

УДК 678.023.5

*Олег Синюк***МЕТОД РОЗРАХУНКУ ЕФЕКТИВНИХ ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ПОЛІМЕРІВ З ОРІЄНТОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ***Олег Сынюк***МЕТОД РАСЧЕТА ЭФФЕКТИВНЫХ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
С ОРИЕНТИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ***Oleh Synyuk***THE METHOD OF CALCULATING EFFECTIVE RESILIENT PROPERTIES
OF ORIENTED POLYMERS**

Отримано залежності, що дозволяють визначити ступінь витяжки, за якою починається руйнування сферолітної структури, що дало змогу розробити методику визначення ступеня граничної витяжки, при якій сферолітна структура перетворюється на фібрилярну. Ця методика може використовуватися під час проектування обладнання для переробки полімерних відходів.

Ключові слова: відходи, полімер, руйнування, сфероліт, витяжка, фібрила.

Рис.: 3. Бібл.: 17.

Получены зависимости, позволяющие определить степень вытяжки, при которой начинается разрушение сферолитной структуры, что позволило разработать методику определения степени предельной вытяжки, при которой сферолитная структура превращается в фибриллярную. Данная методика может использоваться при проектировании оборудования для переработки полимерных отходов.

Ключевые слова: отходы, полимер, разрушение, сферолит, вытяжка, фибрилла.

Рис.: 3. Библ.: 17.

Dependencies, obtained in the article, can determine the degree of drawing, by which begins the fracture of spherulite structure. That has allowed to develop a method for determining the degree of boundary drawing, in which spherulite structure turns into fibrous. This technique can be used in the design of equipment for plastic waste processing.

Key words: waste, polymer destruction, spherulite, drawing, fibril.

Fig.: 3. Bibl.: 17.

Постановка проблеми. Процес переходу з неорієнтованого стану кристалічних полімерів до орієнтованого є невід’ємною стадією переробки полімерних відходів. Зміну пружних властивостей полімерів у процесі витяжки можна пов’язати з кінцевою деформацією основних рівнів надмолекулярної структури. Аналітичне рішення цієї задачі слід знаходити методом послідовного врахування взаємодії різних рівнів надмолекулярної структури полімеру через встановлення функціональної залежності пружних властивостей матеріалу від параметрів надмолекулярної структури, технології виготовлення та узгодження їх конкретних значень з відносним екстремумом необхідних механічних параметрів орієнтованого полімеру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У результаті структурного аналізу, проведеного різними фізичними методами [1–3], встановлено, що в неорієнтованому стані полімерів сферолітної будови можна виділити два основні рівні надмолекулярної структури полімеру – сфероліти, що мають гетерогенну кристалічну структуру, і аморфну фазу, що має однорідну неупорядковану структуру. В роботі [4] запропоновано модель неорієнтованої структури полімеру сферолітної будови, що задовільно пов’язує показники їх пружних властивостей з параметрами структури.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Існуючі механічні моделі полімерів [5–8] не враховують особливості будови надмолекулярної структури полімерів, взаємозв’язок між аморфними і кристалічними компонентами, не дозволяють кількісно спостерігати за структурними змінами, що відбуваються у процесі деформації полімеру.

Множина різноманітних надмолекулярних утворень, що виникають залежно від умов отримання і переробки полімерів, не дозволяє в межах однієї моделі описати механічні властивості полімерів.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є створення структурної моделі орієнтованого стану полімерів, на основі якої розробити метод розрахунку ефективних пружних властивостей полімерів з орієнтованою структурою.

Виклад основного матеріалу. Приймаючи як вихідну модель (рис. 1) і врахувавши характеристики структурних елементів [4; 9) – сферолітів і аморфної фази, а також їх внутрішню будову [8; 10; 11], нехтуючи дисипативними явищами в цих елементах, у першому наближенні розіб’ємо весь процес витяжки полімеру на скінчену кількість станів з фіксованим ступенем деформації сферолітів. Раніше було встановлено [1], що до значень ступеня витяжки, що дорівнює природній, зберігається прямий генетичний зв’язок між вихідним сферолітним порядком і орієнтаційним. При цьому зі збільшенням ступеня витяжки збільшується ступень сплюсненості сферолітів, тобто сфероліти змінюють сферичну форму, стаючи витягнутими в напрямку орієнтації. Наведені вище факти є основою для гіпотези про існування кількісного зв’язку між параметрами витяжки сферолітів і пружними властивостями полімерів у кожному з указаних станів.

