

05

## Упругие модули и коэффициент Пуассона аморфных полимеров и стекол

© Д.С. Сандитов,<sup>1,2</sup> П.Д. Голубь,<sup>3</sup> С.Ш. Сангадиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Бурятский государственный университет,  
670000 Улан-Удэ, Россия

<sup>2</sup> Институт физического материаловедения СО РАН,  
670047 Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup> Алтайская государственная педагогическая академия,  
656031 Барнаул, Россия  
e-mail: sanditov@bsu.ru

(Поступило в Редакцию 16 ноября 2012 г.)

Произведение плотности на квадрат средней квадратичной скорости волн деформации, обладающее характерными для упругих модулей признаками, предлагается назвать эффективным (или характерным) модулем упругости. Отношение модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости является однозначной функцией коэффициента Пуассона не только для кристаллов и стекол, но и для аморфных органических полимеров. Эффективный упругий модуль может оказаться полезным при рассмотрении ангармонизма колебаний решетки деформируемых тел.

### Введение

Недавно обсуждалась природа произведения плотности  $\rho$  на квадрат средней квадратичной скорости волн деформации  $v_k$  [1]

$$K = \rho v_k^2, \quad (1)$$

где  $v_k^2$  для кубических кристаллов является инвариантом суммы квадратов скоростей распространения продольных ( $v_L$ ) и поперечных ( $v_S$ ) акустических волн [2,3]

$$\bar{v}_K^2 = \frac{v_L^2 + 2v_S^2}{3}. \quad (2)$$

Так же как и модули сдвига  $G$  и Юнга  $E$ , величина  $K$ , во-первых, выражается через плотность и квадрат скорости звука (1) и, во-вторых, при выполнении условий Коши ( $C_{12} = C_{44}$ ), когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы,  $K$  совпадает с модулем объемного сжатия  $B$ . Во всех других случаях произведение  $\rho v_k^2$  отлично от  $B$ . В третьих, так же как и отношения упругих модулей изотропных тел

$$\frac{E}{G} = 2(1 + \mu), \quad \frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left( \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right),$$

отношение  $B/K$  является однозначной функцией коэффициента Пуассона  $\mu$  [1]

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu}. \quad (3)$$

Поэтому величина  $K = \rho v_k^2$ , обладающая характерными свойствами упругих модулей, была названа усредненным модулем упругости [1]. Это название является не совсем удачным, поскольку известные упругие модули  $E$ ,  $G$  и  $B$  также относятся к усредненным

величинам. Кроме того, как показано ниже, в отличие от них  $K$  зависит от ангармонизма колебаний решетки и нелинейности силы межатомного взаимодействия (параметра Грюнаузена). Исходя из указанных соображений, предлагаем назвать  $K$  эффективным (или характерным) модулем упругости.

При установлении зависимости  $B/K$  от коэффициента Пуассона в виде (3) были использованы соотношения для изотропных кристаллов с кубическими решетками. Тем не менее эта зависимость (3) оказалась оправданной для кристаллических твердых тел с другими решетками и, более того, для таких аморфных твердых тел, как неорганические стекла [1].

Настоящая работа посвящена проверке применимости зависимости (3) к органическим аморфным полимерам и ее связи с ангармонизмом колебаний решетки.

### Результаты исследований и их обсуждение

Авторами рассмотрены типичные полимерные аморфные системы. Экспериментальные данные о величинах  $B$ ,  $K$  и  $\mu$  относятся к температуре 240 К [4-6].

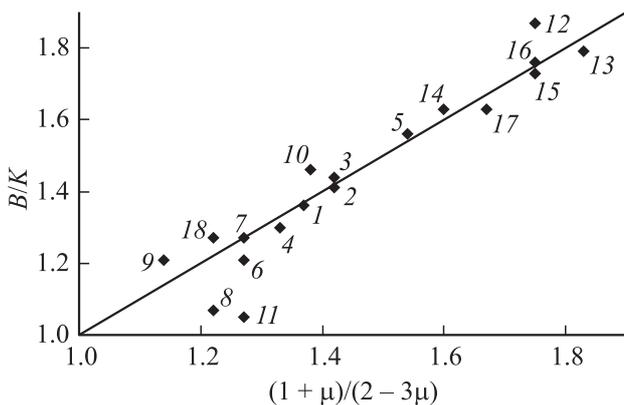
Как видно из рис. 1, для аморфных полимеров при указанной температуре зависимость отношения  $B/K$  от функции коэффициента Пуассона  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  является линейной, причем в соответствии с равенством (3) прямая проходит через начало координат с тангенсом угла наклона, равным единице. Для сравнения на рис. 2 приводится аналогичная прямая для натриевоалюмосиликатных неорганических стекол (см. таблицу).

