

Л.Ф. Артеменко, к.т.н., доц.

В.В. Кострицький, д.т.н., проф.

Київський національний університет технологій та дизайну

ОСНОВИ СТРУКТУРНОЇ МІКРОМЕХАНІКИ САМОАРМОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ

Викладено основи мікромеханіки та методи прогнозування ефективних властивостей структурно-однорідних самоармуючих середовищ. Показано, що запропоновані підходи дозволяють прогнозувати ряд фізико-механічних властивостей аморфно-кристалічних полімерів.

Створення нових надміцних композиційних матеріалів на основі надвисокомодульних волокон з аморфно-кристалічних поліолефінів, що за питомими властивостях істотно перевершують скловолокна і які можна порівняти з ароматичними поліамідами і вуглецевими волокнами [1], ставить задачу створення структурної теорії ефективних властивостей цього класу полімерних композитів. Безупинна зміна в процесі одержання аморфно-кристалічних полімерів їхньої внутрішньої будови, що супроводжується зміною фізико-механічних властивостей, дозволяє віднести ці матеріали до класу самоармованих середовищ.

Одним з найпоширеніших способів підвищення фізико-механічних властивостей аморфно-кристалічних матеріалів є орієнтаційна витяжка, що проводиться, як правило, в інтервалі температур між температурою склоподібності T_c аморфних областей та температурою плавлення T_k кристалів полімеру. При цьому усередині полімеру йдуть процеси перебудови внутрішньої структури, що охоплюють як окремі макромолекули, так і різні надмолекулярні утворення.

Аналіз літературних даних [1–15] показав, що безліч різних надмолекулярних утворень, що виникають в залежності від умов одержання і переробки полімерів, не дозволяє в даний час описати в рамках однієї структурної моделі механічні властивості аморфно-кристалічних полімерів. Тому основною ідеєю, яка покладена в основу побудови теорії механічних властивостей самоармованих середовищ з врахуванням їхніх надмолекулярних структур (НМС), є модельна фіксація основних структурних рівнів, що виникають на всіх етапах одержання і переробки полімеру.

При розробці теорії механічних властивостей кристалічних полімерів використаний ряд гіпотез і допущень: гіпотеза детермінованого стану НМС припускає наявність строго регламентованого далекого порядку в структурі полімеру, що полягає в розташуванні відповідного основного структурного рівня, що характеризує НМС полімеру, у вузлах просторових решіток визначеного виду і періодичності; гіпотеза квазістатичного стану НМС виключає рухливість відповідних структурних рівнів і припускає незмінність просторового розподілу структурних елементів НМС та сил взаємодії між ними; гіпотеза термодинамічної стабільності НМС фіксує структурні рівні вище або нижче температури фазового переходу і припускає існування НМС у термодинамічному врівноваженому стані. У випадку багатозв'язності технологічного процесу одержання і переробки полімеру модельна фіксація вводить допущення про спадковість НМС, що полягає в тому, що вихідними параметрами кожної наступної структури є вихідні параметри попередньої структури і параметри відповідної технологічної операції, що призводить до зміни попередньої структури.

Аналітичне рішення поставленої задачі знаходиться методом послідовного обліку взаємодії різних рівнів НМС самоармованого середовища, шляхом встановлення функціональної залежності характеристик матеріалу від параметрів НМС, технології виготовлення й узгодження їхніх конкретних значень з відносним екстремумом необхідного фізико-механічного параметра досліджуваного полімеру.

Розглянемо основні ідеї методу на прикладі побудови структурної теорії механічних властивостей кристалічних полімерів, що мають сферолітну будову, яка є одним з найпоширеніших структурних утворень аморфно-кристалічних полімерів (2, 3, 5, 16, 20). Теорія дозволяє описати ефективні властивості кристалічних полімерів у рамках взаємозалежних структурних рівнів, що фіксують основні етапи формування НМС, а саме –

неорієнтований стан сферолітної структури, одно і двохсноорієнтованої сферолітної структури і, нарешті, фібрилярну зверхорієнтовану структуру аморфно-кристалічних полімерів.

Аналіз перерахованих вище структур необхідний, насамперед, для відповіді на питання, якою мірою на пружні постійні НМС і розподіл структурних напруг впливає тип решіток і модель сфероліта, які покладені в основу розрахунку, і чи дійсно за допомогою моделі впорядкованої структури можна описати поведінку аморфно-кристалічних полімерів, яким властива практично неупорядковане, хаотичне розташування елементів НМС різного рівня, різної форми і розмірів.

Метод розрахунку ефективних параметрів аморфно-кристалічних полімерів, заснований на наведених вище гіпотезах і допущеннях, припускає, що, прийнявши як вихідні наведені в [16–20] дані про характеристики структурних елементів – сферолітів і аморфної фази – і зневажаючи, в першому наближенні, дисипативними явищами в основних структурах рівнів, розіб'ємо весь процес одержання і переробки полімеру на кінцеве число станів з фіксованим ступенем деформації структурних рівнів. При цьому сфероліт, що знаходиться в центрі тривимірного періодичного елементарного осередку в стані термодинамічної рівноваги, піддається впливу силового поля, що слабо змінюється в межах виділеного елемента. В свою чергу, модель внутрішньої будівлі сфероліта будемо розглядати як граничний випадок аморфно-кристалічного середовища, для якого розміри кристалічних морфоз нескінченно малі, в порівнянні зі сферолітом, і для якого ступінь кристалічності сфероліта відповідає ступеню кристалічності всього середовища.

Внутрішнє поле в цьому випадку стає однорідним, а стан елемента цілком визначається мінімальним числом термодинамічних параметрів [12, 21]. Загальний випадок просторового напруженого стану елемента, що утримує сфероліт, представляємо, як суперпозицію елементарних напружених станів, вид і кількість яких визначається симетрією аморфно-кристалічного середовища. Для ізотропного стану кристалічного полімеру досить розглянути подовжнє й об'ємне розтягування, а також стан зсуву. Визначення ефективних властивостей полімерів в орієнтованому стані вимагає розгляду подовжнього і двовимірного поперечного розтягання, подовжнього і поперечного зсувів.

Визначення ефективних пружних постійних кристалічних полімерів сферолітної будови зводиться до визначення напружено-деформованого стану аморфно-кристалічного середовища, що утримує сфероліт. Для цього виділений елемент аморфно-кристалічного середовища поміщаємо в поле однорідних σ_{mn}^0 невідомих напруг взаємодії між сферолітами, що діють в аморфній фазі. Рішення крайової задачі про напружено-деформований стан сфероліта в нескінченному аморфному середовищі при заданих "на нескінченності" напругах, рівних напрузі однорідної взаємодії σ_{mn}^0 будується з використанням як декартових, так і криволінійних систем координат у вигляді [21]:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \sum_{mn} \psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3) \sigma_{mn}^0; \\ u_i &= \sum_{mn} \Phi_{i,mn}(x_1, x_2, x_3) \sigma_{mn}^0. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут функції $\psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3)$ та $\Phi_{i,mn}(x_1, x_2, x_3)$ встановлюються з рішення поставленої крайової задачі у наближенні однорідної взаємодії між сферолітами.

Рівняння (1) визначають компоненти тензора напруг $\overline{T\sigma}$ і вектора переміщень \overline{U} через невідому напругу однорідної взаємодії σ_{mn}^0 . Для визначення напруги однорідної взаємодії σ_{mn}^0 скористаємося теоремою про еквівалентні стани [21], виражаючи потенційну енергію пружної деформації U через поверхневий інтеграл:

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{ik} \int_{S_0} \sigma_{ik} u_i dS_n, \quad (2)$$

де dS_n – елемент площі з нормаллю n до поверхні S_0 , що обмежує обсяг V ; σ_{ik} , U_i – компоненти тензора напруг $\overline{T\sigma}$ і вектора переміщень \overline{U} , що діють на поверхні S_0 .

