

Неизотермическая кристаллизация при формировании вязкоупругой полимерной пленки

Non-isothermal crystallization during the molding of a viscoelastic polymer film

А.В. БАРАНОВ

A.V. BARANOV

Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва
National University of Oil and Gas "Gubkin University", Moscow
alexvbaranov@yahoo.co.uk

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формирования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок. Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера представляет собой вязкоупругую жидкость. Используется верхняя конвективная модель Максвелла, для которой вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры. Математическая модель дополняется уравнением кинетики неизотермической кристаллизации. Задача решена численно методом конечных разностей.

Ключевые слова: вязкоупругая жидкость, формирование пленок, теплообмен, кристаллизация

A steady-state non-isothermal process of forming a viscoelastic flat polymer film is considered. The polymer melt is extruded through a flat die, subjected to uniaxial stretching and at the same time air cooling, and then finally cooled down on a chill roll. It is assumed that the film is wide enough and the distance between the extruder die and the cooling roller is minimal to such an extent that the change in the width of a film in the course of longitudinal stretching can be neglected. From a rheological standpoint, a polymer melt is a viscoelastic fluid. The upper-convective Maxwell model is used, for which the viscosity and relaxation time are assumed to be temperature dependent. The mathematical model is supplemented by the equation of non-isothermal crystallization kinetics. The problem is solved by a numerical method of finite differences.

Keywords: viscoelastic fluid, film casting, heat transfer

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-33-35

Производство полимерных пленок занимает одно из важнейших мест в процессах переработки полимеров. В результате в отечественной и мировой литературе появилось достаточно большое количество работ, посвященных математическому моделированию процессов формирования и теплообмена при производстве различных пленок. Достаточно подробный обзор работ, посвященных данной теме и появившихся за последние 30 лет в мировой литературе, приведен в [1]. В данном обзоре отражены публикации, в которых использовались различные реологические модели и рассматривались как изотермические, так и неизотермические условия формирования. Таким образом, из [1] видно, что в литературе существует недостаточное число работ, посвященных разработке несложных математических моделей неизотермического формирования вязкоупругой пленки. Поэтому в данной работе предпринята попытка разработать относительно несложную для инженерных приложений модель, учитывающую зависимость вязкости и времени релаксации от температуры.

Рассматривается установившийся неизотермический процесс формирования вязкоупругой плоской полимерной пленки. Расплав полимера продавливается через плоскощелевую головку экструдера, подвергается одноосному растяжению и одновременно охлаждению на воздухе, затем поступает на приемно-охлаждающий валок (рис. 1). Предполагается, что пленка достаточно широкая и расстояние между головкой экструдера и приемным валком минимально до такой степени, что можно пренебречь изменением ширины полотна в процессе продольной вытяжки. Считается также, что силами тяжести, инерции и поверхностным натяжением можно пренебречь. С реологической точки зрения расплав полимера считается вязкоупругой жидкостью, у которой вязкость и время релаксации зависят от температуры.

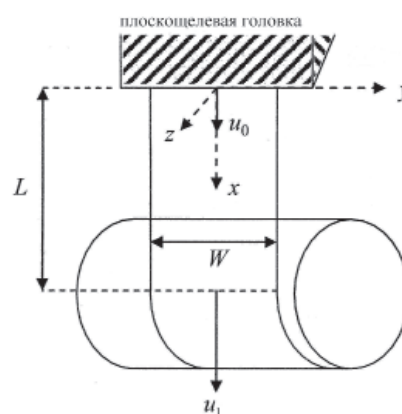


Рис. 1. Схема процесса.

В данной работе вязкоупругие реологические свойства описываются верхнеконвективной моделью Максвелла (ВКМ):

$$\tau + \lambda \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \tau - \nabla \vec{V}^T \cdot \tau - \tau \cdot \nabla \vec{V} \right) = \mu (\nabla \vec{V} + \nabla \vec{V}^T) \quad (1)$$

где τ – тензор напряжений, λ – время релаксации, $\vec{V}$ – вектор скорости, μ – вязкость при нулевой скорости сдвига. Поставленная задача решается для неизотермического случая, когда вязкость и время релаксации считаются зависящими от температуры согласно закону Аррениуса:

$$\lambda = \lambda_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]; \quad \mu = \mu_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2)$$

где T – температура полимера, T_0 – температура расплава на выходе из плоскощелевой головки, μ_0 , λ_0 – вязкость и время релаксации при температуре T_0 , E – энергия активации, R – газовая постоянная.

