

МОДЕЛЬ БУДОВИ НЕДЕФОРМОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ СФЕРОЛІТНОЇ СТРУКТУРИ

Отримана математична модель зміни структури полімерів під дією навантаження розтягу, за допомогою якої можна розраховувати поля напружень та деформацій в будь-якій точці сфероліту. Це дозволить передбачити необхідні деформації полімерного матеріалу, які забезпечать витягування сферолітів до заданої довжини, що є важливим при вторинній переробці відходів полімерних матеріалів в готові вироби.

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

OLEG SYNYUK

Khmelnyskiy National University

MODEL STRUCTURE UNDEFORMED POLYMER SPHERULITIC STRUCTURE

The resulting mathematical model allows to describe the changes in the structure of polymers under tensile load, which can be used to calculate stress and strain fields at any point in the spherulite. This will provide the necessary deformation of the polymeric material which will provide spherulites stretching to a predetermined length, it is important for recycling waste plastic materials into finished products.

Keywords: waste, polymer processing, cleavage structure, spherulite, stress, strain.

Вступ

Сьогодні проблема переробки відходів полімерних матеріалів знаходить актуальне значення не лише з позицій охорони навколишнього середовища, але й пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини пластмасові відходи стають потужним сировинним і енергетичним ресурсом.

Разом з тим вирішення питань, пов'язаних з охороною навколишнього середовища, вимагає значних капітальних вкладень. Вартість обробки та знищення відходів пластмас приблизно в 8 разів перевищує витрати на обробку більшості промислових і майже в три рази – на знищення побутових відходів. Це пов'язано зі специфічними особливостями пластмас, які значно ускладнюють або роблять непридатними відомі методи знищення твердих відходів.

Використання відходів полімерів дозволяє істотно економити первинну сировину (передусім нафту) та електроенергію.

Проблем, пов'язаних з утилізацією полімерних відходів, досить багато. Вони мають свою специфіку, але їх не можна вважати нерозв'язними. Однак рішення неможливо без організації збору, сортування та первинної обробки амортизованих матеріалів і виробів; без розробки системи цін на вторинну сировину, стимулюючих підприємства до їх переробки; без створення ефективних способів переробки вторинної полімерної сировини, а також методів його модифікації з метою підвищення якості; без створення спеціального обладнання для його переробки; без розробки номенклатури виробів, що випускаються із вторинної полімерної

Основний шлях використання відходів пластмас – це їх утилізація, тобто повторне використання. В роботах [1] показано, що капітальні та експлуатаційні витрати за основними способами утилізації відходів не перевищують, а в ряді випадків навіть нижче витрат на їх знищення. Позитивною стороною утилізації є також і те, що виходить додаткова кількість корисних продуктів для різних галузей народного господарства і не відбувається повторного забруднення навколишнього середовища. З цих причин утилізація є не тільки економічно доцільним, а й екологічно найліпшим вирішенням проблеми використання пластмасових відходів.

В статті розглядається вторинна переробка відходів полімерних матеріалів механічним рециклінгом, так як цей спосіб переробки не вимагає дорогого спеціального обладнання і може бути реалізований в будь-якому місці накопичення відходів. Крім того, механічна переробка відходів полімерного матеріалу дозволяє зберігати у відновленому полімері механічні властивості, що близькі до оригінального.

Існуючі сьогодні технології механічної переробки полімеру [2–4] подрібнюють його, що призводить до розриву вуглецевих зв'язків макромолекул, збільшуючи, тим самим, кількість коротких ланцюгів, а це, в свою чергу, створює ефект зменшення молекулярної маси, що знижує експлуатаційні властивості полімеру [5]. Для покращення механічних характеристик полімерний матеріал відновлюють за допомогою хімічних реактивів [6], що потребує залучення додаткових ресурсів і спеціального обладнання, що збільшує витрати на переробку.

В той же час, величезна кількість виробів легкої промисловості (наприклад, одяг, деякі деталі взуття та інше) і не тільки створюються з використанням синтетичних волокон. В цьому сенсі, на нашу думку, становить певний інтерес дослідження процесу розщеплення на волокна попередньо витягнутого полімерного матеріалу.

Розробка технологічного обладнання для розщеплення полімерних відходів на волокна вимагає, у

свою чергу, створення єдиного модельного підходу, який дозволить би простежити за направленими змінами внутрішньої структури полімеру, що приводять до її руйнування при різних видах напружено-деформованого стану, які генеруються технологічними пристроями в процесі переробки полімерних відходів.

