

**МОДЕЛЮВАННЯ ЗМІНИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ
ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІД ЧАС ОРІЄНТАЦІЙНОЇ ВИТЯЖКИ**

Отримана математична модель зміни структури полімерів під дією навантаження розтягу, за допомогою якої можна розраховувати поля напружень та деформацій в будь-якій точці сфероліту. За допомогою даної моделі структури полімеру можна визначати пружні властивості матеріалу (в повздожньому та поперечному до його осі напрямках) при його осьовій витяжці та зсуві.

Ключові слова: полімер, структура, переробка, сфероліт, витяжка, напруження, деформація.

O.M. SYNIUK, M.YE. SKYBA
Khmelnitsky National University

**MODELLING OF THE CHANGE OF THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF POLYMERIC
MATERIALS DURING THE ORIENTATION STRETCHING**

A mathematical model of change of the polymers' structure under the action of stretching loading was received, which can be used to count the tension and deformation fields at any spherulite point. Using this model of the polymer structure it is possible to determine the elastic properties of the material (in the longitudinal and transverse to its axis directions) during the axial stretching and offset.

Key words: polymer, structure, processing, spherulite, stretching, tension, deformation.

Вступ та актуальність. Процес переходу з неорієнтованого стану аморфно-кристалічних полімерів до високоорієнтованого є однією з стадій розщеплення полімерних відходів на волокна, які можна використовувати як армуючі елементи композитних матеріалів [1–3]. Зміна пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів в процесі витягування в роботі зв'язується з кінцевою деформацією основних рівнів надмолекулярної структури (НМС). Аналітичне рішення задачі знайдено методом послідовного врахування взаємодії різних рівнів НМС аморфно-кристалічного середовища шляхом встановлення функціональної залежності характеристик матеріалу від параметрів НМС і технології виготовлення.

В результаті структурного аналізу, проведеного в роботах [4–11], встановлено, що в неорієнтованому стані аморфно-кристалічних полімерів сферолітної будови можна виділити два основних рівня НМС – сфероліти, що мають геометричну форму, близьку до сфери, і володіють мікрогетерогенною кристалічною структурою, і однорідну аморфну частину середовища з нерегульованою структурою. В роботі [12] запропонована модель неорієнтованої структури аморфно-кристалічних полімерів, яка задовільно зв'язала показники їх пружних властивостей з параметрами структури і результатами експериментів інших дослідників.

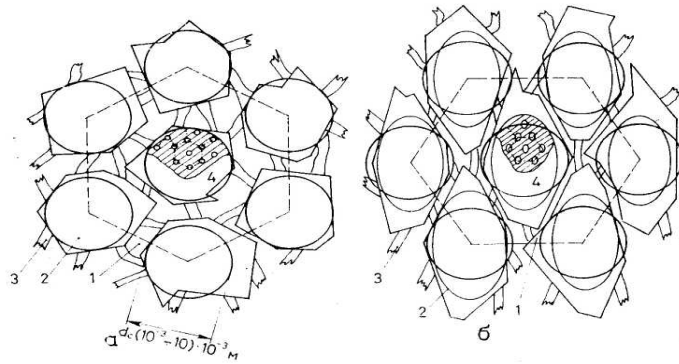
Прийнявши як вихідні дані про характеристики структурних елементів – сферолітів і аморфної фази [12] і нехтуючи дисипативними явищами в зазначених елементах, в першому наближенні розіб'ємо весь процес витягування полімеру на кінцеву кількість станів з фіксованим ступенем деформації сферолітів. Раніше було встановлено [4–7], що при природних значеннях ступеня витягування, який дорівнює $1 \leq \lambda \leq 9 \dots 10$, зберігається прямий генетичний зв'язок між вихідним сферолітним порядком і орієнтаційним, а також те, що зі збільшенням ступеня витяжки λ , зростає і ступінь анізотропії матеріалу. Зазначені факти є основою для гіпотези про існування кількісного зв'язку між параметрами витягування сферолітів і показниками механічних характеристик середовища в кожному із зазначених станів.

