

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНА МОДЕЛЬ ПОЛІМЕРНИХ ВИРОБІВ, ОТРИМАНИХ ЛИТТЯМ ПІД ТИСКОМ

В процесі формування полімерних виробів литтям під тиском в результаті дії напружень зсуву відбувається орієнтація полімерного матеріалу, що лишається у виробі після його охолодження. Запропонована в статті структурно-механічна модель полімерного матеріалу дозволяє змодельювати процес його руйнування, що є важливим при дослідженні процесів повторної переробки полімерних відходів.

Ключові слова: переробка, полімер, структура, орієнтація, модель.

O.M. SYNYUK, M.Y. SKYBA
Khmelnytskyi National University, Khmelnytskyi, Ukraine

STRUCTURALLY-MECHANICAL MODEL OF POLYMER PRODUCTS PRODUCED BY MOLDING UNDER PRESSURE

There is orientation of the polymer material that remains in the product after cooling in the formation of polymeric products by molding under pressure in result of shear stress. Proposed in article structural model of polymer material allows simulating the process of destruction, which is important in the study of the processes of recycling plastic waste. Structure of natural and synthetic polymers in oriented and nearby condition is simulated by two or many items of composite layered medium, in this case it is considered that in a first approximation, the non-oriented polymer can be considered as a system of anisotropic elastic elements with the same elastic properties as in highly focused. Analysis of the suitability of this model showed good agreement between the calculated and experimental values for the longitudinal and transverse modules of elasticity in the amorphous region of the polymer material.

Keywords: processing, polymer structure, orientation, model.

Постановка проблеми дослідження. В процесі виготовлення полімерних виробів литтям під тиском в результаті дії напружень зсуву відбувається орієнтація полімерного матеріалу, що лишається у виробі після його охолодження. Для дослідження процесів повторної переробки полімерних виробів, отриманих литтям під тиском, необхідно розробити структурно-механічну модель полімеру, яка дозволить змодельювати процес його руйнування.

Розвиток модельних уявлень про структуру полімерів має важливе теоретичне значення, тому що воно дозволяє якісно, а в деяких випадках і кількісно, установлювати взаємозв'язок між характеристиками структури, технологічними параметрами одержання і фізико-механічними властивостями полімерних матеріалів [1, 2]. Прогрес в царині модельних уявлень тісно пов'язаний зі створенням, особливо в останні два десятиліття, нових ефективних методів дослідження, що дозволяють виявляти нові, раніше невідомі, особливості структури і властивості полімерних матеріалів. Досить відзначити результати, отримані у фізико-механіці полімерів після впровадження радіоспектроскопічних, рентгенівських методів або дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії [3–12].

У наш час запропоновано безліч моделей структури природних і штучних полімерів [3, 4, 9, 13, 14], однак більшість з них не відповідають сучасним уявленням про будову полімерів. Уся різноманітність модельних уявлень про структуру полімерів розвивалася в основному за трьома напрямками.

Перший напрямок – це створення структурних чи морфологічних моделей, які дозволяють на підставі сучасних уявлень про структуру полімерів феноменологічно описати процес орієнтації і якісну картину зміни механічних властивостей полімерів під дією силового, температурного й іншого полів [15, 16].

Другий напрямок – це створення механічних моделей, які дозволяють на основі уявлень про структуру полімеру у вигляді певної композитної структури і через використання методів механіки суцільного анізотропного середовища кількісно описати механічні й інші фізичні властивості полімерів в умовах дії силових температурних та інших полів [9, 17, 18].

І, нарешті, третій напрямок – це синтез досягнень першого і другого напрямків і розробка моделей структури, які дозволяють і якісно, і кількісно описувати поведінку природних та штучних полімерів у різних фізичних полях [11, 19, 20, 21].

На сьогодні твердо встановлена мікрогетерогенна будова природних і штучних полімерів. Наявність у структурі полімерів кристалічних і аморфних ділянок є причиною їх основних специфічних властивостей. Поряд з високими фізико-механічними властивостями, притаманними усім кристалічним тілам, кристалічні полімери за певних температурних умов схильні до великих деформацій завдяки існуванню в їхній структурі аморфних ділянок [9, 21, 14].

Орієнтований стан кристалічних полімерів характеризується тим, що осі орієнтації всіх кристалітів у полімері взаємозалежні, при цьому утворюється певна текстура, яка має анізотропні властивості. Орієнтовану кристалічну структуру мають промислові волокна і плівки.

Виклад основного матеріалу дослідження. Однією з найпоширеніших морфологічних моделей структури орієнтованих матеріалів є запропонована Бонаром і Хоземаном схема будови природних і

штучних полімерів, основана на спостереженні уздовж осі текстури великих періодів за чергуванням більш щільних кристалічних ділянок з менш щільними аморфними ділянками [22, 23]. Відповідно до цієї моделі (рис. 1) кількість ланцюгів, що з'єднують сусідні кристаліти, порівняно невелика, а молекули на межі кристалічної й аморфної ділянок накладаються самі на себе і повертаються в кристалічну ділянку, утворюючи в останній складки.