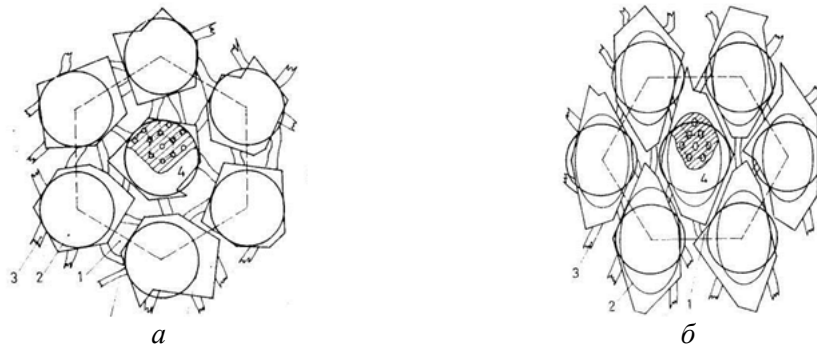


Рис. 1. Модель надмолекулярної сферолітної структури аморфно-кристалічних полімерів у неорієнтованому (а) і орієнтованому (б) стані: 1 – аморфна фаза; 2 – сфероліти (кристалічна фаза); 3 – прохідні мікрофібрили; 4 – модель внутрішньої будови сфероліта

Розглянемо модель неорієнтованого стану сферолітної структури [12], яка піддається одноосній орієнтації зі ступенем витяжки λ . На рис. 1 представлено модель перетворення вихідної неорієнтованої сферолітної структури в орієнтовану.

Враховавши той факт, що зміна форми сферолітів у результаті орієнтаційної витяжки відбувається однорідно [2] у напрямку осі x_1 і при незмінному об’ємі сферолітів [3; 13; 14] ($\rho_c = \text{const}$), будемо моделювати орієнтаційну витяжку як рівномірне стиснення (розтягнення) простору з коефіцієнтом η , чисельно рівним ступеню витяжки полімеру: $\eta = \lambda$. При цьому фактично відбувається рівномірне стиснення (розтягнення) сфероліта в напрямку від площини $x_2 \cdot x_3$, прийнятої за основну (рис. 2). Формули перетворення координат з урахуванням незмінності об’єму сфероліта матимуть вигляд $x_1^* = \lambda x_1$, $x_2^* = x_3^* = \lambda^{-1/2} x_2$. При цьому можуть мати місце два випадки:

- при $\lambda > 1$ має місце одноосьове розтягнення простору (отримання волокон і плівок методом витяжки);
- при $\lambda < 1$ – одноосьовий стиск простору (отримання листів і плівок методом прокатки або каландруванням).

Рівняння сфероліту радіусом r ($x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2$), що піддається рівномірному розтягуванню з коефіцієнтом витяжки λ , в результаті підстановки формул перетворення координат і приведення його до канонічного вигляду має такий вигляд:

$$\frac{(x_1^*)^2}{\lambda^2 r^2} + \lambda \frac{(x_2^*)^2 + (x_3^*)^2}{r^2} = 1. \tag{1}$$

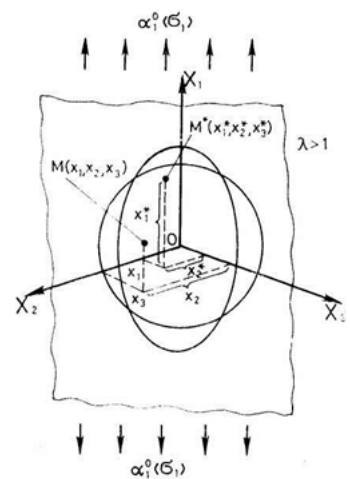


Рис. 2. Модель витяжки полімеру сферолітної будови

Вираз (1) являє собою рівняння еліпсоїда обертання (сфероїда). Слід мати на увазі, якщо $\lambda > 1$, то сфероліт має форму витягнутого в напрямку осі x_1 еліпсоїда обертання, а якщо $\lambda < 1$, він стиснутий у цьому ж напрямку. Таким чином, при одноосній орієнтації відбувається перетворення форми сферолітів зі сферичної в еліпсоїдальну, що задовільно узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних [2] і дифрактометричних [1; 13] досліджень.

Зміна форми сферолітів, як буде показано нижче, у процесі витяжки сприяє виникненню загальної анізотропії аморфно-кристалічного середовища при ізотропності елементів надмолекулярної структури (сферолітів і аморфної фази).