Основна частина. Розглянемо модель неорієнтованого стану сферолітної структури [12], яка піддається одноосній орієнтації зі ступенем витяжки λ . На рис. 1 представлена модель перетворення вихідної неорієнтованої сферолітної структури в орієнтовану. Врахувавши той факт, що зміна форми сферолітів в результаті орієнтаційної витяжки відбувається однорідно [8] в напрямку осі x_1 і при незмінному об'ємі сферолітів [9, 10] ($\rho_c = \text{const}$), 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 $x_2 0 x_3$, прийнятої за основну (рис. 2). Формули перетворення координат з урахуванням незмінності об'єму сфероліта матимуть вигляд $x_1^* = \lambda x_1$, $x_2^* = x_2$, $x_3^* = \lambda^{-1/2} x_3$. 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:

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



1 – аморфна фаза; 2 – сфероліти (кристалічна фаза); 3 – прохідні мікрофібрили; 4 – модель внутрішньої будови сфероліта.

Рис. 1. Модель надмолекулярної сферолітної структури аморфно-кристалічних полімерів в неорієнтованому (а) і орієнтованому (б) станах 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 мікромеханіки композитних матеріалів [13] із залученням як декартової, так і криволінійної систем вироджених еліпсоїдальних координат v, ϑ, φ , взаємозв'язок між якими (рис. 2) визначається такими виразами:

$$x_1 = r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} \operatorname{ch} u \cos \vartheta,$$

$$x_2 + i x_3 = r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} \operatorname{sh} u \sin \vartheta e^{i\varphi}.$$

Коефіцієнти Ламе системи (2) виражені такими рівняннями:

$$H_u^2 = H_\vartheta^2 = r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1})(\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta),$$

$$H_\varphi^2 = r^2(\lambda^2 - \lambda^{-1}) \cdot \operatorname{sh}^2 u \cdot \sin^2 \vartheta.$$

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

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

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 зв'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

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

$$a_{31} = 0; \quad a_{32} = -\sin \varphi; \quad a_{33} = \cos \varphi.$$

Зворотне 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 двовірного поперечного розтягування, поздовжнього розтягування і поздовжнього зсуву. Детальний розгляд деформації сферолітної структури дозволяє виявити два типи деформації НМС при витяжці: однорідної і неоднорідної [8–10]. Однорідний характер деформації сферолітної структури відповідає сфероліту, всі частини якого розтягуються одночасно і пропорційно. Виходячи з цього робимо висновок, що при дії однорідних напружень в аморфно-кристалічному середовищі напруження в сфероліті є однорідними і однотипними, тобто нормальні і дотичні напруження в 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 НМС діють невідомі напруження однорідної взаємодії α_1^0 .

З метою знаходження ефективного модуля пружності E_1 в напрямку осі витяжки x_1 розглянемо

Вираз (1) являє собою рівняння 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 $\lambda < 1$, він стиснутий в цьому ж напрямку. Таким чином, при одноосній орієнтації відбувається перетворення форми сферолітів з сферичної в еліпсоїдальну, що задовільно узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних [5] і дифрактометричних [4, 8] досліджень.

Зміна форми сферолітів, як буде показано нижче, в процесі витяжки сприяє виникненню

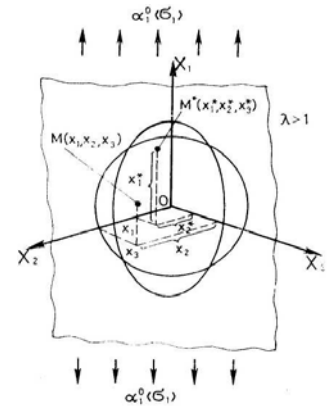


Рис. 2. Модель витяжки полімеру сферолітної будови

випадок поздовжнього розтягування орієнтованої аморфно-кристалічної середовища сферолітної будови середніми на безкінечності напруженнями $\hat{\sigma} \alpha_1^0$. При цьому в сфероліті (рис. 2) виникає напружений стан, який описується таким рівнянням:

$$\mathbf{T}^c = (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \alpha_1^c + \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 \alpha_2^c + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3 \alpha_3^c) \hat{\sigma}_1, \quad (8)$$

де $\alpha_1^c, \alpha_2^c, \alpha_3^c$ – невідомі постійні, що характеризують рівень структурних напружень в сфероліті на головних площадках; $\hat{\sigma}_1$ – середні напруження розтягу, що діють на елементи НМС.