Аналогічних уявлень про будову перехідної області орієнтованих природних і штучних полімерів дотримуються Келлер, Флорі, Петерлін і Скульо, які вважають, що надмолекулярна структура орієнтованих природних і штучних полімерів являє собою періодичне чергування пластинчастих кристалів і аморфних ділянок. При цьому ланцюги в кристалах мають складчасту конформацію, хоча деякі з них переходять з одного кристала в інший через аморфний прошарок [24, 25]. Однак ця схема не відтворює характеристики орієнтаційної упорядкованості, зокрема наявності дезорієнтації кристалітів і ще більш значної дезорієнтації в аморфних ділянках структури.

Будова орієнтованих природних і штучних полімерів може бути представлена схемою, яка зображена на рис. 2, а [26, 27]. Полімер складається з мікрофібрил діаметром 100...300 Å. Уздовж фібрил чергуються кристалічні й аморфні ділянки з періодом $L=100...300$ Å (великий період).

Установлено, що кристалічні ділянки, як правило, мають довжину, що дорівнює 0,7 від розміру великого періоду. При розтягу таких об'єктів уздовж осі орієнтації спостерігається збіг між відносною деформацією великих періодів ϵ_L і макродеформацією зразка ϵ [27].

При цьому деформація кристалічної ділянки ϵ_c уздовж осі навантаження, визначена за зсувом меридіональних великокутових рефлексів, виявилася більше, ніж на порядок, нижчою порівняно з деформацією великого періоду ϵ_L . Це дозволило зробити висновок, що практично вся макродеформація зумовлена деформацією аморфних прошарків. Описана модель структури природних і штучних полімерів відповідає електронно-мікроскопічним даним.

Ще одна модель структури орієнтованих природних і штучних полімерів, яка відповідає рентгенографічним даним, представлена на рис. 2, б. Весь об'єм полімеру складається з кристалічних і аморфних ділянок, що чергуються досить регулярно уздовж осі орієнтації полімеру, утворюючи великоперіодну структуру, але при цьому аморфні і кристалічні ділянки не організовані в чітко розмежовані фібрили. Розмір великих періодів L , тобто відстань у напрямку осі між центрами найближчих кристалів, складає зазвичай десятки-сотні ангстрем.

За аналогією з моделлю (рис. 2, а), при навантаженні таких полімерів розтягувальними силами уздовж осі орієнтації відбувається пружний розтяг великих періодів [27], причому відносна деформація всього зразка збігається з відносною деформацією великих періодів. Відносна деформація аморфних прошарків ϵ_a у два-чотири рази перевищує відносну деформацію всього зразка ϵ і більше, ніж на порядок – відносну деформацію кристалів ϵ_c .

Таким чином, деформацію орієнтованого аморфно-кристалічного полімеру, відповідно з описаними на рис. 2 моделями, можна уявити собі як розсування кристалів, що є затискачами полімерних ланцюгів, які проходять через аморфні прошарки і розтягуються під дією прикладеного напруження [27].

Відповідно до моделі безперервного кристала (рис. 3) зі статично розподіленими складками, при низькому ступені витягання і високій температурі реалізується новий тип деформації фібрилярної структури, при якому мікрофібрили майже цілком розпадаються на розгорнуті ланцюги [28, 29].

Тому надвитягнутий полімер містить витягнуті ланцюги в суцільному кристалі зі складками, що випадково залишилися, тобто кристалічними дефектами. Такий зразок не буде скорочуватися при відпалі, якщо його кінці залишити вільними, тобто буде відсутнє явище усадки. Модель не описує процесу переходу з ізотропного неорієнтованого стану полімеру в анізотропний орієнтований і не відтворює явища усадки у випадку нагрівання полімеру.

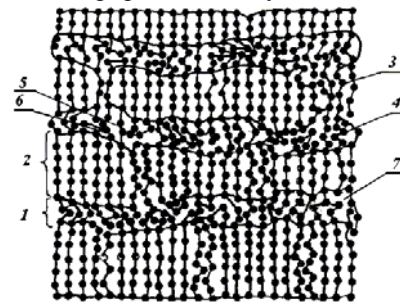


Рис. 1. Модель природних і штучних полімерів, запропонована Бонаром-Хоземаном: 1 - аморфна фаза, 2 - ламелярні утворення, 3 - вільні кінці ланцюгів, 4 - довгі зворотні складки, 5 - витягнуті ланцюги, 6 - короткі зворотні складки, 7 - пустоти