Ефективні пружні постійні орієнтованого аморфно-кристалічного полімеру будемо визначати, виходячи з позицій мікроеханіки композитних матеріалів [15] із залученням як декартової, так і криволінійної систем вироджених еліпсоїдальних координат v, ϑ, φ , взаємозв'язок між якими (рис. 2) визначається такими виразами:

$$\begin{aligned} x_1 &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} \operatorname{ch} u \cos \vartheta, \\ x_2 + ix_3 &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} \operatorname{sh} u \sin \vartheta e^{i\varphi}. \end{aligned} \quad (2)$$

Коефіцієнти Ламе системи (2) виражені такими рівняннями:

$$\begin{aligned} H_u^2 &= H_\vartheta^2 = r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1})(\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta), \\ H_\varphi^2 &= r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \cdot \operatorname{sh}^2 u \cdot \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \quad (3)$$

Першу квадратичну форму елемента довжини дуги ds знаходимо з такого виразу:

$$ds^2 = r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \left[(\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)(du^2 + d\vartheta^2) + \operatorname{sh}^2 u \sin^2 \vartheta d\varphi^2 \right] \quad (4)$$

Одиничні вектори криволінійної $\mathbf{e}_u, \mathbf{e}_\vartheta, \mathbf{e}_\varphi$ і декартової $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ систем координат пов'язані такими співвідношеннями

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_u &= a_{11} \cdot \mathbf{e}_1 + a_{12} \cdot \mathbf{e}_2 + a_{13} \cdot \mathbf{e}_3, \\ \mathbf{e}_\vartheta &= a_{21} \cdot \mathbf{e}_1 + a_{22} \cdot \mathbf{e}_2 + a_{23} \cdot \mathbf{e}_3, \\ \mathbf{e}_\varphi &= a_{31} \cdot \mathbf{e}_1 + a_{32} \cdot \mathbf{e}_2 + a_{33} \cdot \mathbf{e}_3, \end{aligned} \quad (5)$$

де

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\operatorname{sh} u \cos \vartheta}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; & a_{21} &= -\frac{\operatorname{ch} u \sin \vartheta}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; \\ a_{12} &= \frac{\operatorname{ch} u \sin \vartheta \cos \varphi}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; & a_{22} &= \frac{\operatorname{sh} u \cos \vartheta \cos \varphi}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; \\ a_{13} &= \frac{\operatorname{ch} u \sin \vartheta \sin \varphi}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; & a_{23} &= \frac{\operatorname{sh} u \cos \vartheta \sin \varphi}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}}; \\ a_{31} &= 0; & a_{32} &= -\sin \varphi; & a_{33} &= \cos \varphi. \end{aligned} \quad (6)$$

Зворотнє перетворення здійснюється за такими рівняннями:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= a_{11} \cdot \mathbf{e}_u + a_{21} \cdot \mathbf{e}_\vartheta + a_{31} \cdot \mathbf{e}_\varphi, \\ \mathbf{e}_2 &= a_{12} \cdot \mathbf{e}_u + a_{22} \cdot \mathbf{e}_\vartheta + a_{32} \cdot \mathbf{e}_\varphi, \\ \mathbf{e}_3 &= a_{13} \cdot \mathbf{e}_u + a_{23} \cdot \mathbf{e}_\vartheta + a_{33} \cdot \mathbf{e}_\varphi. \end{aligned} \quad (7)$$

Для визначення ефективних пружних постійних загальний напружений стан представимо як суперпозицію елементарних напружених станів – поздовжнього і двомірного поперечного розтягування, поздовжнього розтягування і повздовжнього зсуву. Детальний розгляд деформації сферолітної структури дозволяє виявити два типи деформації надмолекулярної структури при витягці: однорідної і неоднорідної [13; 14]. Однорідний характер деформації сферолітної структури відповідає сфероліту, всі частини якого розтягуються одночасно і пропорційно. Виходячи з цього робимо висновок, що при дії од-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

норідних на безкінечності напруженнях в аморфно-кристалічному середовищі напруження у сфероліті є однорідними й однотипними, тобто нормальні і дотичні напруження у сфероліті на головних площадках не змішуються між собою. Для міжсферолітного (аморфного) простору характерна наявність як однорідної, так і неоднорідної деформації, що свідчить про розсіяння механічної енергії витягування в основному в міжсферолітному просторі. Таким чином, в наближенні лінійної теорії можна прийняти, що між елементами надмолекулярної структури діють невідомі напруження однорідної взаємодії α_1^0 .

Для визначення напруження однорідної взаємодії α_1^0 скористаємося теоремою про еквівалентні стани [15], виражаючи потенціальну енергію пружної деформації U через поверхневий інтеграл

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{k=1} \int_{V_k} \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} dV = \frac{1}{2V} \int_{S_*} \sigma_{in} u_i dS, \quad (8)$$

де S_* – наведена поверхня.

