

УДК 678.023.5

О. М. Синюк¹**ВИЗНАЧЕННЯ ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
АМОРФНО-КРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІМЕРІВ
СФЕРОЛІТНОЇ СТРУКТУРИ**¹Хмельницький національний університет

Запропоновані рівняння для визначення пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів та з'ясовано вплив деформації полімерного матеріалу на деформацію сферолітів. Це дозволяє визначити технологічні та конструкційні параметри обладнання для переробки полімерних відходів, за яких будуть забезпечуватися необхідні зусилля та напрямки їх дії, щоб почався процес розщеплення полімерного матеріалу.

Ключові слова: відходи, полімер, переробка, розщеплення, сфероліт, напруження, деформація, пружні властивості.

Вступ

Актуальна проблема, що постала перед суспільством сьогодні є переробка відходів. А важливість переробки полімерних відходів пов'язана ще й з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини відходи з полімерів стають потужним сировинним і енергетичним ресурсом. Проблем, пов'язаних з утилізацією полімерних відходів, досить багато. Вони мають свою специфіку, але їх не можна вважати нерозв'язними. Однак рішення неможливе без організації збору, сортування та первинної обробки амортизованих матеріалів і виробів; без розробки системи цін на вторинну сировину, які б стимулювали підприємства до їх переробки; без створення ефективних способів переробки вторинної полімерної сировини, а також методів її модифікації з метою підвищення якості; без створення спеціального обладнання для її переробки; без розробки номенклатури виробів, що випускаються з вторинної полімерної сировини і т. д.

Прогресивним способом переробки полімерних відходів є механічна обробка, яка простіша, дешевша і продуктивніша за інші відомі способи переробки. При механічній переробці велике значення має розщеплення полімерних відходів. Сьогодні відома значна кількість робіт [1—3], в яких опубліковані результати досліджень саме процесів подрібнення, а не розщеплення полімерних матеріалів. Цінність волокон полягає у тому, що з їх подальшою переробкою в деталі чи вироби легкої промисловості потрібна менша кількість клеючих речовин та різних добавок, а це зменшує вартість відновлення полімерних відходів.

Отримання нового класу матеріалів в результаті переробки полімерних відходів, а саме їх розщеплення, вимагає створення єдиного модельного підходу, що дозволяє простежити за формуванням внутрішньої надмолекулярної структури полімерів, за умови дії на них навантажень. Моделювання неорієнтованого стану сферолітної структури аморфно-кристалічного полімеру, отриманого литтям під тиском, розглянуто у роботі [4].

У цій статті на основі математичної моделі, розробленої в роботі [4], змодельований процес витягнення полімерного матеріалу, що дозволило визначити пружні властивості аморфно-кристалічних полімерів та дослідити вплив деформації полімерного матеріалу на деформацію сферолітів, що є важливим при проектуванні перероблювального обладнання. Так, знаючи деформацію полімеру, яка сприятиме витягненню сферолітів на необхідну довжину, можна спроектувати перероблювальний пристрій, який забезпечить необхідні зусилля та напрямки їх дії, щоб почався процес розщеплення полімерного матеріалу.

Основна частина

Розглянемо модель неорієнтованого стану сферолітної структури [4], яка піддається одноосній орієнтації зі ступенем витяжки λ . На рис. 1 показана модель перетворення вихідної неорієнтованої сферолітної структури в орієнтовану. Врахувавши той факт, що зміна форми сферолітів в результаті орієнтаційної витяжки відбувається однорідно [5] в напрямку осі x_1 за незмінного об'єму сферолітів [6, 7] ($\rho_c = \text{const}$), будемо моделювати орієнтаційну витяжку як рівномірне стиснення (розтягнення) простору з коефіцієнтом η , кількісно рівним ступеню витяжки полімеру $\eta = \lambda$.