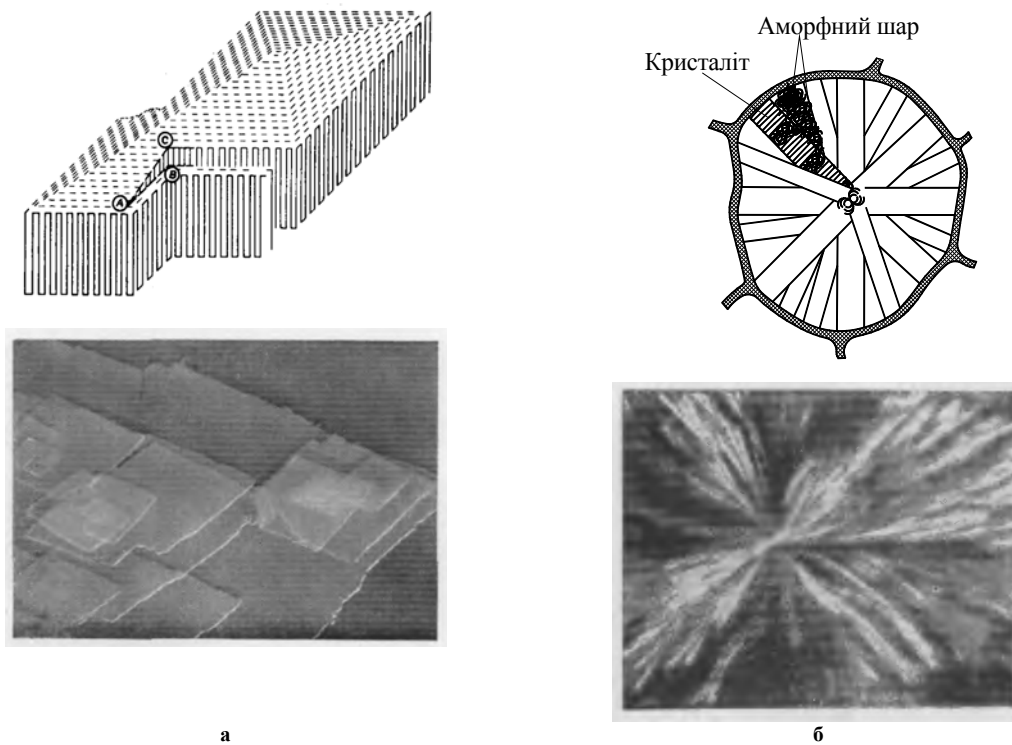
З робіт [7] відомо, що полімер руйнується в першу чергу по границям структурних утворень, тому спочатку слід розглянути основні напрямки у розвитку модельних уявлень про надмолекулярну структуру полімерів.

Аналіз підходів до питання про організацію макроструктури полімеру [7, 8] та враховуючи, що більшість полімерних виробів отримують литтям під тиском (58 % зі всіх виробів), дозволяє сформулювати уявлення про будову полімерних матеріалів.

Одним із основних напрямків у розвитку модельних уявлень про структуру полімерів є створення структурно-механічних моделей, які дозволяють на основі представлення структури полімеру у вигляді певної композитної структури при використанні фізико-механічних методів досліджень суцільного анізотропного середовища якісно та кількісно описати процес зміни фізичних і механічних (ефективних) властивостей полімерних матеріалів під дією механічного, температурного, іонізуючого та інших полів.

Багато різних надмолекулярних утворень, що виникають в залежності від умов отримання і переробки полімерів, не дозволяє сьогодні описати в рамках однієї моделі механічні властивості аморфно-кристалічних полімерів. Звідси основна ідея даної роботи – модельна фіксація надмолекулярної структури полімеру, що змінюється при деформації.

Без сумніву найбільш зручним об'єктом для вивчення структурних перетворень, що відбуваються у полімерах при їх деформації, є монокристали (рис. 1 а). Однак, основним і найбільш розповсюдженим структурним утворенням є сферолітна будова (рис. 1 б), яка формується при кристалізації аморфно-кристалічних полімерів.



а - монокристал; б - сфероліт
Рис. 1. Структурна модель будови полімерного матеріалу

Структурна модель сферолітної будови полімеру (див. рис. 1 б) складається з двох взаємозв'язаних моделей, що описують два стани надмолекулярної структури полімерів: до деформації – модель неорієнтованої сферолітної структури, після деформації – модель орієнтованої сферолітної структури полімеру.

В даній роботі розглядається структурна модель стану полімеру до його деформації – модель неорієнтованої сферолітної структури полімеру.

Основна частина. Структура неорієнтованого полімеру сферолітної будови відображає стан полімерного матеріалу, отриманого в результаті його формування в прес-формі.

Модель сферолітної структури полімеру може бути представлено як необмежене пружне ізотропне середовище [9], що складається з сферолітної структури, поміщеної в однорідну аморфну матрицю. При побудові моделі були прийняті такі припущення: сфероліти мають однакову форму (сферичну) та розміри; сфероліти розташовані в кутах просторової решітки [9]; все кристалічне середовище полімеру зосереджене в сферолітах (рис. 2).