Перше представлення пружної енергії через середні напруження $\hat{\sigma}_{ij}$ і деформації $\hat{\varepsilon}_{ij}$ у разі поздовжнього розтягування має такий вигляд:

$$U = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_1 \hat{\varepsilon}_1. \quad (9)$$

Виражаючи елементарну площадку (4) як

$$ds = H_\vartheta d\vartheta H_\varphi d\varphi = r^2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) (\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)^{0.5} \text{sh} u \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

і прирівнюючи в першому наближенні наведену поверхню інтегрування S_* в (9) до поверхні витягнутого еліпсоїда обертання, сфокусованого зі сферолітом, отримаємо вираз для потенціальної енергії:

$$U = \frac{1}{2V_*} \int_{S_*} \sigma_{in} u_i r^2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) (\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)^{0.5} \text{sh} u \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (10)$$

де $V_* = \frac{4}{3} \pi r^3 (\lambda^2 - \lambda^{-1})^{3/2} \text{ch} u \text{sh}^2 u$ – об'єм еліпсоїда, обмеженого наведеною поверхнею S_* .

Враховуючи, що $\sigma_{in} u_i = \sigma_u^a u_u^a + \sigma_{u\vartheta}^a u_{\vartheta}^a$, і використовуючи першу виставу пружної енергії, отримаємо:

$$\hat{\sigma}_1 \hat{\varepsilon}_1 = \frac{1}{V_*} \iint_{(S_*)} (\sigma_u^a u_u^a + \sigma_{u\vartheta}^a u_{\vartheta}^a) r^2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) (\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)^{0.5} \text{sh} u \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (11)$$

Підставляючи в рівняння (11) значення однорідних переміщень u_u^0 і u_{ϑ}^0 , значення напружень σ_u^a , $\sigma_{u\vartheta}^a$ з [12], інтегруючи (11) по φ від 0 до 2π і по ϑ від 0 до π та використовуючи вирази для постійних:

$$A = \alpha_1^0 \left(\frac{2[E_c(1+v_a) - E_a(1+v_c)]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\} - [E_a(1+v_c)\gamma_3 - E_c(1+v_a)\gamma_2]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\}}{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3][E_c(1-v_a) - E_a(1-v_c)]} + \frac{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\gamma_1 - E_a[(1-v_c)\gamma_4 + (1-3v_c)(\gamma_4 - \gamma_3)]\}}{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\}} \right), \quad (12)$$

$$F = \alpha_1^0 \left(\frac{2[E_c(1+v_a)\gamma_2 - E_a(1+v_c)\gamma_3][E_c(1-v_a) - E_a(1-v_c)] - [E_c(1+v_a) - E_a(1+v_c)] \cdot \{E_c(1+v_a)\gamma_1 - E_a[(1-v_c)\gamma_4 + (1-3v_c)(\gamma_4 - \gamma_3)]\}}{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\gamma_1 - E_a[(1-v_c)\gamma_4 + (1-3v_c)(\gamma_4 - \gamma_3)]\} - E_a[(1-v_c)\gamma_4 + (1-3v_c)(\gamma_4 - \gamma_3)]} - \frac{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\}}{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\}} \right),$$

де

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{2 \operatorname{sh} u_0}, & \gamma_2 &= \frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{2 \operatorname{sh} u_0}, \\ \gamma_3 &= \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0} - \frac{1}{2 \operatorname{ch} u_0} \frac{dQ_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{du_0}, & \gamma_4 &= \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0}; \\ \beta_1 &= (3 - 4\nu_a) \frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0} + \frac{\operatorname{ch} u_0}{2 \operatorname{sh} u_0} \frac{dQ_2(\operatorname{ch} u_0)}{du_0}, \\ \beta_2 &= (3 - 4\nu_a) \frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0} + \frac{3 \operatorname{ch} u_0}{2 \operatorname{sh} u_0} \frac{dQ_2(\operatorname{ch} u_0)}{du_0}, \\ \beta_3 &= -(1 - 2\nu_a) \left(\frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0} \right) + 3 \frac{\operatorname{ch} u_0}{\operatorname{sh} u_0} \frac{dQ_2(\operatorname{ch} u_0)}{du_0}, \\ \beta_4 &= 2(1 - 2\nu_a) \left(\frac{Q_1(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{ch} u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u_0)}{\operatorname{sh} u_0} \right) + 3 \frac{\operatorname{ch} u_0}{\operatorname{sh} u_0} \frac{dQ_2(\operatorname{ch} u_0)}{du_0},\end{aligned}$$

отримаємо значення напруження однорідної взаємодії α_1^0 залежно від діючого середнього напруження $\hat{\sigma}_1$ і ступеня витяжки λ :

$$\alpha_1^0 = \frac{\hat{\sigma}_1}{1 + (1 - 2\nu_a)\chi^2 A_* + (1 + \nu_a)\chi^2 F_*}, \quad (13)$$