Верхнеконвективная модель Максвелла (ВКМ) может рассматриваться как частный случай реологических моделей Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Все три относят к скоростному (релаксационному) типу реологических моделей. Часто, особенно в зарубежной литературе, их еще называют дифференциальными. ВКМ модель дает неограниченное возрастание напряжений при очень высоких скоростях деформаций [2]. Этому недостатка лишены модели Гисекуса и Фан-Тьен-Таннера. Однако при разумно ограниченных скоростях деформации, что имеет место в переработке полимеров, модель ВКМ широко используется при моделировании различных видов течения.

Для данного вида формования плоской пленки реологическая модель (1) в упрощенной форме примет вид:

$$\tau_{xx} - 2\lambda \tau_{xx} \dot{u} = 2\mu \dot{u} \quad (3)$$

$$\tau_{zz} + 2\lambda \tau_{zz} \dot{u} = -2\mu \dot{u}$$

где u – скорость в продольном направлении;

$\dot{u} = \frac{du}{dx}$; τ_x, τ_z – компоненты экстра тензора напряжений в направлении соответствующих координатных осей.

Из (3) нетрудно получить выражение для первой разности напряжений:

$$\tau_{xx} - \tau_{zz} = \frac{4\mu \dot{u}}{1 - 4\lambda^2 \dot{u}^2} \quad (4)$$

При постановке задачи, как уже отмечалось, пренебрегаются инерционные силы и поверхностное напряжение. В этом случае математическая модель данного процесса состоит из следующей системы уравнений:

$$hWu = Q = \text{const} \quad (5)$$

$$W \frac{d}{dx} [(\tau_{xx} - \tau_{zz})h] = \frac{dF}{dx} = 0, \quad (6)$$

где F – постоянное растягивающее усилие на приемном валке; W – ширина полотна; h – толщина пленки; Q – объемный расход полимера, $Q = h_0 W u_0$; h_0, u_0 – толщина пленки и скорость потока на выходе из плоскощелевой головки.

Используя уравнение неразрывности (5), уравнение движения (6) можно представить в следующем виде:

$$Q \frac{d}{dx} \left(\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} \right) = \frac{dF}{dx} = 0 \quad (7)$$

Последнее уравнение также можно переписать:

$$\frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{u} = \frac{F}{Q} \quad (8)$$

Ввиду неизотермичности процесса математическую модель необходимо дополнить уравнением теплового баланса [3]:

$$\rho c_p h u \frac{dT}{dx} = 2\alpha (T_a - T) + 2k \varepsilon (T_a^4 - T^4) + \rho q \frac{d\beta}{dt}, \quad (9)$$

где ρ, c_p – плотность и теплоемкость полимера; T_a – температура окружающего воздуха; α – коэффициент теплоотдачи; k – постоянная Стефана – Больцмана; q – удельная теплота кристаллизации; ε – коэффициент излучения, β – безразмерная (относительная) степень кристалличности.

Уравнение теплового баланса записано в предположении, что диссипативными тепловыделениями и осевой теплопроводностью можно пренебречь. В отличие от [1], в уравнение (9) включена теплота кристаллизации. Теплофизические свойства считаются постоянными. Температура расплава однородна по толщине пленки и зависит только от продольной координаты.

Представленную математическую модель необходимо дополнить уравнением кинетики неизотермической кристаллизации. Вычисление относительной степени кристалличности β с любой температурно-временной предисторией $T(t)$ осуществлялось в предположении так называемых изокинетических условий, когда временные зависимости скорости роста кристаллических образований и скорости образования активных центров являются подобными функциями [3, 4]:

$$\ln(1 - \beta) = - \left(\int_{t^*}^t K^n(T(t)) dt \right)^n \quad (10)$$

Уравнение (10) является одним из самых простых уравнений для неизотермической кристаллизации. При этом (10) не требует

проведения обширных экспериментов для определения многочисленных эмпирических констант. При этом все экспериментальные измерения неизбежно связаны с различными погрешностями. Функция $K(T)$, являющаяся обратной полупериоду кристаллизации, определялась следующим выражением [4, 5]:

$$K(T) = K_0 \exp \left(-\frac{aT}{T - T_g + b} - \frac{cT_m}{T(T_m - T)} \right), \quad (11)$$

где T_g, T_m – температура стеклования и плавления полимера соответственно, a, b, c – эмпирические константы.

Зависимость скорости кристаллизации от температуры (11) описана выражением для термически активируемой скорости образования зародышей в сочетании с формулой Вильямса – Лэндела – Ферри для энергии активации.

В данной постановке задачи граничные условия выглядят следующим образом:

$$x = 0 \quad u = u_0 \quad h = h_0 \quad T = T_0 \quad (12)$$

$$x = L \quad u = u_1 \quad h = h_1 \quad (13)$$

Задача решалась по итерационной схеме численно методом конечных разностей. Изначально на нулевом шаге итерации использовались распределение скорости и толщины пленки для ньютоновской жидкости в изотермических условиях. Это решение известно [6]:

$$\bar{u}(x) = u_0 \left(\frac{u_l}{u_0} \right)^{\frac{x}{L}}; \quad \bar{h}(x) = h_0 \left(\frac{u_0}{u_l} \right)^{-\frac{x}{L}}$$

Как и во многих работах, посвященных данной задаче, растягивающее усилие F вычислялось таким образом, чтобы удовлетворялось граничное условие $u = u_1$ при $x = L$.

