

УДК 539.376

## ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ВЯЗКОУПРУГОГО ТЕЛА В УСЛОВИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Т. Г. Завьялова, Н. А. Труфанов

Пермский государственный технический университет, 614600 Пермь  
E-mail: vmm@cpl.pstu.ac.ru

Рассматривается проблема описания термомеханического поведения вязкоупругих полимерных материалов в условиях их охлаждения после изготовления, сопровождающегося кристаллизацией. Предлагается вариант построения феноменологических определяющих соотношений, непрерывным образом отражающих связь тензоров напряжений и деформаций в широком диапазоне изменения температур. Соотношения основаны на представлении среды в виде композиции расплавленного и полностью закристаллизованного материала с учетом истории непрерывного зарождения и деформирования новой фазы в интервале температур фазовых превращений. Для определения материальных функций и констант предполагается проведение экспериментов на образцах при температурах, соответствующих отдельным фазовым состояниям. Приводятся результаты экспериментов и численного анализа полей перемещений, возникающих при отверждении круглой полиэтиленовой пластины.

Ключевые слова: полимеры, вязкоупругость, фазовый переход.

Разработка математических моделей механического поведения вязкоупругих тел в условиях фазового перехода представляет большой интерес [1–3] для описания эволюции напряженно-деформированного состояния изделий из полимерных материалов, проявляющих склонность к кристаллизации в процессе их изготовления. Известно, что некоторые полимерные материалы (полиэтилен, капролон и др.), находясь в расплавленном виде в аморфном состоянии, при охлаждении могут образовывать кристаллические структуры, относительная доля которых в объеме материала (относительная степень кристаллизации) зависит от природы материала и режима охлаждения [4]. При этом процесс кристаллизации в полимерах протекает чаще всего без выраженного фронта кристаллизации и в силу низкой теплопроводности сопровождается значительной температурной и как следствие деформационной неоднородностью. В результате в материале формируются технологические и остаточные напряжения, которые могут приводить к возникновению микродефектов, снижению эксплуатационных качеств изделий и даже к их разрушению еще на стадии изготовления. Модели поведения таких сред должны включать определяющие соотношения, единым образом описывающие связь тензоров напряжений и деформаций в широком интервале температур, включающем диапазон фазовых превращений.

1. Рассмотрим построение определяющего соотношения для кристаллизующейся вязкоупругой среды в случае одноосного напряженного состояния при малости деформаций в рамках следующих гипотез и положений:

— кристаллизующаяся полимерная система в каждый момент времени в каждой точке системы рассматривается как смесь расплава полимера и полностью закристаллизовавшегося продукта, относительная доля которых в общем объеме характеризуется степенью кристаллизации  $\alpha(t)$ ;

— материал в процессе превращения остается макроизотропным;

— для описания поведения расплава полимера принимается соотношение линейной вязкоупругости, при этом, с учетом малости характерного времени релаксации расплава полимера по отношению к времени релаксации кристаллической фазы и времени процесса кристаллизации, предполагается, что для аморфной фазы функция релаксации является постоянной величиной, равной значению длительного модуля упругой аморфной фазы;

— элементарная частица зарождающейся кристаллической фазы характеризуется некоторым начальным напряжением, равным напряжению в расплаве полимера на момент кристаллизации;

— напряжения в кристаллизующемся полимере определяются согласно принципу суперпозиции напряжений теории линейной вязкоупругости.

Пусть в момент времени  $t_1$  закристаллизовалась доля полимера, характеризуемая приращением степени кристаллизации  $\Delta\alpha_1 = \Delta\alpha(t_1)$ , и произошло приращение деформации  $\Delta\varepsilon(t_1)$ . В последующие моменты времени  $t_2, t_3, \dots, t_k$  произошли соответствующие приращения деформаций  $\Delta\varepsilon(t_2), \Delta\varepsilon(t_3), \dots, \Delta\varepsilon(t_k)$ . В соответствии с принципом суперпозиции Больцмана [5] напряжения, возникающие в рассматриваемой части вязкоупругого полимера в момент времени  $t_k > t_1$ , являются суммой напряжений, возникших в ней в моменты времени  $t_1, t_2, \dots, t_k$  от соответствующих приращений деформаций:

$$\sigma_1(t_k) = \Delta\alpha_1[R(t_k - t_1, t_1 - t_1) \Delta\varepsilon(t_1) + R(t_k - t_1, t_2 - t_1) \Delta\varepsilon(t_2) + \dots + R(t_k - t_1, t_k - t_1) \Delta\varepsilon(t_k)] + \sigma_{01},$$