де χ – ступінь кристалічності [1; 15]; A_* , F_* – постійні, що мають структуру, яка відповідає виразам (12), і в яких функції $\gamma_1^* \dots \gamma_4^*$, $\beta_1^* \dots \beta_4^*$, що визначають форму сферолітів, виражені через ступінь витяжки λ :

$$\begin{aligned}\gamma_1^* &= \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + (4 - 2\lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{2(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3 \sqrt{\lambda^3 - 1})}, & \gamma_2^* &= \frac{3\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + (4 + 2\lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{2(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3 \sqrt{\lambda^3 - 1})}, \\ \gamma_3^* &= \frac{(1 - \lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3 \sqrt{\lambda^3 - 1}}, & \gamma_4^* &= 1; \\ \beta_1^* &= (1 - 2\nu_a) \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3 \sqrt{\lambda^3 - 1}} + \frac{(2\lambda^3 + 1)\ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda^4 - \lambda}}{4(\lambda^3 - 1)} + \gamma_1^*, \\ \beta_2^* &= 2(1 - 2\nu_a) \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3 \sqrt{\lambda^3 - 1}} + 3 \frac{(2\lambda^3 + 1)\ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda^4 - \lambda}}{4(\lambda^3 - 1)} + \gamma_2^*, \\ \beta_3^* &= -4(1 - 2\nu_a) + 3 \frac{(2\lambda^3 + 1)\ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda^4 - \lambda}}{2(\lambda^3 - 1)}, \\ \beta_4^* &= 2(1 - 2\nu_a) - 3 \frac{(2\lambda^3 + 1)\ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda^4 - \lambda} + 2(\lambda^3 - 1)}{2(\lambda^3 - 1)}, \\ \ln a &= \ln \frac{\lambda\sqrt{\lambda} - \sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} + \sqrt{\lambda^3 - 1}}.\end{aligned} \quad (14)$$

Згідно з [15] запишемо друге представлення енергії в такому вигляді:

$$\frac{\hat{\sigma}_1^2}{2E_1} = \frac{r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1})}{2V_*} \iint_{(S_*)} (\sigma_u^0 u_u^a + \sigma_{\vartheta}^0 u_{\vartheta}^a) (\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)^{0.5} \operatorname{sh} u \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (15)$$

Підставляючи в (15) значення однорідних напружень σ_u^0 і $\sigma_{u_9}^0$, значення переміщень u_u^a і u_9^a з [12] і розв'язуючи вираз (9) відносно E_1 , визначимо модуль пружності орієнтованого аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови в напрямку x_1 :

$$E_1 = E_a \frac{1 + (1 - 2\nu_a)\chi^2 A_* + (1 + \nu_a)\chi^2 F_*}{1 - (1 + \nu_a)\chi^2 A_{**} - (1 + \nu_a)\chi^2 F_{**}}, \quad (16)$$

де A_{**} , F_{**} – постійні, що мають структуру, яка відповідає виразам (12), де функції $\gamma_1^{**} \dots \gamma_4^{**}$, $\beta_1^{**} \dots \beta_4^{**}$, що визначають форму сферолітів, виражені через ступень витяжки λ таким чином:

$$\gamma_1^{**} = \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + (4 - 2\lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{2(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})}, \quad \gamma_2^{**} = \frac{3\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + (4 + 2\lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{2(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})},$$

$$\gamma_3^{**} = \frac{(2 - 2\lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1}}, \quad \gamma_4^{**} = \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\lambda^3\sqrt{\lambda^3 - 1}}{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1}},$$

$$\beta_1^{**} = 2 - 4\nu_a + \frac{1}{2} \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \left[(1 + 2\lambda^3) \ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda(\lambda^3 - 1)} \right]}{(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})(\lambda^3 - 1)} + \gamma_1^{**},$$

$$\beta_2^{**} = 2 - 4\nu_a + \frac{3}{2} \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \left[(1 + 2\lambda^3) \ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda(\lambda^3 - 1)} \right]}{(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})(\lambda^3 - 1)} + \gamma_2^{**},$$

$$\beta_3^{**} = 4\nu_a - 2 + 3 \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \left[(1 + 2\lambda^3) \ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda(\lambda^3 - 1)} \right]}{(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})(\lambda^3 - 1)},$$

$$\beta_4^{**} = (2 - 4\nu_a) \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1}}{2(1 - \lambda^3)\sqrt{\lambda^3 - 1}} - \frac{3}{2} \frac{\lambda\sqrt{\lambda} \left[(1 + 2\lambda^3) \ln a + 6\lambda\sqrt{\lambda(\lambda^3 - 1)} \right]}{(\lambda\sqrt{\lambda} \ln a + 2\sqrt{\lambda^3 - 1})(\lambda^3 - 1)}.$$

Вираз (16) дозволяє прогнозувати пружні властивості орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів сферолітної будови в напрямку осі витяжки і вимагає в першому наближенні знання пружних властивостей аморфної фази E_a , ν_a , сферолітів E_c , ν_c і конструкційних та технологічних параметрів технологічного процесу переробки, що сприяє зміні вихідної ізотропної неорієнтованої структури і формуванню орієнтованої аморфно-кристалічного середовища. Приклавши до отриманої орієнтованої структури полімеру поперечний розтяг або повздовжній зсув, можна розщепити матеріал на волокна.