У криволінійній системі координат (2) тензор напружень (8) виразимо як

$$\mathbf{T}^c = (\mathbf{e}_u \mathbf{e}_u \alpha_u^c + \mathbf{e}_\vartheta \mathbf{e}_\vartheta \alpha_\vartheta^c + \mathbf{e}_\varphi \mathbf{e}_\varphi \alpha_\varphi^c + (\mathbf{e}_u \mathbf{e}_\vartheta + \mathbf{e}_\vartheta \mathbf{e}_u) \alpha_{u\vartheta}^c) \hat{\sigma}_1. \quad (9)$$

Невідомі компоненти тензора напружень сфероліта визначаємо з (9), враховуючи рівняння (4) ... (6), як

$$\begin{aligned} \sigma_u^c &= \hat{\sigma}_1 \alpha_u^c = (\alpha_1^c a_{11}^2 + \alpha_2^c a_{21}^2) \hat{\sigma}_1; \\ \sigma_\vartheta^c &= \hat{\sigma}_1 \alpha_\vartheta^c = (\alpha_2^c a_{11}^2 + \alpha_1^c a_{21}^2) \hat{\sigma}_1; \\ \sigma_{u\vartheta}^c &= \hat{\sigma}_1 \alpha_{u\vartheta}^c = (\alpha_2^c - \alpha_1^c) a_{11} a_{21} \hat{\sigma}_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Компоненти вектора переміщення для сфероліта виразимо в криволінійній системі координат з урахуванням співвідношень (2)–(6):

$$\begin{aligned} u_u^c &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} (\varepsilon_1^c a_{11} \operatorname{ch} u \cos \vartheta - \varepsilon_2^c a_{21} \operatorname{sh} u \sin \vartheta), \\ u_\vartheta^c &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} (\varepsilon_2^c a_{11} \operatorname{sh} u \sin \vartheta + \varepsilon_1^c a_{21} \operatorname{ch} u \cos \vartheta) \end{aligned} \quad (11)$$

де $\varepsilon_1^c, \varepsilon_2^c = \varepsilon_3^c$ – компоненти тензора однорідної деформації сфероліта.

$$\varepsilon_1^c = \frac{1}{E_c} (\alpha_1^c - 2\nu_c \alpha_2^c) \hat{\sigma}_1, \quad \varepsilon_2^c = \varepsilon_3^c = \frac{1}{E_c} ((1 - \nu_c) \alpha_2^c - \nu_c \alpha_1^c) \hat{\sigma}_1, \quad (12)$$

де E_c, ν_c – модуль пружності і коефіцієнт Пуассона сфероліта [12].

Поле напружень в аморфному середовищі представимо у вигляді суми однорідного поля взаємодії між сферолітами НМС і двох складових, що розсіюються на сферолітах і спадають в міру віддалення від них. Для орієнтованої сферолітної структури поле однорідної взаємодії аморфного середовища при розтягуванні напруженнями $\alpha_1^0 \hat{\sigma}_1$ виразимо як

$$\mathbf{T}^a = \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 \alpha_1^0 \hat{\sigma}_1 = (\mathbf{e}_u \mathbf{e}_u \alpha_u^0 + \mathbf{e}_\vartheta \mathbf{e}_\vartheta \alpha_\vartheta^0 + (\mathbf{e}_u \mathbf{e}_\vartheta + \mathbf{e}_\vartheta \mathbf{e}_u) \alpha_{u\vartheta}^0) \hat{\sigma}_1. \quad (13)$$

Невідомі компоненти тензора напружень аморфної фази визначаємо з (9), враховуючи рівняння (4)...(6), як

$$\begin{aligned} \sigma_u^0 &= \hat{\sigma}_1 \alpha_u^0 = \alpha_1^0 a_{11}^2 \hat{\sigma}_1; \\ \sigma_\vartheta^0 &= \hat{\sigma}_1 \alpha_\vartheta^0 = \alpha_1^0 a_{21}^2 \hat{\sigma}_1; \\ \sigma_{u\vartheta}^0 &= \hat{\sigma}_1 \alpha_{u\vartheta}^0 = \alpha_1^0 a_{11} a_{21} \hat{\sigma}_1. \end{aligned} \quad (14)$$