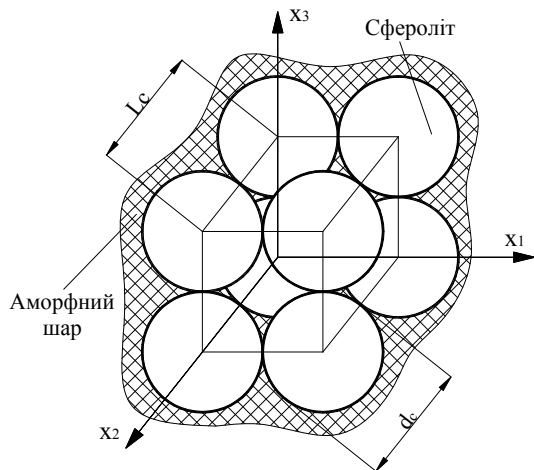


Рис. 2. Модель сферолітної структури полімерного матеріалу

Враховуючи припущення, що вся кристалічна частина полімеру зосереджена в сферолітах, які складаються з ламелярних кристалічних областей, що чергуються, і міжламелярних аморфних прошарків [11–13], можна покласти, що ступінь об'ємної кристалічності χ зв'язана з відносним об'ємом наповнення середовища сферолітами ξ та коефіцієнтом компактності просторової решітки μ [9].

$$\xi = \chi^2 = k^2 \cdot \mu, \tag{2}$$

де $k = d_c/L_c$ – коефіцієнт щільності упаковки матеріалу сферолітами ($0 \leq k \leq 1$); L_c – відстань між центрами сферолітів. Коефіцієнт компактності просторової решітки, в кутах якої розташовані сфероліти, визначається її видом. Так, вираз $\mu = \pi/6$ – відповідає найпростішій кубічній решітці; $\mu = \pi/3$ – об'ємноцентрованої кубічній решітці; $\mu = 2\pi/3$ – гранецентрованої кубічній решітці; $\mu = \sqrt{2}\pi/6$ – гексагональній структурі кубічній решітці.

Зрозуміло, що найбільш щільній упаковці сфер, радіусом $d_c/2$, а отже граничному заповненню просторової решітки, відповідає така структура, коли сфери дотикаються одна до іншої, тобто при $d_c = L_c$. В такому випадку $k = 1$, а $\xi = \chi^2 = \mu$.

Задачею даного моделювання сферолітної надмолекулярної структури полімерного матеріалу є визначення ступеня впливу пружних властивостей полімеру і його напружено-деформованого стану на вид просторової решітки і форму та розміри сферолітів, що дасть змогу прогнозувати зміну форми просторової решітки, в кутах якої розташовані сфероліти, та форму і розміри самих сферолітів при будь-якій деформації полімеру сферолітної будови. Отримані в результаті побудови моделі закономірності впливу пружних постійних на форму і розміри сферолітів та на вид їх взаємного розташування можна буде використати при побудові моделі сферолітної структури, що формується в процесі витяжки полімерів.

У зв'язку з викладеним вище розглянемо напружено-деформований стан сферичної кристалічної фази, що знаходиться в ізотропному необмеженому аморфному середовищі, яке піддається розтягу вздовж осі x_3 (рис. 3).

Припустивши, що будова аморфної та кристалічної фази полімеру є ізотропним середовищем, а також, що між сфероліти упаковані в гексагональну решітку і між ними діють невідомі однорідні напруження взаємодії, будемо вирішувати задачу в криволінійній системі координат (q^1, q^2, q^3) , що зв'язана з міжфазною границею середовища, а початок координат розташований в центрі сфероліта.

Як відомо з [14] вектори основного локального базису криволінійної системи координат визначаються за формулою:

$$\bar{e}_i = \partial \bar{r} / \partial q^i, \quad i = 1, 2, 3 \tag{3}$$

Для побудови теорії ефективних модулів сферолітної структури в першому наближенні першорядне значення мають визначення відносного об'ємного наповнення середовища сферолітами ξ , розмірів сферолітів, що мають форму сфери діаметром d_c ; вид упаковки μ і циклічна симетрія в його структурі.

Як характеристику, що визначає ймовірний тип просторової решітки, а також форму і тип сферолітів, будемо використовувати показник ступеня об'ємної кристалічності полімерного матеріалу [10].

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}, \tag{1}$$

де ρ – щільність зразка; ρ_a, ρ_c – відповідно, щільність аморфної та кристалічної фази полімеру, знайдені за даними рентгеноструктурного аналізу.

частину полімеру зосереджена в сферолітах, які складаються з ламелярних кристалічних областей, що чергуються, і міжламелярних аморфних прошарків [11–13], можна покласти, що ступінь об'ємної кристалічності χ зв'язана з відносним об'ємом наповнення середовища сферолітами ξ та коефіцієнтом компактності просторової решітки μ [9].