где  $R(t, \tau)$  — функция релаксации материала, характеризующая его механические свойства;  $\sigma_{01} = \Delta\alpha_1 E_{a,\infty} \varepsilon(t_0)$  — начальное напряжение для кристаллической фазы полимера, закристаллизовавшегося в момент времени  $t_1$ ;  $E_{a,\infty}$  — длительный модуль упругости полимера в аморфном состоянии.

Для доли полимера, закристаллизовавшегося в момент времени  $t_2$ , справедливо следующее выражение для напряжения в момент времени  $t_k$ :

$$\sigma_2(t_k) = \Delta\alpha_2[R(t_k - t_2, t_2 - t_2) \Delta\varepsilon(t_2) + R(t_k - t_2, t_3 - t_2) \Delta\varepsilon(t_3) + \dots + R(t_k - t_2, t_k - t_2) \Delta\varepsilon(t_k)] + \sigma_{02},$$

где  $\sigma_{02}$  — начальное напряжение для кристаллической фазы полимера, закристаллизовавшегося в момент времени  $t_2$ ,  $\sigma_{02} = \Delta\alpha_2 E_{a,\infty} (\varepsilon(t_0) + \Delta\varepsilon(t_1))$ .

Рассмотрим  $k$ -й дискретный шаг по превращению  $\Delta\alpha_k$ , соответствующий моменту времени  $t_k$ . Рассуждая аналогично, запишем:

$$\sigma_k(t_k) = \Delta\alpha_k[R(t_k - t_k, t_k - t_k) \Delta\varepsilon(t_k)] + \sigma_{0k},$$

где  $\sigma_{0k} = \Delta\alpha_k E_{a,\infty} [\varepsilon(t_0) + \Delta\varepsilon(t_1) + \dots + \Delta\varepsilon(t_{k-1})]$ .

Напряжения в кристаллической фазе в момент времени  $t > t_k$  могут быть получены как сумма напряжений, возникших в ней в моменты времени  $t_1, t_2, \dots, t_k$ . Осуществляя в полученном выражении предельный переход по деформациям и степени кристаллизации, получим выражение для напряжения кристаллической фазы:

$$\sigma_{cr}(t) = \int_0^{\alpha(t)} \left( \int_{\omega}^t R(t - \omega, \tau - \omega) d\varepsilon(\tau) \right) d\alpha(\omega) + \sigma_{01} + \sigma_{02} + \dots + \sigma_{0k}.$$

Считая деформации кристаллической фазы и расплава одинаковыми, напряжения в системе получим как сумму напряжений, возникающих в кристаллической фазе и расплаве. Учитывая также, что  $\sigma_{01} + \sigma_{02} + \dots + \sigma_{0k} = E_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} \varepsilon(\tau) d\alpha(\tau)$ , для одноосного напряженного состояния соотношение можно записать следующим образом:

$$\sigma(t) = E_{a,\infty}(1 - \alpha(t))\varepsilon(t) + \int_0^{\alpha(t)} \left( \int_{\omega}^t R(t - \omega, \tau - \omega) d\varepsilon(\tau) \right) d\alpha(\omega) + E_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} \varepsilon(\tau) d\alpha(\tau).$$

С учетом температурных деформаций и структурной усадки, которая сопровождает фазовый переход, напряжение в системе имеет вид

$$\sigma(t) = E_{a,\infty}[\varepsilon(t) - \varepsilon_{T,a}(t)](1 - \alpha(t)) + \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R(t - \omega, \tau - \omega) d(\varepsilon(\tau) - \varepsilon_{T,cr}(\tau) + kh(\tau - \omega)) \right] d\alpha(\omega) + E_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} (\varepsilon(\tau) - \varepsilon_{T,a}(\tau)) d\alpha(\tau), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{T,a}$ ,  $\varepsilon_{T,cr}$  — температурные деформации для аморфной и кристаллической фаз;  $k$  — коэффициент структурной усадки;  $h$  — функция Хевисайда, отражающая тот факт, что деформация структурной усадки частички полимера, закристаллизовавшейся в момент времени  $\omega$ , вносит свой вклад в общую деформацию только начиная со времени ее зарождения.