Відповідно до гіпотези детермінованого стану НМС, що припускає трійну періодичність вихідного структурного упакування основного рівня, можемо записати вираз для потенційної енергії пружної деформації U у вигляді добутків середніх напруг і деформацій:

$$U = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^3 \langle \sigma_i \rangle \langle \varepsilon_i \rangle + \sum_{ik=1}^3 \langle \sigma_{ik} \rangle \langle \varepsilon_{ik} \rangle \right\}, \quad i \neq k \quad (3)$$

і вираз для середніх компонентів вектора переміщення:

$$\langle u_i \rangle = \sum_{k=1}^3 x_k \langle \varepsilon_{ik} \rangle. \quad (4)$$

Замінюючи напруги в підінтегральному виразі (2) на їхні розкладання (1), а компоненти вектора переміщення u_i на їх середні значення (4) і прирівнюючи рівняння (2) і (3), одержимо систему алгебраїчних рівнянь такого вигляду:

$$\sum_{mn} D_{ik,mn} \sigma_{mn}^0 = \langle \sigma_{ik} \rangle; \quad i, k, m, n = 1, 2, 3; \quad (5)$$

тут

$$B_{ik,mn} = \sum \frac{1}{V} \int_{S_0} \psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3) x_k \cdot dS_n. \quad (6)$$

Розв'язок системи (5) визначає напруга однорідної взаємодії σ_{mn}^0 між сферолітами, упакованими в решітку трійної періодичності через діючі середні напруги:

$$\sigma_{mn}^0 = \sum A_{mn,ik} \cdot \langle \sigma_{ik} \rangle, \quad (7)$$

де $A_{mn,ik}$ – матриця коефіцієнтів, побудованих із $B_{ik,mn}$, симетричних щодо перестановки індексів $A_{mn,ik} = A_{ik,mn} \cdot A_{ni,ik} = A_{nm,ki}$.

Підставляючи (7) у рівняння (1), одержимо розв'язок крайової задачі про напружено-деформований стан сфероліта в аморфному середовищі через діючі середні напруги

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= \sum_{m,n,i,k} A_{mn,ik} \psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3) \langle \sigma_{ik} \rangle; \\ u_i &= \sum_{m,n,i,k} A_{mn,ik} \Phi_{i,mn}(x_1, x_2, x_3) \langle \sigma_{ik} \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

Для визначення ефективних пружних модулів замінимо в підінтегральному виразі (2) напруги σ_{ik} на середні $\langle \sigma_{ik} \rangle$, а компоненти вектора переміщення u_i на їхні розкладання (1), в результаті одержимо:

$$\frac{1}{2V} \cdot \sum_{ik} \int_{S_0} \sigma_{ik} u_i dS_n = \sum_{ik,mn} D_{mn,ik} \cdot \langle \sigma_{ik} \rangle \cdot \sigma_{mn}^0, \quad (9)$$

де постійні $D_{mn,ik}$ визначаються так:

$$D_{mn,ik} = \frac{1}{V} \int_{S_0} \Phi_{i,mn} dS_n. \quad (10)$$

Дорівнюючи праву частину (9) першому представленню пружної енергії (3), одержимо систему алгебраїчних рівнянь вигляду:

$$\sum_{mn} D_{mn,ik} \sigma_{mn}^0 = \langle \varepsilon_{ik} \rangle,$$

вирішуючи яку визначаємо напругу однорідної взаємодії σ_{mn}^0 між сферолітами через середні деформації $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$:

$$\sigma_{mn}^0 = \sum_{pq} C_{pq,mn} \langle \varepsilon_{pq} \rangle. \quad (11)$$

Підставляючи (11) у (1), одержуємо напруги, що діють в аморфному середовищі та вирази через середні деформації $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$:

$$\sigma_{ik} = \sum_{mnpq} \psi_{ik,mn}(x_1, x_2, x_3) C_{pq,mn} \langle \varepsilon_{pq} \rangle. \quad (12)$$

Подальші перетворення зводяться до заміни в підінтегральному виразі (2) напруг на (12), а переміщень на (4), в результаті одержимо:

$$\frac{1}{2V} \cdot \sum_{ik} \int_{S_0} \sigma_{ik} u_i dS_n = \sum_{ik,mn,pq} C_{pq,mn} B_{ik,mn} \cdot \langle \varepsilon_{pq} \rangle \langle \varepsilon_{ik} \rangle. \quad (13)$$

Використовуючи друге представлення пружної енергії [318]

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{\langle \sigma_{ik} \rangle}{E_{ik,mn}} \tag{14}$$

і записуючи закон Гука в символічній формі для середніх напруг $\langle \sigma_{ik} \rangle$ і деформацій $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$

$$\langle \sigma_{ik} \rangle = E_{ik,mn} \cdot \langle \varepsilon_{pq} \rangle, \tag{15}$$

порівнюючи праву частину (14) з (13) і вирішуючи отриману систему рівнянь відносно $E_{ik,mn}$, одержимо явний вираз для модулів пружності в наближенні однорідної взаємодії між сферолітами:

$$E_{ik,mn} = \sum_{pq} C_{pq,mn} \cdot B_{ik,mn}, \tag{16}$$

тут $E_{ik,mn}$ – компоненти тензора модулів пружності, які симетричні щодо перестановки пар індексів і усередині пар.

Визначення ефективних пружних постійних може бути також визначено не тільки через середні деформації $\langle \varepsilon_{pq} \rangle$, але і через середні напруги $\langle \sigma_{ik} \rangle$. При цьому процедури визначення схожі й відрізняються лише тим, що за допомогою середніх напруг $\langle \sigma_{ik} \rangle$ визначаються компоненти тензора пружних податливостей $I_{ik,mn}$, що пов'язані з пружними модулями $E_{ik,mn}$ відомими співвідношеннями.

Розглянемо напружено-деформований стан сфероліта, що знаходиться в ізотропному необмеженому аморфному середовищі і випробовує одноосьове розтягання ($\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, $\sigma_1 \neq 0$) уздовж вертикальної осі x_1 . Вихідними величинами вважаються пружні постійні сфероліта E_c , ν_c , пружні постійні аморфного середовища E_a , ν_a , ступінь кристалічності χ , тип решітки μ , показник зв'язаності структури k_c .

Прийmemo ізотропну будівлю сфероліта й аморфної фази, і будемо вважати, що між сферолітами, які упакованими в гексагональне щільне упакування, діють невідомі однорідні напруги взаємодії σ_{ij} .

Уведемо систему сферичних координат r , θ та φ , що безпосередньо пов'язана з міжфазною границею сфероліта й аморфного середовища $x_1 = r \cdot \cos \theta$; $x_2 = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi$; $x_3 = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi$:

$$(0 \leq r \leq \infty; 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi). \tag{17}$$

Координатними поверхнями в розглянутій системі координат є: сфери ($r = \text{const}$) $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = r^2$; кругові конуси ($\theta = \text{const}$) $x_2^2 + x_3^2 - x_1^2 \text{tg}^2 \theta = 0$; площини ($\varphi = \text{const}$) $x_3 = x_2 \text{tg} \varphi$. Коефіцієнти Ламе системи (17) такі: $H_r = 1$; $H_\theta = r$; $H_\varphi = r \sin \theta$.

Рівняння Лапласа в сферичній системі координат має вигляд:

$$V^2 U = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}. \tag{18}$$

Відповідно до рішення задачі теорії пружності про вісесиметричний напружено-деформований стан сфери [21, 23], методом поділу перемінних можна знайти розв'язки рівняння (18):

$$U = P_n^m(\cos \theta)(A_n r^n + B_n r^{-n-1})(D_m \cos m\varphi + \sin m\varphi), \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots n) \tag{19}$$

де A_n , B_n , D_m , C_m – деякі постійні; $P_n^m(\cos \theta)$ – приєднана функція Лежандра.