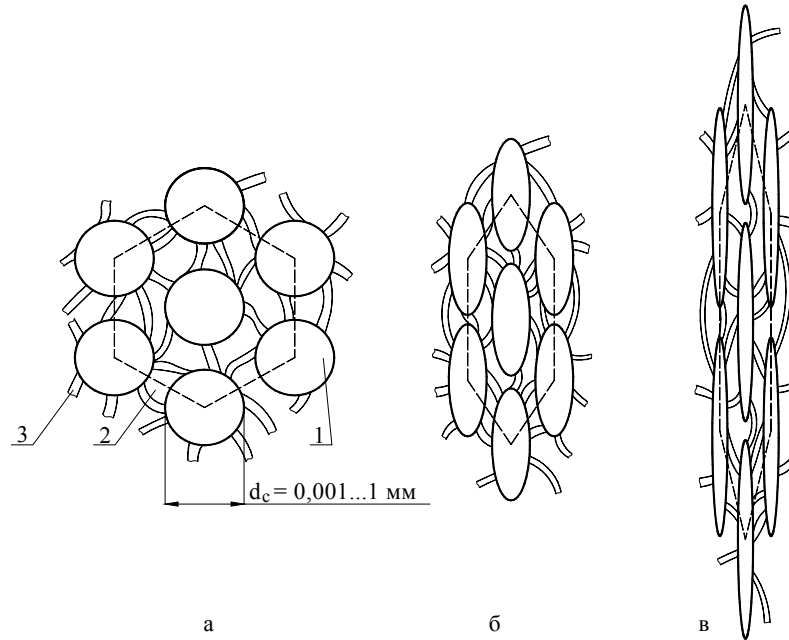


Рис. 1. Модель надмолекулярної сферолітної структури аморфно-кристалічних полімерів:
 а — в неорієнтованому; б, в — орієнтованому стані;
 1 — сфероліти; 2 – аморфний простір; 3 — прохідні мікрофібрили

При цьому фактично відбувається рівномірне стиснення (розтягнення) сфероліта в напрямку від площини x_2Ox_3 , взятої 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 бути два випадки:

- якщо $\lambda > 1$, то одноосьове розтягнення полімерного матеріалу;
- якщо $\lambda < 1$, то одноосьовий стиск полімерного матеріалу.

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:

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

Вираз (1) є рівнянням еліпсоїда обертання (сфероїда). Слід мати на увазі, що якщо $\lambda > 1$, то сфероліт має форму витягнутого в напрямку осі x_1 еліпсоїда обертання, а якщо $\lambda < 1$, то він стиснутий в цьому ж напрямку. Таким чином, за одноосній орієнтації відбувається перетворення форми сферолітів з сферичної в еліпсоїдальну, що задовільно узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних [8] і дифрактометричних [4, 5] досліджень.

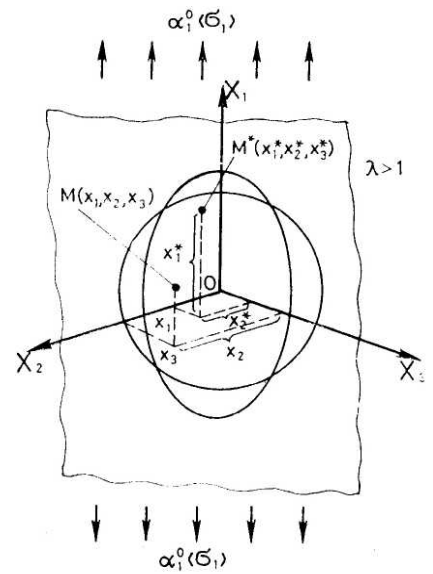


Рис. 2. Модель витягування полімеру

Для визначення пружних властивостей (модуля пружності та коефіцієнта Пуассона) в напрямку осі витягування полімеру (осі x_1) розглянемо випадок поздовжнього розтягу неорієнтованої сферолітної будови.

Під час розтягу в сфероліті виникає напружений стан, що згідно з діадним представленням [6, 9] можна записати в сферичних координатах таким чином:

$$\mathbf{T}^c = (\bar{e}_r \bar{e}_r \sigma_r^c + \bar{e}_\theta \bar{e}_\theta \sigma_\theta^c + \bar{e}_\phi \bar{e}_\phi \sigma_\phi^c + (\bar{e}_r \bar{e}_\theta + \bar{e}_\theta \bar{e}_r) \sigma_{r\theta}^c) \hat{\sigma}_3, \quad (2)$$

де $\bar{e}_r, \bar{e}_\theta, \bar{e}_\phi$ — одиничні орти сферичної системи координат r, θ, ϕ ; $\sigma_r^c, \sigma_\theta^c, \sigma_\phi^c, \sigma_{r\theta}^c$ — компоненти тензора напружень сфероліту.

Згідно з рішенням задачі теорії пружності про вісесиметричний напружено-деформований стан сфери [4, 6, 9] невідомі компоненти тензора напружень сфероліту визначимо так:

$$\begin{aligned} \sigma_r^c &= -2E_c A_0 - \frac{2E_c}{1+\nu_c} (3A_2 \nu_c r^2 - B_2) P_2(\cos \theta); \\ \sigma_{r\theta}^c &= \left(\frac{E_c}{1+\nu_c} (A_2 (2\nu_c + 7) r^2 + B_2) \right) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta}; \\ \sigma_\theta^c &= -2E_c A_0 - \frac{2E_c}{1+\nu_c} (3A_2 r^2 (7 + \nu_c) + 2B_2) P_2(\cos \theta) - \frac{E_c}{1+\nu_c} (A_2 r^2 (7 - 4\nu_c) + B_2) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta; \\ \sigma_\phi^c &= -2E_c A_0 - \frac{E_c}{1+\nu_c} (30A_2 \nu_c r^2 - 2B_2) P_2(\cos \theta) + \frac{E_c}{1+\nu_c} (A_2 r^2 (7 - 4\nu_c) + B_2) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta. \end{aligned} \quad (3)$$