Если предположить отсутствие релаксации в кристаллической фазе и не учитывать начальные напряжения в кристаллической фазе кристаллизующейся системы, то из (1) как частный случай следует определяющее соотношение, предложенное ранее в работе [6]:

$$\sigma(t) = E_{a,\infty}(1 - \alpha(t))\bar{\varepsilon}_a(t) + E_{cr} \int_0^{\alpha(t)} [(\bar{\varepsilon}_{cr}(t) - \bar{\varepsilon}_{cr}(\omega)) + k] d\alpha(\omega),$$

$$\bar{\varepsilon}_a(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_{T,a}(t), \quad \bar{\varepsilon}_{cr}(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_{T,cr}(t),$$

которое можно условно называть моделью кристаллизующейся среды в “упругом приближении”. Здесь  $E_{cr}$  — модуль упругости кристаллической фазы.

**2.** Проиллюстрируем определяющее соотношение (1) на примере решения модельной задачи об эволюции напряжения в заземленном по торцам стержне из полимерного материала в рамках одноосного напряженного состояния. Вследствие изменения температуры во времени материал последовательно проходит стадии расплава, затвердевания, полностью затвердевшего продукта, плавления. В ходе замкнутого температурного цикла стержень сначала охлаждается с постоянной скоростью равномерно по всей длине от некоторой начальной температуры, причем начальная температура стержня выше температуры плавления материала. После понижения температуры ниже температуры плавления начинается процесс кристаллизации. Стержень продолжает охлаждаться до температуры, при которой процесс кристаллизации полностью завершается и выдерживается при этой температуре некоторое время. Затем стержень равномерно нагревается с постоянной скоростью до начальной температуры, в ходе чего материал стержня полностью переходит из кристаллической фазы в аморфную.

Для данного примера зависимости функции релаксации и степени превращения от времени были выбраны в следующем виде:

$$R(t) = E_{cr}[1 - (1 - \exp(-t/B))(1 - E_{cr,\infty}/E_{cr})]; \quad (2)$$

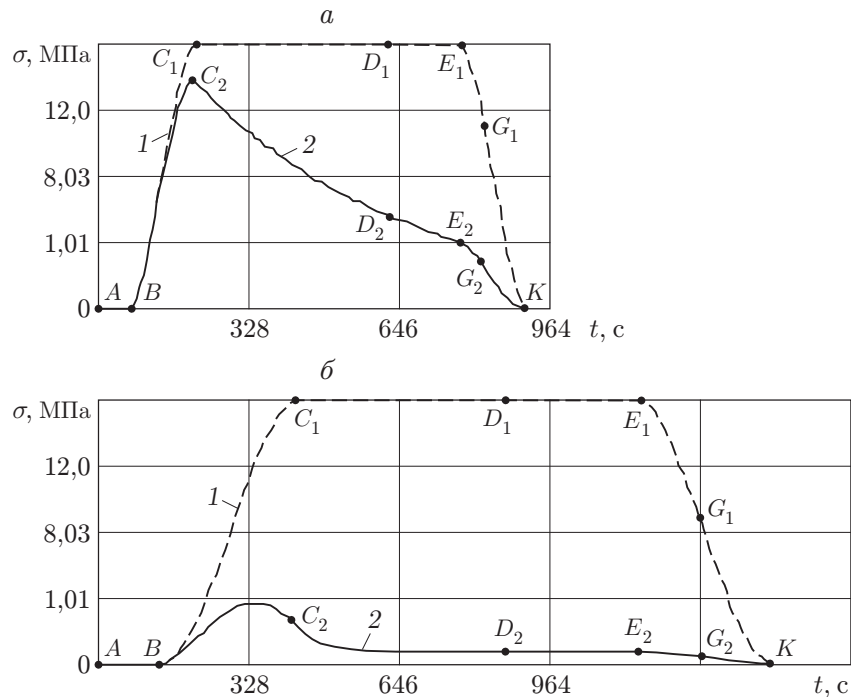


Рис. 1. Зависимость напряжений в стержне от времени:

