

УДК 539.3

© Н. А. Беляева, Е. С. Довжско

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФРОНТАЛЬНО ФОРМИРУЕМОГО СФЕРИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ¹

В рамках несвязанной теории термовязкоупругости рассматривается фронтальное формирование сферического изделия. Напряженное состояние изделия определяется с точки зрения непрерывно наращиваемого твердого тела. На поверхности роста задан полный тензор напряжений. Учитывается давление со стороны жидкого слоя на образовавшуюся твердую часть.

Ключевые слова: полимеризация, кристаллизация, фронтальный режим, термовязкоупругость, несвязанная теория, непрерывное наращивание, внутренние технологические напряжения.

§ 1. Модель отверждения

Одной из интересных особенностей реакций полимеризации, ввиду их экзотермичности, является возможность протекания их по механизму, аналогичному распространению пламени в газовой смеси. Поэтому развитие теории неизотермических процессов тесно связано с теорией горения. Именно в теории горения работами Н. Н. Семенова, Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого и др. заложены основные представления о протекании химических реакций в неизотермических условиях.

Основы для современных экспериментальных и теоретических исследований процессов получения полимерных и композитных изделий методом химического формования (отверждения) заложены в работах таких авторов, как А. Я. Малкин, В. П. Бегишев, В. В. Болотин, Р. А. Турусов, В. Н. Коротков и другие. Для решения различных технологических задач, связанных с кристаллизацией, необходимо было использовать такое кинетическое уравнение, которое бы имело простую математическую форму, правильно отражало наиболее существенные стороны рассматриваемого процесса и хорошо согласовывалось с экспериментальными данными. Такой подход к описанию неизотермической кристаллизации полимеров предложен Малкиным А. Я. с сотрудниками на основе экспериментальных исследований и сопоставления различных подходов к этой проблеме. Математическое макроскопическое описание процесса неизотермической кристаллизации должно основываться на совместном решении двух уравнений: уравнения теплопроводности и кинетического уравнения относительно степени структурных превращений [1].

Большое число работ посвящено задачам механики, возникшим при разработке и реализации процессов переработки полимерных материалов методом намотки [2]. Полимеризация рассматривается как явление, в процессе которого материал изменяет механические и теплофизические свойства; учитываются температурные напряжения, возникающие при охлаждении изделия от температуры полимеризации до температуры эксплуатации.

В работе [3] сделана попытка решения задачи о температурных напряжениях в ортотропных цилиндрах в вязкоупругой постановке с учетом фактического распределения температуры по сечению цилиндра. Для расчета неупругих деформаций использовано обобщенное нелинейное уравнение Максвелла.

Неоднородность температурного поля, глубины превращения мономера может вызвать изменение теплового режима полимеризации, переход объемной полимеризации в режим распространения фронта. Осесимметричные плоские задачи о фронтальном отверждении намоточного композита с точки зрения механики непрерывно наращиваемого твердого тела рассмотрены в работе [4].

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

Изменение структуры полимеров и полимерных композиций в процессе одновременного протекания реакций полимеризации и кристаллизации, обусловленное деформациями, является в настоящее время неоспоримым экспериментально установленным фактом [5]. Полимеры с высокой температурой плавления легко могут быть получены кристаллическими в процессе полимеризации. А высококристаллические полимеры, как правило, оказываются прочными и упругими. Однако кристаллизацию в процессе полимеризации стали изучать на основе совместного математического, физического и химического подхода относительно недавно. Многие вопросы этого сложного явления остаются нерешенными. В современных исследованиях для учета влияния кристаллизации на механические свойства полимеров предлагаются различные подходы [6, 7]. Так, в работе [7] описание свойств полимерных материалов предлагается проводить с помощью параллельно соединенных БСМЭ (базисный структурно-механический элемент). В ниже следующей работе предлагается описание совмещенного процесса полимеризации и кристаллизации на основе макрокинетической модели [8, 9].

Рассмотрим задачу о фронтальном формировании изделия в виде полый сферы ($R_1 \leq r \leq R$) в ходе параллельного протекания реакций полимеризации (отверждения) и кристаллизации. В начальный момент времени на внутренней границе образца задана температура иницирования реакции T^* (поддерживается в течение времени $0 < t \leq t^*$), более высокая, чем температура 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 заполимеризованного мономера $\alpha = \alpha(r, t)$ и кристаллизованного полимера $\eta = \eta(r, t)$ в образце в ходе реакций определяется из совместного решения уравнения теплопроводности с нелинейным источником тепла и соответствующих кинетических уравнений:

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

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

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

где (1.1) — уравнение теплопроводности; (1.2) и (1.3) — кинетические уравнения процесса полимеризации и кристаллизации. Неизвестные функции $T = T(r, t)$, $\alpha = \alpha(r, t)$, $\eta = \eta(r, t)$ — 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 теплопроводности; 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

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

Начальными и граничными для рассматриваемого процесса являются следующие условия:

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

$$T \Big|_{r=R_1} = T^*, \quad 0 < t \leq t^*; \quad \frac{\partial T}{\partial r} - h_0 (T - T_0) \Big|_{R_1} = 0, \quad t > t^*; \quad (1.5)$$

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

где T_0 — начальная температура мономера и окружающей среды; T^* — температура инициирования реакции; h_0, h — коэффициенты теплообмена с окружающей средой.

Краевая задача для непрерывно растущего тела при малых деформациях включает стандартные уравнения равновесия, определяющие соотношения (уравнение связи, уравнение совместности деформаций) и граничные условия на растущих и нерастущих поверхностях, причем на поверхности роста будем задавать полный тензор напряжений.

Отличие от постановки задачи для фиксированного тела вытекает из того факта, что элемент растущего тела в окрестности какой-либо точки (r) деформируется совместно с другими элементами, лишь начиная с момента его отверждения $t_\Omega(r)$, совпадающего с моментом присоединения этого элемента к образованной (затвердевшей) области $\Omega (t > t_\Omega(r))$. Таким образом, нас не будет интересовать предыстория движения частицы (r) до момента присоединения (отверждения) этой частицы к области Ω . Напряженное состояние затвердевшей части Ω при условии $t > t_\Omega(r)$ можно рассматривать независимо от состояния неотвердевшей части [8, 9].