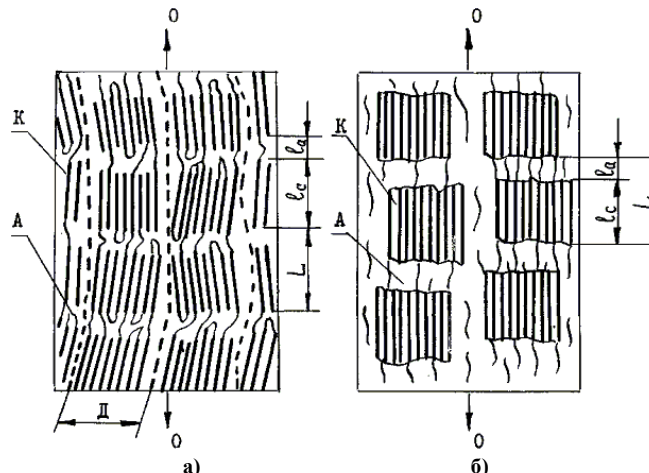


Рис. 2. Моделі будови природних і штучних аморфно-кристалічних полімерів, що відповідають електронно-мікроскопічним дослідженням (а) і рентгенографічним даним (б): К – кристаліти, А – аморфні міжкристалітні прошарки, l_c – довжина кристалітів, l_a – довжина аморфних прошарків, L – великий період, D – діаметр мікрофібрили, 0-0 – вісь орієнтації полімеру

В основу побудови механічних моделей природних і штучних полімерів покладений принцип моделювання структури полімеру композиційним середовищем певної структури і з тими ж фізичними властивостями [17, 18].

При розгляді фізико-механічних властивостей ізотропного неорієнтованого аморфно-кристалічного середовища виникає питання про розподіл напруження між аморфною і кристалічною його фазами. Зазвичай вважається, що точні розрахунки можна зробити, якщо тільки припустити, що всі ділянки структури зазнають однієї й тієї ж деформації (усереднення Фойгта), або всі ділянки структури знаходяться під одним і тим же напруженням (усереднення Рейса). Загальним у цих припущеннях є те, що вони не будуть коректними, тому що припущення про постійну деформацію вимагає стрибка напруження на межі між ділянками, у той час, як припущення про однорідне напруження вимагає аналогічного стрибка деформації. Ці припущення являють собою два крайні випадки, у той час, як напружено-деформований стан будь-якого реального матеріалу лежить між цими крайніми границями.

У більшості випадків верхня (усереднення Фогта) і нижня (усереднення Рейса) границі відрізняються одна від одної за величиною на 1-2 порядки, тому в проміжку між ними необхідно здійснювати екстраполяцію. Для цього застосовують рівняння Кернера [30], Хашина [31], Дьюї [32], узяті з теорії композиційних матеріалів і узагальнені стосовно штучних та природних полімерів у [33]. Основані на принципі Ешелбі [34] запропоновані залежності дають дуже завищені значення пружних констант для різних полімерів при низькому і середньому ступені кристалічності. Хальпін і Цай надалі показали [34, 35], що рівняння Кернера й інші аналогічні рівняння для модулів пружності можуть бути представлені в дуже загальній формі. Льюс і Нільсен [36] одержали ще більш узагальнене рівняння:

$$\frac{M}{M_c} = \frac{1 + AB\chi_c}{1 - B\psi\chi_c}, \quad (1)$$

де M – будь-який модуль пружності полімеру (об'ємний, зсувний або при розтягу-стиску); A , B , ψ – константи; M_c – модуль пружності кристалічної фази; χ_c – ступінь кристалічності.

Інша модель, що описує поведінку ізотропних природних і штучних полімерів, була розроблена Хершем [37] і Кернером [38]. Повна процедура вимагає на певній стадії застосування числових методів і, при удаваній простоті, застосування моделі для опису властивостей аморфно-кристалічного середовища зіштовхується з труднощами, пов'язаними з прийнятими припущеннями про лінійну залежність пружних властивостей від об'ємного вмісту кристалічної фази. Запропоновані в [30–33] моделі не дозволяють описати зміни структури, що виникають при переробці, витягуванні або прокатуванні штучних та природних полімерів.

Широкого поширення для опису механічних властивостей природних та штучних полімерів в орієнтованому і неорієнтованому стані набула так звана “шарувата” складена модель (рис. 4) [17, 18].

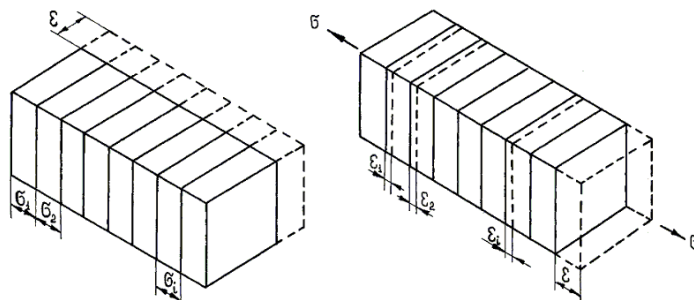


Рис. 4. Складена шарувата модель природних аморфно-кристалічних полімерів для випадків:
а – однорідного напруження; б – однорідної деформації

Структура природних та штучних полімерів в орієнтованому і неорієнтованому стані моделюється дво- або багатоеlementним шаруватим композиційним середовищем, при цьому вважають, що у першому наближенні неорієнтований полімер можна розглядати як систему анізотропних пружних елементів з такими ж пружними властивостями, як і у високоорієнтованого. Середні значення модулів пружності системи визначаються або на основі припущення про однорідність розподілу напружень у системі (при цьому сумуються коефіцієнти піддатливості, рис. 4, а), або на основі припущення про однорідність деформації (сумуються модулі пружності, рис. 4, б). Оскільки в загальному випадку головні осі напруження і деформації для анізотропного тіла не збігаються, обидва підходи пов'язані з певними спрощеннями. У