*a* — скорость изменения температуры 0,5 К/с, время кристаллизации 150 с; *б* — скорость изменения температуры 0,25 К/с, время кристаллизации 300 с; кривые 1, 2 — расчеты без учета и с учетом вязкоупругих свойств кристаллической фазы соответственно

$$\alpha(t) = (1 + \sin(t/A - \pi/2))/2, \quad t \in [0, t_{cr}], \quad (3)$$

где  $E_{cr,\infty}$  — длительный модуль упругости в кристаллическом состоянии; момент времени  $t = 0$  в уравнении (3) соответствует началу процесса кристаллизации;  $A = t_{cr}/\pi$ ,  $t_{cr}$  — время процесса кристаллизации, параметр  $A$  позволяет варьировать скорость процесса кристаллизации (с целью учета влияния скорости изменения температуры материала на скорость процесса кристаллизации);  $B = 5$  с. Начальная температура стержня  $T_0 = 450$  К, температура плавления  $T_m = 415$  К, температура, до которой охлаждается полимер  $T^* = 340$  К. Вид зависимостей (2), (3) и параметры, входящие в (1)–(3), соответствуют полиэтилену низкого давления (ПЭНД). Их конкретные значения приведем ниже.

На рис. 1 приведены зависимости напряжения, возникающего в стержне, от времени для двух случаев, различающихся скоростью изменения температуры в стержне и временем протекания процессов кристаллизации и плавления. Кроме того, напряжения были рассчитаны с использованием двух типов определяющих соотношений: с учетом и без учета вязкоупругих свойств кристаллической фазы. Участок кривых  $AB$  соответствует стадии расплава материала ( $\alpha = 0$ ,  $\Delta T < 0$ ), участок  $BC_i$  ( $i = 1, 2$ ) отражает процесс формирования напряжений на стадии кристаллизации ( $\Delta\alpha > 0$ ,  $\Delta T < 0$ ). После завершения процесса кристаллизации температура стержня фиксируется, участки кривых  $C_iD_i$  соответствуют выдержке полностью закристаллизовавшегося стержня при постоянной температуре ( $T = 340$  К,  $\alpha = 1$ ), на участке  $D_iE_i$  стержень нагревается до температуры плавления ( $\alpha = 1$ ,  $\Delta T > 0$ ), после чего, продолжая нагреваться с постоянной скоростью, плавится — участок  $E_iG_i$  ( $\Delta\alpha < 0$ ,  $\Delta T > 0$ ) — и в полностью расплавленном состоянии приходит к начальной температуре — участок  $G_iK$  ( $T = T_0$ ,  $\alpha = 0$ ).

Из рис. 1 видно, что уже на стадии формирования кристаллической фазы уровень напряжения, рассчитанного с учетом вязкоупругих свойств кристаллической фазы, оказывается существенно ниже уровня напряжения, полученного в предположении упругого поведения полимера в кристаллическом состоянии. При постоянной температуре в полностью закристаллизовавшемся материале происходит ярко выраженная релаксация напряжений. Кроме того, при уменьшении в два раза скорости процесса кристаллизации и скорости изменения температуры в стержне различие между максимальными значениями напряжений, рассчитанных по обеим моделям, значительно увеличивается, а при менее высоких скоростях кристаллическая фаза полимера успевает выйти в состояние, соответствующее длительному модулю упругости.

Таким образом, рассмотренный пример показывает, что при определенных скоростях процессов в полимерном материале учет вязкоупругих свойств кристаллической фазы полимера может приводить к существенным количественным и качественным отличиям в эволюции напряженного состояния от закономерностей, полученных по упругим моделям.

**3.** Следует отметить, что физическое соотношение (1) в каждый момент времени представляет напряжения в кристаллизующейся системе в виде суперпозиции напряжений в бесконечном числе параллельно соединенных элементов, подчиняющихся законам поведения упругости и вязкоупругости. Следовательно, как и в теории линейной упругости и вязкоупругости [5, 7], возможна запись физических соотношений для сложного напряженного состояния, являющихся результатом переноса формы связи напряжений и деформаций в одноосном случае на форму связи шаровых и девиаторных компонент тензоров напряжений и деформаций. Такое обобщение соотношений (1) для изотропного полимера приводит к выражениям

$$\hat{\sigma}(t) - \sigma(t)\hat{E} = \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_1(t - \omega, \tau - \omega) d(\hat{\varepsilon}(\tau) - \theta(\tau)\hat{E}/3) \right] d\alpha(\omega); \quad (4)$$

$$\sigma(t) = B_{a,\infty}(\theta(t) - \theta_{T,a}(t))(1 - \alpha(t)) +$$

$$+ \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_2(t - \omega, \tau - \omega) d(\theta(\tau) - \theta_{T,cr}(\tau)) + 3kR_2(t - \omega, 0) \right] d\alpha(\omega) +$$

$$+ B_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} (\theta(\tau) - \theta_{T,a}(\tau)) d\alpha(\tau), \quad (5)$$