де E_c — модуль пружності сфероліту; ν_c — коефіцієнт Пуассона сфероліту; $P_0(\cos \theta), P_1(\cos \theta), P_2(\cos \theta)$ — поліноми Лежандра першого роду нульового, першого та другого порядку; A_0, A_2, B_2 — невідомі постійні, які знаходяться з граничних умов; r — радіус-вектор точки об'єму сфероліту.

Аналогічно визначимо невідомі компоненти тензора напружень аморфної фази

$$\begin{aligned} \sigma_r^m &= \frac{1}{3} Q + \frac{2E_m}{1+\nu_m} \frac{D_0}{r^3} + \left(\frac{2E_m}{1+\nu_m} \left(\frac{6D_2}{r^5} - \frac{C_2}{r^3} (10 - 2\nu_m) \right) + \frac{2}{3} Q \right) P_2(\cos \theta); \\ \sigma_{r\theta}^m &= \left(\frac{2E_m}{r^3} C_2 - \frac{4E_m}{1+\nu_m} \frac{D_2}{r^5} + \frac{1}{3} Q \right) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta}; \\ \sigma_\theta^m &= \frac{2}{3} Q - \frac{E_m}{1+\nu_m} \frac{D_0}{r^3} - \left(\frac{2E_m}{1+\nu_m} \frac{C_2}{r^3} (1 - 2\nu_m) - \frac{9E_m}{1+\nu_m} \frac{D_2}{r^5} - \frac{2}{3} Q \right) P_2(\cos \theta) - \\ &\quad - \left(2E_m \frac{C_2}{r^3} \frac{1 - 2\nu_m}{1 + \nu_m} + \frac{E_m}{1 + \nu_m} \frac{D_2}{r^5} \right) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta; \\ \sigma_\phi^m &= -\frac{E_m}{1 + \nu_m} \frac{D_0}{r^3} + \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\frac{C_2}{r^3} (10 - 20\nu_m) - \frac{3D_2}{r^5} \right) P_2(\cos \theta) + \\ &\quad + \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\frac{C_2}{r^3} (2 - 4\nu_m) + \frac{D_2}{r^5} \right) \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta. \end{aligned} \quad (4)$$

де E_m — модуль пружності аморфної матриці; ν_m — коефіцієнт Пуассона аморфної матриці; Q — однорідне напруження взаємодії сферолітів; D_0, D_2, C_2 — невідомі постійні, які знаходяться з граничних умов.

Компоненти вектора переміщень для сфероліта виразимо в сферичній системі координат

$$\mathbf{u}^c = \bar{e}_r u_r^c + \bar{e}_\theta u_\theta^c + \bar{e}_\phi u_\phi^c. \quad (5)$$

Невідомі компоненти вектора переміщень сфероліту визначимо таким чином:

$$\begin{aligned}
u_r^c &= A_0 r (-2)(1 - 2\nu_c) P_0(\cos\theta) + (A_1 r^2 2(-1 + 4\nu_c) + B_1) P_1(\cos\theta) + \\
&+ (A_2 r^3 \cdot 3 \cdot 4\nu_c + 2B_2 r) P_2(\cos\theta) = -2(1 - 2\nu_c) A_0 r + 2(A_2 r^3 \cdot 6\nu_c + B_2 r) P_2(\cos\theta); \\
u_\theta^c &= (A_0 r (5 - 4\nu_c) + B_0 r^{-1}) \frac{dP_0(\cos\theta)}{d\theta} + (A_1 r^2 (6 - 4\nu_c) + B_1) \frac{dP_1(\cos\theta)}{d\theta} + \\
&+ (A_2 r^3 (7 - 4\nu_c) + B_2 r) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} = (A_2 r^3 (7 - 4\nu_c) + B_2 r) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \\
u_\phi^c &= 0.
\end{aligned} \tag{6}$$

Аналогічно можна визначити компоненти переміщення в кожній точці аморфної фази полімерного матеріалу

$$\begin{aligned}
u_r^M &= \frac{1 - 2\nu_M}{E_M} \cdot \frac{Qr}{3} - \frac{D_0}{r^2} + \left(\frac{C_2}{r^2} (10 - 8\nu_M) + \frac{2(1 + \nu_M)}{E_M} \cdot \frac{Qr}{3} - \frac{3D_2}{r^4} \right) P_2(\cos\theta); \\
u_\theta^M &= \left((1 - 2\nu E) \frac{2C_2}{r^2} + \frac{1 + \nu_M}{E_M} \cdot \frac{Qr}{3} + \frac{D_2}{r^4} \right) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \\
u_\phi^M &= 0.
\end{aligned} \tag{7}$$

