



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ВСЕ ГРАНИ МАТЕМАТИКИ И МЕХАНИКИ

**Сборник статей
Всероссийской молодежной
научной конференции студентов**

Томск, 27 мая – 1 июня 2021 г.



ТОМСК
«Издательство НТЛ»
2021

Численное моделирование кристаллизации полипропилена в сдвиговом потоке

Ю.М. Колаян, Е.И. Борзенко

*Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

Проведено численное исследование процесса кристаллизации расплава полукристаллического полимерного материала в плоском зазоре при изотермических и неизотермических условиях в состоянии покоя и в случае простого сдвига. Математическая модель кристаллизации основана на теории Колмогорова – Аврами с учетом влияния сдвигового потока и теплового состояния на скорость образования центров кристаллизации. Численное решение задачи получено с помощью метода Рунге – Кутты. Построены зависимости времени полукристаллизации, относительной доли термически индуцированных ядер в зависимости от термомеханических условий. Проведено сравнение с результатами других авторов.

Ключевые слова: *полукристаллический полимер, сферолиты, сдвиговый поток, степень кристаллизации, численный метод.*

Поведение термопластичных полукристаллических полимеров в процессе переработки, а также характеристики конечного изделия определяются структурой материала, образованной при кристаллизации. Прогнозирование конечной морфологии очень важно для правильной организации технологических процессов. Использование метода математического моделирования позволяет качественно и количественно исследовать процесс течения полимерных материалов. Реализация модели кинетики кристаллизации, которая учитывает термические и механические эффекты, дает возможность с достаточной точностью прогнозировать свойства конечного изделия.

При охлаждении покоящегося расплава полукристаллического полимера ниже температуры плавления в нем образуются аморфно-кристаллические структуры в виде сферолитов, которые имеют шарообразную форму и состоят из упорядоченных и неупорядоченных молекулярных цепей. Сферолиты начинают формироваться с небольших участков нанометрового размера – центров нуклеации, на которых в результате теплового или механического движения некоторые цепи или их сегменты перестраиваются параллельно. Столкновения зерен кристаллического вещества в процессе их роста, возникающих вокруг от-

дельных центров кристаллизации, создают дополнительные затруднения при моделировании. Эти столкновения нарушают правильную форму зерен, прекращая их рост в некоторых направлениях [1]. Формирование аналогичной структуры наблюдается в расплавах, подвергающихся небольшим деформациям простого сдвига. Целью настоящего исследования является численное моделирование процесса кристаллизации расплава полукристаллического полимерного материала в плоском зазоре при изотермических и неизотермических условиях в состоянии покоя и в случае простого сдвига.

Модель Колмогорова – Аврами

Сферолит полукристаллического полимера состоит из аморфно-кристаллической фазы и описывается как сфера с увеличивающимся радиусом. Объем сферы, который растет неограниченно в течение времени в интервале от t_1 до t_2 , задается уравнением

$$V(t_1, t_2) = \frac{4\pi}{3} \left(\int_{t_1}^{t_2} G(\tau) d\tau \right)^3,$$

где $G(\tau)$ – линейная скорость роста сферолита как функция времени.

Пусть $N_q(t)$ – число центров нуклеации в единице объема в момент времени t . Если предположить, что рост объема сферолита будет неограниченным и без столкновений, то объемная доля ϕ определится выражением

$$\phi(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}_q(s) \left(\int_{t_1}^{t_2} G(\tau) d\tau \right)^3 ds,$$

где $\dot{N}_q(s)$ – скорость изменения числа ядер в единице объема. Расчетная объемная доля также называется фиктивной объемной долей. Предположение о неограниченном росте физически нереально. Но фиктивная объемная доля ϕ может быть связана с фактической объемной долей α сферолита. А.Н. Колмогоров предположил, что в случае, когда ядра равномерно распределяются по всему объему в процессе роста, фактическая объемная доля увеличивается на величину, равную $(1-\alpha)$ доле фиктивного увеличения:

$$d\alpha = (1 - \alpha)d\phi.$$

Отсюда получаем, что $\alpha(t) = 1 - \exp(-\phi(t)).$ (1)