где  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{\varepsilon}$  — тензоры напряжений и деформаций соответственно;  $R_1(t, \tau)$ ,  $R_2(t, \tau)$  — независимые функции сдвиговой и объемной релаксации кристаллической фазы;  $\theta = \varepsilon_{kk}$  — объемная деформация;  $\hat{E}$  — единичный тензор;  $\sigma = \sigma_{kk}/3$  — среднее нормальное напряжение;  $B_{a,\infty}$  — длительный объемный модуль аморфной фазы;  $\theta_{T,a}$ ,  $\theta_{T,cr}$  — температурные объемные деформации полимера в аморфном и кристаллическом состоянии.

Механические свойства полимеров зависят от температуры. Если в состоянии, соответствующем равновесной степени кристаллизации, материал проявляет терморологически простое поведение [5, 7] в опытах на сдвиговую и на объемную релаксацию (или ползучесть), то возможно использование принципа температурно-временной аналогии с двумя независимыми функциями температурно-временного сдвига (для функции объемной релаксации и для функции сдвиговой релаксации).

Существенным преимуществом подхода является возможность описания поведения материала в условиях фазового перехода на основе физических уравнений, содержащих

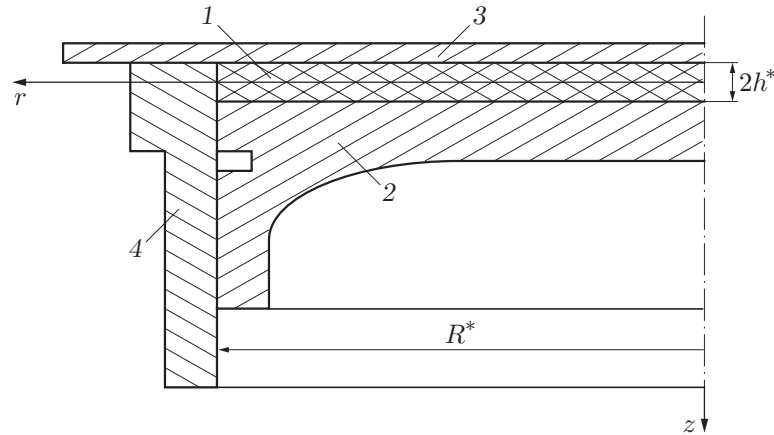


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — пластина из ПЭНД; 2 — дно; 3 — крышка; 4 — стальной стакан

материальные функции и константы, определенные из методически хорошо отлаженных экспериментов на образцах из материала в стабильном состоянии вне фазового и релаксационного переходов: в полностью закристаллизованном или полностью аморфном состоянии. Для использования полученных физических соотношений необходимо знание следующих зависимостей и констант:  $R_1(t, \tau)$ ,  $R_2(t, \tau)$ ,  $\alpha(t)$ ,  $T(t)$ ,  $B_{a, \infty}$ ,  $k$ , коэффициентов температурного расширения полимера в вязкотекучем и кристаллическом состояниях ( $a_a$  и  $a_{cr}$  соответственно).

С использованием подхода, изложенного в работе [8], выполнен термодинамический анализ построенных физических соотношений. Установлена необходимость учета в физических соотношениях начальных напряжений для кристаллической фазы полимера, в противном случае кристаллизующаяся система оказывается диссипативной даже в случае упругой аппроксимации механических свойств полимера.

4. Для проверки достоверности полученных физических соотношений (4), (5) было проведено сопоставление результатов численного решения и экспериментальных данных по определению полей перемещений круглой пластины из полиэтилена низкого давления к моменту завершения процесса кристаллизации.