Задовольняючи умовам ідеального контакту [4]

$$u_\theta^M = u_\theta^c; \quad u_r^M = u_r^c; \quad \sigma_r^M = \sigma_r^c; \quad \sigma_\theta^M = \sigma_\theta^c; \quad \sigma_{r\theta}^M = \sigma_{r\theta}^c \tag{8}$$

і прирівнюючи коефіцієнти при поліномах Лежандра рівнянь (3), (4), (6), (7), отримаємо вирази для невідомих постійних $A_0, A_2, B_2, C_2, D_0, D_2$ через однорідне напруження взаємодії Q :

$$\begin{aligned}
A_0 &= Q \cdot \frac{-(1 - \nu_M)}{2(E_c(1 + \nu_M) + E_M(1 - 2\nu_c))}; \\
A_2 &= 0; \\
B_2 &= Q \cdot \frac{5(1 - \nu_M)(1 + \nu_M)(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)}; \\
C_2 &= Q \cdot \frac{5r^3(1 + \nu_M)(E_M(1 + \nu_c) - E_c(1 + \nu_M))}{6E_M(E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c))}; \\
D_0 &= Q \cdot \frac{r^3(1 + \nu_M)(E_c(1 - 2\nu_M) - E_M(1 - 2\nu_c))}{3E_M(E_c(1 + \nu_M) + 2E_M(1 - 2\nu_c))}; \\
D_2 &= Q \cdot \frac{r^5(1 + \nu_M)(E_M(1 + \nu_c) - E_c(1 + \nu_M))}{E_M(E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c))}.
\end{aligned} \tag{9}$$

Підставивши значення коефіцієнтів з (9) в рівняння для визначення компонент напруження в кожній точці кристалічної та аморфної фази полімерного матеріалу (3), (4), (6), (7) отримаємо рішення крайової задачі одноосового розтягування ізотропного необмеженого аморфного середовища, що містить сфероліт. В результаті матимемо такі вирази компонентів вектора переміщень \mathbf{u} і тензора напружень \mathbf{T}_σ :

— для сфероліту

$$\begin{aligned}\sigma_r^c &= E_c Q \left(\frac{1 - \nu_M}{E_c(1 + \nu_M) + E_M(1 - 2\nu_c)} + \frac{10(1 - \nu_M^2)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} P_2(\cos\theta) \right); \\ \sigma_{r\theta}^c &= E_c Q \left(\frac{5(1 - \nu_M^2)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \right) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \\ \sigma_\theta^c &= E_c Q \left(\frac{1 - \nu_M}{E_c(1 + \nu_M) + E_M(1 - 2\nu_c)} - \frac{5(1 - \nu_M^2)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(4P_2(\cos\theta) + \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right) \right); \\ \sigma_\phi^c &= E_c Q \left(\frac{1 - \nu_M}{E_c(1 + \nu_M) + E_M(1 - 2\nu_c)} + \frac{5(1 - \nu_M^2)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(2P_2(\cos\theta) + \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right) \right); \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}u_r^c &= Qr(1 - \nu_M) \left(\frac{1 - 2\nu_c}{E_c(1 + \nu_M) + E_M(1 - 2\nu_c)} + \frac{10(1 + \nu_M)(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} P_2(\cos\theta) \right); \\ u_\theta^c &= Qr \frac{5(1 - \nu_M^2)(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \end{aligned} \quad (11)$$