Пространственно-временное поведение отверждающегося материала можно полностью описать следующей системой определяющих соотношений, справедливых в общем случае сплошной среды:

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{tt}) = 0, \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{tt}}{\partial r} = \frac{\varepsilon_{rr} - \varepsilon_{tt}}{r}, \quad (1.7)$$

где (1.6) — уравнение равновесия, (1.7) — условие совместности деформаций; σ_{rr}, σ_{tt} — радиальная и тангенциальная компоненты тензора напряжения; $\varepsilon_{rr}, \varepsilon_{tt}$ — соответствующие компоненты тензора деформации. Полные компоненты деформации в (1.7) являются суммой вязкоупругой ε^* , температурной $\varepsilon^T = \alpha_0 (T - T_0)$ и химической $\varepsilon^{ch} = \varepsilon_p + \varepsilon_{cr}$, $\varepsilon_p = k_1 \alpha$, $\varepsilon_{cr} = k_2 \eta$ составляющих:

$$\varepsilon = \varepsilon^* + \varepsilon^T + \varepsilon^{ch}.$$

Здесь α_0 — аналог коэффициента линейного температурного расширения материала, для простоты будем считать его постоянным; $\varepsilon_p, \varepsilon_{cr}$ — усадки вследствие полимеризации и кристаллизации соответственно; k_1, k_2 — константы.

В случае объемного отверждения сферического изделия вязкоупругая компонента деформации ε^* находится в тензорном виде [9, 10]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{rr}^*(r, t) \\ \varepsilon_{tt}^*(r, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/E & -2\nu/E \\ -\nu/E & 1 - \nu/E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{rr}(r, t) \\ \sigma_{tt}(r, t) \end{pmatrix} + \int_0^t \begin{pmatrix} f_{rr}(t - \tau) & f_{rt}(t - \tau) \\ f_{tr}(t - \tau) & f_{tt}(t - \tau) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{rr}(r, \tau) \\ \sigma_{tt}(r, \tau) \end{pmatrix} d\tau, \quad (1.8)$$

где ν — коэффициент Пуассона, E — модуль упругости. Для стандартной модели вязкоупругого тела

$$f_{rt} = -f_{rr}, \quad f_{tr} = -f_{rr}/2, \quad f_{tt} = f_{rr}/2,$$

$$f_{rr}(t) = \frac{\lambda - \mu}{E} e^{-\mu t}. \quad (1.9)$$

Здесь

$$E = E_1, \quad \lambda = (E_1 + E_2)/\beta, \quad \mu = E_2/\beta, \quad E_2 = 3 \cdot 10^{10} (T_f/T - 1), \quad \beta = \beta_1 \eta_b / (\eta_b - \eta),$$

$$\beta_1 = A \exp(-E^{vz}/R_u T + A_1 \alpha),$$

где A — константа вязкости, E^{vz} — энергия активации вязкого течения, A_1 — константа, характеризующая рост вязкости в ходе полимеризации.

При проведении реакции во фронтальном режиме соотношения (1.8) следует рассматривать с момента времени $t_\Omega(r)$ — момента присоединения рассматриваемой точки (r) к образованной (затвердевшей) области Ω . Соответствующие зависимости в развернутом виде запишутся:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr}^*(r, t) &= \frac{1}{E} \left(\sigma_{rr}(r, t) - 2\nu\sigma_{tt}(r, t) \right) + \int_{t_\Omega(r)}^t f_{rr}(t - \tau) \left(\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau) \right) d\tau, \\ \varepsilon_{tt}^*(r, t) &= \frac{1}{E} \left(-\nu\sigma_{rr}(r, t) + (1 - \nu)\sigma_{tt}(r, t) \right) - \frac{1}{2} \int_{t_\Omega(r)}^t f_{rr}(t - \tau) \left(\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau) \right) d\tau, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $t > t_\Omega(r)$.

Чтобы соблюсти корректность постановки рассматриваемой задачи и учесть динамический характер протекающего процесса отверждения (непрерывного наращивания), основные уравнения (1.6), (1.7), (1.10) и граничные условия необходимо записать в продифференцированном по времени виде:

$$\frac{\partial \dot{\sigma}_{rr}}{\partial r} + \frac{2}{r} (\dot{\sigma}_{rr} - \dot{\sigma}_{tt}) = 0, \quad (1.11)$$

$$\frac{\partial \dot{\varepsilon}_{tt}}{\partial r} = \frac{\dot{\varepsilon}_{rr} - \dot{\varepsilon}_{tt}}{r}, \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{rr}^* &= \frac{1}{E} \left(\dot{\sigma}_{rr}(r, t) - 2\nu\dot{\sigma}_{tt}(r, t) \right) + f_{rr}(0) \left(\sigma_{rr}(r, t) - \sigma_{tt}(r, t) \right) + \\ &\quad + \int_{t_\Omega(r)}^t \dot{f}_{rr}(t - \tau) \left(\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau) \right) d\tau, \\ \varepsilon_{tt}^* &= \frac{1}{E} \left(-\nu\dot{\sigma}_{rr}(r, t) + (1 - \nu)\dot{\sigma}_{tt}(r, t) \right) - \frac{1}{2} f_{rr}(0) \left(\sigma_{rr}(r, t) - \right. \\ &\quad \left. - \sigma_{tt}(r, t) \right) - \frac{1}{2} \int_{t_\Omega(r)}^t \dot{f}_{rr}(t - \tau) \left(\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau) \right) d\tau. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Подставив в условие совместности деформаций (1.12) производные полных компонент деформации в виде

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_{rr} &= \dot{\varepsilon}_{rr}^* + \dot{\Theta}, \quad \dot{\varepsilon}_{tt} = \dot{\varepsilon}_{tt}^* + \dot{\Theta}, \\ \Theta(r, t) &= \Theta_r(r, t) = \Theta_t(r, t) = \varepsilon^T + \varepsilon^{ch}, \end{aligned}$$

