение :

$$\dot{\sigma}_{rr}(r, t) = - \int_r^{r_2^*} \left[2 \int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr + c(t) r_1^{*4} \right] \frac{dr}{r^4} - \dot{p}_2(t). \quad (2.10)$$

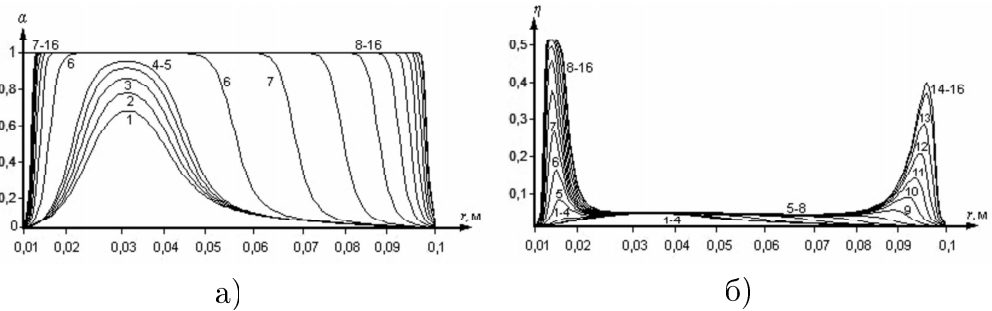


Рис. 5: Пространственно-временное распределение а) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; б) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; условия на рис. 4;

С учетом граничного условия (2.8) на растущей (подвижной) поверхности $r = r_1^*(t)$:

$$\dot{\sigma}_{rr}(r_1^*) = - \int_{r_1^*}^{r_2^*} \left[2 \int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr + c(t) r_1^{*4} \right] \frac{dr}{r^4} - \dot{p}_2(t) = -\dot{p}_1(t), \quad (2.11)$$

тогда

$$\dot{p}_2(t) - \dot{p}_1(t) = - \int_{r_1^*}^{r_2^*} \left[2 \int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right] \frac{dr}{r^4} - c(t) r_1^{*4} \int_{r_1^*}^{r_2^*} \frac{dr}{r^4} \quad (2.12)$$

откуда находим выражение для неизвестной функции $c(t)$:

$$c(t) = \frac{3r_2^{*3}}{r_1^*(r_2^{*3} - r_1^{*3})} \left[\dot{p}_1(t) - \dot{p}_2(t) - \int_{r_1^*}^{r_2^*} \left(2 \int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right]. \quad (2.13)$$

Подставляя (2.13) в (2.10), получим окончательное выражение для производной радиальной компоненты напряжений:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{rr}(r, t) = & -\dot{p}_2(t) \frac{r_2^{*3}(r^3 - r_1^{*3})}{r^3(r_2^{*3} - r_1^{*3})} + \frac{r_1^{*3}(r^3 - r_2^{*3})}{r^3(r_2^{*3} - r_1^{*3})} \left[\dot{p}_1(t) - \right. \\ & \left. - 2 \int_{r_1^*}^{r_2^*} \left(\int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right] - 2 \int_r^{r_2^*} \left(\int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Для нахождения производной тангенциальной компоненты напряжения воспользуемся уравнением равновесия, из которого следует, что

$$\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{rr} + \frac{r}{2} \frac{\partial \dot{\sigma}_{rr}}{\partial r}.$$

С учетом (2.14) окончательно получим

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{tt}(r, t) = & -\dot{p}_2(t) \frac{r_2^{*3}(r_1^{*3} + 2r^3)}{2r^3(r_2^{*3} - r_1^{*3})} + \\ & + \frac{r_1^{*3}(r_2^{*3} + 2r^3)}{2r^3(r_2^{*3} - r_1^{*3})} \left[\dot{p}_1(t) - 2 \int_{r_1^*}^{r_2^*} \left(\int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right] - \\ & - 2 \int_r^{r_2^*} \left(\int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} + \frac{1}{r^3} \int_{r_1^*}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Выражения (2.14), (2.15) являются дифференциальными соотношениями для определения производных радиальной и тангенциальной компонент напряжений. При этом необходимо использовать макрокинетическую модель совмещенного процесса для определения температуры, глубины полимеризации и кристаллизации в ходе процесса отверждения.