випадку однорідності напруження виявляються неоднорідними деформації, а у випадку однорідності деформації виникає неоднорідний розподіл напружень. У випадку однорідного напруження шарувата модель складається з N шарів, розташованих послідовно один за одним (рис. 4, а). При цьому приймається, що кожен елементарний шар є анізотропним пружним тілом, що має площину поперечної ізотропії, а напрямком осі пружної симетрії елементарного шару визначається кутом φ між віссю пружної симетрії і напрямком діючого напруження σ_l . У випадку прикладення однорідного напруження деформація кожного шару ε_l^i і визначається виразом [39]:

$$\varepsilon_l^i = \sigma_l \left[S_{11} \overline{\sin^4 \varphi} + S_{33} \overline{\cos^4 \varphi} + (2S_{13} + S_{44}) \overline{\sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi} \right], \quad (2)$$

де S_{11} , S_{33} , S_{13} , S_{44} – коефіцієнти податливості елементарного шару, що відповідають понадорієнтованому стану полімеру.

Середня деформація всієї системи (структури ізотропного аморфно-кристалічного тіла) ε_l виразиться як:

$$\varepsilon_l^i = \frac{\sum_{i=1}^N \varepsilon_l^i}{N} = \sigma_l \left[S_{11} \overline{\sin^4 \varphi} + S_{33} \overline{\cos^4 \varphi} + (2S_{13} + S_{44}) \overline{\sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi} \right], \quad (3)$$

де $\overline{\sin^4 \varphi}$, $\overline{\cos^4 \varphi}$, $\overline{\sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi}$ – середні значення для всього полімеру.

Для статичної системи виявлено, що середня поздовжня податливість неорієнтованого полімеру:

$$S_{33} = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{8}{15} S_{11} + \frac{1}{5} S_{33} + \frac{2}{15} (2S_{13} + S_{44}). \quad (4)$$

У випадку однорідної деформації модель представляється як набір N елементарних шарів, які утворюють рівнобіжну шарувату модель (рис. 4, б). У результаті досліджень, аналогічних проведеним у випадку напруженого стану, одержимо значення модуля пружності для статичної системи, що є моделлю ізотропного неорієнтованого полімеру:

$$\overline{C_{33}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{8}{15} C_{11} + \frac{1}{5} C_{33} + \frac{4}{15} C_{13} + 2C_{44}. \quad (5)$$

Аналогічно можуть бути визначені податливість при зсуві S_{44} і модуль зсуву C_{44} для ізотропного неорієнтованого полімеру:

$$\overline{S_{33}} = \frac{14}{15} S_{11} - \frac{2}{3} S_{12} - \frac{8}{15} S_{13} + \frac{4}{15} S_{33} + \frac{2}{5} S_{44}, \quad (6)$$

$$\overline{C_{44}} = \frac{7}{30} C_{11} - \frac{1}{6} C_{12} - \frac{2}{15} C_{13} + \frac{1}{15} C_{33} + \frac{2}{5} C_{44}. \quad (7)$$

Аналіз застосування цих залежностей для штучних полімерів показав, що виміряні ізотропні значення коефіцієнта податливості $\overline{S_{11}} = \overline{S_{33}}$ лежать між обчисленими з виразів (6), (7) граничними значеннями, а для деяких природних полімерів виміряні й обчислені значення не збігаються [39].

Для визначення залежності механічної анізотропії від ступеня витягання може бути також використана складена шарувата модель. Відправною точкою при побудові цієї моделі є спільність кривих двопробевого заломлення Δn – ступінь витягання λ для різних природних і штучних полімерів [9]. Для коефіцієнтів S_{11} , S_{12} , S_{33} , S_{44} , S_{13} і модулів пружності C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{44} , C_{13} полімерів, структура яких зорієнтована вдовж лінії дії навантаження, запропоновані вирази вигляду [9]:

$$S_{11} = \frac{1}{8} (3f_2 + 2f_5 + 3) S_{11} + \frac{1}{4} (3f_3 + f_4) S_{13} + \frac{3}{8} f_1 S_{33} + \frac{1}{8} (3f_3 + f_4) S_{44}, \quad (8)$$

$$C_{11} = \frac{1}{8} (3f_2 + 2f_5 + 3) C_{11} + \frac{1}{4} (3f_3 + f_4) C_{13} + \frac{3}{8} f_1 C_{33} + \frac{1}{8} (3f_3 + f_4) C_{44},$$

де S_{11} , S_{12} , S_{13} , S_{33} , S_{44} – коефіцієнти піддатливості, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} – коефіцієнти модулів пружності анізотропних шарів моделі, що практично дорівнюють константам гранично високоорієнтованого матеріалу, який може бути отриманий з даного полімеру; f_1, f_2, f_3, f_4, f_5 – функції орієнтації, що визначають середні значення $f_1 = \overline{\sin^4 \varphi}$; $f_2 = \overline{\cos^4 \varphi}$; $f_3 = \overline{\cos^2 \varphi \cdot \sin^2 \varphi}$; $f_4 = \overline{\sin^2 \varphi}$; $f_5 = \overline{\cos^2 \varphi}$ (причому тільки дві з цих функцій орієнтації є незалежними функціями, наприклад $f_4 = f_1 + f_3$; $f_5 = f_2 + f_3$; $f_4 + f_5 = 1$) для даного ступеня витягування полімеру.