получим

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial r} \left(-\nu\dot{\sigma}_{rr}(r, t) + (1 - \nu)\dot{\sigma}_{tt}(r, t) - \frac{E}{2} f_{rr}(0) [\sigma_{rr}(r, t) - \sigma_{tt}(r, t)] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{E}{2} \int_{t_\Omega(r)}^t \dot{f}_{rr}(t - \tau) [\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau)] d\tau + E\Theta_t \right) = \\ &= \frac{1}{r} \left((1 + \nu) (\dot{\sigma}_{rr}(r, t) - \dot{\sigma}_{tt}(r, t)) + \frac{3E}{2} f_{rr}(0) [\sigma_{rr}(r, t) - \sigma_{tt}(r, t)] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3E}{2} \int_{t_\Omega(r)}^t \dot{f}_{rr}(t - \tau) [\sigma_{rr}(r, \tau) - \sigma_{tt}(r, \tau)] d\tau + E(\dot{\Theta}_r - \dot{\Theta}_t) \right). \end{aligned}$$

Преобразование последнего выражения с учетом уравнения равновесия (1.6) и введение вспомогательной функции

$$\chi(r, t) = \frac{\partial \sigma_{tt}}{\partial r} - \frac{1}{r} (\sigma_{rr} - \sigma_{tt}) \quad (1.14)$$

приводит к интегро-дифференциальному уравнению

$$\dot{\chi}(r, t) + \tilde{f}_{rr}(0) \chi(r, t) + \int_{t_\Omega(r)}^t \tilde{f}_{rr}(t - \tau) \chi(r, t) d\tau = \dot{F}(r, t), \quad (1.15)$$

в котором

$$\tilde{f}_{rr} = \frac{E}{2(1-\nu)} f_{rr}, \quad F(r, t) = -\frac{E}{(1-\nu)} \frac{\partial \Theta(r, t)}{\partial r}.$$

Дифференцируя (1.14) по времени с учетом (1.6), получим дифференциальное уравнение второго порядка относительно производной радиального напряжения

$$\frac{\partial^2 \dot{\sigma}_{rr}}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial \dot{\sigma}_{rr}}{\partial r} - \frac{2}{r} \dot{\chi}(r, t) = 0,$$

понизив порядок которого, получим

$$\frac{\partial \dot{\sigma}_{rr}}{\partial r} = \frac{1}{r^4} \left[2 \int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr + c(t) R_1^4 \right], \quad (1.16)$$

откуда

$$\dot{\sigma}_{rr} = \int_{r_{\Omega}(t)}^r \left[2 \int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr + c(t) R_1^4 \right] \frac{dr}{r^4} + \psi(t), \quad (1.17)$$

где $c(t)$, $\psi(t)$ — функции, зависящие от времени и подлежащие определению из граничных условий, $r_{\Omega}(t)$ — граница твердого слоя Ω в рассматриваемый момент времени t .

Предположим, что на растущей поверхности задано внешнее давление $p(t)$:

$$\dot{\sigma}_{rr}(r_{\Omega}(t)) = -\dot{p}(t),$$

тогда из (1.17) имеем:

$$\psi(t) = -\dot{p}(t). \quad (1.18)$$

Если на нерастущей поверхности $r = R_1$ задано внутреннее давление $p_i(t)$, то есть

$$\dot{\sigma}_{rr}(R_1) = -\dot{p}_i(t),$$

то с учетом (1.17), (1.18) получим

$$-\dot{p}_i(t) = -\int_{R_1}^{r_{\Omega}(t)} \left[2 \int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right] \frac{dr}{r^4} - c(t) R_1^4 \int_{R_1}^{r_{\Omega}(t)} \frac{dr}{r^4} - \dot{p}(t),$$

откуда следует, что

$$c(t) = \frac{3r_{\Omega}^3(t)}{R_1(r_{\Omega}^3 - R_1^3)} \left[\dot{p}_i(t) - \dot{p}(t) - 2 \int_{R_1}^{r_{\Omega}(t)} \left(2 \int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right]. \quad (1.19)$$

Используя (1.18), (1.19), получаем окончательное выражение для производной радиального напряжения:

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{rr}(r, t) = & -\dot{p}(t) \frac{r_{\Omega}^3(r^3 - R_1^3)}{r^3(r_{\Omega}^3 - R_1^3)} - \frac{R_1^3(r_{\Omega}^3 - r^3)}{r^3(r_{\Omega}^3 - R_1^3)} \left[\dot{p}_i(t) - \right. \\ & \left. - 2 \int_{R_1}^{r_{\Omega}(t)} \left(\int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right] - 2 \int_r^{r_{\Omega}(t)} \left(\int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Для нахождения производной тангенциального 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 (1.20) окончательно получим

$$\begin{aligned} \dot{\sigma}_{tt}(r, t) = & -\dot{p}(t) \frac{r_{\Omega}^3(2r^3 + R_1^3)}{2r^3(r_{\Omega}^3 - R_1^3)} + \\ & + \frac{R_1^3(r_{\Omega}^3 + 2r^3)}{2r^3(r_{\Omega}^3 - R_1^3)} \left[\dot{p}_i(t) - 2 \int_{R_1}^{r_{\Omega}(t)} \left(\int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} \right] - \\ & - 2 \int_r^{r_{\Omega}(t)} \left(\int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr \right) \frac{dr}{r^4} + \frac{1}{r^3} \int_{R_1}^r \dot{\chi}(r, t) r^3 dr. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Выражения (1.20), (1.21) 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.

Для нахождения давления на подвижной границе фронта воспользуемся условием несжимаемости массы в ходе отверждения [10], которое при продвижении фронта отверждения от $r_{\Omega} - \Delta r$ до r_{Ω} запишется следующим образом:

$$(1 - 2\nu) \Delta p / E + [\varepsilon_y^{ch} + \varepsilon_y^T] = 0, \quad (1.22)$$

где Δp — приращение давления, $\varepsilon_y^T = \alpha_0(T(r_{\Omega}, t) - T_0)$, $\varepsilon_y^{ch} = k_1\alpha(r_{\Omega}, t) + k_2\eta(r_{\Omega}, t)$ — температурная и химическая усадки на границе фронта, определяемые на основе макрокинетической модели. Из уравнения (1.22) определяем изменение давления Δp в точке $r_{\Omega} = r_{\Omega}(t)$ — границе твердого слоя в момент времени t . При этом давление в указанной точке определяется из рекуррентного соотношения

$$p(r_{\Omega}(t)) = p(r_{\Omega} - \Delta r) + \Delta p(r_{\Omega}(t)) \quad (1.23)$$

при выполнении начального условия

$$t = 0 : p(r_{\Omega}) = p_i. \quad (1.24)$$

Таким образом, в формулах (1.20) и (1.21) производная давления $\dot{p}(t)$ определяется численно по мере продвижения фронта реакции, а давление $p_i(t)$ — технологический параметр рассматриваемой задачи.