В результаті компоненти вектора переміщень \bar{U}^c і тензора напруг \bar{T}_σ^c визначаються для сфероліта, виходячи з рішення внутрішньої задачі для сфери [21, 23] у вигляді:

$$\begin{aligned} U_r^c &= -2(1 - \nu_c)A_0 r + (12\nu_c r^3 A + 2rB)P_2(\cos \theta); \\ U_\theta^c &= [(7 - 4\nu_c)r^3 A + rB] \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta}; \quad U_\varphi^c = 0; \\ \sigma_r^c &= -2E_c A_0 - \frac{E_c}{2(1 + \nu_c)}(12\nu_c r^2 A - 4B)P_2(\cos \theta); \end{aligned} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{\theta}^c &= -2E_c A_0 - \frac{E_c}{2(1+\nu_c)} \left[(84 + 12\nu_c)r^2 A + 8B \right] P_2(\cos \theta) - \frac{E_c}{2(1+\nu_c)} \left[(14 - 8\nu_c)r^2 A + 2B \right] \cdot \frac{dP_2 \cos \theta}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta; \\ \sigma_{\theta}^c &= -2E_c A_0 + \frac{E_c}{2(1+\nu_c)} (-60\nu_c r^2 + 4B) P_2(\cos \theta) + \frac{E_c}{2(1+\nu_c)} \left[(14 - 8\nu_c)r^2 A + 2B \right] \cdot \frac{dP_2 \cos \theta}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta \\ \tau_{r\theta}^c &= \frac{E_c}{2(1+\nu_c)} \left[(14 + 4\nu_c)r^2 A + 2B \right] \cdot \frac{dP_2 \cos \theta}{d\theta}.\end{aligned}$$

Для аморфного середовища компоненти вектора переміщень \overline{U}^a і тензора напруг \overline{T}_{σ}^a визначаються, виходячи з розв'язку зовнішньої задачі для сфери [318, 324] у вигляді:

$$\begin{aligned}U_r^a &= \frac{1-2\nu_a}{3E_a} r \sigma_0^0 - \frac{D_0}{r^2} + \left[\frac{2r(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 + \frac{10-8\nu_a}{r^2} C - \frac{3D}{r^4} \right] P_2(\cos \theta); \\ U_{\theta}^a &= \left[\frac{2r(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 + \frac{2(1-2\nu_a)}{r^2} C + \frac{D}{r^4} \right] \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta}; \\ \sigma_r^a &= \frac{\sigma^0}{3} + \frac{2E_a}{r^3(1+\nu_a)} D_0 + \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{2(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{40-8\nu_a}{r^3} C + \frac{24D}{r^5} \right] P_2(\cos \theta); \\ \sigma_{\theta}^a &= \frac{2}{3} \sigma^0 - \frac{E_a}{r^3(1+\nu_a)} D_0 - \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{4(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{2(1-4\nu_a)}{r^3} C + \frac{18}{r^5} D \right] P_2(\cos \theta) - \\ &\quad - \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{2(1-2\nu_a)}{r^3} C + \frac{2}{r^5} D \right] \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta; \\ \sigma_{\varphi}^a &= -\frac{E_a}{2(1+\nu_a)} D_0 + \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{20(1+\nu_a)}{r^3} C - \frac{6}{r^5} D \right] P_2(\cos \theta) + \\ &\quad + \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{4(1-2\nu_a)}{r^3} C + \frac{2}{r^5} D \right] \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta} \operatorname{ctg} \theta; \\ \tau_{\theta}^a &= \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{4(1-\nu_a)}{r^3} C + \frac{8}{r^5} D \right] \cdot \frac{dP_2(\cos \theta)}{d\theta},\end{aligned} \tag{21}$$

де A_0, A, B, C, D_0, D – невідомі сталі; $P_2(\cos \theta)$ – поліноми Лежандра першого роду другого порядку.

Невідомі сталі A_0, A, B, C, D_0, D визначаємо з крайових умов, як такі використовуємо умови ідеальної адгезійної взаємодії сфероліта й аморфного середовища, обумовленого будовою міжсферолітних областей з окремих ділянок прохідних, кінцевих частин, петель і складок макромолекул, що беруть участь в утворенні як сфероліта, так і аморфного середовища [5–7, 27, 28, 41, 69, 157]. Умови ідеальної адгезійної взаємодії виражаємо в вигляді безперервності полів наугор і переміщень на границі сфероліт–аморфна фаза, у вигляді:

$$\sigma_r^a = \sigma_r^c; \tau_{r\theta}^a = \tau_{r\theta}^c; U_r^a = U_r^c; U_{\theta}^a = U_{\theta}^c. \tag{22}$$

Задовольняючи умовам (22) при $r = d_c/2 = a$ і дорівнюючи коефіцієнти при поліномах Лежандра, одержимо такі рівняння:

$$\begin{aligned}-2(1-2\nu_c)A_0 a &= \frac{(1-2\nu_a)}{3E_a} a \cdot \sigma^0 - \frac{D_0}{a^2}; \\ 12\nu_c a^3 A + 2ab &= \frac{(1-\nu_a)}{3E_a} a \cdot \sigma^0 + \frac{10-8\nu_a}{a^2} C - \frac{3}{a^2} D;\end{aligned} \tag{23}$$

$$U_{\theta}^a = U_{\theta}^c; U_r^a = U_r^c; \tag{24}$$

$$(7-4\nu_c)a^3 A + ab = \frac{a(1-\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 + \frac{2(1-2\nu_a)}{a^2} C + \frac{D}{a^4}; \tag{25}$$

$$-2E_c A_0 = \frac{\sigma^0}{3} + \frac{2E_a}{a^3(1+\nu_a)} D_0; \tag{26}$$

$$-\frac{E_c}{2(1+\nu_c)}(12\nu_c a^2 A - 4B) = \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{2(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{40-8\nu_a}{a^3} C + \frac{24}{a^5} D \right]; \quad (27)$$

$$\tau_{r\theta}^a = \tau_{r\theta}^c; \quad \sigma_r^a = \sigma_r^c;$$

$$\frac{E_c}{2(1+\nu_c)}[(14+4\nu_c)a^2 A + 2B] = \frac{E_a}{2(1+\nu_a)} \left[\frac{2(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{4(1+\nu_a)}{a^3} C - \frac{8}{a^5} D \right]. \quad (28)$$

Об'єднаємо рівняння (23–28) у дві системи, попередньо зробивши скорочення на (a) у (23–25):

$$\left. \begin{aligned} -2(1-2\nu_c)A_0 &= \frac{1-2\nu_a}{3E_a} \sigma^0 - \frac{D_0}{a^3} \\ -2E_c A_0 &= \frac{\sigma^0}{3} + \frac{2E_a}{a^3(1+\nu_a)} D_0 \end{aligned} \right\}; \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} 12\nu_c a^2 A + 2B &= \frac{1-2\nu_a}{3E_a} 2\sigma^0 + \frac{10-8\nu_a}{a^3} C - \frac{2}{a^5} D \\ (7-4\nu_c)a^2 A + B &= \frac{1+\nu_a}{3E_a} \sigma^0 + \frac{1(1-2\nu_a)}{a^3} C + \frac{D}{a^5} \\ -\frac{E_c}{1+\nu_c}(12\nu_c a^2 A - 4B) &= \frac{E_a}{1+\nu_a} \left[\frac{2(1+\nu_a)}{3E_a} \sigma^0 - \frac{40-8\nu_a}{a^3} C + \frac{24}{a^5} D \right] \\ \frac{E_c}{1+\nu_c}[(14+4\nu_c)a^2 A + 2B] &= \frac{E_a}{1+\nu_a} \left[\frac{1+\nu_a}{3E_a} \sigma^0 + \frac{4(1+\nu_a)}{a^3} C - \frac{8}{a^5} D \right] \end{aligned} \right\}. \quad (30)$$

Із системи (29) визначимо значення постійних A_0 і D_0 , виразивши їх через напругу однорідної взаємодії σ^0 :

$$\begin{aligned} A_0 &= -\frac{(1-\nu_a)}{2[E_c(1+\nu_a) + E_a(1-2\nu_c)]} \cdot \sigma^0; \\ D_0 &= \frac{(1+\nu_a)[E_c(1-2\nu_a) - E_a(1-2\nu_c)]}{3E_a[E_c(1+\nu_a) + 2E_a(1-2\nu_c)]} \cdot a^3 \sigma^0. \end{aligned} \quad (31)$$