Функції орієнтації обчислюються з даних двопробевого заломлення за формулами [9]:

$$f_4 = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_{max}} \right), \quad f_5 = \frac{1}{3} \left(1 + 2 \frac{\Delta n}{\Delta n_{max}} \right). \quad (9)$$

Показано, що наведена модель якісно правильно передбачає характер анізотропії при незначних ступенях витягання для невеликого класу одноосноорієнтованих полімерних плівок [9].

Недолік наведених вище механічних моделей полягає у тому, що вони не враховують особливостей структури природних і штучних полімерів, взаємозв'язку між аморфним і кристалічним компонентами. Спроба пов'язати об'ємні співвідношення між аморфним і кристалічним компонентами привели до створення моделі двофазної композиції, у якій обидві фази є безперервними, при цьому модуль пружності E

при температурах, вищих від температури скловання T_c , зв'язаний зі ступенем кристалічності χ (до ступенів кристалічності порядку $\chi = 50...60\%$) такими виразами [40]:

$$\lg E = 5,763 + 4,77\chi. \quad (10)$$

Цей зв'язок можна також виразити рівнянням:

$$\lg E = \chi \lg E_c + (1 - \chi) \lg E_a, \quad (11)$$

де E_c і E_a – модулі пружності відповідно кристалічної й аморфної фаз.

Рівняння (11) часто називають логарифмічним правилом фаз. Запропоновано ряд теорій, які пояснюють залежність модуля пружності від ступеня кристалічності [9, 40]. Усі теорії передбачають занижені значення модуля пружності, очевидно, внаслідок того, що і кристалічна, і аморфна фази в середній області ступенів кристалічності не є чітко вираженими безперервними чи дисперсними фазами. Принаймні, це є однією з причин придатності рівняння (11).

Синтез двофазної і паралельної шаруватої моделі дозволив змоделювати структуру орієнтованих природних і штучних полімерів у вигляді стрічкової двофазної композиції, модулі пружності якої можуть бути визначені з таких простих співвідношень [41]:

$$\begin{aligned} E_c \chi + E_a (1 - \chi); \quad G_{12} = G_c \chi + G_a (1 - \chi); \\ \frac{I}{E_{22}} = \frac{\chi}{E_c} + \frac{1 - \chi}{E_a}; \quad \frac{I}{G_{23}} = \frac{\chi}{G_c} + \frac{1 - \chi}{G_a}, \end{aligned} \quad (12)$$

де E_{11} , E_{22} – поздовжній і поперечний модулі пружності орієнтованого полімеру; G_{12} , G_{23} – модулі зсуву орієнтованого полімеру; E_c , E_a – значення модулів пружності кристалічної й аморфної фаз в ізотропному стані; χ – ступінь кристалічності.

Аналіз придатності співвідношень (12) показав достатній збіг розрахункових і експериментальних значень для поздовжнього E_{11} і поперечного E_{22} модулів пружності в області α – релаксації для поліетилену [28], поліпропілену [42] і нейлону [43]. Розрахункові значення модулів зсуву G_{12} і G_{23} показали лише якісну картину [41].

Висновок. Запропонована в статті механічна модель, що являє собою синтез двофазної і паралельної шаруватої моделі, дозволяє змоделювати структуру орієнтованих природних і штучних полімерів у вигляді стрічкової двофазної композиції. Аналіз придатності даної моделі показав достатній збіг розрахункових і експериментальних значень для поздовжнього і поперечного модулів пружності в аморфній області полімерного матеріалу.

Література

1. Френкель С.Я. Деформация полимерных тел, содержащих фибриллярные сферолиты / С.Я. Френкель, В.Г. Баранов, Т.Г. Волков // ФТТ. – 1969. – Т. 11. – № 5. – С. 1220–1227.
2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы / Ф.Х. Джейл. – Л. : Изд-во "Химия", 1968. – 551 с.
3. Каргин В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. – Л. : Издательство «Химия», 1967. – 231 с.
4. Hosemnn R. Rontgenographische Untersuchungen der Ordnungszustande in Polymeren. Bunsenges, phys., Chem. 1970. V. 74. № 8/9. S. 755–767.
5. Гросберг А.Ю. Статистическая физика макромолекул / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. – М. : Изд-во «Наука», 1989. – 344 с.
6. Вайнштейн Б.К. Кристаллография и кристаллохимия / Б.К. Вайнштейн. – М. : Наука 1986. – 326 с.
7. Цветков В.Н. Новейшие методы исследования полимеров / В.Н. Цветков. – М. : Изд-во "Мир", 1966. – 446 с.
8. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров / И. Уорд. – М. : Издательство "Химия", 1975. – 350 с.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М. : Изд-во "Химия", 1978. – 312 с.
10. Миллер Р.Л. Свойства кристаллов и сферолитов / Р.Л. Миллер // Кристаллические полиолефины. Т.2. Строение и свойства. – М. : Мир, 1970. – С. 165–241.
11. Kavesh S.V., Schultz I.M. Lamellar and Intertamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene. J. Polym. Sci. 1971. part A2. V. 9. № 1. P. 85–114.
12. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко. – Л. : Химия, 1966. – 240 с.
13. Журков С.И. Электронно-микроскопическое изучение процесса ориентирования поликапроамида / С.И. Журков, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, А.И. Слуцкер // Высокомолекулярные соединения. – 1965. – Т. 7. – № 6. – С. 1041–1044.
14. Мясникова Л.П. Влияние надмолекулярной структуры на механические свойства полимеров : автореф. дис. на соискание науч. степени к.т.н. : 01.02.06 / Мясникова Л.П. – Л. : ФТИ АН СССР, 1972. – 24 с.
15. Баринов В.Ю. Влияние деформационной рекристаллизации на механические свойства полимерной матрицы / В.Ю. Баринов // Механика композитных материалов. – 1966. – № 6. – С. 1112–1114.