§ 2. Некоторые результаты численного эксперимента

В данной работе представлены некоторые результаты впервые проведенного численного эксперимента по изложенной выше модели определения напряженно-деформированного состояния формируемого сферического изделия в режиме распространения фронта реакции с учетом давления между сосуществующими твердой и жидкой фазами на подвижной границе фронта [11]. Основной метод расчета макрокинетической модели при определении температурного и конверсионных полей в ходе реакции — метод прогонки (с постоянным и переменным шагом) [12]. Использование этого метода позволяет в каждый момент времени заменять уравнение теплопроводности с нелинейным источником тепла соответствующим разностным линейным соотношением с использованием прогоночных коэффициентов. При этом на каждом временном слое выполняется прямой и обратный ход прогонки: определение указанных прогоночных коэффициентов и нахождение с помощью этих коэффициентов температурных

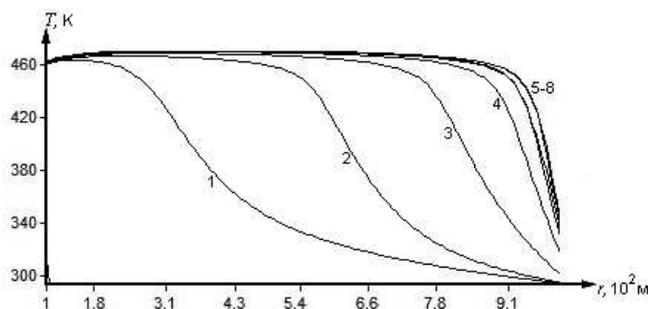


Рис. 1. Пространственно-временное распределение температуры $T = T(r, t)$, кривая 1 – 41692 с, 2 – 42526 с, 3 – 43360 с, 4 – 44193 с, 5 – 45027 с, 6 – 45861 с, 7 – 46695, 8 – 47366 с

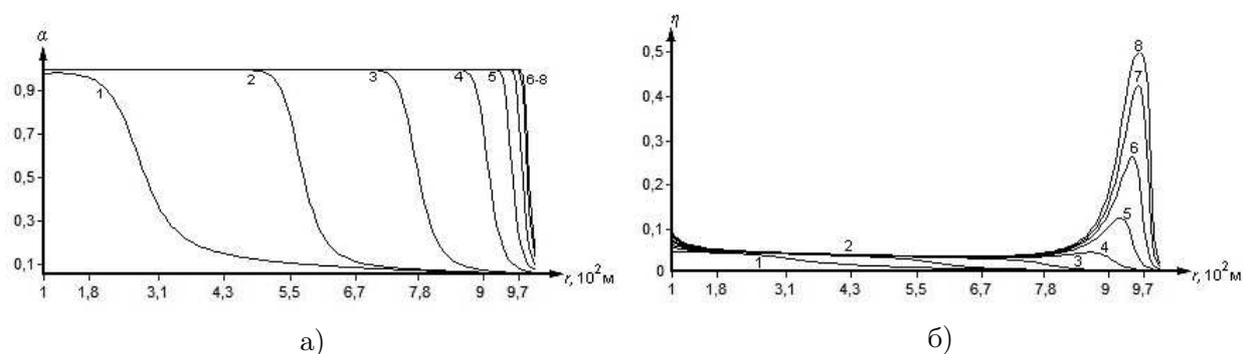


Рис. 2. Пространственно-временное распределение: а) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; б) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; условия на рис. 1

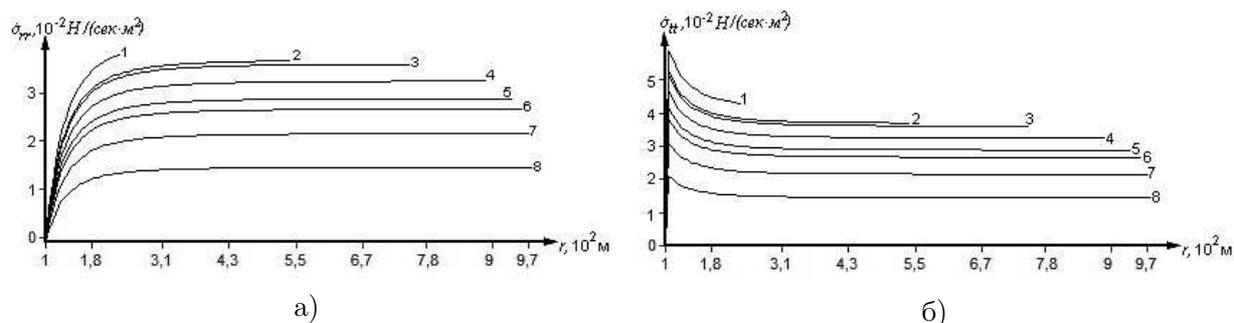


Рис. 3. Пространственно-временное распределение: а) производной радиальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{rr} = \dot{\sigma}_{rr}(r, t)$; б) производной тангенциальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{tt}(r, t)$; условия на рис. 1

значений в каждой точке пространственной сетки. Численное определение производных компонент тензора напряжений по формулам (1.20), (1.21) выполнено с использованием метода трапеций. Варьировались значения следующих технологических параметров процесса: температура T^* и время t^* инициирования реакции, коэффициенты теплообмена с окружающей средой h_0, h на внутренней и внешней граничной поверхности соответственно.