Ниже представлены некоторые результаты расчетов, произведенные в безразмерном виде. На рис. 2 показано изменение относительной степени кристалличности вдоль безразмерной продольной координаты $X = x/L$ при различных значениях коэффициента теплоотдачи на границе пленка-воздух. Видно существенное влияние интенсивности охлаждения пленки на кинетику кристаллизации. Соответственно отражена важность выбора скорости и температуры охлаждающего воздуха на получаемые эксплуатационные свойства пленки. При этом расчеты показывают, что изменение коэффициента теплоотдачи значительно заметнее сказывается на скорости кристаллизации пленки, чем изменение температуры воздуха.

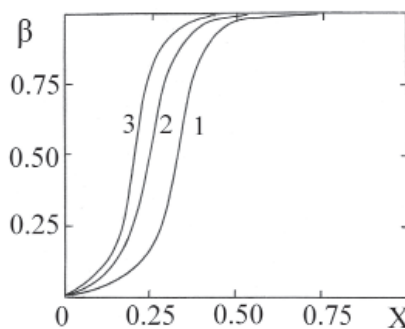


Рис. 2. Влияние интенсивности охлаждения пленки на кинетику кристаллизации. $Wi = 0,01$; $u_l/u_0 = 20$
1 – $\alpha = 10$ Вт/(м²·К); 2 – $\alpha = 30$ Вт/(м²·К); 3 – $\alpha = 40$ Вт/(м²·К).

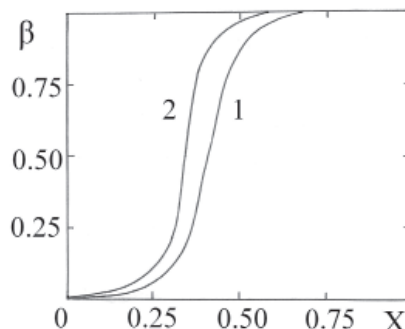


Рис. 3. Влияние реологических свойств полимера на кинетику кристаллизации. $\alpha = 5$ Вт/(м²·К); $u_l/u_0 = 20$; $Wi = 0,01$. 1. $\mu = \mu_0$, $\lambda = \lambda_0$; 2. Представленная модель с учетом (2).

На рис. 3 рассмотрена ситуация, когда считаются постоянными реологические свойства полимера. При этом и вязкость расплава, и время релаксации берутся постоянными величинами при температуре T_0 . Рост вязкости по мере охлаждения полимера приводит к тому, что основная часть продольной деформации пленки происходит в зоне, прилегающей к головке экструдера. В результате, в этой начальной зоне деформации происходит более резкое снижение толщины пленки. Это, в свою очередь, ведет к увеличению скорости охлаждения пленки и, как результат, к ускорению процесса кристаллизации. Из приведенных рисунков видно, насколько важен учет отмеченных факторов в математической модели.

Таким образом, в работе поставлена и решена задача о неизоотермическом формировании вязкоупругой плоской полимерной пленки на основании реологической модели Максвелла. Использование данной модели позволяет получить в явном виде первую разность нормальных напряжений, которая используется при решении уравнения движения. При этом учитывалась зависимость вязкости и времени релаксации от температуры. Кинетика неизоотермической кристаллизации полимера описана в предположении изокинетических условий. Показано существенное влияние различных факторов на кинетику кристаллизации.

Литература

1. Баранов А.В. Неизотермическое формирование вязкоупругой полимерной пленки // Пластические массы, 2019, № 5–6, С. 27–29.
2. Barot G., Rao I.J. Modeling the film casting process using a continuum model for crystallization in polymers // *Int. J. Non-Linear Mech.*, 2005, V. 40, P. 939–955.
3. Баранов А.В., Тябин Н.В., Герасименко В.А. Математическое описание реодинамики и теплообмена при формировании рукавной пленки раздувом // *Инженерно-физический журнал*, 1988, т. 54, №6, С. 956–962.
4. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон: Москва, Химия, 1979.
5. Баранов А.В., Дахин О.Х., Ляпков А.В., Тябин Н.В. Математическое моделирование процесса формирования плоской полимерной пленки // *Инженерно-физический журнал*, 1990, Т.53, №5, С. 862–866.
6. Demay Y., Agassant J.F. An overview of molten polymer drawing instabilities // *Int. Polym. Proc.*, 2014, V. 29, No1, P. 128–139.