Общая теория кинетики кристаллизации описывает эволюцию степени кристаллизации $\alpha(t)$ в зависимости от времени и температуры. Предполагая, что скорость роста сферолита постоянна при фиксированной температуре кристаллизации, уравнение (1) можно записать в следующем виде:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_0 G^3 t^3\right),$$

где N_0 – число ядер, индуцированное тепловым состоянием.

Математическая постановка задачи

Кинематика потока описывается в рамках приближения простого сдвига в тонком зазоре. Математическая постановка задачи о кристаллизации полимера в сдвиговом течении формулируется на основе выводов теории кристаллизации Колмогорова – Аврами [1] в сочетании с модифицированным подходом Шнайдера [2] и содержит системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, описывающих процесс кристаллизации за счет термически индуцированных ядер

$$\begin{cases} \frac{d\varphi_{30}(t)}{dt} = N_0(t) = \exp[a(T_m^0 - T(t)) + b], \\ \frac{d\varphi_{20}(t)}{dt} = G(t)N_0(t), \\ \frac{d\varphi_{10}(t)}{dt} = G(t)\varphi_{20}(t), \\ \frac{d\varphi_{00}(t)}{dt} = G(t)\varphi_{10}(t) \end{cases}$$

и кристаллизацию за счет механически индуцированных ядер

$$\begin{cases} \frac{d\varphi_{3f}(t)}{dt} = N_f(t) = A |\dot{\gamma}(t)|^p (\dot{\gamma}t), \\ \frac{d\varphi_{2f}(t)}{dt} = GN_f(t), \\ \frac{d\varphi_{1f}(t)}{dt} = G\varphi_{2f}(t), \\ \frac{d\varphi_{0f}(t)}{dt} = G\varphi_{1f}(t). \end{cases}$$

Здесь $G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_m^0 - T)}\right)$ – линейная скорость роста сферолита; $\varphi_3(t)$ – функция, пропорциональная количеству сферолитов; $\varphi_2(t)$ – функция, пропорциональная сумме радиусов сферолитов; $\varphi_1(t)$ – площадь поверхности сферолитов; $\varphi_0(t)$ – общий объем сферолитов; $N_0(t)$ – число ядер, индуцированное тепловым состоянием; $N_f(t)$ – число ядер, индуцированное потоком; T_m^0 – равновесная температура плавления; U^* – энергия активации; $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$ – температура, ниже которой движение молекул становится невозможным; T_g – температура стеклования – температура, при которой не кристаллизующееся или не успевающее закристаллизоваться вещество переходит в стеклообразное состояние, т.е. пребывает в аморфной фазе; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; K_g, a, b, A, p – параметры модели. Фактическая объемная доля сферолитов определяется формулой

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left[-\left(\varphi_{00}(t) + \varphi_{0f}(t)\right)\right].$$

Физические константы взяты из работы [3].

Аналитическое решение

Рассматривая изотермические условия при постоянстве скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 0$ и $\dot{\gamma} \neq 0 = \text{const}$), можно получить аналитическое решение процесса кристаллизации, а именно зависимость степени кристаллизации от времени.

В рамках сделанных предположений решение системы имеет следующий вид:

$$\varphi_{00}(t) = \frac{4\pi G^3}{3} \exp(a \cdot (T_m^0 - T(t)) + b) t^3.$$

После интегрирования по времени системы получим

$$\varphi_{0f}(t) = \frac{\pi G^3}{15} A |\dot{\gamma}|^p \cdot \dot{\gamma} \cdot t^5.$$

Метод решения

Численное решение задачи получено с использованием метода Рунге – Кутты, реализованного на языке программирования C++. Методические расчеты проверки аппроксимационной сходимости представлены в табл. 1.