16. Maeda M., Hibi S., Iton F., Nemura S. General Description of Mechanical Anisotropy of Semicrystalline Polymers in Relation to Orientation of Structural Units Composed of Crystalline and Noncrystalline Materials. *J. Polymer Sci.* 1970. T. 28. P. 1303–1317.
17. Бартенеv Г.М. Курс физики полимеров / Г.М. Бартенеv, Ю.В. Зеленеv. – Л. : Издательство «Химия», 1976. – 288 с.
18. Odajima A., Maeda T. Calculation of the Elastic Constant and the Lattice Energy of the Polyethylene Crystal. *J. Polymer Sci.* 1966. № 15. P. 55–74.
19. Гаспарян К.А. Дифракто-метрическое изучение процессов перехода от сферолитного надмолекулярного порядка к ориентационному / К.А. Гаспарян, Я.В. Голоубек, В.Г. Баранов, С.Я. Френкель // *Высокомолекулярные соединения.* – 1968. – Т. 10. – № 1. – С. 86–95.
20. Марихин В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. – Л. : Химия, 1977. – 240 с.
21. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко – М. : Химия, 1973. – 296 с.
22. Келлер А. Кристаллы длинноцепочечных полимеров / А. Келлер // *Успехи физических наук.* 1971. – Т. 105. – № 4. – С. 421–434.
23. Андрианова Г.П. Физикохимия пелиолефинов / Г.П. Андрианова. – М. : Химия, 1974. – 238 с.
24. Куксенко В.С. Изучение плотности межкристалльных прослоек в ориентированных полимерах / В.С. Куксенко, А.И. Слуцкер // *ФТТ.* – 1968. – Т. 10. – № 3. – С. 838–847.
25. Hess K., Kissing H. Zur Kenntnis der Feinstruktur der polllfasern. *Naturwiss.* 1943. № 31. S. 171–178.
26. Журков С.Н. Электронно-микроскопическое изучение процесса ориентирования поликапроамида / С.Н. Журков, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, А.И. Слуцкер // *Высокомолекулярные соединения.* – 1965. – Т. 7. – № 6. – С. 1041–1045.
27. Кениг Дж. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Дж. Кениг. – М. : Мир, 1982. – 264 с.
28. Attenburrow G.E., Bassett D.C. Compliances and failure modes of oriented chain-extended polyethylene. *J. Materials Sci.* 1979. Vol. 14. № 9. P. 2679–2687.
29. Kardos J.L., Raison J.M. The Potential Mechanical Response of Macromolecular Systems-A Composite Analogy. *Polymer Eng. Sci.* 1975. Vol. 15. P. 183–191.
30. Хашин Э. Модули упругости гетерогенных материалов / Э. Хашин // *Прикладная механика.* – М. : Мир, 1962. – № 1. – С. 159–67.
31. Pewey J.M. The elastic constants of materials loaded with non-rigid fillers. *J. Appl. Phys.* 1947. V. 18. P. 578–581.
32. Halpin S.C., Kardos S.L. Module of Crystalline Polymers Employing Composite Theory. *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. P. 2235–2247.
33. Lindenmeyer P.M. Some relationships between physical properties and morphology of heterogeneous polymeric systems. *J. Polymer Sci.* 1978. V. 64. P. 181–187.
34. Halpin J.C. Elastic module of oriented polymers. *J. Composite Mater.* 1969. V. 3. P. 732–745.
35. Tsai S.W., Wu E.M. A general theory of strength for tropic materials. *J. Comp. Mater.* 1971. V. 5. P. 58–61.
36. Lewis T.B., Nilsen L.E. Dynamic Mechanical Property Particulate-Filled Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970. V. 14. P. 1449–1458.
37. Kroner E. Berechnung der elasttschen Konstanten des Vielkr talss aus den Konstanten des Einkristalls. *Z. Phys.* 1958. V. 151. P. 504–512.
38. Кострицкий В.В. Исследование и прогнозирование физико-механических свойств ориентированных полиэтилентерефталатных пленок : дис. ... канд. техн. наук : 01.02.04 / Кострицкий В.В. – К., 1982. – 259 с.
39. Розовский М.И. Некоторые свойства специальных операторов, применяемых в теории ползучести / М.И. Розовский // *Прикладная математика и механика.* – 1959. – Т. 23. – № 5. – С. 978–981.
40. Ladiesky N.M., Ward J.M. Measurement of oriented low-density polyethylene. *J. Macromol. Sci.,* 1971. № 4. P. 745–773.
41. Zachariades A.R., Kanamoto T.N. New model for the high modulus and strength performance of ultra drawn polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 35. №5. P. 1265–1281.
42. Burkley C.P. Elastic and thermal expansion anisotropy of oriented linear polyethylene. *J. Mater. Sci.* 1974. V. 9. № 1. P. 100–108.
43. Porter R.S., Zachanades A.R. High modulus polymers. *J. Polymer News.* 1990. № 12. P. 369–375.