Із системи (30) визначимо значення постійних A , B , C , D , виразивши їх через напругу однорідної взаємодії σ^0 :

$$C = -\frac{5(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a) - E_a(1+\nu_c)]a^3}{6E_a[(7-5\nu_a)(1+\nu_c)E_a + (8-10\nu_a)(1+\nu_a)E_c]} \cdot \sigma^0. \quad (32)$$

$$A = 0;$$

$$B = \frac{5(1-\nu_a)(1+\nu_a)(1+\nu_c)}{(7-5\nu_a)(1+\nu_c)E_a + (8-10\nu_a)(1+\nu_a)E_c} \cdot \sigma^0; \quad (33)$$

$$D = -\frac{(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a) - E_a(1+\nu_c)]a^5}{E_a[(7-5\nu_a)(1+\nu_c)E_a + (8-10\nu_a)(1+\nu_a)E_c]} \cdot \sigma^0.$$

Підставляючи значення коефіцієнтів з (31, 32, 33) у (20) і (21), одержимо розв'язок крайової задачі про одноосьове розтягування ізотропного необмеженого аморфного середовища, що містить сфероліт. У результаті будемо мати вираження компонентів вектора переміщень \bar{U} і тензора напруг \bar{T}_σ для сфероліта:

$$\begin{aligned} U_r^c &= \frac{(1-2\nu_c)(1-\nu_a)}{[E_c(1+\nu_a) + 2E_a(1-2\nu_c)]} r \sigma^0 + \\ &+ \frac{10(1-\nu_a^2)(1+\nu_c)}{E_a[(7-5\nu_a)(1+\nu_c) + E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot r \sigma^0 P_2(\cos \theta); \\ U_\theta^c &= \frac{5(1-\nu_a^2)(1+\nu_c)}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c) + E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot r \sigma^0 \frac{dP_2 \cos \theta}{d\theta}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_r^c &= \frac{E_c(1-\nu_a)}{[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]} \sigma^0 + \\ &+ \frac{10E_c(1-\nu_a^2)}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot \sigma^0 P_2(\cos\theta); \\ \sigma_\theta^c &= \frac{E_c(1-\nu_a)}{[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]} \sigma^0 + \frac{5E_c(1-\nu_a^2)}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot \sigma^0 \times \\ &\times \left[4P_2(\cos\theta) + \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right]; \\ \sigma_\varphi^c &= \frac{E_c(1-\nu_a)}{[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]} \sigma^0 + \frac{5E_c(1-\nu_a^2)}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot \sigma^0 \times \\ &\times \left[2P_2(\cos\theta) + \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right]; \\ \sigma_{r\theta}^c &= \frac{5E_c(1-\nu_a^2)}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot \sigma^0 \cdot \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \end{aligned} \quad (34)$$

і для аморфної фази

$$\begin{aligned} U_r^a &= \frac{1-2\nu_a}{3E_a} r\sigma^0 - \frac{(1+\nu_a)[E_c(1-2\nu_a)-E_a(1-2\nu_c)]a^3}{3E_a[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]r^2} \sigma^0 + \frac{2(1+\nu_a)}{3E_a} r\sigma^0 P_2(\cos\theta) - \\ &- \frac{(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a)-E_a(1+\nu_c)]}{E_a[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \cdot \sigma^0 \left[\frac{5}{6}(10-8\nu_a) \frac{a^3}{r^2} - 3 \frac{a^5}{r^4} \right] P_2(\cos\theta); \\ U_r^a &= \frac{1+\nu_a}{3E_a} r\sigma^0 - \frac{(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a)-E_a(1-2\nu_c)]}{E_a[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \left[\frac{5}{3}(1-2\nu_a) \frac{a^3}{r^2} + \frac{a^5}{r^4} \right] \sigma^0 \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}; \\ \sigma_r^a &= \frac{\sigma^0}{3} + \frac{2[E_c(1-2\nu_a)-E_a(1-2\nu_c)]a^3}{3(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]r^2} \sigma^0 + \frac{2}{3} \sigma^0 P_2(\cos\theta) + \\ &+ \frac{[E_c(1+\nu_a)-E_a(1+\nu_c)]}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \left[\frac{5}{6}(10-2\nu_a) \frac{a^3}{r^2} - 12 \frac{a^5}{r^4} \right] \sigma^0 P_2(\cos\theta); \quad (35) \\ \sigma_\theta^a &= -\frac{[E_c(1-2\nu_a)-E_a(1-2\nu_c)]a^3}{3[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]r^3} \sigma^0 + \frac{[E_c(1+\nu_a)-E_a(1+\nu_c)]}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \times \\ &\times \sigma^0 \left\{ \left[\frac{25(1-2\nu_a)a^3}{3r^3} + 3 \frac{a^5}{r^5} \right] P_2(\cos\theta) - \left[\frac{5(1-2\nu_a)a^3}{3r^3} + \frac{a^5}{r^5} \right] \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right\}; \\ \sigma_\varphi^a &= \frac{2}{3} \sigma^0 - \frac{[E_c(1-2\nu_a)-E_a(1-2\nu_c)]a^3}{(1+\nu_a)[E_c(1+\nu_a)+2E_a(1-2\nu_c)]r^3} \sigma^0 - \frac{2}{3} \sigma^0 P_2(\cos\theta) - \\ &- \frac{[E_c(1+\nu_a)-E_a(1+\nu_c)]}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \sigma^0 \left[\left(\frac{5a^3}{12r^3} + 9 \frac{a^5}{r^5} \right) P_2(\cos\theta) - \left(\frac{5a^3}{3r^3} + \frac{a^5}{r^5} \right) \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} \operatorname{ctg}\theta \right]; \\ \sigma_{r\theta}^a &= \frac{\sigma^0}{3} \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta} - \frac{[E_c(1+\nu_a)-E_a(1+\nu_c)]}{[E_a(7-5\nu_a)(1+\nu_c)+E_c(8-10\nu_a)(1+\nu_a)]} \sigma^0 \times \\ &\times \left[\frac{5}{6}(1+\nu_a) \frac{a^3}{r^3} - 4 \frac{a^5}{r^5} \right] \frac{dP_2(\cos\theta)}{d\theta}. \end{aligned}$$

Вектор переміщень \bar{U} виражається через компоненти в сферичній системі координат як:

$$\bar{U}_a = e_r U_r^a + e_\theta U_\theta^a + e_\varphi U_\varphi^a. \quad (36)$$

Питома потенційна енергія пружної деформації (3) виражається при одноосьовому розтягуванні таким чином:

$$U = \frac{1}{2} \langle \sigma_1 \rangle \cdot \langle \varepsilon_1 \rangle. \quad (37)$$

Виразимо компоненти вектора переміщень \bar{U} через середні деформації $\langle \varepsilon_1 \rangle$, для чого скористаємося співвідношеннями між компонентами вектора переміщень у декартових U_1^a, U_2^a, U_3^a , і сферичних $U_r^a, U_\theta^a, U_\varphi^a$ координатах:

$$\begin{aligned} U_r^a &= (\bar{e}_r \bar{e}_1)U_1^a + (\bar{e}_r \bar{e}_2)U_2^a + (\bar{e}_r \bar{e}_3)U_3^a; \\ U_\theta^a &= (\bar{e}_\theta \bar{e}_1)U_1^a + (\bar{e}_\theta \bar{e}_2)U_2^a + (\bar{e}_\theta \bar{e}_3)U_3^a; \\ U_\varphi^a &= (\bar{e}_\varphi \bar{e}_1)U_1^a + (\bar{e}_\varphi \bar{e}_2)U_2^a + (\bar{e}_\varphi \bar{e}_3)U_3^a \end{aligned} \quad (38)$$

