

СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3

УПРУГИЕ МОДУЛИ И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА АМОРФНЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. С. Ш. Сангадиев^а, М. В. Дармаев^{а,***}, Д. С. Сандитов^{а,б,*}

^аБурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а, Республики Бурятия, Россия

^бИнститут физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Республики Бурятия, Россия

*e-mail: sanditov@bsu.ru

**e-mail: darmaev@bsu.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019 г.

После доработки 03.12.2019 г.

Принята к публикации 17.12.2019 г.

Импульсным методом молекулярной акустики измерена скорость продольных и поперечных звуковых волн в аморфных органических полимерах. Определены упругие модули и коэффициент Пуассона, а также введенный ранее эффективный модуль упругости. Показано, что у аморфных полимеров отношение модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости является однозначной функцией коэффициента Пуассона. Эффективный модуль упругости тесно связан с параметром Грюнайзена — мерой ангармонизма. Рассмотрена природа коэффициента Пуассона аморфных полимеров.

DOI: 10.31857/S2308112020030116

ВВЕДЕНИЕ

Упругое состояние изотропного твердого тела считается заданным (достаточно полно охарактеризованным), если известны два каких-либо модуля упругости или один модуль упругости и коэффициент Пуассона μ [1]:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (1)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\mu)},$$

где E — модуль упругости при одноосной деформации, G — модуль сдвига, B — модуль объемного сжатия. На основе измеренных значений продольной v_l и поперечной v_t скорости ультразвука и плотности ρ можно вычислить модуль сдвига и коэффициент Пуассона по формулам молекулярной акустики [1]:

$$G = \rho v_t^2,$$

$$\mu = \frac{1(v_l/v_t)^2 - 2}{2(v_l/v_t)^2 - 1} \quad (2)$$

Для кубических кристаллов квадрат среднеквадратичной скорости волн деформации v_k^2 является инвариантом суммы квадратов значений скорости распространения продольных и поперечных акустических волн [2, 3]:

$$v_k^2 = \frac{v_l^2 + 2v_t^2}{3} \quad (3)$$

Соотношение (3) оказывается справедливым и для кристаллов с другими решетками, а также для стекол [4–8].

Представляет определенный интерес произведение плотности на квадрат данной среднеквадратичной скорости [6, 7]:

$$K = \rho v_k^2 \quad (4)$$

Первоначально величина K была названа усредненным модулем упругости [6]. Такое название не совсем удачно, поскольку известные упругие модули E , G и B также относятся к усредненным величинам. Поэтому было предложено назвать величину K эффективным модулем упругости [7]. Тем более, что K зависит от ангармонизма [7, 8].

Настоящая работа посвящена измерению акустических и упругих свойств полимеров методом молекулярной акустики, а также установлению связи эффективного модуля упругости с упругими модулями и коэффициентом Пуассона применительно к аморфным органическим полимерам. Рассмотрена природа коэффициента Пуассона и его связь со структурно-чувствительными свойствами полимерных стекол.

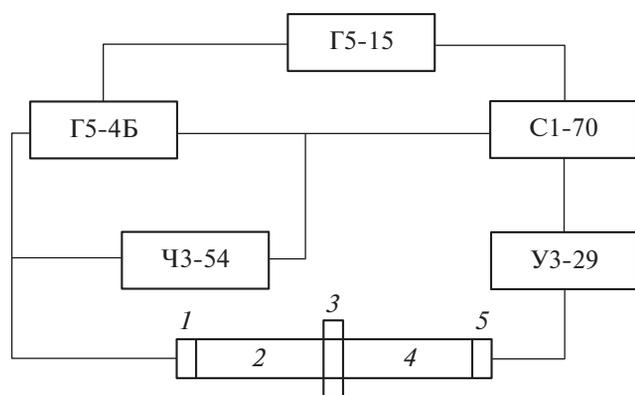


Рис. 1. Блок-схема ультразвуковой установки: Г5-15, Г5-4Б – двухканальные генераторы прямоугольных импульсов; С1-70 – осциллограф с Z-входом; У3-29 – широкополосный усилитель; Ч3-54 – кварцевый частотомер; 1, 5 – кварцевые пластины; 2, 4 – буферные стержни; 3 – исследуемый образец.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость ультразвука определяли импульсным методом [9–12]: исследуемый образец помещали между двумя буферными (металлическими или кварцевыми) стержнями, к внешним торцевым поверхностям которых крепили пьезокварцевые преобразователи [11, 12]. Измерение скорости ультразвука сводится к измерениям времени пробега акустического импульса в исследуемом образце и длины акустического пути.