References

1. Frenkel S.Ya. Deformatsiya polimernyih tel, sodержaschih fibrillyarnyie sferolity / S.Ya. Frenkel, V.G. Baranov, T.G. Volkov // *ФТТ.* – 1969/ – Т. 11. – № 5. – С. 1220–1227.
2. Dzheyl F.H. Polimernyie monokristally / F.H. Dzheyl. – L.: Izdatelstvo “Himiya”, 1968. – 551 s.
3. Kargin V.A. Kratkie ocherki po fiziko-himii polimerov / V.A. Kargin, G.L. Slonimskiy – L.: Izdatelstvo «Himiya», 1967. – 231 s.
4. Hosemnn R. Rontgenographische Untersuchungen der Ordnungszustande in Polymeren / R. Hosemnn // *Bunsenges, phys., Chem.* – 1970. – V. 74. – № 8/9. – S. 755–767.

5. Grosberg A.Yu. Statisticheskaya fizika makromolekul / A.Yu. Grosberg, A.R. Hohlov. – M. Izdatelstvo «Nauka», 1989. – 344 s.
6. Vaynshteyn B.K. Kristallografiya i kristallohimiya / B.K. Vaynshteyn – M.: Nauka 1986. – 326 s.
7. Tsvetkov V.N. Noveyshie metody issledovaniya polimerov / V.N. Tsvetkov. – M.: Izdatelstvo "Mir", 1966. – 446 s.
8. Uord I. Mehanicheskie svoystva tverdykh polimerov / I. Uord – M.: Izdatelstvo "Himiya", 1975. – 350 s.
9. Nilsen L. Mehanicheskie svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy / L. Nilsen. – M.: Izdatelstvo "Himiya", 1978. – 312 s.
10. Miller R.L. Svoystva kristallov i sferolitov / R.L. Miller // Kristallicheskie poliolefiny. T.2. Stroenie i svoystva. – M.: Mir, 1970. – S. 165–241.
11. Kavesh S.V. Lamellar and Intertamellar Structure in Melt-Crystallized Polyethylene / S.V. Kavesh, I.M. Schultz // J. Polym. Sci. – 1971. – part A2. – V. 9. – № 1. – P. 85–114.
12. Privalko V.P. Molekulyarnoe stroenie i svoystva polimerov / V.P. Privalko – L.: Himiya, 1966. – 240 s.
13. Zhurkov S.I. Elektronno-mikroskopicheskoe izuchenie protsessa orientirovaniya polikaproamida / S.I. Zhurkov, V.A. Marihin, L.P. Myasnikova, A.I. Slutsker // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1965. – T. 7. – № 6. – S. 1041–1044.
14. Myasnikova L.P. Vliyaniye nadmolekulyarnoy struktury na mehanicheskie svoystva polimerov. – 01.02.06 / Avtoref. diss... kt.n., L.: FTI AN SSSR, 1972. – 24 s.
15. Barinov V.Yu. Vliyaniye deformatsionnoy rekristallizatsii na mehanicheskie svoystva polimernoy matritsy / V.Yu. Barinov // Mehanika kompozitnykh materialov. – 1966. – № 6. – S. 1112–1114.
16. Maeda M. General Description of Mechanical Anisotropy of Semicrystalline Polymers in Relation to Orientation of Structural Units Composed of Crystalline and Noncrystalline Materials / M. Maeda, S. Hibi, F. Iton, S. Nemura // J. Polymer Sci. – 1970. – T. 28. – R. 1303–1317.
17. Bartenev G.M. Kurs fiziki polimerov / G.M. Bartenev, Yu.V. Zelenev – L.: Izdatelstvo «Himiya», 1976. – 288 s.
18. Odajima A. Calculation of the Elastic Constant and the Lattice Energy of the Polyethylene Crystal / A. Odajima, T. Maeda // J. Polymer Sci. – 1966. – № 15. – R. 55–74.
19. Gasparyan K.A. Difrakto-metricheskoe izuchenie protsessov perehoda ot sferolitnogo nadmolekulyarnogo poryadka k orientatsionnomu / K.A. Gasparyan, Ya.V. Goloubek, V.G. Baranov, S.Ya. Frenkel // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1968. – T. 10. – № 1. – S. 86–95.
20. Marihin V.A. Nadmolekulyarnaya struktura polimerov / V.A. Marihin, L.P. Myasnikova – L.: Himiya, 1977. – 240 s.
21. Perepechko I.I. Akusticheskie metody issledovaniya polimerov / I.I. Perepechko – M.: Himiya, 1973. – 296 s.
22. Keller A. Kristally dlinnotsepochechnykh polimerov / A. Keller // Uspehi fizicheskikh nauk, 1971. – T. 105. – № 4. – С. 421–434.