або з урахуванням (17) і закону Гука для аморфного середовища:

$$U_r^a = \langle \varepsilon_1 \rangle r (\cos^2 \theta - \nu_a \sin^2 \theta); \quad U_\theta^a = -\langle \varepsilon_1 \rangle r (1 + \nu_a) \sin \theta \cos \theta; \quad U_\varphi^a = 0. \quad (39)$$

Підставляючи (39) у (2), і з огляду на те, що $dS = r^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$, одержимо вираз пружного потенціалу аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови при одноосьовому розтягуванні:

$$U = \frac{1}{2V} \iint_{(S)} [\sigma_r^a \langle \varepsilon_1 \rangle r (\cos^2 \theta - \nu_a \sin^2 \theta) - \tau_{r\theta}^a \langle \varepsilon_1 \rangle r (1 + \nu_a) \sin \theta \cos \theta] r^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi. \quad (40)$$

Підставляючи до отриманого виразу значення напруг σ_r^a і $\tau_{r\theta}^a$ з (35), інтегруючи його за φ на інтервалі $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ і за θ на інтервалі $0 \leq \theta \leq \pi$, зводячи тим самим елементарний осередок до концентричного зі сферолітом рівновеликої сфери радіусом r^* , і виражаючи об'ємний зміст кристалічної фази через ступінь кристалічності χ , одержимо вираз внутрішньої взаємодії σ^0 (внутрішнє поле):

$$U = \frac{\langle \varepsilon_1 \rangle}{2} \sigma^0 \left[1 + \frac{2}{3} \chi^2 \left\{ \frac{(1 - 2\nu_a)[E_c(1 - 2\nu_a) - E_a(1 - 2\nu_c)]}{E_c(1 + \nu_a) + 2E_a(1 - 2\nu_a)} + \frac{(1 + \nu_a)(7 - 5\nu_a)[E_c(1 + \nu_a) - E_a(1 + \nu_c)]}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} \right\} \right]. \quad (41)$$

Порівнюючи (41) з першим представленням пружної енергії (3) у вигляді (37), визначимо напругу однорідної взаємодії σ^0 між сферолітами через задані середні напруги розтягування $\langle \sigma_1 \rangle$:

$$\sigma^0 = \frac{\langle \sigma_1 \rangle}{1 + \frac{2}{3} \chi^2 \left\{ \frac{(1 - 2\nu_a)[E_c(1 - 2\nu_a) - E_a(1 - 2\nu_c)]}{E_c(1 + \nu_a) + 2E_a(1 - 2\nu_a)} + \frac{(1 + \nu_a)(7 - 5\nu_a)[E_c(1 + \nu_a) - E_a(1 + \nu_c)]}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} \right\}}. \quad (42)$$

Компоненти тензора напруг \bar{T}_σ і вектора переміщень \bar{U} можуть бути знайдені з рівнянь (34) і (35) при підстановці в них значення напруги однорідної взаємодії з (42). Компоненти тензора \bar{T}_ε одержимо з таких рівнянь:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{\partial U_r}{\partial r}; \quad \varepsilon_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{U_r}{r}; \quad \varepsilon_\varphi = \frac{U_\varphi}{r} \operatorname{ctg} \theta + \frac{U_r}{r}; \\ \gamma_{r\theta} &= \frac{1}{r} \frac{\partial U_r}{\partial \theta} + \frac{\partial U_\theta}{\partial r} - \frac{U_\theta}{r}; \quad \gamma_{\theta\varphi} = \gamma_{\varphi r} = 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Підставляючи в (43) переміщення з (34) і (35), одержимо рівняння, що дозволяють визначити деформації елементів НМС сферолітної будови

$$\begin{aligned} \varepsilon_r^c &= \left[\frac{(1 - 2\nu_c)(1 - \nu_a)}{E_c(1 + \nu_a) + E_a(1 - 2\nu_c)} + \frac{5(1 - \nu_a^2)(1 + \nu_c)(3 \cos^2 \theta - 1)}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} \right] \sigma^0; \\ \varepsilon_\theta^c &= \left[\frac{5(1 - \nu_a^2)(1 + \nu_c)(3 \sin^2 \theta - 1)}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} + \frac{(1 - 2\nu_c)(1 - \nu_a)}{E_c(1 + \nu_a) + E_a(1 - 2\nu_c)} \right] \sigma^0; \\ \varepsilon_\varphi^c &= \left[-\frac{5(1 - \nu_a^2)(1 + \nu_c)}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} + \frac{(1 - 2\nu_c)(1 - \nu_a)}{E_c(1 + \nu_a) + E_a(1 - 2\nu_c)} \right] \sigma^0; \\ \gamma_{r\theta}^c &= \left[\frac{(1 - 2\nu_c)(1 - \nu_a)}{E_c(1 + \nu_a) + E_a(1 - 2\nu_c)} - \frac{15(1 - \nu_a^2)(1 + \nu_c) \sin 2\theta}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} \right] \sigma^0; \\ \gamma_{\theta\varphi} &= \gamma_{\varphi r} = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Для визначення модуля пружності аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови E порівнюємо праву частину рівняння (2) з другим представленням пружної енергії (14).

Для цієї напруги σ_r^a й $\tau_{r\theta}^a$ у підінтегральній функції (2) замінимо середніми значеннями напруг $\langle \sigma_1 \rangle$ вигляду $\sigma_r^a = \langle \sigma_1 \rangle \cos^2 \theta$, $\tau_{r\theta}^a = -\langle \sigma_1 \rangle \sin \theta \cos \theta$, в результаті одержимо:

$$U = \frac{\langle \sigma_1 \rangle}{2U} \iint_{(S)} (\cos^2 \theta U_r^a - \sin \theta \cos \theta U_{r\theta}^a) r^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \frac{1}{2} \cdot \frac{\langle \sigma_1^2 \rangle}{E}. \quad (45)$$

Підставляючи в (45) значення переміщень з (35), інтегруючи отриманий вираз за φ на інтервалі $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ і за θ на інтервалі $0 \leq \theta \leq \pi$, зводячи тим самим елементарний осередок до концентричної зі сферолітом рівновеликої сфери радіусом r^* , отримаємо:

$$\frac{\langle \sigma_1 \rangle}{E} = \sigma^0 \left\{ \frac{1}{E_a} - \chi^2 \frac{1}{3} \left[\frac{(1 + \nu_a)[E_c(1 - 2\nu_a) - E_a(1 - 2\nu_c)]}{E_c(1 + \nu_a) + 2E_a(1 - 2\nu_c)} - \frac{4(1 + \nu_a)(4 - 5\nu_a)[E_c(1 + \nu_a) - E_a(1 + \nu_c)]}{E_a(7 - 5\nu_a)(1 + \nu_c) + E_c(8 - 10\nu_a)(1 + \nu_a)} \right] \right\}. \quad (46)$$

Підставляючи до отриманого виразу напругу однорідної взаємодії σ^0 з (42) і вирішуючи його відносно E , знайдемо модуль пружності аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови.

Пружні властивості будь-якого ізотропного матеріалу обумовлені двома незалежними сталими. Другу постійну – модуль об'ємної пружності K – визначимо з розгляду рівномірного всебічного розтягування ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 \neq 0$). Вихідними величинами вважаються пружні постійні сфероліта E_c , ν_c , пружні постійні аморфної середовища E_a , ν_a , ступінь кристалічності χ , тип решітки μ , показник зв'язаності структури k_c .

Приймаючи наведену вище модель будівлі самоармованого середовища, помістимо сфероліт у поле однорідних невідомих напруг σ^0 . При цьому аморфне необмежене середовище піддається всебічному розтягуванню удалині від сфероліта.