Таблица 1

Аппроксимационная сходимость ($T = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma} = 0\text{ c}^{-1}$)

Шаг сетки	0.1	0.05	0.025	0.0125	Теоретическое значение
$\alpha_{t=200\text{ c}}$	0.176692	0.176674	0.17667	0.176668	0.176668

Результаты исследования

Изотермические условия

Согласно литературным данным [3–6], поток сильно влияет на количество активированных ядер, поэтому общее количество ядер выражается как сумма числа ядер, индуцированных потоком, и числа ядер, индуцированных тепловым состоянием: $N(t) = N_0(t) + N_f(t)$.

Параметрические исследования процесса кристаллизации переохлажденного полипропилена в тонком зазоре в изотермических условиях при нулевой скорости сдвига представлены на рис. 1.

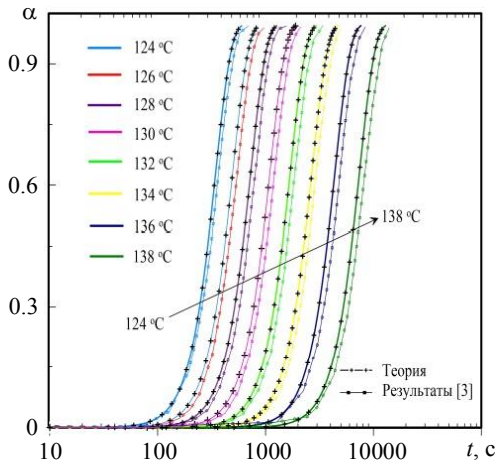


Рис. 1. График зависимости степени кристаллизации от времени при различных температурах

Условно можно выделить три этапа. На начальном этапе происходит образование центров кристаллизации, при этом степень кристаллизации α изменяется незначительно. На втором этапе реализуется процесс роста кристаллитов вокруг центров кристаллизации, сопровождающийся нелинейным ростом α . На последнем этапе наблюдается насыщение, α стремится к единице. При снижении температуры наблюдается уменьшение длительности первого этапа и, как следствие, сокращение времени процесса.

На рис. 2 изображена зависимость степени кристаллизации от времени при температуре $T = 138^\circ\text{C}$ при различных значениях скорости сдвига. Видно, что скорость сдвига практически не влияет на длительность первого этапа. Рассматриваемая реологическая модель поведения полипропилена предполагает, что при достижении α значения 0.55 материал теряет текучие свойства и ведет себя как твердое тело. В этой связи расчеты при больших степенях кристаллизации не проводятся.

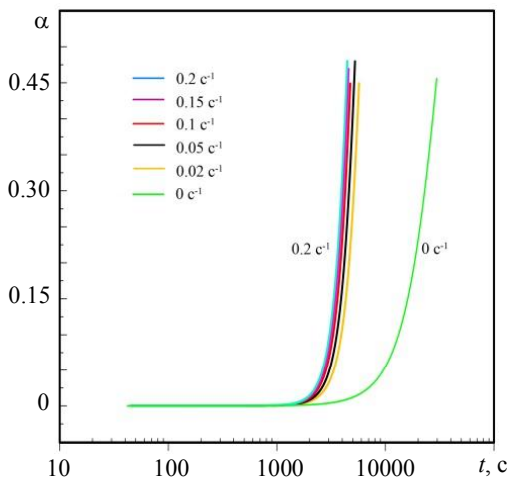


Рис. 2. График зависимости степени кристаллизации от времени при различных скоростях сдвига

Время полукристаллизации — одна из важных характеристик, которая рассматривается в данной работе. Используемая математическая модель позволяет предсказывать это время в зависимости от скорости сдвига при изотермических условиях.

Влияние скорости сдвига на время полукристаллизации при различных температурах показано на рис. 3. Видно, что при температуре расплава 124 °С изменение скорости сдвига практически не влияет на время полукристаллизации. При температуре 138 °С это влияние становится заметным.