$$u_\phi^c = 0;$$

— для аморфної матриці

$$\begin{aligned}\sigma_r^M &= Q \left(\frac{1}{3} + \frac{2}{3} r \left(\frac{E_c(1 - 2\nu_M) - E_M(1 - 2\nu_c)}{E_c(1 + \nu_M) + 2E_M(1 - 2\nu_c)} \right) + \left(\frac{1}{3} + \frac{E_c(1 + \nu_M) - E_M(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \left(\frac{5}{3}(10 - 2\nu_M) - 12 \right) \right) P_2(\cos\theta) \right); \\ \sigma_\phi^M &= -Q \left(\frac{E_c(1 - 2\nu_M) - E_M(1 - 2\nu_c)}{3[E_c(1 + \nu_M) + 2E_M(1 - 2\nu_c)]} - \frac{E_c(1 + \nu_M) - E_M(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[\left(\frac{25}{3}(1 - 2\nu_M) + 3 \right) P_2(\cos\theta) - \left(\frac{5}{3}(1 - 2\nu_M) + 1 \right) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right] \right); \\ \sigma_\theta^M &= Q \left(\frac{2}{3} - \frac{E_c(1 - 2\nu_M) - E_M(1 - 2\nu_c)}{E_c(1 + \nu_M) + 2E_M(1 - 2\nu_c)} - \frac{2}{3} P_2(\cos\theta) - \frac{E_c(1 + \nu_M) - E_M(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{113}{12} P_2(\cos\theta) - \frac{8}{3} \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right) \right); \\ \sigma_{r\theta}^M &= Q \left[\frac{1}{3} \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} - \frac{E_c(1 + \nu_M) - E_M(1 + \nu_c)}{E_c(1 + \nu_M)(8 - 10\nu_M) + E_M(7 - 5\nu_M)(1 + \nu_c)} \left(\frac{5}{6}(1 + \nu_M) - 4 \right) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned}
u_r^M &= Qr \left[\frac{1-2\nu_M}{3E_M} - \frac{(1+\nu_M)(E_c(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_c))}{3rE_M(E_c(1+\nu_M)+2E_M(1-2\nu_c))} + \frac{2(1+\nu_M)}{3E_M} P_2(\cos\theta) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{(1+\nu_M)(E_c(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_c))}{E_M(E_c(1+\nu_M)(8-10\nu_M)+E_M(7-5\nu_M)(1+\nu_c))} \left(\frac{5}{6}(1-8\nu_M)-3 \right) P_2(\cos\theta) \right]; \quad (13) \\
u_\theta^M &= Qr \left[\frac{1+2\nu_M}{3E_M} - \frac{(1+\nu_M)(E_c(1+\nu_M)-E_M(1-2\nu_c))}{E_M(E_c(8-10\nu_M)(1+\nu_M)+E_M(7-5\nu_M)(1+\nu_c))} \left(\frac{5}{3}(1-2\nu_M)+1 \right) \right] \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \\
u_\phi^M &= 0.
\end{aligned}$$

Для визначення напруження однорідної взаємодії Q скористаємося методом послідовної регуляризації [9], що дозволяє виразити потенційну енергію пружної деформації U через поверхневий інтеграл

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{k=1}^N \int_{V_k} \sigma_{ik} \varepsilon_{ik} dV = \frac{1}{2V} \sum_{S_0} \int \sigma_{in} u_i df_n, \quad (14)$$

де df_n — елемент з нормаллю n до поверхні, що обмежує об'єм V ; σ_{in} , u_i — компоненти тензора напруження \mathbf{T}_σ і вектора переміщень \mathbf{u} , що діють на поверхні S_0 .

Перше представлення пружної енергії через середні значення напружень $\bar{\sigma}_1$ і деформацій $\bar{\varepsilon}_1$ визначатиметься рівнянням

$$U = \frac{1}{2} \bar{\sigma}_1 \bar{\varepsilon}_1. \quad (15)$$

Використовуючи вирази (14) та (15) і виражаючи компоненти вектора переміщень \mathbf{u}^M в сферичній системі координат через середні значення деформації $\bar{\varepsilon}_1$, знайдемо пружний потенціал для аморфно-кристалічного тіла сферолітної будови:

$$\frac{1}{2V} \iint_{(S)} \left[\sigma_r^M \bar{\varepsilon}_1 r (\cos^2 \theta - \nu_M \sin^2 \theta) - \sigma_{r\theta}^M \bar{\varepsilon}_1 r (1 + \nu_M) \sin \theta \cos \theta \right] r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{2} \bar{\sigma}_1 \bar{\varepsilon}_1. \quad (16)$$

Підставивши в отриманий вираз значення напружень σ_r^M і $\sigma_{r\theta}^M$ з рівняння (12), проінтегрувавши (16) по ϕ на інтервалі $0 \leq \phi \leq 2\pi$ і по θ на інтервалі $0 \leq \theta \leq \pi$ (звівши тим самим елементарну комірку до концентричної зі сферолітом радіусом r), визначимо однорідне напруження взаємодії Q між сферолітами через задані середні напруження розтягу $\bar{\sigma}_1$:

$$Q = \frac{\bar{\sigma}_1}{1 + \frac{2}{3} \chi^2 \left(\frac{(1-2\nu_M)(E_c(1-2\nu_M)-E_M(1-2\nu_c))}{E_c(1+\nu_M)+2E_M(1-2\nu_c)} + \frac{(7-5\nu_M)(1+\nu_M)(E_c(1+\nu_M)-E_M(1+\nu_c))}{E_c(1+\nu_M)(8-10\nu_M)+E_M(7-5\nu_M)(1+\nu_c)} \right)}. \quad (17)$$