Блок-схема собранной установки приведена на рис. 1. Генератор Г5-15 осуществляет одновременный запуск двухканального генератора прямоугольных импульсов Г5-4Б и ждущей развертки осциллографа С1-70. Импульс первого канала генератора Г5-4Б подается на излучающий пьезоэлемент и возбуждает его на собственной частоте. Ультразвуковой импульс, возбужденный излучателем, проходит через буферные стержни и исследуемый образец. Далее он поступает на приемный пьезопреобразователь, где вследствие прямого пьезоэффекта возникает электрический сигнал. Затем электрический сигнал усиливается широкополосным усилителем У3-29 и подается на Y-вход электронного осциллографа. Генератор Г5-4Б позволяет задерживать импульс второго канала относительно первого, причем время задержки может быть измерено с высокой точностью (0.01 мкс) цифровым кварцевым частотомером Ч3-54. Задержанный импульс второго канала в отрицательной полярности подается на Z-вход осциллографа и служит в качестве подвижной метки времени. При отсчете метка времени совмещается с одним из максимумов высокочастотной составляющей импульса, наблюдаемого на экране осциллографа.

Пьезопреобразователями электрических импульсов в продольные и поперечные акустиче-

ские импульсы служили кварцевые пластины 1 и 5 соответствующих срезов с частотой колебаний 1 МГц (рис. 1). Буферные стержни 2 и 4, выполненные из кварцевых стержней, использовали для того, чтобы избежать наложения наведенного зондирующего импульса и ультразвукового импульса, прошедшего через исследуемый образец. Торцы образцов и буферных стержней обрабатывали с высокой точностью. Особые требования предъявляли к их параллельности (не более 1.5 мкм на диаметр). Длину образцов измеряли оптическим катетометром В630 с точностью до 2 мкм. Проведенные контрольные измерения показали удовлетворительное согласие с данными работ [13, 14]. Относительная погрешность величин v_l и v_t составляет 0.3–0.4%. Плотность находили методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с точностью ± 0.001 г/см³. Исследования осуществляли при комнатной температуре.

Для аморфных полимеров характерно сильное поглощение ультразвука. Поэтому измерения скорости звука выполняли на коротких, но толстых стержнях (модель “монеты”). Диаметр стержня составлял 20–30 мм, а его длина равнялась 5–8 мм. Для увеличения акустического пути использовали буферные кварцевые стержни. Установив время пробега импульса в буферных стержнях без образца и в стержнях с образцом, заключенным между ними, можно рассчитать скорость ультразвука по формуле [12]

$$v = \frac{l}{t - t_0} \quad (5)$$

Здесь l – длина образца, t_0 – время пробега ультразвукового импульса в буферных стержнях.

Экспериментальные данные о продольной и поперечной скорости ультразвука исследованных аморфных полимеров сведены в табл. 1, где также приведены значения скорости звука в силикатных стеклах. Небольшое поглощение акустических колебаний в силикатных стеклах позволяет удлинить образец, вследствие чего можно не менять буферные стержни.

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА КАК СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СВОЙСТВО АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Коэффициент Пуассона μ , который иногда называют коэффициентом поперечной деформации, равен отношению поперечной деформации тела к его продольному удлинению при одноосном растяжении [1]:

$$\mu = -\frac{\Delta r/r}{\Delta l/l}$$

Таблица 1. Скорость ультразвука v_l , v_t , плотность и упругие свойства аморфных полимеров

| №, п/п | Вещество | v_l , м/с | v_t , м/с | ρ , кг/м ³ | E , МПа | B , МПа | G , МПа | μ |
|--------|----------------------------|-------------|-------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-------|
| 1 | ПС | 2280 | 1155 | 1052 | 3691 | 2412 | 925 | 0.33 |
| 2 | Полиарилат | 2365 | 1000 | 1221 | 3424 | 3459 | 821 | 0.39 |
| 3 | МСП | 2570 | 1040 | 1138 | 3508 | 3898 | 835 | 0.40 |
| 4 | ПК | 2290 | 800 | 1197 | 2205 | 3500 | 514 | 0.43 |
| 5 | ПЭТФ | 2485 | 1100 | 1352 | 4460 | 4130 | 1077 | 0.38 |
| 6 | АБС | 2240 | 820 | 1053 | 2070 | 2875 | 486 | 0.42 |
| 7 | ПЭНП | 2100 | 1125 | — | — | — | — | 0.30 |
| 8 | ПЭВП | 2485 | 900 | — | — | — | — | 0.42 |
| 9 | Листовое силикатное стекло | 5610 | 3360 | 2470 | 68000 | 26984 | 18579 | 0.22 |
| 10 | Кварцевое стекло ГСМ-700 | 5847 | 3607 | — | — | — | — | 0.19 |

Примечание. Здесь и в табл. 2 МСП – сополимер стирола, метилметакрилата и полибутадиенового каучука.