Пружні константи різних полімерів в аморфному стані E_a , ν_a можуть бути виміряні безпосередньо або взяті з довідникової літератури [16]. Що стосується пружних констант кристалічної фази E_c , ν_c , то використання модуля пружності кристалічної решітки $E_{кр}$, як це зроблено в [8; 10; 11], на нашу думку, не є коректним. Складну будову сферолітів, що є згідно з [13; 14] третім після кристалітів і ламелей рівнем надмолекулярної структури, в якому і кристаліти, і ламелі, маючи різну орієнтацію в просторі, з'єднані між собою міжкристалічними аморфними прошарками, не дозволяє розглядати їх як єдині кристалічні морфози. У роботах [2, 8, 10, 11] встановлено, що сфероліти навіть при високих кінцевих деформаціях деформуються з полімером як єдине ціле, витягаючись в напрямку витяжки та лише незначно відстаючи від деформації полімеру [4].

Як пружні константи орієнтованих сферолітів E_c, ν_c пропонується використовувати значення пружних постійних, визначених на підставі рівняння (16) для модуля пружності і з [12] для коефіцієнта Пуассона, при ступені кристалічності $\chi_c = \chi_{\max}$, що є максимально можливим для цього полімеру. Іншими словами, моделюється ідеальна будова сфероліта як аморфно-кристалічного середовища, в якому кристаліти і (або) ламелі є еліпсоїдальними включеннями в аморфній матриці (рис. 1, а), що ідеально адгезійно пов'язані між собою. Модуль пружності таких моделей сферолітів дорівнює модулю пружності кристалічної решітки ($E_c^* = E_p$). Отримані таким чином значення пружних констант можна використовувати в подальших обчисленнях як пружні константи сферолітів E_c, ν_c при прогнозуванні пружних властивостей.

З метою визначення ступеня витяжки, за якої починається перетворення вихідної орієнтованої сферолітної структури полімеру у фібрилярну, яку легше розщепити на волокна.

На рис. 3 представлені залежності, що дозволяють визначити ступінь витяжки λ , за якої починається руйнування сферолітної структури поліетилентерефталату (ПЕТФ), поліаміду (ПІ) і поліетилену (ПЕ).

Вихідні дані для отримання кривих 2, 4, 6:

ПЕТФ – $E_c = 8239 \text{ МПа}$, $\nu_c = 0,32$; $E_a = 2000 \text{ МПа}$, $\nu_a = 0,39$; $\chi = 0,40$.

ПІ – $E_c = 5500 \text{ МПа}$, $\nu_c = 0,35$; $E_a = 3400 \text{ МПа}$, $\nu_a = 0,39$; $\chi = 0,10$.

ПЕ – $E_c = 1020 \text{ МПа}$, $\nu_c = 0,37$; $E_a = 77 \text{ МПа}$, $\nu_a = 0,39$; $\chi = 0,68$.

Криві 1, 3, 5 відповідають експериментальним даним, отриманим у [17] (○). На рис. 3 також відображено результати, отримані з інших джерел для ПЕТФ [5; 11] і для ПЕ [5; 11] (●).

Аналіз даних рис. 3 показує задовільний збіг прогнозованих і вимірених значень модуля пружності E_1 , найбільший розкид значень не перевищує 14 % для ПЕТФ, 16 % – для ПІ і 18 % – для ПЕ. Слід зазначити, що при отриманні орієнтованих аморфно-кристалічних полімерів як технологічні значення ступеня витяжки λ вибираються значення, що відповідають прямолінійним ділянкам залежностей.

Для цих ділянок розкид значень між прогнозованими і вимірюваними значеннями набагато менший і становить не більше 8 % для ПЕТФ, не більше 10 % для ПЕ, і практично повний збіг для ПІ. Збільшення розкиду між прогнозованими і експериментальними значеннями при великих ступенях витяжки пояснюється, мабуть, початком руйнування вихідної орієнтованої сферолітної структури і перетворенням її у фібрилярну.

Висновки і пропозиції. Залежності, представлені на рис. 3, дозволяють визначити ступінь витяжки, що відповідає природній, за якої починається руйнування сферолітної структури. На прикладі кривої 2 (точка В) показана методика визначення ступеня природної витяжки λ_p , яка може служити орієнтиром під час проектування обладнання, призначеного для розщеплення полімерних відходів.

Розглядаючи граничний перехід у рівнянні (16) при $\lambda = 1$, можна показати, що рівняння (16) набуває вигляду, що відповідає моделі неорієнтованого стану аморфно-кристалічного ізотропного середовища і задовільно описує експериментальні дані.