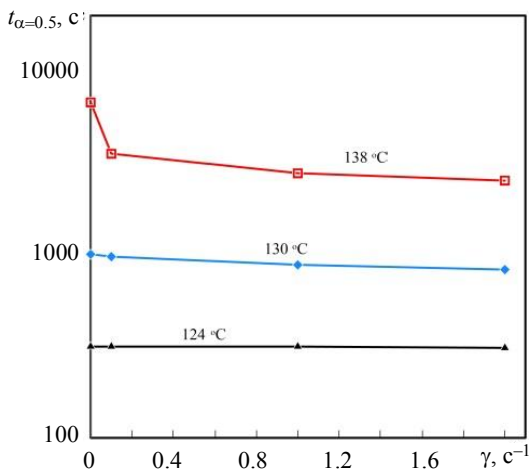


Рис. 3. Время полукристаллизации в зависимости от скорости сдвига

Один из основных параметров, исследуемый в этой работе, касается чувствительности нуклеации к термомеханическим условиям, демонстрируется в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Относительное число исходных активированных ядер N_{0T} , соответствующее времени полукристаллизации $t_{\alpha(0.5)}$ при различных скоростях сдвига и температурах

$T, ^\circ\text{C}$		124	130	138
$\dot{\gamma} = 0.1 \text{ c}^{-1}$	$t_{\alpha(0.5)}, \text{ c}$	315	950	3560
	$N_{0T} = \frac{N_0}{N_0 + N_f}$	0.919	0.391	0.0185
$\dot{\gamma} = 1.0 \text{ c}^{-1}$	$t_{\alpha(0.5)}, \text{ c}$	315	876	2789
	$N_{0T} = \frac{N_0}{N_0 + N_f}$	0.731	0.153	0.007

С увеличением скорости сдвига доля термически индуцированных ядер N_{0T} резко уменьшается, а это означает, что индуцированная потоком нуклеация становится более интенсивной. Этот эффект усиливается по мере увеличения температуры расплава. При высокой температуре и скорости сдвига зародышеобразование почти полностью определяется потоком, когда при низкой температуре наблюдается противоположное явление.

Неизотермические условия

Неизотермический анализ заключается в следующем: расплав полимера с заданной скоростью сдвига одновременно охлаждается с определенной скоростью в диапазоне от 1 до 30 °С/мин. Предполагается, что охлаждение является однородным, это означает, что в данный момент времени температура в каждой точке вещества одинакова. Тогда температура может быть выражена следующим образом:

$$T = T_0 - V_{\text{охл}} t,$$

где T_0 – начальная температура полимерного расплава; $V_{\text{охл}}$ – скорость охлаждения расплава полимера. Рассчитанные кривые (сплошные линии), а также сравнение их с данными работы [3] (пунктир) приведены на рис. 4.

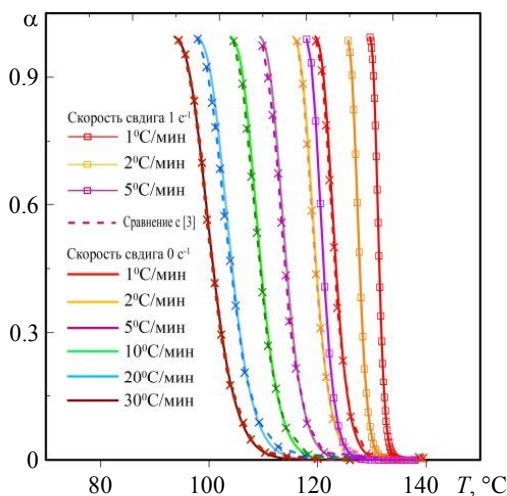


Рис. 4. Изменение степени кристаллизации в зависимости от скорости охлаждения

Изменение скорости охлаждения влияет на температурный диапазон, при котором наблюдаются значимые изменения степени кристаллизации.