На рис. 1–3 приведены результаты расчета макрокинетической модели (1.1)–(1.3) при температуре $T^* = 313 \text{ K}$, времени инициирования $t^* = 10 \text{ с}$, коэффициентах теплообмена $h_0 = 0.1 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $h = 5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Резкое повышение температуры (рис. 1) вблизи внутренней поверхности изделия связано

с интенсивным протеканием полимеризации (рис. 2 а), в результате которого происходит выделение большого количества тепла. Динамика изменения температурного поля и поля полимеризации характерна для фронтального режима реакции. Понижение температуры к внешней границе вызвано теплообменом с окружающей средой.

Следует отметить, что кристаллизация следует за полимеризацией, и излишки тепла, вызванные ее интенсивным протеканием, тормозят кристаллизацию, что объясняет невысокий уровень степени кристаллизации в областях, прилежащих к внутренней граничной поверхности и в средней части изделия. Снижение же температуры вблизи внешней поверхности, вызванное постепенным завершением процесса полимеризации и теплообменом с окружающей средой, вызывает рост кристаллизации (рис. 2б: кривые 5–8).

Динамика напряженного поля — изменение производной радиальной $\dot{\sigma}_{rr} = \dot{\sigma}_{rr}(r, t)$ и тангенциальной $\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{tt}(r, t)$ компонент напряжения — представлена на рис. 3а, б. Изменение производных демонстрирует возрастающий в каждой точке образца характер самих напряжений, их возрастание от внутренней поверхности к внешней.

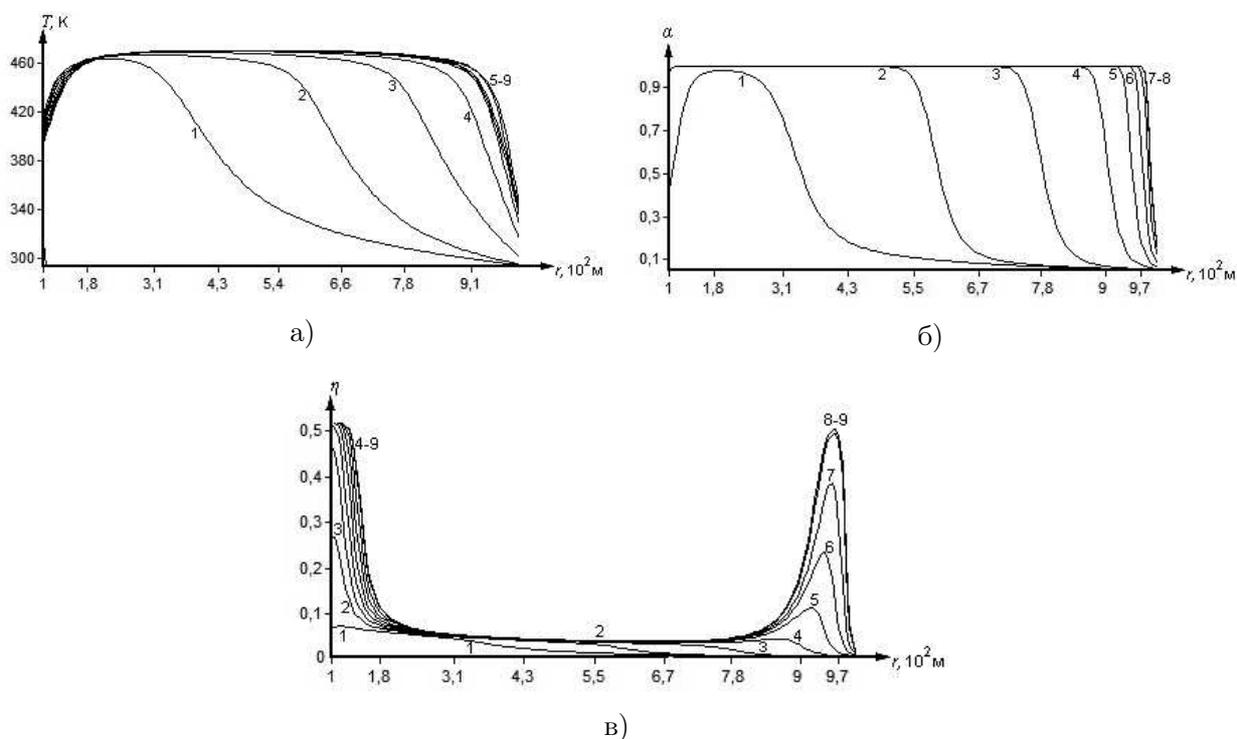


Рис. 4. Пространственно-временное распределение: а) температуры $T = T(r, t)$; б) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; в) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; кривая 1 – 38510 с, 2 – 39296 с, 3 – 40082 с, 4 – 40868 с, 5 – 41654 с, 6 – 42440 с, 7 – 43225 с, 8 – 44011 с, 9 – 44155 с

Увеличение коэффициента теплообмена на внутренней поверхности ($h_0 = 2 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$) приводит к уменьшению температуры (рис. 4а) и замедлению полимеризации (рис. 4б) в слоях, прилежащих к внутренней поверхности, и, как следствие, всплеску кристаллизации (рис. 4в) в указанных областях. Пространственно-временное распределение производных компонент тензора внутренних напряжений качественно не изменяется. Однако уменьшается градиент $\partial \dot{\sigma}_{rr} / \partial r$ производной радиальных напряжений и уменьшаются величины $\dot{\sigma}_{rr}, \dot{\sigma}_{tt}$ в слоях, прилежащих к внутренней граничной поверхности.