Компоненти вектора переміщень з урахуванням співвідношень (2)...(6) визначаються таким чином:

$$\begin{aligned} u_u^a &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} (\varepsilon_1^0 a_{11} \operatorname{ch} u \cos \vartheta - \varepsilon_2^0 a_{21} \operatorname{sh} u \sin \vartheta), \\ u_\vartheta^a &= r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2} (\varepsilon_2^0 a_{11} \operatorname{sh} u \sin \vartheta + \varepsilon_1^0 a_{21} \operatorname{ch} u \cos \vartheta) \end{aligned} \quad (15)$$

де $\varepsilon_1^0, \varepsilon_2^0 = \varepsilon_3^0$ – компоненти тензора однорідної деформації аморфного середовища, які можна визначити з таких рівнянь:

$$\varepsilon_1^0 = \frac{1}{E_a} \alpha_1^0 \hat{\sigma}_1, \quad \varepsilon_2^0 = \varepsilon_3^0 = -\frac{\nu_a}{E_a} \alpha_1^0 \hat{\sigma}_1, \quad (16)$$

де E_a, ν_a – модуль пружності і коефіцієнт Пуассона аморфного середовища [12].

Для знаходження складових полів напружень, що розсіюються в міжсферолітному аморфному просторі, скористаємося рішенням зовнішньої задачі для витягнутого еліпсоїда обертання, отриманим в роботах [13–15]. В якості першого розсіяного поля розглянемо соленоїдалне поле переміщень, що задовольняє рівнянню

$$\operatorname{div} \mathbf{u}^* = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0.$$

Рішення, що задовольняють цій умові, в криволінійних координатах мають такий вигляд

$$\begin{aligned} u_u^* &= \frac{r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2}}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}} \frac{(1 + \nu_a)}{4E_a} A \hat{\sigma}_1 \left\{ [2Q_1(\operatorname{ch} u) \operatorname{sh} u - Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u) \operatorname{ch} u] + [2Q_1(\operatorname{ch} u) \operatorname{sh} u + Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u) \operatorname{ch} u] \cos 2\vartheta \right\}, \\ u_\vartheta^* &= -\frac{r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2}}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}} \frac{(1 + \nu_a)}{4E_a} A \hat{\sigma}_1 \left\{ [2Q_1(\operatorname{ch} u) \operatorname{ch} u + Q_1^{(1)}(\operatorname{ch} u) \operatorname{sh} u] \sin 2\vartheta \right\}, \\ u_\varphi^* &= 0. \end{aligned} \quad (17)$$

де A – невідома постійна; $Q_1(\text{chu})$, $Q_1^{(1)}(\text{chu})$ – приєднані функції Лежандра другого роду першого ступеня нульового і першого порядку відповідно.

Визначимо вектор напруження \mathbf{W}_u^* на площадці з нормаллю \mathbf{e}_u через зміщення (17), що задовольняють умові [13], з векторного виразу [16]

$$\mathbf{W}_u^* = \frac{E_a}{1 + \nu_a} \left(\frac{1}{H_u} \frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial u} + \frac{1}{2} \mathbf{e}_u \times \text{rot } \mathbf{u}^* \right). \quad (18)$$

Вирішуючи векторне рівняння (18) і враховуючи вирази (3), (5)–(7) і (17), отримаємо напруження на поверхні, софокусній сфероліту ($u = \text{const}$), у вигляді

$$\sigma_u^* = \frac{A \hat{\sigma}_1}{4(\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)} \left\{ \left[2Q_1^{(1)}(\text{chu}) \text{sh } u + \frac{dQ_1^{(1)}(\text{chu})}{du} \text{ch } u \right] \cos 2\vartheta + 2Q_1^{(1)}(\text{chu}) \text{sh } u - \frac{dQ_1^{(1)}(\text{chu})}{du} \text{ch } u \right\}, \quad (19)$$

$$\sigma_{u\vartheta}^* = -\frac{A \hat{\sigma}_1}{4(\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)} \left[2Q_1(\text{chu}) \text{sh } u + Q_1^{(1)}(\text{chu}) \text{ch } u \right] \sin 2\vartheta.$$

Зміщення другого розсіяного поля будуюмо через розв'язок Папковича-Нейбера [13, 16] у вигляді

$$\mathbf{u}^{**} = -\frac{\hat{\sigma}_1(1 + \nu_a)}{E_a} \left[(3 - 4\nu_a) \mathbf{e}_1 B_1 - \text{grad}(B_0 + B_1 x_1) \right], \quad (20)$$