При увеличении скорости сдвига кристаллизация ускоряется. Это приводит к уменьшению температурного диапазона, в котором при одной и той же скорости охлаждения кристаллизуется расплав полимера.

На рис. 5 представлено относительное число термически индуцированных ядер в зависимости от температуры для различных значениях скорости сдвига при фиксированной скорости охлаждения. Проведено сравнение с начальными температурами $T_0 = 200$ и 260 °C.

Относительное число термически индуцированных ядер начинается от 1 и уменьшается с изменением скорости сдвига, которая влияет на кристаллизацию, индуцируя дополнительные ядра.

При скорости охлаждения 50 °C/мин N_{0T} уменьшается до определенного значения в зависимости от скорости сдвига, а затем увеличивается по мере того, как температура становится достаточно низкой. Этот эффект наблюдается при любом значении скорости сдвига, но чем выше значение последней, тем сильнее ее влияние на число ядер, индуцированных потоком.

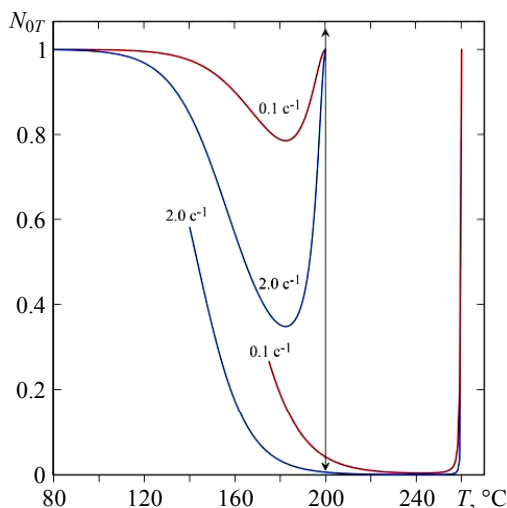


Рис. 5. Зависимость относительного числа термически индуцированных ядер от температуры при скорости охлаждения 50 °C/мин

Когда скорость охлаждения $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, можно наблюдать тот же эффект (рис. 6). Разница заключается во времени охлаждения, которое больше, когда скорость охлаждения меньше. Следовательно, поток имеет больше времени, чтобы воздействовать на жидкость и ориентировать сегменты макромолекулярных цепей для кристаллизации. В этом случае увеличение N_{0T} при более низкой температуре не достигает максимального значения, поскольку уже играет роль число ядер, индуцированных потоком. Разница между двумя кривыми связана с тем, что при более низкой начальной температуре поток в расплаве полимера индуцирует меньшую долю ядер.

При $T_0 = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ поток имеет достаточно времени, чтобы сориентировать сегменты макромолекулярных цепей. При выбранной скорости охлаждения изменение начальной температуры с 200 до $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивает время нуклеации механически индуцированных ядер на 85 с . При этом рост аморфно-кристаллической фазы не реализуется, так как температуры расплава выше равновесной температуры плавления.

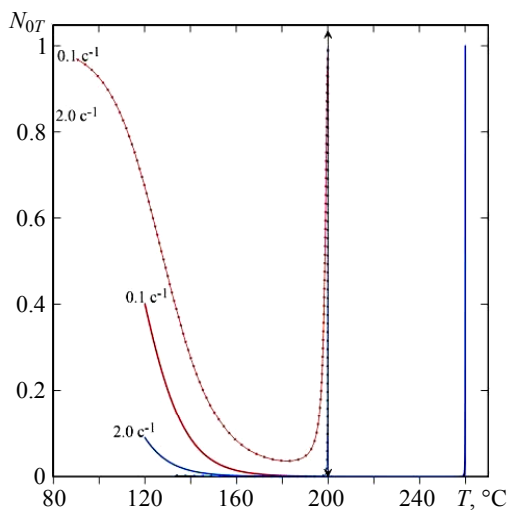


Рис. 6. Зависимость относительного числа термически индуцированных ядер от температуры при скорости охлаждения $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Чем выше скорость сдвига, тем более выражен этот эффект, как видно на графиках, где образование ядер, вызванных сдвигом, на определенное время становится основным фактором при высоких температурах.