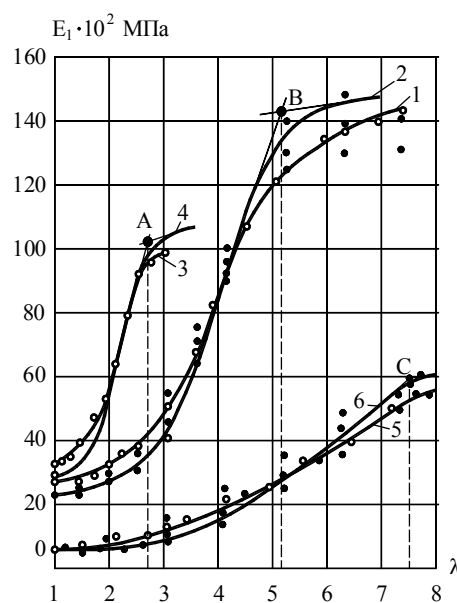


Рис. 3. Залежності модуля пружності ПЕТФ (1, 2), ПІ (3, 4) і ПЕ (5, 6) від ступеня витяжки

На завершені автор вважає своїм обов'язком висловити подяку В. В. Кострицькому за постійну увагу та цінні зауваження, висловлені у процесі виконання цієї роботи.

Список використаних джерел

1. Баранов В. Г. Наблюдение прямой генетической связи между сферолитным и ориентационным надмолекулярным порядком / В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 183, № 1. – С. 137–140.
2. Электронно-микроскопическое изучение процесса ориентирования поликапроамида / С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А.И. Слуцкер // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1965. – Т. 7, № 6. – С. 1041–1044.
3. Каргин В. А. Изучение процессов растяжения и сокращения пленок полиэтилена со сферолитными структурами / В. А. Каргин, В. И. Селихова, П. С. Маркова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1965. – Т. 7, № 9. – С. 1495–1499.
4. Синюк О. М. Модель будови недеформованих полімерів сферолітної структури / О. М. Синюк // Вісник Хмельницького національного університету. – 2016. – № 3 (237). – С. 181–188.
5. Уорд И. М. Механические свойства твердых полимеров / И. М. Уорд. – М. : Химия, 1975. – 350 с.
6. Takayanagi M. Mechanical properties and fine structure of draw polymers / M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama // J. Polymer Sci. – 1966. – Part C. – № 15. – Pp. 263–281.
7. Odajima A. Calculation of the elastic constant and the lattice energy of the polyethylene crystal / A. Odajima, T. Maeda // J. Polymer Sci. – 1966. – Part C. – № 15. – Pp. 55–74.
8. Перепелкин К. Е. Структура и структурная механика полимерных волокон: современные представления / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2009. – № 1. – С. 11–20.
9. Синюк О. М. Визначення пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів сферолітної структури / О. М. Синюк // Вісник Вінницького національного технічного університету. – 2016. – № 6. – С. 8.
10. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко. – Л. : Химия, 1986. – 240 с.
11. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М. : Химия, 1978. – 312 с.
12. Синюк О. М. Моделювання зміни надмолекулярної структури полімерних матеріалів при орієнтаційній витяжці / О. М. Синюк // Вісник Хмельницького національного університету. – 2016. – № 6. – С. 6.
13. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л. : Химия, 1977. – 240 с.
14. Особенности ориентационного надмолекулярного порядка, образующегося при растяжении сферолитных пленок полиэтилена высокого давления / В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян, Э. С. Эдилян, С. Я. Френкель // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1969. – Т. 11, № 6. – С. 1247–1256.
15. Ванин Г. А. Микромеханика композиционных материалов / Г. А. Ванин. – К. : Наук. думка, 1985. – 304 с.
16. Samuels R. J. Structured polymer properties / R. J. Samuels // Wiley InterScience. – New York, 1974. – 280 p.
17. Кострицкий В. В. Влияние процесса двухосной ориентации на структуру полиэтилен-рефталатных пленок / В. В. Кострицкий // Прикладная механика. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 75–80.

References

1. Baranov, V.G., Gasparyan, K.A., Frenkel, S.Ia. (1968). Nabludenie priamoj geneticheskoi svyazi mezhdru sferolitnym i orientatsionnym nadmolekuliarnym poriadkom [Observation of a direct genetic link between spherulitic supramolecular order and orientation]. *Dokl. AN SSSR – Report of the USSR Academy of Sciences*, vol. 183 no. 1, pp. 137–140 (in Russian).
2. Zhurkov, S.N., Marikhin, V.A., Myasnikova, L.P., Slutsker, A.I. (1965). Elektronno-mikroskopicheskoe izuchenie protsessa orientirovaniia polikaproamida [Electron microscopic research the process of orientation polikaproamida]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. – High-molecular compounds, Ser. A.*, vol. 7, no. 6, pp. 1041–1044 (in Russian).