Давления $p_1(t)$, $p_2(t)$ на границах фронтов $r = r_1^*(t)$, $r = r_2^*(t)$ соответственно определяются из рекуррентных соотношений:

$$\begin{aligned} p_1(r_1^*(t)) &= p_1(r_1^* - \Delta r) + \Delta p_1(r_1^*(t)); \\ p_2(r_2^*(t)) &= p_2(r_2^* - \Delta r) + \Delta p_2(r_2^*(t)); \end{aligned} \quad (2.16)$$

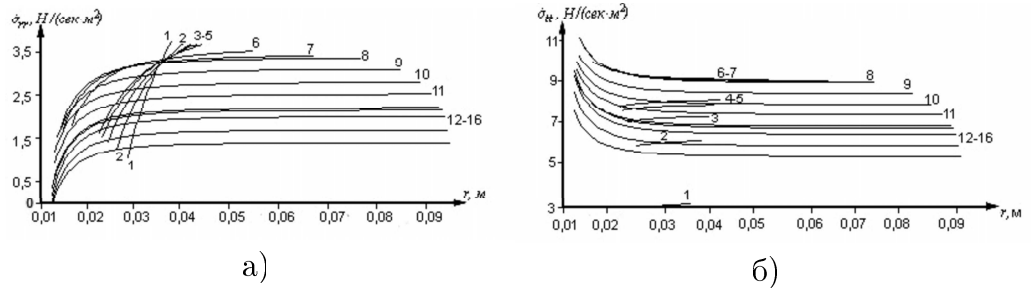


Рис. 6: Пространственно-временное распределение а) производной радиальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{rr} = \dot{\sigma}_{rr}(r, t)$; б) производной тангенциальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{tt}(r, t)$; условия на рис. 4;

На рис. 4–6 приведены результаты расчета модели определения макрокинетического и напряженно-деформированного состояния изделия при переходе объемного режима с нулевой критической глубиной конверсии во фронтальный режим распространения двух фронтов.

Литература

1. **Беляева Н. А.** Математические модели деформируемых структурированных материалов. Монография. — изд-во СыктГУ, 2008. — 116 с.
2. **Беляева Н. А.** Математическое моделирование деформирования вязкоупругих структурированных полимерных (композитных) систем: автореферат дисс. на соискание ученой степени д-ра физ.-матем. наук. — Пермь, 2009. — 32 с.
3. **Довжко Е. С., Беляева Н. А.** Термовязкоупругое фронтальное отверждение сферического изделия с точки зрения непрерывно наращиваемого твердого тела с учетом давления перед фронтом отверждения. Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам РФ, Реестр программ для ЭВМ. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2010615793, 7 сентября 2010 г.
4. **Беляева Н. А., Довжко Е. С.** Отверждение сферического изделия с учетом давления перед фронтом // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1., Вып. 12., 2010.* — С. 85–96.
5. **Беляева Н. А., Довжко Е. С.** Фронтальное отверждение сферического изделия
Сб. статей V Международной научно-технической конференции "Аналитические и численные методы моделирования естественно-научных и социальных проблем"(МК - 96-90), 22 — 25 октября 2010 г, г. Пенза. — С. 202-205.
6. **Беляева Н. А.** Деформирование вязкоупругих материалов с изменяющейся структурой // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1, Вып. 11., 2010.* — С. 52–75.
7. **Самарский А. А.** Теория разностных схем. — М: Наука, 1983. — 616 с.
8. **Беляева Н.А., Паршукова Н.Н.** Термовязкоупругая модель отверждения сферического изделия // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер.1., Вып. 4., 2001.* — С. 115–124.

Summary

Belyaeva N. A., Dovzhko E. S. Model of the formation of spherical products with the nonzero critical depth conversion of the material

The mathematical model of the solidification of the spherical product in the mode of spread of the bilateral front. At the boundaries of the fronts are into account the conditions of coexistence of solid and liquid layers formed products. The results of numerical analysis.

Keywords: the solidification, the nonzero critical depth of conversion, the volume and frontal modes, pressure, thermoviscoelasticity, the continuous build-up, the internal technological voltage.

Сыктывкарский государственный университет

Поступила 20.04.2011