В лабораторных условиях были изготовлены пластины из полиэтилена толщиной 6,14 и 5,65 мм и диаметром 90 мм. В ходе эксперимента пластина помещалась в установку (рис. 2), которая затем прогревалась до температуры  $T \approx 170 \div 180$  °С. При этом процесс плавления полимера полностью завершался. После извлечения установки из печи осуществлялось охлаждение пластины, сопровождающееся кристаллизацией полиэтилена. При этом были реализованы два режима охлаждения.

1. Начальная температура  $T_0 = 170$  °С. После извлечения установки из печи пластина толщиной 6,14 мм вместе с крышкой 5 с охлаждается под водой, температура которой 16 °С, затем 5 с — на воздухе, остальное время — охлаждение без крышки под струей воды, имеющей температуру 16 °С.

2. Начальная температура  $T_0 = 180$  °С. Начальный этап охлаждения пластины толщиной 5,65 мм — 10 с с крышкой под водой, температура которой 20 °С, 5 с — распылением (температура воды 20 °С), затем — охлаждение без крышки водяным душем (температура воды 16 °С).

Неоднородность температурного и конверсионного полей по толщине пластины, формирующаяся в ходе процесса охлаждения, приводит к возникновению технологических и остаточных напряжений и деформированию пластины. К моменту завершения процесса

кристаллизации пластина становится выпуклой в направлении поверхности охлаждения. Прогибы пластины определялись с помощью толщиномера.

Краевая задача термомеханики для кристаллизующегося полимера, в рамках которой был проведен численный анализ эволюции напряженно-деформированного состояния (НДС) пластины, распадается на две самостоятельные задачи: теплокинетическую и краевую, которые решаются последовательно (влияние НДС на процесс кристаллизации не учитывается). Решение ведется в цилиндрической системе координат.

Постановка теплокинетической задачи включает [4]:

— нестационарное уравнение теплопроводности с переменными коэффициентами

$$c(T)\rho(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho(T)\dot{Q}; \quad (6)$$

— уравнение кинетики неизотермической кристаллизации

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1 \exp \left( -\frac{U_1}{RT} - \frac{\psi}{T_p - T} \right) (1 + A_0\alpha)(\alpha_p(T) - \alpha), \quad (7)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности материала;  $\dot{Q} = Q_k \dot{\alpha}$  — скорость выделения тепла в ходе протекания реакции кристаллизации;  $Q_k$  — тепловой эффект реакции кристаллизации;  $\alpha$  — степень кристаллизации материала, которая в ходе процесса изменяется от нуля до некоторого предельного значения, зависящего от температуры и представляющего собой равновесную степень кристаллизации  $\alpha_{eq}$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_p$  — температура плавления;  $K_1$ ,  $U_1$ ,  $\psi$ ,  $A_0$  — макрокинетические константы, определяемые экспериментально;  $r$ ,  $z$  — радиальная и осевая координаты соответственно;

— граничные и начальные условия

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad \alpha = 0, \quad z = -h^*: \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = H(T_s - T),$$

$$r = R^*: \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad z = h^*: \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0,$$

где  $T_0$  — начальная температура;  $H$  — коэффициент теплоотдачи;  $T_s$  — температура охлаждающей среды;  $R^*$ ,  $2h^*$  — радиус и толщина пластины.

Результатом решения теплокинетической задачи являются пространственно-временные поля распределения температуры и степени кристаллизации, с учетом которых решается задача определения НДС изделия. Постановка краевой квазистатической задачи отыскания НДС затвердевающей системы включает физические соотношения (4), (5) в виде

$$\sigma_{rr} = \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_1(t-\omega, \tau-\omega) d(\varepsilon_{rr}(\tau) - \theta(\tau)/3) \right] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty}(\theta(t) - 3a_a(T(t) - T_0))(1 - \alpha(t)) +$$