Для визначення модуля пружності аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови E замінимо праву частину рівняння (16) другим представленням енергії [9], а напруження σ_r^M і $\sigma_{r\theta}^M$ в підінтегральній функції — середніми значеннями напружень $\bar{\sigma}_1$:

$$\sigma_r^M = \bar{\sigma}_1 \cos^2 \theta; \quad \tau_{r\theta}^M = -\bar{\sigma}_1 \sin \theta \cos \theta. \quad (18)$$

В результаті отримаємо

$$U = \frac{\bar{\sigma}_1}{2V} \iint_{(S)} \left(u_r^M \cos^2 \theta - u_{r\theta}^M \sin \theta \cos \theta \right) r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \frac{\bar{\sigma}_1^2}{2E}. \quad (19)$$

Підставляючи в (19) значення переміщень u_r^M і u_θ^M з (13), значення напружень σ_r^M і $\tau_{r\theta}^M$ з (18), значення напружень однорідної взаємодії Q з (17) і розв'язуючи вираз (19) відносно E , знайдемо модуль пружності аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови:

$$E = E_M \frac{1 + \frac{2}{3} \chi^2 \left(\frac{(1-2\nu_M)(E_c(1-2\nu_M) - E_M(1-2\nu_c))}{E_c(1+\nu_M) + 2E_M(1-2\nu_c)} + \frac{(7-5\nu_M)(1+\nu_M)(E_c(1+\nu_M) - E_M(1+\nu_c))}{E_c(1+\nu_M)(8-10\nu_M) + E_M(7-5\nu_M)(1+\nu_c)} \right)}{1 - \frac{1}{3} \chi^2 \left(\frac{(1+\nu_M)(E_c(1-2\nu_M) - E_M(1-2\nu_c))}{E_c(1+\nu_M) + 2E_M(1-2\nu_c)} - \frac{4(4-5\nu_M)(1+\nu_M)(E_c(1+\nu_M) - E_M(1+\nu_c))}{E_c(1+\nu_M)(8-10\nu_M) + E_M(7-5\nu_M)(1+\nu_c)} \right)}. \quad (20)$$

Пружні властивості будь-якого ізотропного матеріалу обумовлені двома незалежними константами. Другу постійну — модуль об'ємної пружності E_V визначимо, розглядаючи рівномірне всебічне розтягування ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \tilde{\sigma}$) аморфно-кристалічного ізотропного середовища сферолітної будови. Повторюючи вищевикладені міркування, отримаємо вирази для напруження, яке характеризує однорідну взаємодію між сферолітами \tilde{Q} :

$$\tilde{Q} = \frac{(1-2\nu_c)(1+\nu_M)[E_c(1+\nu_M) + 2E_M(1-2\nu_c)]}{E_c(1+\nu_M) + 2\chi^2 E_c(1-2\nu_M) + 2E_M(1-\chi^2)(1-2\nu_c)}, \quad (21)$$

модуль об'ємної пружності E_V :

$$E_V = E_M \frac{E_c(1+\nu_M) + 2\chi^2 E_c(1-2\nu_M) + 2E_M(1-\chi^2)(1-2\nu_c)}{3[E_c(1-\chi^2)(1-2\nu_M)(1+\nu_M) + \chi^2 E_M(1+\nu_M)(1-2\nu_c) + 2E_M(1-2\nu_M)(1-2\nu_c)]}. \quad (22)$$

Ефективні постійні E_V і E дозволяють визначити інші пружні константи аморфно-кристалічного полімеру (коефіцієнт Пуассона ν і модуль зсуву G):

$$\nu = \frac{3E_V - E}{6E_V}; \quad G = \frac{3E_V E}{9E_V - E}. \quad (23)$$

Вирази (20), (22), (23) дозволяють прогнозувати пружні властивості аморфно-кристалічних полімерів в залежності від ступеня кристалічності [4] і вимагають в першому наближенні знання пружних властивостей аморфної фази E_M , ν_M і сферолітів E_c , ν_c . Якщо пружні константи різних полімерів в аморфному стані можуть бути виміряні або взяті з довідникової літератури, то використання модуля пружності кристалічної решітки полімерів як константи кристалічної фази, як це зроблено в більшості робіт [8, 10...14], на нашу думку, не зовсім коректно. По-перше, це пов'язано зі складною будовою сферолітів [15...16], які є третім, після кристалітів і ламелей, рівнем НМС, і в якому і кристаліти, і ламелі, маючи різну орієнтацію в просторі, з'єднані між собою аморфними прошарками, що не дозволяє розглядати сфероліти та інші структурні утворення як єдині кристалічні морфози. По-друге, в деяких роботах, наприклад [17—19], встановлено, що сфероліти навіть за високих кінцевих деформацій деформуються з полімером як єдине ціле (рис. 3) [17], витягаючись в напрямку навантаження і лише незначно відстаючи від деформації зразка. За співвідношення між пружними постійними кристалітів E_k і аморфної фази E_m , що дорівнює для поліетилену близько $5 \cdot 10^3$ ($E_k/E_m = 250 \cdot 10^3 / 0,05 \cdot 10^3 = 5 \cdot 10^3$) [6, 10], таке явище не спостерігається.