При низких скоростях охлаждения это наблюдение коррелирует с предыдущими наблюдениями, показывающими, что, когда скорость сдвига применяется в течение длительного времени, ее эффект становится более значительным. При низкой скорости охлаждения и при той же начальной температуре время действия сдвиговой нагрузки больше. В таком случае время на 845 с больше по сравнению со случаем, когда скорость охлаждения равна 50 °C/мин. Это позволяет ориентировать сегменты макромолекулярных цепей в расплаве полимера до достижения более низких температур, при которых тепловой эффект становится доминирующим.

Влияние потока на количество индуцированных ядер в зависимости от температуры также представлено на рис. 7. Красная кривая соответствует числу ядер, индуцированных потоком, а синяя кривая – термически индуцированным ядрам.

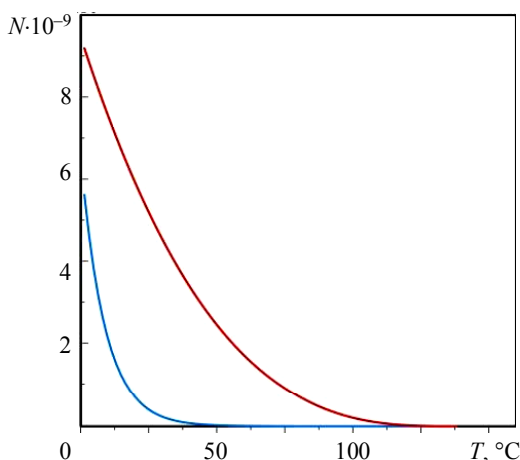


Рис. 7. Число ядер в зависимости от температуры ($V_{\text{охл}} = 10$ °C/мин, $\dot{\gamma} = 1.0$ с⁻¹)

Заключение

Реализована математическая модель, позволяющая исследовать влияние простого сдвига на кристаллизацию расплава полимера в изотермических и неизотермических условиях.

В изотермических условиях модель предсказывает уменьшение времени полукристаллизации при увеличении скорости сдвига.

В неизотермических условиях анализируется влияние теплового и сдвигового эффекта на усиление кристаллизации. При малых скоростях сдвига тепловой эффект всегда доминирует над сдвиговым эффектом. Но при низких скоростях охлаждения, когда длительность сдвиговой нагрузки становится уже важным фактором, поток сильно влияет на кристаллизацию.

Изменяя скорость сдвига или скорость охлаждения, можно не только контролировать время кристаллизации, но и влиять на конечную структуру материала, тем самым изменять его механические, оптические и другие свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмогоров А.Н. К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Т. 1. № 3. С. 355–359.
2. Schneider W., Koppl A., Berger J. Non-isothermal crystallization of polymers // Int. Polym. Process. 1988. No. 2. P. 151–154.
3. Boutaous M., Bourgin P., Zinet M. Thermally and flow induced crystallization of polymers at low shear rate // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2010. No. 165. P. 227–237.
4. Kocher E., Fulchiron R. Influence of shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics // Polymer. 2002. No. 42. P. 6931–6942.
5. Tanner R.I. A suspension model for low shear rate polymer solidification // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2002. No. 102. P. 397–408.
6. Kennedy P., Zheng R. Flow Analysis of Injection Molds. 2nd Edition. Hanser publications, 2013. 380 p.

Колаян Юрий Мгерович, студент ФТФ ТГУ; yu2anw@mail.ru

Борзенко Евгений Иванович, д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры прикладной газовой динамики и горения; borzenko@ftf.tsu.ru