Понижение температуры инициирования T^* реакции не меняет качественной картины распределения температурного, конверсионного полей и пространственно-временное распределение напряженного поля. Возрастает продолжительность процесса отверждения. Повышение же температуры инициирования приводит к ускорению процесса. Так, при темпера-

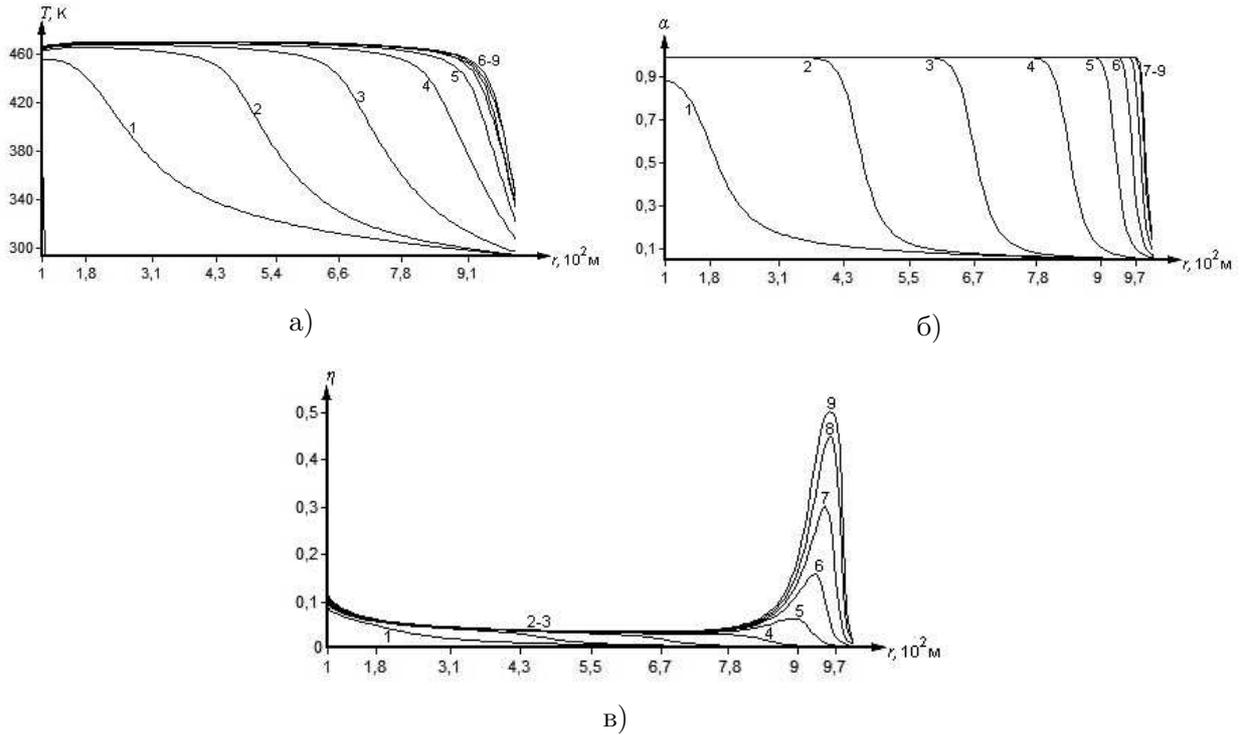


Рис. 5. Пространственно-временное распределение: а) температуры $T = T(r, t)$; б) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; в) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; кривая 1 – 37034 с, 2 – 37839 с, 3 – 38644 с, 4 – 39449 с, 5 – 40254 с, 6 – 41059 с, 7 – 41864, 8 – 42670, 9 – 43245 с

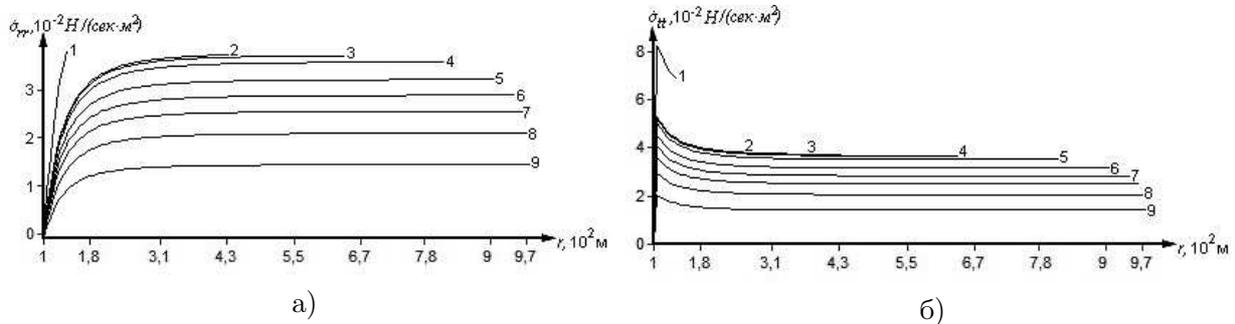


Рис. 6. Пространственно-временное распределение: а) производной радиальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{rr} = \dot{\sigma}_{rr}(r, t)$; б) производной тангенциальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{tt}(r, t)$; условия на рис. 5

туре $T^* = 300 K$ продолжительность отверждения составляет 48660 с, при температуре $T^* = 313 K$ – 47366 с (рис. 1), а при $T^* = 380 K$ и прочих одинаковых условиях отверждение происходит в течение 43245 секунд (рис. 5).

Высокая температура инициирования $T^* = 380 K$ (рис. 5) при сохранении всех прочих условий, соответствующих рис. 1–3, приводит к значительному увеличению производной тангенциального напряжения вблизи внутренней граничной поверхности (рис. 6).

Предположим, что высокая температура инициирования $T^* = 380 K$ поддерживается на внутренней поверхности в течение всего процесса отверждения, а излишки тепла отводятся через внешнюю поверхность – условия конвективного теплообмена с коэффициентом теплообмена $h = 5 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$. Соответствующие результаты расчетов представлены на рис. 7–8. Отметим качественное изменение, по сравнению с предыдущим вариантом (рис. 5), поведения