В сравнении с кристаллами и стеклами [1] у органических аморфных полимеров наблюдается значительный разброс экспериментальных точек (рис. 1), что может быть обусловлено следующими причинами. Например, у

Произведение плотности на квадрат средней квадратичной скорости волн деформации  $K = \rho v_k^2$  у натриевоалюмосиликатных стекол (использованы данные [7])

Состав по синтезу, mol%			$\rho \cdot 10^{-3}$ , kg/m <sup>3</sup>	$v_L$ , m/s	$v_S$ , m/s	$B \cdot 10^{-8}$ , Pa	$\mu$	$\gamma_D$	$K \cdot 10^{-8}$ , Pa
Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>							
15	0	85	2.339	5430	3340	342	0.196	1.28	404
15	5	80	2.358	5570	3390	370	0.206	1.31	425
15	10	75	2.410	5697	3510	386	0.194	1.26	459
15	15	70	2.465	5737	3469	416	0.212	1.34	468
15	20	65	2.428	5850	3540	425	0.211	1.34	480
15	25	60	2.472	6000	3568	470	0.226	1.40	506
25	0	75	2.439	5280	3140	359	0.226	1.40	387
25	5	70	2.455	5480	3240	394	0.231	1.41	418
25	10	65	2.461	5610	3330	411	0.228	1.40	440
25	15	60	2.480	5640	3350	418	0.227	1.39	449
25	20	55	2.470	5680	3450	405	0.208	1.32	462
25	25	50	2.499	5790	3490	432	0.215	1.35	482
25	30	45	2.519	6026	3556	490	0.233	1.43	517
35	0	65	2.497	5340	3070	398	0.253	1.52	394
30	5	65	2.486	5500	3200	413	0.244	1.47	420
20	15	65	2.450	5670	3490	390	0.195	1.28	461
17.5	17.5	65	2.447	5746	3458	418	0.216	1.35	464

полиэтилена (ПЭВП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), а также у других аморфных углеводородов с заметной степенью кристалличности механические свойства существенно зависят от технологических условий их полимеризации и тепловой предыстории образцов [4–6]. Тем не менее в первом приближении точки на рис. 1 ложатся на прямую.



**Рис. 1.** Зависимость отношения модуля объемного сжатия к эффективному упругому модулю ( $B/K$ ) от функции коэффициента Пуассона  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для аморфных органических полимеров при  $T = 240$  К. Используются данные [4–6]. 1 — полистирол, 2 — поливинилхлорид, 3 — поливинилфторид, 4 — полиметилметакрилат, 5 — поликарбонат, 6 — полифенилизобутилсилсесквиоксан, 7 — эпоксидная смола ЭД-5, 8 — полиоксиметилен, 9 — полиэтилен высокого давления, 10 — полипропилен, 11 — политетрафторэтилен, 12 — политрифторэтилен, 13 — найлон-6, 14 — найлон-7, 15 — найлон-11, 16 — найлон-12, 17 — поли-4-метилпентен-1, 18 — поливинилиденфторид.

Таким образом, зависимость (3) оказывается справедливой не только для кристаллов и неорганических стекол [1], она в целом применима для органических аморфных полимеров, по крайней мере при низких температурах.

Обсуждаемая зависимость (3) тесно связана с параметром Грюнайзена  $\gamma_D$ , характеризующим нелинейность силы межатомного (межмолекулярного) взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки. Величину  $\gamma_D$  можно рассчитать по формуле Беломестных–Теслевой [8]

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right). \quad (4)$$

Как видно из выражений (3) и (4), эффективный упругий модуль  $K$  пропорционален отношению модуля объемного сжатия к параметру Грюнайзена  $B/\gamma_D$ :

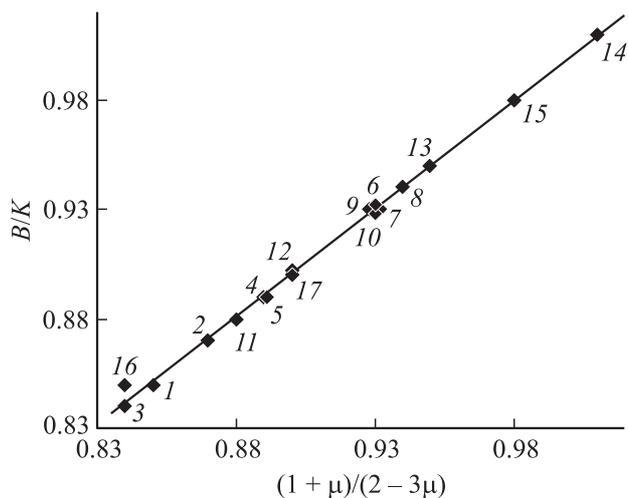
$$K = \frac{2}{3} \left( \frac{B}{\gamma_D} \right). \quad (5)$$

Поэтому он может оказаться полезным при рассмотрении ангармонизма колебаний решетки деформируемых тел.