Повторюючи викладені вище міркування, розглядаючи умови ідеальної адгезійної взаємодії (22) і використовуючи рішення внутрішньої та зовнішньої задачі для сфери, одержимо розв'язок крайової задачі про всебічне розтягування необмеженого аморфного середовища, яке утримує сфероліт. У результаті визначимо напругу однорідної взаємодії σ^0 , що діє між сферолітами, упакованими в гексагональне щільне унакування, через середні напруги $\langle \sigma \rangle$:

$$\sigma^0 = \frac{[E_c(1 + \nu_a) - 2E_a(1 - 2\nu_c)] \langle \sigma \rangle}{E_c(1 + \nu_a) + 2\chi^2 E_c(1 - 2\nu_a) + 2(1 - \chi^2)E_a(1 - 2\nu_c)}. \quad (47)$$

Ефективний модуль об'ємної пружності K визначимо з порівняння правої частини рівняння (2) із другим представленням пружної енергії у вигляді:

$$U = \frac{\langle \sigma \rangle^2}{2K}. \quad (48)$$

Для цього в підінтегральній функції (2) замінимо напругу σ_r^a середнім значенням $\langle \sigma \rangle$ у вигляді $\sigma_r^a = \bar{e}_r \bar{e} \bar{T}_\sigma = \langle \sigma \rangle$, $\bar{T}_\sigma = (\bar{e}_1 \bar{e}_1 + \bar{e}_2 \bar{e}_2 + \bar{e}_3 \bar{e}_3) \cdot \langle \sigma \rangle$; в результаті одержимо:

$$U = \frac{\langle \sigma \rangle}{2U} \iint_{(S)} U_r^a r^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = \frac{\langle \sigma \rangle^2}{2k}. \quad (49)$$

Підставляючи в (49) значення переміщень, інтегруючи отриманий вираз за φ на інтервалі $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ і за θ на інтервалі $0 \leq \theta \leq \pi$, виражаючи об'ємний зміст кристалічної фази через ступінь кристалічності χ , розв'язуючи отримане рівняння відносно K і підставляючи з (47) значення напруги однорідної взаємодії σ^0 , одержимо ефективний модуль об'ємної пружності аморфно-кристалічного середовища сферолітної будови:

$$K = E_a \frac{[E_c(1 + \nu_a) + 2\chi^2 E_c(1 - 2\nu_a) + 2(1 - \chi^2)E_a(1 - 2\nu_c)]}{3[(1 - \chi^2)^2 E_c(1 - 2\nu_a)(1 + \nu_a) + \chi^2 E_a(1 - 2\nu_c)(1 + \nu_a) + 2E_a(1 - 2\nu_a)(1 - 2\nu_c)]}. \quad (50)$$

Ефективні постійні E (46) і K (50) дозволяють визначити інші ефективні пружні константи аморфно-кристалічних полімерів, а саме – коефіцієнт Пуансона і модуль зсуву:

$$\nu = \frac{3K - E}{6K}, \quad G = \frac{3KE}{9K - E}. \quad (51)$$

Для практичної реалізації зазначених залежностей розроблені алгоритми і пакет прикладних програм. Вирази (46, 50, 51) дозволяють прогнозувати пружні властивості аморфно-кристалічних полімерів у залежності від структурних особливостей їхньої внутрішньої будови і вимагають знання пружних властивостей аморфної фази E_a , ν_a , сферолітів E_c , ν_c , ступеня кристалічності χ , типу решітки μ і показника зв'язаності структури k_c .

Якщо пружні константи різних полімерів в аморфному стані можуть бути експериментально визначені, чи узяті з довідкової літератури, то використання модуля пружності кристалічних решіток полімерів (E_p) як константи кристалічної фази, як це використано в більшості робіт [1–4, 6–11], на нашу думку, не цілком коректно. По-перше, це пов'язано зі складною будовою сферолітів [17–19], що є, немов би третім, після кристалітів і ламелей, рівнем ПМС, в якому і кристаліти, і ламелі, маючи різну орієнтацію в просторі, з'єднані аморфними прошарками, що не дозволяє розглядати ні сфероліти, ні інші структурні утворення як єдині кристалічні морфози. По-друге, у деяких роботах, наприклад [24–26], встановлено, що сфероліти навіть при великих кінцевих деформаціях деформуються з іншою масою полімеру як єдине ціле, витягуючись в напрямку навантаження і лише незначною мірою відстаючи від деформації макророзрка. При співвідношенні між пружними постійними кристалітів E_p і аморфної фази E_a , рівному, наприклад, для поліетилену $\approx 5 \cdot 10^3$ ($E_p / E_a = 250 \cdot 10^3 / 0,05 \cdot 10^3$ МПа) [6, 27], цього явища не спостерігалось б.

Відповідно до макромоделі аморфно-кристалічного середовища, будемо моделювати внутрішню будову сфероліта як таку, що складається з кристалітів мікросферичної форми, які розташовані у вузлах просторового гексагонального упакування. Як пружні константи сферолітів E_c , ν_c пропонується використовувати значення ефективних пружних постійних, визначених для мікромоделі сфероліта з рівнянь (46, 50–62) при ступені кристалічності, що відповідає максимально можливій для даного полімеру $\chi = \chi_{\max}$, і при підстановці, наприклад, у рівняння (46) величини E_p як модуля пружності мікросферичних кристалітів $E_p = E_c^*$. Отримане значення ефективного модуля пружності E^* використовується надалі як модуль пружності сферолітів $E^* = E_c$ при обчисленні ефективних пружних постійних макромоделі аморфно-кристалічного середовища. Обґрунтованість такого підходу логічно випливає з того, що, на відміну від композиційних матеріалів, для яких співвідношення між пружними константами сферичних включень і матриці залежить від підбору матеріалів компонентів і можуть бути установлені довільно, для полімерів існує внутрішній «генетичний» зв'язок [26] між кристалічною й аморфною фазами, що є немов продовженням одна одної.

Перевірка основних положень структурної теорії проведена на плівках з поліетилену (ПЕ), поліетилентерефталату (ПЕТФ) і полііміду (ПІ), що є представниками, висококристалічних, середнекристалічних і низькокристалічних полімерів, відповідно [28]. При цьому досліджувалися залежності модулів пружності E , коефіцієнтів Пуассона і модулів зсуву G , зазначених полімерів, у залежності від будови та ступеня кристалічності χ . Методика експериментальних досліджень була складена таким чином, що на першому етапі проводилися дослідження особливостей внутрішньої будови полімерів, визначення ступеня кристалічності, а на наступному – експериментальне визначення пружних констант. Модуль пружності E досліджених плівок вимірялися методом резонансних подовжніх коливань призматичного зразка. Модуль зсуву G визначалися методом вільних крутильних коливань призматичного зразка навколо відповідної осі. Коефіцієнт Пуассона ν визначався при розтягу смугових зразків на іспитовій установці, яка базувалась на мікродилатометрі DL-10В японської фірми «Шимадзу». Похибка визначення зазначених вище сталих не перевищує: для модуля пружності E – $\pm 1,5$ %, для модуля зрушення G – $\pm 3,5$ %, для коефіцієнта Пуассона ν – $3,5$ %.

У таблиці 1 наведені основні пружні константи кристалітів E_p , ν_p , сферолітів E_c , ν_c , і аморфної фази ПЕ, ПЕТФ та ПІ плівок при температурі $T = 20$ °С. Пружні константи

сферолітів E_c і ν_c обчислені для ступеня кристалічності відповідної максимально можливої $\chi = \chi_{\max}$ для кожного полімеру і наведені в таблиці 1.

На рис. 1 наведені результати прогнозування модуля пружності E (а), модуля зсуву G (б), об'ємного модуля K (в), коефіцієнта Пуассона ν (г) в залежності від ступеня кристалічності χ ПЕ плівки. Однакові позначення на рисунках характеризують залежності і величини, що отримані при тих самих вихідних передумовах (криві 1–4 та 8–12), або запозичені з тих самих літературних джерел (цифри 5, 6, 7). У таблиці 2 наведені результати прогнозування ефективних пружних постійних ПЕ плівки на підставі сферолітної моделі, що запропонована в роботі.