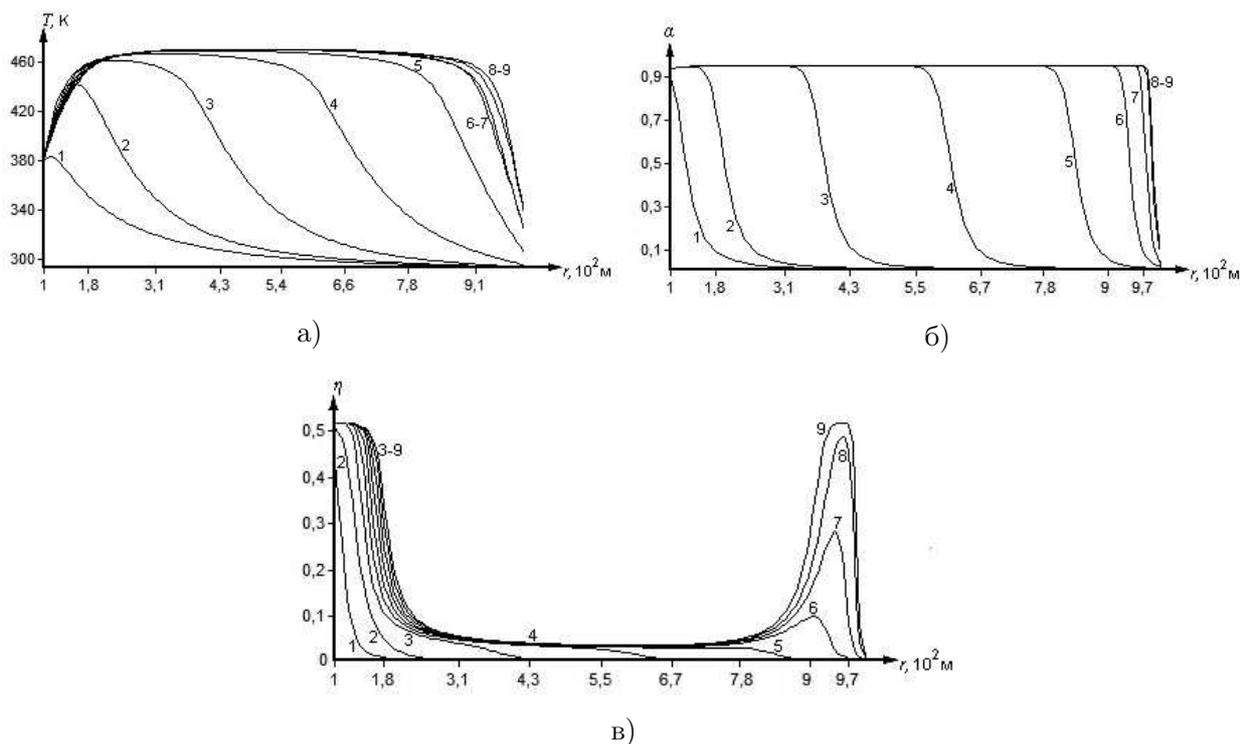


Рис. 7. Пространственно-временное распределение: а) температуры $T = T(r, t)$; б) глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$; в) глубины кристаллизации $\eta = \eta(r, t)$; кривая 1 – 3882 с, 2 – 5176 с, 3 – 6469 с, 4 – 7763 с, 5 – 9057 с, 6 – 10351 с, 7 – 11645 с, 8 – 12939 с, 9 – 13984 с

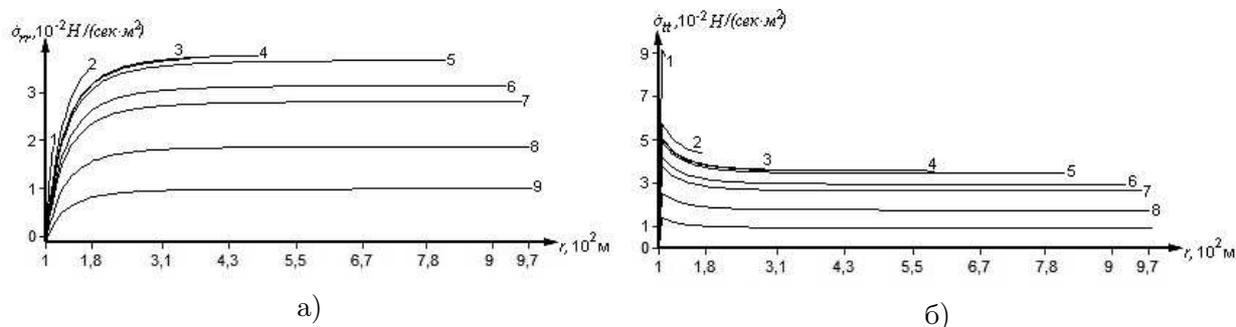


Рис. 8. Пространственно-временное распределение: а) производной радиальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{rr} = \dot{\sigma}_{rr}(r, t)$; б) производной тангенциальной компоненты напряжения $\dot{\sigma}_{tt} = \dot{\sigma}_{tt}(r, t)$; условия на рис. 7

степени кристаллизации: всплеск вблизи внутренней граничной поверхности, вызванный более низким уровнем степени полимеризации и температурного поля. На начальном этапе снижается уровень производной радиального напряжения и увеличивается производная тангенциального напряжения (рис. 8а, б), а на заключительном этапе уровень производных напряжений становится ниже уровня, соответствующего рис. 6.

Значительное повышение коэффициента теплообмена с окружающей средой на внутренней поверхности приводит к существенному изменению характера изменения температурных и конверсионных полей реакции отверждения: фронтальный режим отверждения с распространением фронта от внутренней к внешней поверхности преобразуется в режим отверждения с формированием двух фронтов реакции — из внутренней области изделия к граничным поверхностям. На рис. 9, соответствующем коэффициенту теплообмена $h_0 = 10^3 \text{ м}^{-1}$, показана ди-

намика степени полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$. В подобных случаях представленный выше метод определения напряженного состояния должен быть модифицирован. Математическая модель формирования сферического изделия в условиях двустороннего фронта в данной статье не обсуждается.

Уменьшение коэффициента теплообмена на внешней поверхности при сохранении всех прочих условий, соответствующих рис. 1–3, приводит к постепенному выравниванию температуры (рис. 10, $h = 10 \text{ м}^{-1}$) на достаточно высоком уровне и переходу фронтального режима в объемный, при этом чем меньше коэффициент, тем быстрее происходит выравнивание. Объемному режиму отверждения соответствует другая модель определения напряженного состояния, представленная и подробно проанализированная в работах [8, 9].