$$+ B_{cr} \int_0^{\alpha(t)} [\theta(t) - \theta(\omega) - 3a_{cr}(T(t) - T(\omega)) + 3k] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} (\theta(\tau) - 3a_a(T(\tau) - T_0)) d\alpha(\tau),$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{\varphi\varphi} &= \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_1(t-\omega, \tau-\omega) d(\varepsilon_{\varphi\varphi}(\tau) - \theta(\tau)/3) \right] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty}(\theta(t) - 3a_a(T(t) - T_0))(1 - \alpha(t)) + \\
&+ B_{cr} \int_0^{\alpha(t)} [\theta(t) - \theta(\omega) - 3a_{cr}(T(t) - T(\omega)) + 3k] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} (\theta(\tau) - 3a_a(T(\tau) - T_0)) d\alpha(\tau), \\
\sigma_{zz} &= \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_1(t-\omega, \tau-\omega) d(\varepsilon_{zz}(\tau) - \theta(\tau)/3) \right] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty}(\theta(t) - 3a_a(T(t) - T_0))(1 - \alpha(t)) + \\
&+ B_{cr} \int_0^{\alpha(t)} [\theta(t) - \theta(\omega) - 3a_{cr}(T(t) - T(\omega)) + 3k] d\alpha(\omega) + B_{a,\infty} \int_0^{\alpha(t)} (\theta(\tau) - 3a_a(T(\tau) - T_0)) d\alpha(\tau), \\
\tau_{rz} &= \int_0^{\alpha(t)} \left[ \int_{\omega}^t R_1(t-\omega, \tau-\omega) d\varepsilon_{rz}(\tau) \right] d\alpha(\omega),
\end{aligned}$$

где принято  $R_2(t, \tau) = B_{cr}$  (так как авторам не удалось найти информацию о функции объемной релаксации для ПЭНД),  $B_{cr}$  — объемный модуль кристаллической фазы; а также — уравнения равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi}}{r} = 0, \quad \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\tau_{rz}}{r} = 0; \quad (8)$$

— соотношения Коши

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad \varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad \varepsilon_{rz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right); \quad (9)$$

— краевые условия в зависимости от этапа рассматриваемого процесса:

$$r = R^*: \quad u_r = u_z = 0, \quad r = 0: \quad u_r = 0; \quad (10)$$

$$r = R^*: \quad u_r = u_z = 0, \quad r = 0: \quad u_r = 0, \quad z = h^*: \quad u_z = 0, \quad (11)$$

где  $u_r, u_z$  — компоненты вектора перемещений в цилиндрической системе координат. Ограничения по перемещениям (11) соответствуют начальной стадии процесса кристаллизации, когда пластина стремится стать выпуклой в направлении дна, которое препятствует ее деформированию.

Разработка алгоритма численной реализации задачи (4)–(11) рассмотрена в работе [9]. В ходе численного решения задачи по определению полей температуры и степени кристаллизации в пластине на поверхности охлаждения задавались условия конвективного теплообмена с коэффициентами теплоотдачи, различными для отдельных этапов охлаждения. Для первого режима охлаждения:  $H_1 = 450$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $H_2 = 100$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $H_3 = 800$  Вт/(м<sup>2</sup>·К); для второго режима охлаждения:  $H_1 = 450$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $H_2 = 300$  Вт/(м<sup>2</sup>·К),  $H_3 = 550$  Вт/(м<sup>2</sup>·К). Были приняты следующие значения теплофизических и механических параметров ПЭНД:  $K_1 = 2,33 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>,  $U_1 = 30\,200$  Дж/моль,  $\Psi = 182$  К,  $T_m = 415$  К,  $A_0 = 82$ ,  $Q_k = 164\,000$  Дж/кг,  $k = 0,1$  [4, 10];  $E_{a,\infty} = 1,25 \cdot 10^7$  Па,  $\nu_a = 0,49$ ,  $a_a = 2,8 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>,  $E_{cr} = 1,6 \cdot 10^8$  Па,  $\nu_{cr} = 0,35$ ,  $a_{cr} = 0,9 \cdot 10^{-5}$  К<sup>-1</sup> [11–15]. Зависимость механических свойств полиэтилена от температуры учитывалась с применением