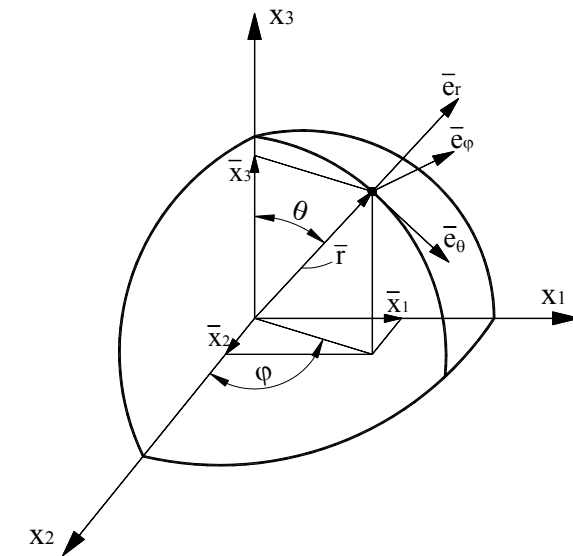


Рис. 3. Схема напружено-деформованого стану сфероліту в структурі полімеру

і є дотичними до координатних ліній q^i , що проходять через точку $\vec{r} = \vec{r}(q^1, q^2, q^3)$. Координати q^1, q^2, q^3 однозначно визначають вектор \vec{r} в криволінійній системі координат, а координати x_1, x_2, x_3 однозначно визначають цей вектор в декартовій системі координат (рис. 2). Декартові координати x_i та криволінійні q^i можуть мати різну розмірність, тобто компоненти базису криволінійної та декартової системи координат можуть бути різними.

Для врахування цього необхідно визначити довжини відповідних векторів локального основного базису криволінійної системи координат:

$$H_v = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial q^v}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial q^v}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_3}{\partial q^v}\right)^2}, \quad v = 1, 2, 3 \quad (4)$$

і розділити на них ці вектори, тобто:

$$\vec{e}_{(v)} = \frac{\vec{e}_v}{H_v}. \quad (5)$$

Локальний базис з одиничних векторів $\vec{e}_{(v)}$ в науковій літературі називають “фізичним” базисом, а його використання є дуже зручним при розв’язуванні фізичних задач.

Так як сфероліт має форму шару, то будемо використовувати сферичну систему координат, яка є окремим випадком криволінійної системи координат. Тоді, положення вектора \vec{r} однозначно будуть визначати сферичні координати r, θ, φ . З рис. 2 визначимо декартові координати x_1, x_2, x_3 вектора \vec{r} через сферичні координати r, θ, φ .

$$x_1 = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi, \quad x_2 = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad x_3 = r \cdot \cos \theta, \quad (6)$$

при цьому $0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Використовуючи рівняння (3) та вирази (6), розкладемо одиничні вектори сферичної системи координат за ортами декартової системи координат.

$$\begin{aligned} \vec{e}_r &= \sin \theta \sin \varphi \cdot \vec{e}_1 + \sin \theta \cos \varphi \cdot \vec{e}_2 + \cos \theta \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_\theta &= r \cdot \cos \theta \sin \varphi \cdot \vec{e}_1 + r \cdot \cos \theta \cos \varphi \cdot \vec{e}_2 - r \sin \theta \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_\varphi &= r \cdot \sin \theta \cos \varphi \cdot \vec{e}_1 - r \cdot \sin \theta \sin \varphi \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3. \end{aligned} \quad (7)$$

Приведемо розмірність компонентів базису криволінійної системи координат до розмірності вектору \vec{r} (або до розмірності базису декартових координат), тобто до одиниці. Для цього розділимо одиничні вектори сферичної системи координат на їх довжини (параметри Ламе $H_v (v=1,2,3)$), що визначаються з рівняння (4). В результаті система (7) переписеться таким чином:

$$\begin{aligned} \vec{e}_{(r)} &= \sin \theta \sin \varphi \cdot \vec{e}_1 + \sin \theta \cos \varphi \cdot \vec{e}_2 + \cos \theta \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_{(\theta)} &= \cos \theta \sin \varphi \cdot \vec{e}_1 + \cos \theta \cos \varphi \cdot \vec{e}_2 - \sin \theta \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_{(\varphi)} &= \cos \varphi \cdot \vec{e}_1 - \sin \varphi \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3, \end{aligned} \quad (8)$$

де $e_{(v)} (v=1,2,3)$ – приведений або “фізичний” базис. В подальшому дужки, що стоять біля індексу, будемо опускали.