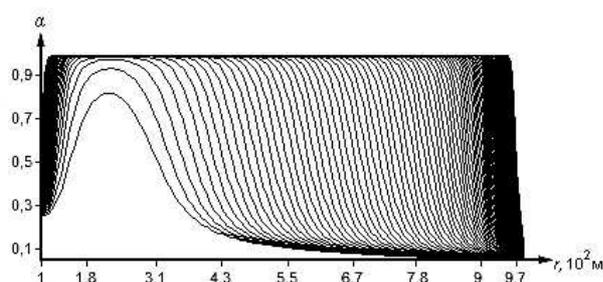


Рис. 9. Пространственно-временное распределение глубины полимеризации $\alpha = \alpha(r, t)$

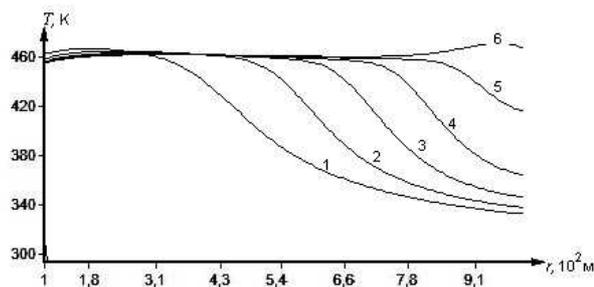


Рис. 10. Пространственно-временное распределение температуры $T = T(r, t)$; кривая 1 – 27220 с, 2 – 27441 с, 3 – 27603 с, 4 – 27795 с, 5 – 27986 с, 6 – 28121 с

Проведенный численный эксперимент показывает неустойчивость процесса отверждения по отношению к реализуемому режиму: фронтальный режим с распространением волны отверждения от внутренней поверхности к внешней может перейти в двусторонний фронт или в объемный режим формирования изделия.

В заключение отметим, что при рассмотрении процессов формирования сферических изделий в условиях, подобных моделируемым в рассмотренной работе, следует учитывать предложенный выше метод определения внутренних напряжений, учитывающий режим проведения реакции отверждения, термовязкоупругие свойства материала.

Значения параметров задачи:

$c = 10^3 \text{ дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; $\rho = 1.1 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$; $\lambda_0 = 0.38 \text{ дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{град})$; $Q_p = 7.5 \cdot 10^7 \text{ дж}/\text{м}^3$; $Q_{cr} = 14 \cdot 10^7 \text{ дж}/\text{м}^3$; $k_{01} = 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$; $k_{02} = 2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; $U = 5.4 \cdot 10^4 \text{ дж}/\text{моль}$; $R_u = 8.4 \text{ дж}/(\text{град} \cdot \text{моль})$; $\epsilon_1 = 0.18$; $\epsilon_2 = 0.05$; $E^a = 3.7 \cdot 10^4 \text{ дж}/\text{моль}$; $\psi = 225 \text{ К}$; $T_f = 493 \text{ К}$; $T_0 = 293 \text{ К}$; $R = 0.1 \text{ м}$; $R_1 = 0.01 \text{ м}$; $\nu = 0.33$; $k_1 = k_2 = -0.05$; $\alpha_0 = 0.25 \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$; $A = 10^2 \text{ сП}$; $E^{vz} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ дж}/\text{моль}$; $E_1 = E = 4.2 \cdot 10^3 \text{ дж}/\text{моль}$; $A_1 = 5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А. Я., Кипин И. А., Болгов С. А., Бегисhev В. П. Альтернативный способ описания кинетики кристаллизации // Инж. физ. ж. — 1984. — Т. 46, №1. — С. 124–128.
2. Болотин В. В., Воронцов А. Н., Мурзыханов Р. Х. Анализ технологических напряжений в намоточных изделиях из композитов на протяжении всего процесса изготовления // Механика композитных материалов. — 1980. — №3. — С. 500–508.
3. Коротков В. Н., Турусов Р. А., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А. Технологические напряжения при отверждении цилиндрических изделий из полимерных композитных материалов // Механика композитных материалов. — 1986. — № 1. — С. 118–123.
4. Арутюнян Н. Х., Дроздов А. Д., Наумов В. Э. Механика растущих вязко-упруго-пластических тел. — М.: Наука, 1987. — 471 с.
5. Bartczak Z. Deformation of high-density polyethylene produced by rolling with side constraints. I. Orientation behavior // J. Appl. Polym. Sci. — 2002. — V. 86. — P. 1396–1404.

6. Холшанов Л. П., Закиев С. Е., Помогайло А. Д. Моделирование фронтальной полимеризации с учетом фазовых переходов во фронте реакции // ДАН. — 2004. — Т. 395, № 2. — С. 211–214.
7. Ошмян В. Г., Патлажан С. А., Remond Y. Принципы структурно-механического моделирования полимеров и композитов // Высокомолек. соед. — Серия А, 2006. — Т. 48, № 9. — С. 1–12.
8. Беляева Н. А. Математические модели деформируемых структурированных материалов. — Сыктывкар: изд-во СыктГУ, 2008. — 116 с.
9. Беляева Н. А. Математическое моделирование деформирования вязкоупругих структурированных полимерных (композитных) систем: автореф. дисс. на соискание ученой степени д-ра физ.-матем. наук. — Пермь, 2009. — 32 с.
10. Беляева Н. А. Деформирование вязкоупругих материалов с изменяющейся структурой // Вестник Сыктывкарского университета. — 2010. — Сер. 1, Вып. 11. — С. 52–75.
11. 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.
12. Самарский А. А. Теория разностных схем. — М.: Наука, 1983. — 616 с.

Поступила в редакцию 29.11.10

N. A. Belyaeva, E. S. Dovzhko

Tension of frontally formed spherical product

Frontal formation of a spherical product within the limits of the untied theory of termoviscoelasticity is considered. The tension of a formed product is defined in terms of continuously growing body. The full tension tensor is given on the growing surface. The pressure from the liquid layer on the formed solid part is taken into account.

Keywords: polymerization, crystallization, frontal regime, termoviscoelasticity, untied theory, continuously increase, inherent technological stresses.

Mathematical Subject Classifications: 74-XX

Беляева Надежда Александровна, д. ф.-м. н., кафедра математического моделирования и кибернетики, Сыктывкарский государственный университет. 167001, Россия, г. Сыктывкар, Октябрьский пр., 55.

E-mail: belyaevana@mail.ru

Довжко Елена Сергеевна, студент, кафедра математического моделирования и кибернетики, Сыктывкарский государственный университет. 167001, Россия, г. Сыктывкар, Октябрьский пр., 55.

E-mail: itistime@mail.ru