Таблиця 1

Основні пружні константи кристалітів (E_p, ν_p), сферолітів (E_c, ν_c) і аморфної фази (E_a, ν_a) ПЕ, ПЕТФ і ПІ плівок при температурі $T=20^\circ\text{C}$

Характеристика матеріалу	Матеріал		
	ПЕ	ПЕТФ	ПІ
Модуль пружності кристалітів $E_p \times 10^3$, МПа	230 ч 250	230 ч 250	230 ч 250
Коефіцієнт Пуассона кристалітів, ν_p	0,2 ч 0,37	0,23 ч 0,38	0,24 ч 0,36
Модуль пружності аморфної фази E_a , МПа	50 ч 80	2000 ч 2200	3200 ч 3600
Коефіцієнт Пуассона аморфної фази, ν_a	0,38 ч 0,45	0,39 ч 0,45	0,39 ч 0,43
Модуль пружності сферолітів E_c , МПа	1020 ч 1200	8239 ч 9000	5500 ч 6000
Коефіцієнт Пуассона сферолітів, ν_c	0,32 ч 0,34	0,32 ч 0,34	0,32 ч 0,34
Максимальне значення ступеня кристалічності, $\chi = \chi_{\max}$	0,8 ч 0,95	0,5 ч 0,6	0,1 ч 0,23

На рис. 1 крапками і цифрами 5–7 нанесені експериментальні значення, що запозичені з літературних джерел [1–28]. При аналізі літературних джерел на рис. 1 напустилися тільки ті експериментальні дані, для яких були однозначно відомі ступінь кристалічності χ і значення відповідної пружної константи. Деякі розбіжності між прогнозованими величинами і результатами, запозиченими з інших джерел, зумовлені, очевидно, різними методами визначення ступеня кристалічності та розходженням (синтезовані полімери).

Таблиця 2

Ефективні модулі пружності E ПЕ плівки в залежності від ступеня кристалічності χ для різних теорій і моделей, що були використані для опису пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів

Ступінь кристалічності χ	Структурна теорія самоармованих середовищ	Теорія Ваніна	Модель Кернера	Модель Тцая–Хальпіна	Модель Такаянагі	Теорія Нільсена	Експериментальні результати
0	77	77	77	77	77	77	–
0,35	97,7	152,4	174,7	149,0	407,1	407,1	–
0,40	105,0	168,6	198,0	166,2	454,2	454,2	110
0,45	114,0	187,2	225,5	186,4	501,4	501,4	116
0,50	125,0	208,4	258,5	210,7	548,5	548,5	135
0,55	138,6	233,0	298,8	240,5	595,7	595,7	142
0,60	155,4	261,8	349,3	277,6	642,8	642,8	165
0,65	176,7	296,1	414,1	325,4	690,0	690,0	180
0,70	203,9	337,4	500,5	389,1	737,1	737,1	205
0,75	239,7	388,4	621,5	478,2	784,3	784,3	245
0,80	288,7	452,8	803,0	612,0	831,4	831,4	292
0,85	359,0	536,6	1105,5	834,8	878,6	878,6	363
0,90	467,7	650,3	1710,5	1280,6	925,7	925,7	468
0,95	657,0	813,2	3525,5	2618,0	972,9	972,9	–

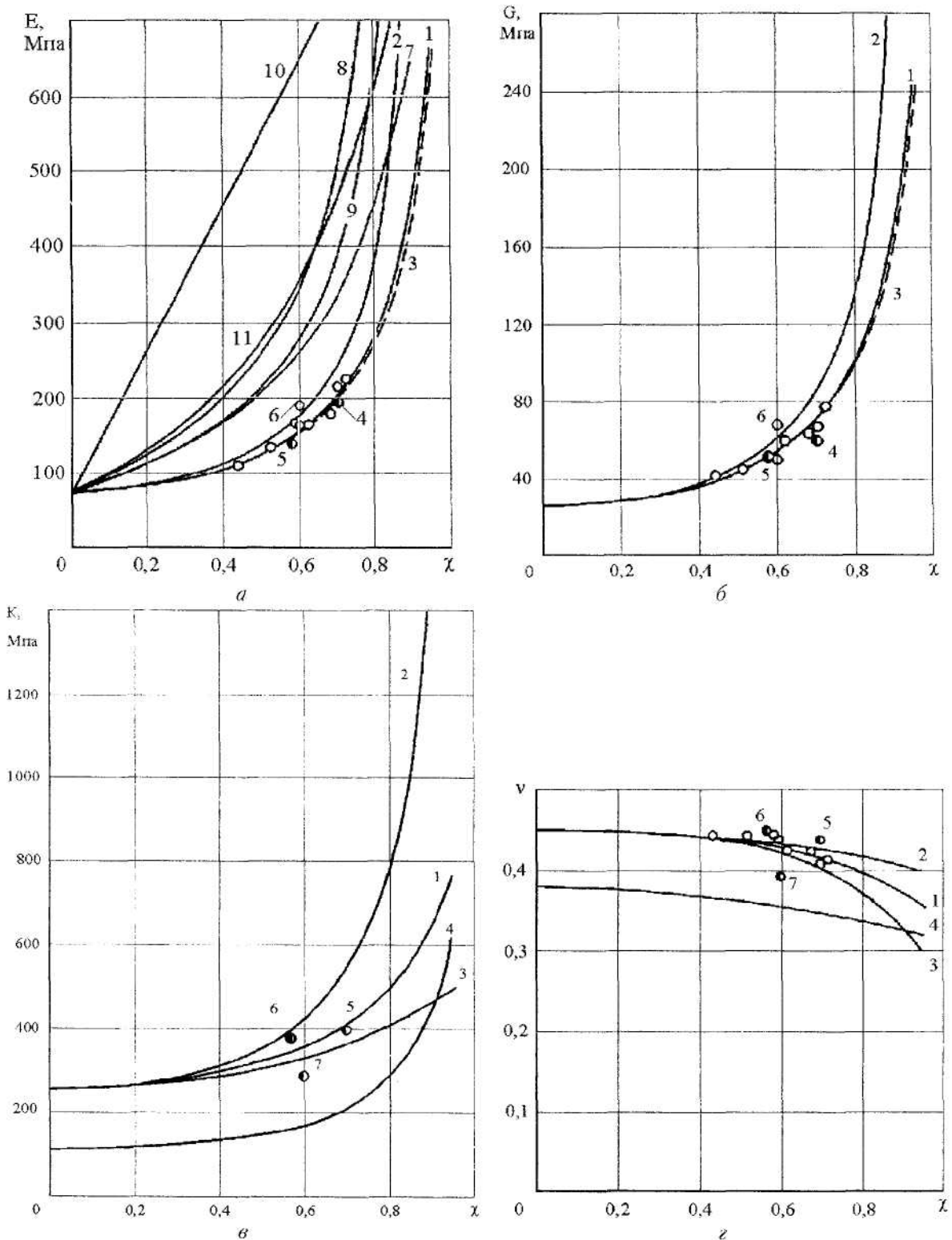


Рис. 1. Прогнозування модуля пружності E (а), модуля зсуву G (б), об'ємного модуля K (в) і коефіцієнта Пуассона ν (г) ПЕ плівки від ступеня кристалічності (позначення в тексті)

Криві 2, 3, 4 на рис. 1 ілюструють вплив на пружні константи вибору: як модуля пружності сферолітів, модуля пружності кристалічних решіток $E_c = E_p$ (криві 2); як коефіцієнта Пуассона сферолітів ν_c – нижню границю коефіцієнта Пуассона кристалітів $\nu_c = \nu_p$ (криві 3);

як коефіцієнта Пуассона аморфної фази ν_a – нижню границю значень відомих з літературних джерел (криві 4). З аналізу наведених результатів видно, що найбільше впливає на ефективні пружні постійні правильний вибір значень модулів пружності сферолітів E_c і аморфної фази E_a . Особливого значення цей факт набуває при високих ступенях кристалічності для висококристалічних полімерів, у меншому ступені впливає на середнекристалічні (ПЕТФ) і низькокристалічні (ПІ) полімери. Коефіцієнт Пуассона фази $\nu_c = \nu_p$, у зазначеному в табл. 1 інтервалі, істотно не впливає на модулі пружності E і модулі зсуву G для усіх досліджених полімерів.