де $B_0, B_1, B_2 = B_3 = 0$ – функції Папковича-Нейбера, що розраховуються за такими рівняннями:

$$\begin{aligned} B_0 &= -0,5 r^2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) F \text{ch}^2 u_0 Q_2(\text{ch } u) P_2(\cos \vartheta), \\ B_1 &= 0,5 r (\lambda^2 - \lambda^{-1})^{0,5} F Q_1(\text{ch } u) P_1(\cos \vartheta), \end{aligned} \quad (21)$$

де $P_1(\cos \vartheta) = \cos \vartheta$, $P_2(\cos \vartheta) = 0,5(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ – приєднанні функції Лежандра першого роду; F – довільна постійна.

Компоненти вектора зміщення для другого розсіяного поля в криволінійній системі координат визначаються з виразу (20) з урахуванням співвідношень (3) і (5)–(7)

$$\begin{aligned} u_u^{**} &= \frac{r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2}}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}} \frac{(1 + \nu_a)}{8E_a} F \hat{\sigma}_1 \left\{ \left[(6 - 8\nu_a) Q_1(\text{chu}) \text{sh } u - 2Q_1^{(1)}(\text{chu}) \text{ch } u + Q_2^{(1)}(\text{chu}) \text{ch}^2 u_0 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[(6 - 8\nu_a) Q_1(\text{chu}) \text{sh } u - 2Q_1^{(1)}(\text{chu}) \text{ch } u + 3Q_2^{(1)}(\text{chu}) \text{ch}^2 u_0 \right] \cos 2\vartheta \right\}, \end{aligned} \quad (22)$$

$$u_\vartheta^{**} = -\frac{r(\lambda^2 - \lambda^{-1})^{1/2}}{\sqrt{\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta}} \frac{(1 + \nu_a)}{8E_a} F \hat{\sigma}_1 \left[(2 - 4\nu_a) Q_1(\text{chu}) \text{ch } u + 3Q_2(\text{chu}) \text{ch}^2 u_0 \right] \sin 2\vartheta,$$

$$u_\varphi^{**} = 0.$$

Вектор напруження \mathbf{W}_u^{**} на площадці з нормаллю \mathbf{e}_u , що є дотичною до поверхні софокусного сфероліту еліпсоїда ($u = \text{const}$), визначимо через переміщення з векторного рівняння [16]

$$\mathbf{W}_u^{**} = \frac{E_a}{1 + \nu_a} \left(\frac{1}{H_u} \frac{\partial \mathbf{u}^{**}}{\partial u} + \frac{1}{2} \mathbf{e}_u \times \text{rot } \mathbf{u}^{**} + \frac{\mathbf{e}_u \nu_a}{1 - 2\nu_a} \text{div } \mathbf{u}^{**} \right). \quad (23)$$

Вирішуючи рівняння (23) з урахуванням виразів (3), (5) ... (7) і (20), (22), отримаємо напруження другого розсіяного поля в міжсферолітному просторі на поверхнях, що є софокусними сферолітам, у вигляді

$$\begin{aligned} \sigma_u^{**} &= \frac{F \hat{\sigma}_1}{2(\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)} \left\{ 2(\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta) \left[(1 - \nu_a) \text{sh } u \cos \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial u} - \nu_a \text{ch } u \sin \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial \vartheta} \right] - \right. \\ &\quad - (\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta) \left(\frac{\partial^2 B_0^*}{\partial u^2} + \text{ch } u \cdot \cos \vartheta \frac{\partial^2 B_1^*}{\partial u^2} \right) + \text{ch } u \cdot \cos \vartheta \left(\text{ch } u \text{sh } u \frac{\partial B_1^*}{\partial u} - \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial \vartheta} \right) + \\ &\quad \left. + \text{ch } u \text{sh } u \frac{\partial B_0^*}{\partial u} - \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial B_0^*}{\partial \vartheta} \right\}, \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{u\vartheta}^{**} &= -\frac{F \hat{\sigma}_1}{2(\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta)} \left\{ (\text{sh}^2 u + \sin^2 \vartheta) \left[(1 - 2\nu_a) \left(\text{sh } u \cos \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial \vartheta} - \text{ch } u \sin \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial u} \right) - \right. \right. \\ &\quad - \text{ch } u \cos \vartheta \frac{\partial^2 B_1^*}{\partial u \partial \vartheta} - \frac{\partial^2 B_0^*}{\partial u \partial \vartheta} \left. \right] + \text{ch } u \cdot \cos \vartheta \left(\sin \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial B_1^*}{\partial u} + \text{ch } u \text{sh } u \frac{\partial B_1^*}{\partial \vartheta} \right) + \\ &\quad \left. + \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial B_0^*}{\partial u} + \text{ch } u \text{sh } u \frac{\partial B_0^*}{\partial \vartheta} \right\}, \end{aligned}$$