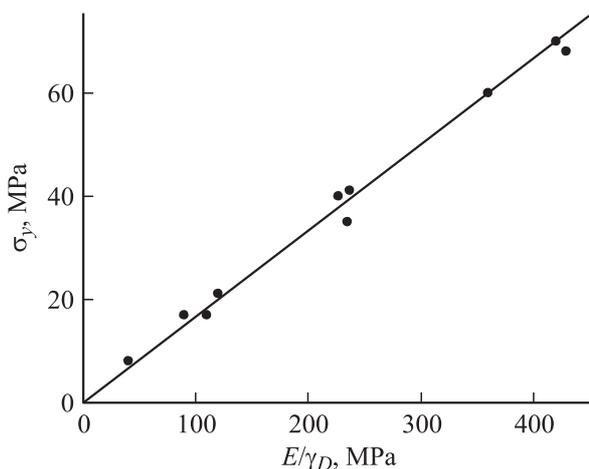
Предел текучести  $\sigma_y$  — напряжение, выше которого наблюдается пластическая деформация стеклообразных твердых тел, — является однозначной функцией аналогичного отношения  $E/\gamma_D$  [9,10]

$$\sigma_y = \frac{1}{6} \left( \frac{E}{\gamma_D} \right). \quad (6)$$

Зависимость  $\sigma_y$  от  $E/\gamma_D$  для аморфных полимеров выражается прямой (рис. 3), проходящей через начало



**Рис. 2.** Зависимость отношения  $(B/K)$  от функции коэффициента Пуассона  $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$  для натриевоалюмосиликатных стекол (номера точек соответствуют номерам стекол в таблице). Использованы данные [7].



**Рис. 3.** Корреляция между пределом текучести  $\sigma_y$  и отношением  $E/\gamma_D$  для десяти промышленных аморфных полимеров [10].

координат, с тангенсом угла наклона  $1/6$ , что подтверждает справедливость соотношения (6). Было обнаружено усиление ангармонизма межмолекулярных связей  $\gamma_D$  в процессе пластической деформации полимеров, что приводит к уменьшению потенциальных барьеров межмолекулярного происхождения в сравнении с недеформированным состоянием, где межмолекулярное взаимодействие характеризуется модулем упругости  $E$  [9,10].

Из соотношений (5) и (6) следует, что у аморфных твердых тел одного класса, характеризующихся одинаковым коэффициентом Пуассона  $\mu \approx \text{const}$  ( $E/K \approx \text{const}$ ), предел текучести пропорционален эффективному модулю упругости:  $\sigma_y \sim K$ . Упругость изотропных аморфных полимеров определяется межмолекулярным взаимодействием, а зависимость модуля упругости от деформации  $E(\varepsilon)$  при  $\varepsilon < 0.03$  связана с ангармонизмом межмолеку-

лярных связей [10,11]

$$E = E_0 + B_0\varepsilon, \quad \gamma_D = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{B_0}{E_0} \frac{1}{(1 - 2\mu)}, \quad (7)$$

где  $E_0$  — „начальный“ модуль упругости при  $\varepsilon = 0$ ,  $B_0$  — коэффициент, представляющий собой комбинацию упругих постоянных первого и второго рода.

Формулы (4)–(7) позволяют вычислять параметр Грюнайзена по данным только механических испытаний, тогда как по известному уравнению Грюнайзена величина  $\gamma_D$  рассчитывается главным образом на основе данных о тепловых характеристиках с привлечением модуля объемного сжатия [10].

## Заключение

Произведение плотности на квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации  $K = \rho v_k^2$  целесообразно назвать эффективным модулем упругости. Отношение модуля объемного сжатия к этой величине  $B/K$  у аморфных полимеров оказывается однозначной функцией коэффициента Пуассона  $\mu$ . Величина  $K$  тесно связана с ангармонизмом колебаний решетки и с пределом текучести  $\sigma_y$  стеклообразных твердых тел.

## Список литературы

- [1] Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 77–83.
- [2] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1962. 270 с.
- [3] Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. 1981. Т. 27. Вып. 4. С. 554–561.
- [4] Голубь П.Д. Исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в полимерах ультразвуковым методом при гелиевых температурах. Автореф. канд. дис. М.: МОПИ, 1973. 157 с.
- [5] Голубь П.Д. // Вестник Барнаульского гос. педаг. ун-та. Серия: Естеств. и точные науки. 2008. Вып. 8. С. 101–113.
- [6] Перепечко И.И., Голубь П.Д. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 604–609.
- [7] Лившиц В.Я., Теннисон Д.Г., Лукасян С.Б., Костянин А.К. // Физика и химия стекла. 1982. Т. 8. № 6. С. 688–696.
- [8] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 4. Вып. 8. С. 140–142.
- [9] Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Физика и химия стекла. 1995. Т. 21. № 6. С. 547–576.
- [10] Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
- [11] Бессонов М.И., Рудаков А.П. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 542–547.