У той же час, об'ємний модуль пружності K і коефіцієнт Пуассона ν є структурно-чутливими параметрами, що впливають на властивості кристалічної фази. Аналогічний висновок випливає з розгляду впливу вибору коефіцієнта Пуассона аморфної фази ν_a на ефективні пружні константи аморфно-кристалічного середовища.

Криві 8–12 на рис. 1, *a* відбивають залежності ефективного модуля пружності E від ступеня кристалічності χ для ПЕ плівки, що обчислені на підставі моделей і теорій, які широко використовуються в теорії композиційних матеріалів [2, 3, 6–15] і узагальнені стосовно до аморфно-кристалічних полімерів у [2, 6, 12, 15, 28]. Найпоширенішими є теорії Ваніна [21] (крива 8), Кернера [12] (крива 9), Тцяя–Хальпіна [2] (крива 10), Такаянагі [6] (крива 11) і теорія кристалічності Нільсена [3] (крива 12). Безліч інших теорій та моделей є окремими випадками і модифікаціями наведених і не мають істотних з ними розходжень.

Аналіз результатів, що представлені на рис. 1 та в таблиці 2, показує, що запропонована модель вірно відбиває ріст значень ефективних пружних постійних E , K , G , ν зі збільшенням кристалічності полімерів, що співпадає з морфологічними [1, 7, 8, 13, 15, 16, 18] і механічними [2, 3, 5, 6, 10, 14, 20, 25, 28] дослідженнями.

Аналіз наведених на рис. 1 і в таблиці 2 даних показав задовільний збіг прогнозованих і обмірюваних пружних постійних. Найбільший розкид між обмірюваними і прогнозованими величинами склав: для модуля пружності E – не більш 15 % для ПЕ плівки, близько 12 % для ПЕТФ плівки і не більш 5 % для ПІ плівки; для модуля зрушення G відповідно 11 %, 8 % і 5 %; для коефіцієнта Пуассона ν відповідно 6 % для ПЕ плівки, близько 6 % для ПЕТФ плівки і 9 % для ПІ плівки.

У табл. 2 наведені значення ефективного модуля пружності E ПЕ у залежності від ступеня кристалічності χ для різних моделей і теорій, що використані для опису пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів. З аналізу результатів, представлених на рис. 1 і в таблиці 2, видно, що, за винятком моделі Такаянагі (крива 11), усі теорії пророкують ідентичний з нашою моделлю характер залежності ефективного модуля E пружності від кристалічності χ , хоча і дають дуже завищені (особливо при великих ступенях кристалічності χ) результати. Найбільш близькі результати пророкує теорія Ваніна Г.А. [21], у рамках підходів якої і створювалася викладена вище структурна теорія самоармованих середовищ.

Таким чином, розроблена структурна теорія самоармованих середовищ дозволяє найбільш близько до реально існуючої прогнозувати характер залежності пружних властивостей аморфно-кристалічних полімерів від їх кристалічності, навіть у наближенні однорідної взаємодії. Пружні постійні E , ν , K і G , що отримані в результаті побудови моделі, є основою і вихідними даними при побудові основ теорії орієнтаційної витяжки аморфно-кристалічних полімерів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Капачио Дж., Гібсон Л.Г., Уорд И.М. Вытяжка и гидростатическая экструзия сверхвысокомолекулярных полимеров // Сверхвысокомолекулярные полимеры. – Л., 1983. – С. 12–62.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М., 1978. – 312 с.
3. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. – Л., 1986. – 240 с.
4. Bondi A. On the predistability of the high-frequency elastic modulus of semicrystalline polymers as function of crystallinity // J. Polymer Sci. – 1967. – P. 83–87.

5. *Takayanagi M., Imada K., Kajiyama T.* Mechanical properties and fine structure of draw polymers // J. Polymer Sci. – 1966. – Pt. C. – № 15. – P. 263–281.
6. *Odajima A., Maeda T.* Calculation of the elastic constant and the lattice energy of the polyethylene crystal // J. Polymer Sci. – 1966. – Pt. C. – № 15. – P. 55–74.
7. *Buckley C.P., Mecrum N.G.* The thermal expansion between 0 and -190°C // J. Materials Sci. – 1973. – Vol. 8. – № 8. – P. 1123–1135.
8. *Darlington M.W., Conkey B.H., Saunders D.W.* Mechanical and structural studies of low density polyethylene // J. Materials Sci. – 1971. – Vol. 6. – № 12. – P. 1447–1464.
9. *Ladiesky N.M., Ward I.M.* Measurement of oriented low-density polyethylene // J. Macromolecular Sci. – 1971. – Pt. B. – Vol. 5. – № 4. – P. 745–773.
10. *Buckley C.P.* Elastic and thermal expansion anisotropy of oriented linear polyethylene // J. Materials Sci. – 1974. – Vol. 9. – № 1. – P. 100–108.
11. *Nilsen L.E., Stockon F.D.* Theory of modulus of crystalline polymers // J. Polymer Sci. – 1963. – Pt. A. – Vol. 1. – № 6. – P. 1995–2002.
12. *Захаряк А.Е., Мид В.Г., Портер Р.С.* Современные достижения технологии получения полиэтилена в сверхориентированном состоянии методом твердофазной экструзии // Сверхвысокомолекулярные полимеры. – Л., 1983. – С. 63–89.
13. *Gezovich D.M., Geil P.H.* Deformation of polyethylene oxide nylon-H, and polyethylene terephthalate by rolling // J. Materials Sci. – 1971. – Vol. 6. – № 6. – P. 531–536.
14. *Петерлин А.* Механические свойства и фибриллярная структура // Сверхвысокомолекулярные полимеры. – Л., 1983. – С. 205–240.
15. *Каргин В.А., Слошмский Г.А.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М., 1967. – 231 с.
16. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: 1977. – 240 с.
17. *Андрианова Г.П.* Физико-химия полиолефинов. – М., 1974. – 238 с.
18. *Матвеев Ю.И., Аскадский А.А.* Химическое строение и физические свойства полимеров. – М., 1983. – 248 с.
19. *Ванин Г.А.* Микромеханика композиционных материалов. – Киев, 1985. – 304 с.
20. *Келли А., Гровс Г.* Кристаллография и дефекты в кристаллах. – М., 1974. – 496 с.
21. *Лурье А.И.* Пространственные задачи теории упругости. – М., 1955. – 492 с.
22. *Гаспарян К.А., Голоубек Я., Баранов В.Г., Френкель С.Я.* Дифрактометрическое изучение процессов перехода от сферолитного надмолекулярного порядка к ориентационному // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1968. – Т. 7. – № 1. – С. 86–95.
23. *Каргин В.А., Селихова В.И., Маркова П.С.* Изучение процессов растяжения и сокращения пленок полиэтилена со сферолитными структурами // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1965. – Т. 7. – № 9. – С. 1495–1499.
24. *Баранов В.Г., Гаспарян К.А., Френкель С.Я.* Наблюдение прямой генетической связи между сферолитным и ориентационным надмолекулярным порядком // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 183. – № 1. – С. 137–140.
25. *Патрикеев Г.А.* Каркасная связанность и количественные соотношения макромолекулярной механики // Докл. АН СССР. – 1968. – Т. 3. – С. 636–639.
26. *Rauman G., Saunders D.W.* Anisotropy of Young's modulus in drawn polyethylene // Proc. Physical Soc. – 1961. – Vol. 77. – № 197. – P. 1028–1035.
27. *Кострицкий В.В.* Структурно-механическая модель аморфно-кристаллических полимеров // Механика композитных материалов. – 1990. – № 4. – С. 585–593.
28. *Кострицкий В.В.* Основы структурной теории ориентационной вытяжки // Механика композитных материалов. – 1991. – № 6. – С. 969–980.