де

$$B_0^* = 0,5 r^2 (\lambda^2 - \lambda^{-1}) F B_0, \quad B_1^* = 0,5 r (\lambda^2 - \lambda^{-1})^{0,5} F B_1.$$

Компоненти тензора напружень аморфного середовища \mathbf{T}^a виразимо як суму напруження однорідної взаємодії σ_u^o і $\sigma_{u_9}^o$ (13), напруження, що відповідає першому розсіяному полю σ_u^* і $\sigma_{u_9}^*$ (19), і напруження, що відповідає другому розсіяному полю σ_u^{**} і $\sigma_{u_9}^{**}$ (24):

$$\sigma_u^a = \sigma_u^o + \sigma_u^* + \sigma_u^{**}, \quad \sigma_{u_9}^a = \sigma_{u_9}^o + \sigma_{u_9}^* + \sigma_{u_9}^{**}. \quad (25)$$

Відповідні їм компоненти вектора переміщення \mathbf{u}_a запишемо як суму компонентів вектора переміщення: в результаті однорідної взаємодії u_u^o і u_9^o (15), в результаті дії першого розсіяного поля u_u^* і u_9^* (17) і другого розсіяного поля u_u^{**} і u_9^{**} (22):

$$u_u^a = u_u^o + u_u^* + u_u^{**}, \quad u_9^a = u_9^o + u_9^* + u_9^{**}. \quad (26)$$

Невідомі постійні α_1^c , α_2^c , A і F , що входять в рівняння (10), (11), (25), (26), визначаємо з крайових умов, в якості яких використовуються умови ідеальності адгезійної взаємодії сфероліту і аморфної фази, що виражається в безперервності полів напружень і зміщень у такому вигляді:

$$u_u^c = u_u^a, \quad u_9^c = u_9^a, \quad \sigma_u^c = \sigma_u^a, \quad \sigma_{u_9}^c = \sigma_{u_9}^a. \quad (27)$$

Задовольняючи умовам безперервності полів напружень і деформацій на поверхні сфероліта ($u = u_0 = \text{const}$) при підстановці рівнянь (10) в (25) і (11) в (26), отримаємо вирази для невідомих постійних α_1^c , α_2^c , A і F через напруження однорідної взаємодії α_1^o . Через громіздкість викладень і формул наведемо вирази тільки для постійних A і F , які будуть використані в подальшому при визначенні напруження однорідної взаємодії α_1^o та ефективного модуля пружності E_1 :

$$A = \alpha_1^o \left(\frac{2[E_c(1+v_a) - E_a(1+v_c)]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\} - [E_a(1+v_c)\gamma_3 - E_c(1+v_a)\gamma_2]\{E_c(1+v_a)\beta_1 - E_a[(1-v_c)\beta_4 + (1-3v_c)(\beta_3 + \beta_4)]\} + [E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3][E_c(1-v_a) - E_a(1-v_c)]}{[E_c(1+v_a)\beta_2 + E_a(1+v_c)\beta_3]\{E_c(1+v_a)\gamma_1 - E_a[(1-v_c)\gamma_4 + (1-3v_c)(\gamma_4 - \gamma_3)]\}} \right), \quad (28)$$