Отже, ортогональна матриця переходу від декартового базису до сферичного запишеться таким чином:

$$\begin{aligned} \vec{e}_r &= a_{11} \cdot \vec{e}_1 + a_{12} \cdot \vec{e}_2 + a_{13} \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_\theta &= a_{21} \cdot \vec{e}_1 + a_{22} \cdot \vec{e}_2 + a_{23} \cdot \vec{e}_3, \\ \vec{e}_\varphi &= a_{31} \cdot \vec{e}_1 + a_{32} \cdot \vec{e}_2 + a_{33} \cdot \vec{e}_3, \end{aligned} \quad (9)$$

де a_{ij} – компоненти ортогональної матриці переходу від декартового базису до сферичного:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \sin \theta \sin \varphi, & a_{12} &= \sin \theta \cos \varphi, & a_{13} &= \cos \theta, \\ a_{21} &= \cos \theta \sin \varphi, & a_{22} &= \cos \theta \cos \varphi, & a_{23} &= -\sin \theta, \\ a_{31} &= \cos \varphi, & a_{32} &= -\sin \varphi, & a_{33} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Зворотне перетворення здійснюється за такими рівняннями:

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

Для визначення пружних властивостей (модуля пружності та коефіцієнта Пуасона) в напрямку осі витягування полімеру (осі x_3) розглянемо випадок повздовжнього розтягу неорієнтованої сферолітної будови.

Під час розтягу в сфероліті виникає напружений стан, що згідно з діадним представленням [9, 15]

можна записати в такому вигляді:

$$\mathbf{T} = \bar{e}_x \bar{e}_x \sigma_{xx} + \bar{e}_y \bar{e}_y \sigma_{yy} + \bar{e}_z \bar{e}_z \sigma_{zz} + (\bar{e}_x \bar{e}_y + \bar{e}_y \bar{e}_x) \cdot \sigma_{xy} + (\bar{e}_y \bar{e}_z + \bar{e}_z \bar{e}_y) \cdot \sigma_{yz} + (\bar{e}_z \bar{e}_x + \bar{e}_x \bar{e}_z) \cdot \sigma_{zx}, \quad (12)$$

де $\bar{e}_x, \bar{e}_y, \bar{e}_z$ – одиничні орти декартової системи координат; $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ – нормальні напруження, що діють на площадках, перпендикулярних до відповідних осей системи координат; $\sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$ – тангенціальні (дотичні) напруження, що діють на тих же площадках.

Зорієнтуємо осі координат таким чином, щоб на площадках елементарного об'єму, обмеженого сферичною поверхнею, тангенціальні напруження були відсутні. Тоді рівняння (12) перепишеться таким чином:

$$\mathbf{T} = \bar{e}_1 \bar{e}_1 \sigma_1 + \bar{e}_2 \bar{e}_2 \sigma_2 + \bar{e}_3 \bar{e}_3 \sigma_3, \quad (13)$$

де $\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3$ – одиничні орти декартової системи координат x_1, x_2, x_3 ; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – напруження на головних площадках, перпендикулярних до відповідних осей системи координат x_1, x_2, x_3 .

Представимо кожне головне напруження як добуток середнього напруження $\hat{\sigma}_3$, що діє на сфероліт вздовж осі x_3 , та невідомих постійних σ^o , що характеризують рівень напружень однорідної взаємодії і рівень напружень на головних площадках.

$$\mathbf{T}^c = (\bar{e}_1 \bar{e}_1 \sigma_1^o + \bar{e}_2 \bar{e}_2 \sigma_2^o + \bar{e}_3 \bar{e}_3 \sigma_3^o) \hat{\sigma}_3, \quad (14)$$

Напруження однорідної взаємодії між сферолітами виникають в результаті зміни напружено-деформованого стану сферолітів.

В сферичних координатах (6) тензор напружень (14) можна виразити таким чином [9]:

$$\mathbf{T}^c = (\bar{e}_r \bar{e}_r \sigma_r^o + \bar{e}_\theta \bar{e}_\theta \sigma_\theta^o + \bar{e}_\varphi \bar{e}_\varphi \sigma_\varphi^o + (\bar{e}_r \bar{e}_\theta + \bar{e}_\theta \bar{e}_r) \cdot \sigma_{r\theta}^o) \hat{\sigma}_3, \quad (15)$$

Невідомі постійні σ^o в сферичних координатах виразимо через декартові підстановкою виразів (11) в рівняння (14)