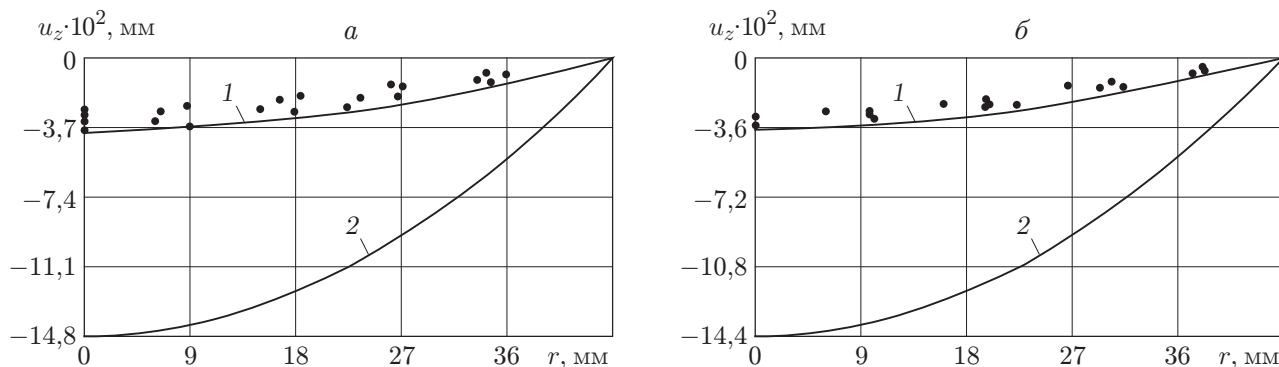


Рис. 3. Зависимость осевых перемещений точек пластины, лежащих на поверхности охлаждения, от радиуса к моменту завершения процесса кристаллизации: кривые 1, 2 — расчеты с учетом и без учета вязкоупругих свойств кристаллической фазы полиэтилена; точки — эксперимент

принципа температурно-временной аналогии с использованием данных работы [13]. Зависимости теплоемкости, коэффициента теплопроводности, плотности, равновесной степени кристаллизации ПЭНД от температуры взяты из работ [4, 10–12].

На рис. 3 представлены зависимости осевых перемещений  $u_z$  точек пластины, лежащих на поверхности охлаждения, от радиуса для двух режимов охлаждения, полученные: экспериментально (точки); с использованием предлагаемых в данной работе физических соотношений (4), (5) (кривые 1); с использованием соотношений, предполагающих упругое поведение полимера в закристаллизованном состоянии (кривые 2).

Как видно из рисунка, наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных данных и численных результатов, полученных с использованием физических соотношений, учитывающих вязкоупругие свойства кристаллической фазы полимера: для точек вблизи оси симметрии расхождение результатов составляет порядка 20 %. Неучет релаксационных свойств приводит (кривые 2) к значительным расхождениям с экспериментом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Н. Х., Дроздов А. Д., Наумов В. Э. Механика растущих вязкоупругопластических тел. М.: Наука, 1987.
2. Болотин В. В., Воронцов А. Н. Образование остаточных напряжений в изделиях из слоистых композитов в процессе отверждения // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 790–795.
3. Томашевский В. Т., Яковлев В. С. Определяющие уравнения полимерных систем со структурными и реологическими переходами // 7-й Всесоюз. съезд по теоретической и прикладной механике: Аннот. докл. М.: Б. и., 1991. С. 341–342.
4. Малкин А. Я., Бегишев В. П. Химическое формование полимеров. М.: Химия, 1991.
5. Ильюшин А. А., Победря Б. Е. Основы математической теории термовязко-упругости. М.: Наука, 1970.
6. Shardakov I. N., Matveyenko V. P., Pistsov N. V., Beghishev V. P. Simulation of thermomechanical processes in crystallising polymer // Polym. Engng and Sci. 1997. V. 37, N 8. P. 1270–1279.
7. Работнов Ю. Н. Элементы наследственной механики твердого тела. М.: Наука, 1977.
8. Москвитин В. В. Циклические нагружения элементов конструкции. М.: Наука, 1981.

9. **Труфанов Н. А., Сметанников О. Ю., Завьялова Т. Г.** Численное решение краевых задач механики полимеров с учетом фазовых и релаксационных переходов // Мат. моделирование. 2000. Т. 12, № 7. С. 45–50.
10. **Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С.** Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
11. **Теплофизические** и реологические характеристики полимеров: Справ. / Под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1977.
12. **Пивень А. Н., Гречанная Н. А., Чернобыльский Н. И.** Теплофизические свойства полимерных материалов. Киев: Вища шк., 1976.
13. **Гольдман А. Я.** Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов. Л.: Химия, 1988.
14. **Энциклопедия** полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
15. **Нильсен Л.** Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.

*Поступила в редакцию 20/IX 2004 г.*

---