23. Andrianova G.P. Fizikohimiya peliolefinov / G.P. Andrianova – M.: Himiya, 1974. – 238 s.
24. Kuksenko B.C. Izuchenie plotnosti mezhkristalnykh proslোক v orientirovannykh polimerah / B.C. Kuksenko, A.I. Slutsker // FTT. – 1968. – T. 10. – № 3. – S. 838–847.
25. Hess K. Zur Kenntnis der Feinstruktur der polifasern / K. Hess, H. Kissing // Naturwiss. – 1943. – № 31. – S. 171–178.
26. Zhurkov S.N. Elektronno-mikroskopicheskoe izuchenie protsessa orientirovaniya polikaproamida / S.N. Zhurkov, V.A. Marihin, L.P. Myasnikova, A.I. Slutsker // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1965. – T. 7. – № 6. – S. 1041–1045.
27. Kenig Dzh. Noveyshie instrumentalnye metody issledovaniya struktury polimerov / Dzh. Kenig – M.: Mir, 1982. – 264 s.
28. Attenburrow G.E. Compliances and failure modes or oriented chain-extended polyethylene / G.E. Attenburrow, D.C. Bassett // J. Materials Sci. – 1979. – Vol. 14. – № 9. – R. 2679–2687.
29. Kardos J.L. The Potential Mechanical Response of Macromolecular Systems-A Composite Analogy / J.L. Kardos, J.M. Raison // Polymer Eng. Sci. – 1975. – Vol. 15. – R. 183–191.
30. Hashin E. Moduli uprugosti geterogennykh materialov / E. Hashin // Prikladnaya mehanika. – M.: Mir, 1962. – № 1. – S. 159–67.
31. Pewey J.M. The elastic constants of materials loaded with non-rigid fillers / J.M. Pewey // J. Appl. Phys. – 1947. – V. 18. – R. 578–581.
32. Halpin S.C. Module of Crystalline Polymers Employing Composite Theory / S.C. Halpin, S.L. Kardos // J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – R. 2235–2247.
33. Lindenmeyer P.M. Some relationships between physical properties and morphology of heterogeneous polymeric systems / P.M. Lindenmeyer // J. Polymer Sci. – 1978. – V. 64. – R. 181–187.
34. Halpin J.C. Elastic module of oriented polymers / J.C. Halpin // J. Composite Mater. – 1969. – V. 3. – R. 732–745.
35. Tsai S.W. A general theory of strength for tropic materials / S.W. Tsai, E.M. Wu // J. Somr. Mater. – 1971. – V. 5. – R. 58–61.
36. Lewis T.B. Dynamic Mechanical Property Particulate-Filled Composites / T.B. Lewis, L.E. Nilsen // J. Appl. Polym. Sci. – 1970. – V. 14. – R. 1449–1458.
37. Kroner E. Berechnung der elasttschen Konstanten des Vielr talss aus den Konstanten des Einkristalls / E. Kroner // Z. Phys. – 1958. – V. 151. – P. 504–512.
38. Kostritskiy V.V. Issledovanie i prognozirovanie fiziko-mechanicheskikh svoystv orientirovannykh polietilenterefalatnykh plenok: Dis. kand. tehn. nauk: 01.02.04. – K., 1982. – 259 s.
39. Rozovskiy M.I. Nekotorye svoystva spetsialnykh operatorov, primenyaemykh v teorii polzuchesti / M.I. Rozovskiy // Prikladnaya matematika i mehanika – 1959. – T. 23. – № 5. – S. 978–981.
40. Ladiesky N.M. Measurement of oriented low-density polyethylene / N.M. Ladiesky, J.M. Ward // J. Macromol.–Sci., 1971. – № 4. – R. 745–773.
41. Zachariades A.R. New model for the high modulus and strength performance of ultra drawn polyethylene / A.R. Zachariades, T.N. Kanamoto // J. Appl. Polym. Sci. – 1988. – V. 35. – №5. – R. 1265–1281.
42. Burkley C.P. Elastic and thermal expansion anisotropy of oriented linear polyethylene / C.P. Burkley // J. Mater. Sci. – 1974. – V. 9. – № 1. – R. 100–108.
43. Porter R.S. High modulus polymers / R.S. Porter, A.R. Zahanades // J. Polymer News. – 1990. – № 12. – R. 369–375.

Рецензія/Peer review : 9.10.2014 р.

Надрукована/Printed :29.11.2014 р.

Стаття рецензована редакційною колегією