$$\begin{aligned} \mathbf{T}^c = & [\bar{e}_r \bar{e}_r (a_{11}^2 \sigma_1^o + a_{12}^2 \sigma_2^o + a_{13}^2 \sigma_3^o) + \bar{e}_\theta \bar{e}_\theta (a_{21}^2 \sigma_1^o + a_{22}^2 \sigma_2^o + a_{23}^2 \sigma_3^o) + \bar{e}_\varphi \bar{e}_\varphi (a_{31}^2 \sigma_1^o + a_{32}^2 \sigma_2^o + a_{33}^2 \sigma_3^o) + \\ & + (\bar{e}_r \bar{e}_\theta + \bar{e}_\theta \bar{e}_r) \cdot (a_{11} a_{21} \sigma_1^o + a_{12} a_{22} \sigma_2^o + a_{13} a_{23} \sigma_3^o) + (\bar{e}_r \bar{e}_\varphi + \bar{e}_\varphi \bar{e}_r) \cdot (a_{11} a_{31} \sigma_1^o + a_{12} a_{32} \sigma_2^o + a_{13} a_{33} \sigma_3^o) + \\ & + (\bar{e}_\theta \bar{e}_\varphi + \bar{e}_\varphi \bar{e}_\theta) \cdot (a_{21} a_{31} \sigma_1^o + a_{22} a_{32} \sigma_2^o + a_{23} a_{33} \sigma_3^o)] \cdot \hat{\sigma}_3. \end{aligned} \quad (16)$$

Вище було припущено, що сфероліти утворюють гексагональну просторову решітку. В мікроструктурі, що відповідає гексагональній упаковці, пружні властивості не залежать від обраного напрямку (є ізотропними), тому в прийнятому наближенні спрямуємо вісь x_3 так, щоб напружений стан сферолітів не залежав від кута φ . У цьому випадку приймемо, що кут $\varphi = 0$, і з врахуванням виразів (10) отримаємо:

$$\mathbf{T}^c = [\bar{e}_r \bar{e}_r (a_{23}^2 \sigma_2^o + a_{22}^2 \sigma_3^o) + \bar{e}_\theta \bar{e}_\theta (a_{22}^2 \sigma_2^o + a_{23}^2 \sigma_3^o) + \bar{e}_\varphi \bar{e}_\varphi \sigma_1^o + (\bar{e}_r \bar{e}_\theta + \bar{e}_\theta \bar{e}_r) \cdot (\sigma_3^o - \sigma_2^o) \cdot a_{22} a_{23}] \cdot \hat{\sigma}_3. \quad (17)$$

Порівнявши отриманий вираз (17) з рівнянням (15) визначимо невідомі компоненти тензора напружень сфероліту:

$$\sigma_r^c = (a_{23}^2 \sigma_2^o + a_{22}^2 \sigma_3^o) \cdot \hat{\sigma}_3, \quad \sigma_\theta^c = (a_{22}^2 \sigma_2^o + a_{23}^2 \sigma_3^o) \cdot \hat{\sigma}_3, \quad \sigma_\varphi^c = \sigma_1^o \cdot \hat{\sigma}_3, \quad \sigma_{r\theta}^c = (\sigma_3^o - \sigma_2^o) \cdot a_{22} a_{23} \cdot \hat{\sigma}_3. \quad (18)$$

Згідно до рішення задачі теорії пружності про вісесиметричний напружено-деформований стан сфери [9, 15, 16] невідомі компоненти тензора напружень сфероліту визначимо наступним чином:

$$\begin{aligned} \sigma_r^c &= -2 \cdot E_c \cdot A_0 - \frac{2 \cdot E_c}{1 + \nu_c} \cdot (3 \cdot A_2 \cdot \nu_c \cdot r^2 - B_2) \cdot P_2(\cos \theta), \\ \sigma_{r\theta}^c &= \left(\frac{E_c}{1 + \nu_c} \cdot (A_2 \cdot (2\nu_c + 7) \cdot r^2 + B_2) \right) \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta}, \\ \sigma_\theta^c &= -2E_c \cdot A_0 - \frac{2E_c}{1 + \nu_c} (3A_2 \cdot r^2 (7 + \nu_c) + 2B_2) \cdot P_2(\cos \theta) - \frac{E_c}{1 + \nu_c} (A_2 \cdot r^2 (7 - 4\nu_c) + B_2) \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta, \\ \sigma_\varphi^c &= -2E_c \cdot A_0 - \frac{E_c}{1 + \nu_c} (30 \cdot A_2 \cdot \nu_c \cdot r^2 - 2B_2) \cdot P_2(\cos \theta) + \frac{E_c}{1 + \nu_c} (A_2 \cdot r^2 (7 - 4\nu_c) + B_2) \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta. \end{aligned} \quad (19)$$

де E_c – модуль пружності сфероліту; ν_c – коефіцієнт Пуасона 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_1, A_2, B_2 – невідомі постійні, які знаходяться з граничних умов; r – радіус-вектор точки об'єму сфероліту.