Як пружні константи для сферолітів E_c запропоновано використовувати значення пружних постійних, визначених з рівнянь (20), (22), (23) зі ступенем кристалічності χ_{\max} , що відповідає максимально можливій для даного полімеру, у разі припущення про ідеальну будову сферолітів, тобто при підстановці в рівняння (20) величини E_k замість E_c . Отримане значення модуля пружності E можна використовувати в подальшому як модуль пружності сферолітів E_c при прогнозуванні пружних властивостей.

Перевірка описаної вище моделі проведена на поліетилені і поліетилентерефталаті, які є представниками висококристалічних і середньокристалічних полімерів. На рис. 4 показані залежності модуля пружності поліетилену (криві 1 і 3, шкала значень В) і поліетилентерефталату (криві 2 і 4, шкала значень А) від ступеня кристалічності χ . Криві 1 і 2 отримані у цій роботі з використанням E_c , ν_c як результатів першого наближення ($E_c = E$). Вихідні дані для побудови кривих 1 і 2: для

поліетилену $E_c = 1020$ МПа, $\nu_c = 0,2$, $E_M = 77$ МПа, $\nu_M = 0,39$; для поліетилентерефталату $E_c = 8240$ МПа, $\nu_c = 0,2$, $E_M = 2000$ МПа, $\nu_M = 0,39$.

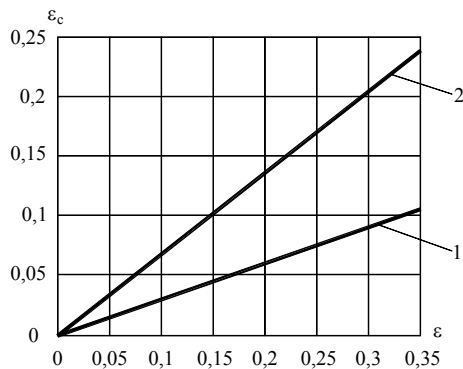


Рис. 3. Залежності деформації сферолітів ε_c від деформації ε :
1 — поліпропіленової; 2 — поліетиленової плівки
за температури $T = 20$ °C

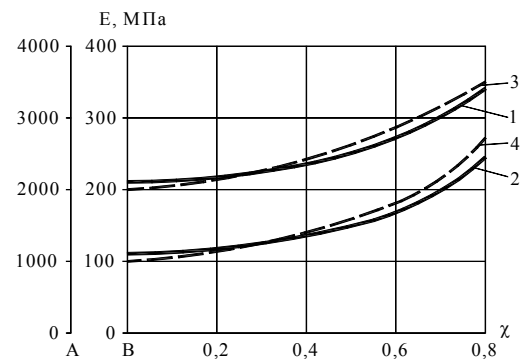


Рис. 4. Залежності модуля пружності E поліетилену (криві 1, 3; шкала значень В) і поліетилентерефталату (криві 2, 4; шкала значень А) від ступеня кристалічності;
1, 2 — дані, отримані в цій роботі;
3, 4 — експериментальні дані, отримані в роботі [6]

Висновки

1. Змодельовано процес витягнення полімерного матеріалу сферолітної будови, на основі чого досліджено зміну пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів в процесі їх витягування.

2. Отриманні вирази для визначення пружних постійних E_V і E , які можуть бути використані як вихідні дані для побудови моделі надмолекулярної структури аморфно-кристалічного полімеру, що формується в процесі його розтягу.

3. Аналіз впливу деформації полімерного матеріалу на деформацію сферолітів показав, що витягнення сферолітів складає близько 30...70 % від витягнення всього полімерного матеріалу. Таким чином, знаючи початкові розміри сферолітів та змінюючи технологічні параметри перероблювального обладнання можна отримувати полімерні волокна необхідної довжини.