3. Kargin, V.A., Selikhova, V.I., Markova, P.S. (1965). Izuchenie protsessov rastyazheniya i sokrashcheniya plenok polietilena so sferolitnymi strukturami [The research of processes stretching and reduce pellicle of polyethylene what has spherulites structure]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A – High-molecular compounds, Part A*, vol. 7, no. 9, pp. 1495–1499 (in Russian).
4. Synyuk, O.M. (2016). Model budovy nedeformovanykh polimeriv sferolitnoi struktury [Model structure undeformed polymer spherulitic structure]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu – Visnyk of Khmelnytsky National University. Series “Technical sciences”*, no. 3 (237), pp. 181–188 (in Ukrainian).
5. Uord, I.M. (1975). *Mekhanicheskie svoystva tverdykh polimerov [Mechanical properties of solid polymers]*. Moscow: Khimiia (in Russian).
6. Takayanagi, M., Imada, K., Kajiyama, T. (1966). Mechanical properties and fine structure of draw polymers. *J. Polymer Sci, Part C*, no. 15, pp. 263–281.
7. Odajima, A., Maeda, T. (1966). Calculation of the elastic constant and the lattice energy of the polyethylene crystal. *J. Polymer Sci, Part C*, № 15, pp. 55–74.
8. Perepelkin, K.E. (2009). Struktura i strukturnaya mekhanika polimernykh volokon: sovremennye predstavleniya [Structure and structural mechanics of polymer fibers: modern representations]. *Khimicheskie volokna – Chemical fibers*, no. 1, pp. 11–20 (in Russian).
9. Synyuk, O.M. (2016). Vyznachennia pruzhnykh vlastyvostei amorfno-krystalichnykh polimeriv sferolitnoi struktury [Determination of the elastic properties of amorphous-crystalline polymer of spherulites structure]. *Visnyk Vinnytskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu. – Visnyk of Vinnitsa National Technical University. Series “Technical sciences”*, no. 6, p. 8 (in Ukrainian).
10. Privalko, V.P. (1986). *Molekulyarnoe stroenie i svoystva polimerov [The molecular structure and properties of polymers]*. Leningrad: Khimiia (in Russian).
11. Nilsen, L. (1978). *Mekhanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy [The mechanical properties of polymers and polymer compositions]*. Moscow: Khimiia (in Russian).
12. Synyuk, O.M. (2016). Modeliuvannia zminy nadmolekuliarnoi struktury polimernykh materialiv pry oriientsatsiinii vytyazhtsi [Modeling changes supramolecular structure of polymer materials during orientation drawing]. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu – Visnyk of Khmelnytsky National University. Series “Technical sciences”*, no. 6, p. 6 (in Ukrainian).
13. Marikhin, V.A., Myasnikova, L.P. (1977). Nadmolekulyarnaya struktura polimerov [Supramolecular structure of polymers]. Leningrad: Khimiia (in Russian).
14. Baranov, V.G., Gasparyan, K.A., Zurabyan, R.S., Edilyan, E.S., Frenkel, S.Ia. (1969). Osobennosti orientatsionnogo nadmolekulyarnogo poryadka, obrazuyushchegosya pri rastyazhenii sferolitnykh plenok polietilena vysokogo davleniya [The particular qualities supramolecular orientational order, resulting in tension spherulitic high-pressure polyethylene pellicles]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A – High-molecular compounds, Part A*, vol. 11, no. 6, pp. 1247–1256 (in Russian).
15. Vanin, G.A. (1985). *Mikromekhanika kompozitsionnykh materialov [Micromechanics of composite materials]*. Kiev: Naukova dumka (in Russian).
16. Samuels, R.J. Structured polymer properties. *Wiley InterScience*. – New York, 1974.
17. Kostritskiy, V.V. (1984). Vliianie protsessa dvukhosnoi orientatsii na strukturu polietilentereftalatnykh plenok [Influence of the process of biaxial orientation on the structure of polyethylene terephthalate pellicles]. *Prikladnaya mekhanika – Engineering, mechanics*, vol. 20, no. 2, pp. 75–80 (in Russian).

Синюк Олег Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри машин та апаратів, Хмельницький національний університет (вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна).

Сынюк Олег Николаевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов, Хмельницкий национальный университет (ул. Институтская, 11, г. Хмельницкий, 29016, Украина).

Synyuk Oleh – PhD in Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor at the Department of machines and apparatus, Khmelnytsky National University (11 Instyutyska Str., 29016 Khmelnytsky, Ukraine).

E-mail: synoleg@ukr.net

Researcher ID: S-5734-2016