Компоненти вектора переміщень для сфероліта виразимо в сферичній системі координат:

$$\mathbf{u}^c = \bar{e}_r u_r^c + \bar{e}_\theta u_\theta^c + \bar{e}_\varphi u_\varphi^c. \quad (20)$$

Невідомі компоненти вектора переміщень сфероліту визначимо наступним чином:

$$\begin{aligned}
 u_r^c &= A_0 \cdot r \cdot (-2)(1 - 2\nu_c) \cdot P_0(\cos\theta) + (A_1 \cdot r^2 \cdot 2 \cdot (-1 + 4\nu_c) + B_1) \cdot P_1(\cos\theta) + \\
 &+ (A_2 \cdot r^3 \cdot 3 \cdot 4\nu_c + 2B_2 \cdot r) \cdot P_2(\cos\theta) = -2 \cdot (1 - 2\nu_c) \cdot A_0 \cdot r + 2 \cdot (A_2 \cdot r^3 \cdot 6\nu_c + B_2 \cdot r) \cdot P_2(\cos\theta), \\
 u_\theta^c &= (A_0 \cdot r \cdot (5 - 4\nu_c) + B_0 \cdot r^{-1}) \cdot \frac{dP_0(\cos\theta)}{d\theta} + (A_1 \cdot r^2 \cdot (6 - 4\nu_c) + B_1) \cdot \frac{dP_1(\cos\theta)}{d\theta} + \\
 &+ (A_2 \cdot r^3 \cdot (7 - 4\nu_c) + B_2 \cdot r) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} = (A_2 \cdot r^3 \cdot (7 - 4\nu_c) + B_2 \cdot r) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta},
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

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

Згідно до [9, 15] компоненти напруження в кожній точці аморфної фази полімерного матеріалу можна представити таким чином:

$$\begin{aligned}
 \sigma_r^m &= \frac{1}{3} \cdot Q + \frac{2 \cdot E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_0}{r^3} + \left(\frac{2 \cdot E_m}{1 + \nu_m} \cdot \left(\frac{6 \cdot D_2}{r^5} - \frac{C_2}{r^3} \cdot (10 - 2\nu_m) \right) + \frac{2}{3} \cdot Q \right) \cdot P_2(\cos\theta), \\
 \sigma_{r\theta}^m &= \left(\frac{2 \cdot E_m}{r^3} \cdot C_2 - \frac{4 \cdot E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_2}{r^5} + \frac{1}{3} Q \right) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}, \\
 \sigma_\theta^m &= \frac{2}{3} Q - \frac{E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_0}{r^3} - \left(\frac{2E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{C_2}{r^3} (1 - 2\nu_m) - \frac{9E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_2}{r^5} - \frac{2}{3} Q \right) \cdot P_2(\cos\theta) - \\
 &- \left(2E_m \cdot \frac{C_2}{r^3} \cdot \frac{1 - 2\nu_m}{1 + \nu_m} + \frac{E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_2}{r^5} \right) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \cdot \text{ctg}\theta, \\
 \sigma_\phi^m &= -\frac{E_m}{1 + \nu_m} \cdot \frac{D_0}{r^3} + \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\frac{C_2}{r^3} (10 - 20\nu_m) - \frac{3D_2}{r^5} \right) \cdot P_2(\cos\theta) + \\
 &+ \frac{E_m}{1 + \nu_m} \left(\frac{C_2}{r^3} \cdot (2 - 4\nu_m) + \frac{D_2}{r^5} \right) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \cdot \text{ctg}\theta.
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

де E_m – модуль пружності аморфної матриці; ν_m – коефіцієнт Пуасона аморфної матриці; Q – однорідне напруження взаємодії сферолітів; $P_0(\cos\theta)$, $P_2(\cos\theta)$ – поліноми Лежандра першого роду нульового та другого порядку; D_0 , D_2 , C_2 – невідомі постійні, які знаходяться з граничних умов; r – радіус-вектор точки об'єму сфероліту.

З системи рівнянь (22) видно, що напруження, що виникають в певній точці аморфної матриці, зменшуються із віддаленням від початку системи координат. Це пояснюється тим, що деформуючись сфероліт здійснює певний вплив на аморфну фазу полімеру, яка складається з прохідних мікрофібрил, що з'єднують сфероліти. І чим більша відстань від сфероліту до точки аморфної фази полімеру, тим менший вплив на неї здійснює деформація даного сфероліту.

Компоненти вектора переміщень для аморфної фази представимо так:

$$\mathbf{u}^m = \bar{\mathbf{e}}_r u_r^m + \bar{\mathbf{e}}_\theta u_\theta^m + \bar{\mathbf{e}}_\phi u_\phi^m. \tag{23}$$