4. Аналіз отриманих значень модуля пружності E для поліетилену і поліетилентерефталату показав задовільний збіг прогнозованих та вимірних значень модуля пружності, найбільший розкид значень не перевищує 15 % для поліетилентерефталату та 12 % для поліетилену.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Місяць В. П. Моделювання процесів руйнування полімерних матеріалів при подрібненні / В. П. Місяць, О. П. Бурмістенков, О. З. Гладчук // Вісник КНУТД. — 2007. — № 3. — С. 40—45.
2. Скиба М. Є. Моделювання процесу подрібнення композиційних матеріалів з використанням методу скінчених елементів / М. Є. Скиба, Ю. Б. Михайлівський, Г. С. Головка // Вісник Технологічного університету Поділля. — 2003. — № 6. — С. 7—11.
3. Гуменюк О. Б. Еколого-економічні аспекти використання відходів полімерних матеріалів, шляхом розробки і впровадження високоєфективних технологій їх подрібнення / О. Б. Гуменюк, М. Є. Скиба // Вісник Технологічного університету Поділля. — 1998. — № 4 — С. 112—114.
4. Синюк О. М. Модель будови недеформованих полімерів сферолітної структури / О. М. Синюк // Вісник Хмельницького національного університету. — 2016. — № 3 (237). — С. 181—188.
5. Перепелкин К. Е. Структура и структурная механика полимерных волокон: современные представления / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. — 2009. — № 1. — С. 11—20.
6. Кострицкий В. В. Структурно-механическая модель аморфно-кристаллических полимеров / В. В. Кострицкий // Механика композитных материалов. — Рига : Зинатне, 1990. — № 4. — С. 585—593.
7. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко. — Л. : Химия, 1986. — 240 с.
8. Уорд И. М. Механические свойства твердых полимеров / И. М. Уорд. — М. : Химия, 1975. — 350 с.
9. Ванин Г. А. Микромеханика композиционных материалов / Г. А. Ванин. — Киев : Наук. думка, 1985. — 304 с.
10. Takayanagi M. Mechanical properties and fine structure of draw polymers / M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama // J. Polymer Sci. — 1966. — Part C. — № 15. — P. 263—281.
11. 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. — P. 55—74.
12. Buckley C. P. The thermal expansion between 0 and -190°C / C. P. Buckley, N. G. Mecrum // J. Materials Sci. — 1973. — Vol. 8, № 8. — P. 1123—1135.
13. Darlington M. W. Mechanical and structural studies of low density polyethylene / M. W. Darlington, B. H. Conkey, D. W. Saunders // J. Materials Sci. — 1971. — Vol. 6, № 12. — P. 1447—1464.

14. Ladiesky N. M. Measurement of oriented low-density polyethylene / N. M. Ladiesky, I. M. Ward // J. Macromolecular Sci. — 1971. — Part B. — Vol. 5, № 4. — P. 745—773.
15. Bucley C. P. Elastic and thermal expansion anisotropy of oriented linear polyethylene / C. P. Bucley // J. Materials Sci. — 1974. — Vol. 9, № 1. — P. 100—108.
16. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. — Л. : Химия, 1997. — 240 с.
17. Дифрактометрическое изучение процессов перехода от сферолитного надмолекулярного порядка к ориентационному / К. А. Гаспарян, Я. Голоубек, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель // Высокомолекулярные соединения. — Серия А. — 1968. — Т. 7, № 1. — С. 86—95.
18. Каргин В. А. Изучение процессов растяжения и сокращения пленок полиэтилена со сферолитными структурами / В. А. Каргин, В. И. Селихова, П. С. Маркова // Высокомолекулярные соединения. — Серия А. — 1965. — Т. 7, № 9. — С. 1495—1499.
19. Баранов В. Г. Наблюдение прямой генетической связи между сферолитным и ориентационным надмолекулярным порядком / В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель // Доклады АН СССР. — 1968. — Т. 183, № 1. — С. 137—140.

Рекомендована кафедрою опору матеріалів та прикладної механіки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 8.11.2016

Синюк Олег Миколайович — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри машин та апаратів, e-mail: synoleg@ukr.net

O. M. Syniuk¹

Determination of Elastic Properties of Amorphous-Crystalline Polymer of Spherulites Structure

¹Khmelnyskyi National University

There have been presented the equations obtained to determine the elastic properties of amorphous-crystalline polymers and investigate the influence of deformation of the polymer material on deformation of spherulites. This will allow determining the technological and structural parameters of the plastic recycling equipment, which will be provided with the necessary effort and areas of action in order to start the process of splitting the polymer material.

Keywords: waste, polymer, recycling, splitting, spherulites, tension, deformation, elastic properties.

Syniuk Oleh M. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Machines and Apparatus, e-mail: synoleg@ukr.net

O. H. Сынюк¹

Определение упругих свойств аморфно-кристаллических полимеров сферолитной структуры

¹Хмельницкий национальный университет

Представлены уравнения для определения упругих свойств аморфно-кристаллических полимеров и определено влияние деформации полимерного материала на деформацию сферолитов. Это позволит определять технологические и конструкционные параметры оборудования для переработки полимерных отходов, при которых будут обеспечиваться необходимые усилия и направления их действия, чтобы начался процесс расщепления полимерного материала.

Ключевые слова: отходы, полимер, переработка, расщепление, сферолит, напряжение, деформация, упругие свойства.

Сынюк Олег Николаевич — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры машин и аппаратов, e-mail: synoleg@ukr.net