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

де

$$\gamma_1 = \frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{2\text{sh}u_0}, \quad \gamma_2 = \frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{2\text{sh}u_0},$$

$$\gamma_3 = \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0} - \frac{1}{2\text{ch}u_0} \frac{dQ_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{du_0}, \quad \gamma_4 = \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0};$$

$$\beta_1 = (3 - 4v_a) \frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0} + \frac{\text{ch}u_0}{2\text{sh}u_0} \frac{dQ_2(\text{ch}u_0)}{du_0},$$

$$\beta_2 = (3 - 4v_a) \frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} - \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0} + \frac{3\text{ch}u_0}{2\text{sh}u_0} \frac{dQ_2(\text{ch}u_0)}{du_0},$$

$$\beta_3 = -(1 - 2v_a) \left(\frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0} \right) + 3 \frac{\text{ch}u_0}{\text{sh}u_0} \frac{dQ_2(\text{ch}u_0)}{du_0},$$

$$\beta_4 = 2(1 - 2v_a) \left(\frac{Q_1(\text{ch}u_0)}{\text{ch}u_0} + \frac{Q_1^{(1)}(\text{ch}u_0)}{\text{sh}u_0} \right) + 3 \frac{\text{ch}u_0}{\text{sh}u_0} \frac{dQ_2(\text{ch}u_0)}{du_0}.$$

Висновки. Таким чином, при орієнтаційній витяжці відбувається перетворення форми сферолітів зі сферичної в еліпсоїдальну, що задовільно узгоджується з результатами електронно-мікроскопічних і дифрактометричних досліджень.

Отримана математична модель орієнтованої сферолітної структури полімерів дозволяє визначати

пружні властивості полімерного матеріалу при його витяжці: в напрямку осі розтягування, в поперечному до осі розтягування напрямку, при поперечному та повздовжньому до осі витяжки зсуві.

В процесі орієнтаційної витяжки в сферолітах відсутня структурна симетрія, так як ламелярні утворення стають орієнтованими в напрямку до центру сфероліта. Це призводить до ізотропності властивостей сферолітів, яка зберігається до ступеня витяжки, що рівна природної, так як деформація ламелярних утворень залежить від їх орієнтації відносно напрямку розтягу.

Ламелярні утворення, що розташовані паралельно напрямку розтягу, розпадаються в центральних областях сфероліту, ламелі, що орієнтовані під кутами $30-60^{\circ}$ до напрямку розтягу, піддаються міжламелярному зсуву, а ламелі, що розташовані в екваторіальному напрямку, відділяються один від одного.

Тому, для того, щоб розщепити полімерний матеріал на волокна необхідно спочатку піддати його орієнтаційній витяжці, а згодом піддати його поперечному розтягу, повздовжньому зсуву або і тим, й іншим.

Література

1. Перепелкин К. Е. Структура и структурная механика полимерных волокон: современные представления / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2009. – № 1. – С. 11–20.
2. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко – Л. : Химия, 1986. – 240 с.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен – М. : Химия, 1978. – 312 с.
4. 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.
5. Журков С. Н. 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.
6. 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.
7. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова – Л. : Химия, 1977. – 240 с.
8. Баранов В. Г. Особенности ориентационного надмолекулярного порядка, образующегося при растяжении сферолитных пленок полиэтилена высокого давления / В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян, Э. С. Эдиян, С. Я. Френкель // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1969. – Т. 11. – № 6. – С. 1247–1256.
9. Samuels R. J. Structured polymer properties / R. J. Samuels // Wiley InterScience. – New York, 1974. – 280 p.
10. Samuels R. J. Structure spherulite, morphology of deformation and mechanical properties isotactic polypropylene / R. J. Samuels // J. Polymer Sci. – 1967. – Vol. 11. – № 20. – P. 253–284.
11. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы / Ф. Х. Джейл ; под ред. С. Я. Френкеля. – Л. : Химия, 1968. – 551 с.
12. Синюк О.М. Модель будови недеформованих полімерів сферолітної структури / О.М. Синюк // Вісник Хмельницького національного університету. – 2016. – № 3 (237). – С. 181–188.
13. Ванин Г. А. Микромеханика композиционных материалов / Г. А. Ванин – Киев : Наук. думка, 1985. – 304 с.
14. Подильчук Ю. Н. Трехмерные задачи теории упругости / Ю. Н. Подильчук – Киев : Наук. думка, 1979. – 240 с.
15. Подильчук Ю. Н. Пространственные задачи механики горных пород / Ю. Н. Подильчук – Киев : Наук. думка, 1983. – 160 с.

Рецензія/Peer review : 26.11.2016 р.

Надрукована/Printed : 12.12.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Диха О.В.