Компоненти переміщення в кожній точці аморфної фази полімерного матеріалу можна представити таким чином:

$$\begin{aligned}
 u_r^m &= \frac{1 - 2\nu_m}{E_m} \cdot \frac{Q \cdot r}{3} - \frac{D_0}{r^2} + \left(\frac{C_2}{r^2} \cdot (10 - 8\nu_m) + \frac{2(1 + \nu_m)}{E_m} \cdot \frac{Q \cdot r}{3} - \frac{3D_2}{r^4} \right) \cdot P_2(\cos\theta), \\
 u_\theta^m &= \left((1 - 2\nu_m) \cdot \frac{2C_2}{r^2} + \frac{1 + \nu_m}{E_m} \cdot \frac{Q \cdot r}{3} + \frac{D_2}{r^4} \right) \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}, \\
 u_\phi^m &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Невідомі постійні A_0 , A_2 , B_2 , D_0 , D_2 , C_2 можна визначити з умов ідеального контакту поверхонь сфероліту та аморфної матриці, що мають місце у випадку дотику сферолітів, тобто при $r = L_c/2 = a$:

$$u_\theta^m = u_\theta^c; u_r^m = u_r^c; \sigma_r^m = \sigma_r^c; \sigma_\theta^m = \sigma_\theta^c; \sigma_\phi^m = \sigma_\phi^c. \tag{25}$$

Таким чином, вирішуючи системи рівнянь (21)–(24) можна визначити поле напружень та деформацій сферолітів в будь-який момент часу при одноосьовому витягуванні полімерного матеріалу.

В рівняння систем (22) та (24) входить однорідне напруження взаємодії сферолітів Q , якого немає в рівняннях систем (21) та (23). Це пояснюється тим, що сфероліти здійснюють вплив один на інший через аморфну фазу, що їх оточує. В результаті чого в аморфній матриці виникає додаткове напруження, що викликане взаємодією між сферолітами, через вплив на полімерний матеріал певного навантаження.

Висновки. В результаті проведених теоретичних досліджень була отримана математично модель будови недеформованих полімерів сферолітної структури, за допомогою якої можна розраховувати поля напружень та деформацій в будь-якій точці сфероліту. Це дозволить визначати необхідні деформації полімерного матеріалу, які необхідно створювати перероблюючим обладнанням для забезпечення заданої довжини витягнення сферолітів, що є надзвичайно важливим при вторинній переробці відходів полімерних матеріалів в готові вироби.

В подальших дослідженнях передбачається проведення експериментальних досліджень витягнення сферолітів вздовж напрямку деформації полімерного матеріалу та порівняння отриманих результатів з прогнозованими за допомогою математичної моделі, представленої в даній статті, деформаціями сферолітів.

Література

1. Мантия Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.) ; пер. с англ. / под. ред. Г.Е. Зайкова. – СПб : Профессия, 2006. – 400 с.
2. 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.
3. 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.
4. Гуменюк О.Б. Еколого-економічні аспекти використання відходів полімерних матеріалів, шляхом розробки і впровадження високоефективних технологій їх подрібнення / О.Б. Гуменюк, М.Є. Скиба // Вісник Технологічного університету Поділля. – 1998. – № 4. – С. 112–114.
5. Освальд Т.А. Литье пластмасс под давлением / Т.А. Освальд, Л.-Ш. Тунг, П.Дж. Грэмман ; под ред. Э. Л. Калинин. – СПб : Профессия, 2006. – 712 с.
6. Мандзюк І. А. Розвиток наукових основ технологій рециклінгу полімерних відходів у матеріали і деталі взуття та інші вироби легкої промисловості : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.18 / І. А. Мандзюк ; В.о. Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. – К. : Б.в., 2012. – 40 с.
7. Марихин В. А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л. : Химия, 1997. – 240 с.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул: кристаллическая структура, морфология, дефекты / Б. Вундерлих. – М. : Мир, 1976. – 624 с.
9. Ванин Г. А. Микро-механика композиционных материалов / Г. А. Ванин. – Киев : Накова думка, 1985. – 304 с.
10. Кострицкий В.В. Структурно-механическая модель аморфно-кристаллических полимеров / В.В. Кострицкий // Механика композитных материалов. – Рига : Зинатне, 1990. – № 4. – С. 585–593.
11. Bondi A. On the predistability of the high-frequency elastic modulus of semicrystalline polymers as function of crystallinity / A. Bondi // J. Polymer Sci. – 1967. – P. 83–87.
12. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. А. Слонимский. – М. : Химия, 1967. – 231 с.
13. Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров / Ю. И. Матвеев, А. А. Аскадский. – М. : Химия, 1983. – 248 с.
14. Разумова М. А. Основы векторного і тензорного аналізу: навчальний посібник / М. А. Разумова, В. М. Хотяїнцев. – К. : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2011. – 216 с.
15. Лурье А. И. Теория упругости / А. И. Лурье. – М. : Наука, 1970. – 940 с.
16. Снеддон И. Н. Классическая теория упругости / И. Н. Снеддон, Д. С. Берри ; под ред. Э. И. Григолюка. – М. : Мосгорсоннархоз, 1961. – 220 с.

Рецензія/Peer review : 13.5.2016 р.

Надрукована/Printed : 7.6.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф.. Диха О.В.