В отличие от упругих модулей величина μ выражает особенности не только прямой деформации в направлении действия внешней силы, но и поперечной деформации, происходящей в направлении, не совпадающем с направлением действия силы. Прямая деформация характеризует непосредственное сопротивление тела в направлении действия деформирующей силы, а поперечная деформация зависит от того, как это тело передает внешнее воздействие в других направлениях. Последнее определяется особенностями атомно-молекулярного строения тела и динамикой решетки. По этим и другим причинам коэффициент Пуассона оказывается более выраженным структурно-чувствительным свойством, чем упругие модули, хотя и меняется в небольших пределах.

Разберем связь коэффициента поперечной деформации μ с предельной упругой деформацией межатомной связи.

В модели ангармонического одномерного твердого тела – линейной цепочке связанных осцилляторов с кубическим потенциалом – сила, возвращающая атом в локальное равновесное положение ($F = -(dU/dx)$), выражается приближенным соотношением [15–18]

$$F = -ax + \frac{b}{2}x^2,$$

где гармонический a и ангармонический b коэффициенты определяются соответственно второй и третьей производными потенциальной энергии межатомного взаимодействия $U(r)$ в точке равновесия $r = r_0$ (в разложении функции $U(r)$ в ряд Тейлора), $x = \Delta r = (r - r_0)$ – смещение атома. В области перегиба кривой $U(x)$ величина силы $F(x)$ при $r = r_m$ проходит через максимум. Отсюда предельное удлинение межатомной связи $x_m = (r_m - r_0)$,

соответствующее максимуму силы F_m , вычисляется отношением гармонического a и ангармонического b коэффициентов: $x_m = \Delta r_m = a/b$. Отнесем его к равновесному межатомному расстоянию r_0 :

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{a}{br_0} \quad (6)$$

Относительная предельная деформация межатомной связи $\Delta r_m/r_0$ оказывается тесно связанной с параметром Грюнайзена γ_D , характеризующим нелинейность силы межатомного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки:

$$\gamma_D = \frac{br_0}{6a} \quad (7)$$

Формула (7) выводится достаточно строго [15–17]; известен вариант с привлечением квантовой механики, включая область низких значений температуры ($T < \theta_D$) [15]. Она остается справедливой при переходе к трехмерному твердому телу [18–20]. В статье в Приложении дается ее приближенный вывод [21].

Из выражений (6) и (7) следует, что предельная деформация межатомной связи обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{1}{6\gamma_D} \quad (8)$$

Для расчета γ_D наряду с известным уравнением Грюнайзена (см. Приложение) задействованы другие соотношения, например формула Беломестных–Теслевой [4]:

$$\gamma_D = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (9)$$

установленная с привлечением молекулярной акустики, термодинамики и теории упругости.

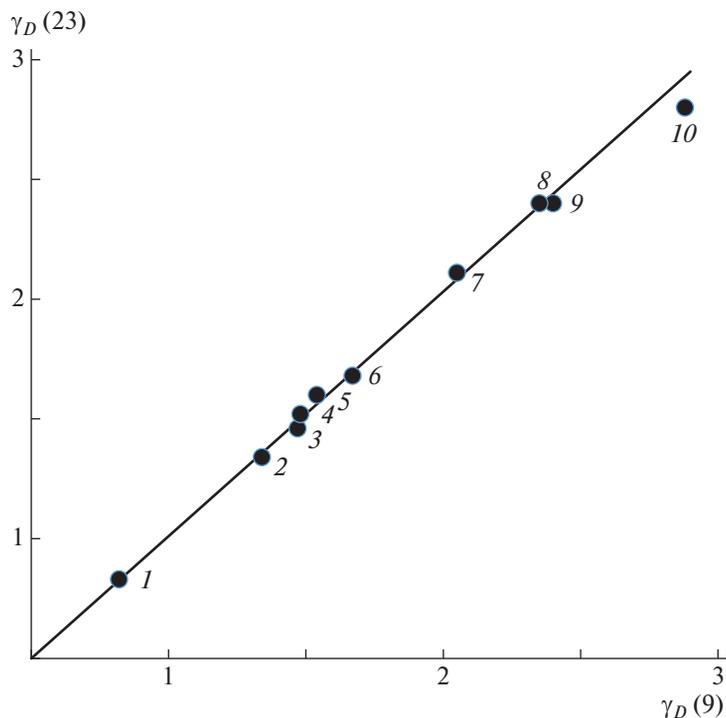


Рис. 2. Линейная корреляция между значениями параметра Грюнайзена γ_D , полученными по уравнению (23) и по формуле (9), для кристаллов Be (1), LiF (2), NaCl (3), LiCl (4), KCl (5), KBr (6), Al (7), Ag (8), Pd (9) и Au (10), использованы данные работ [6, 7].

Примечательно, что сравнительно простое соотношение (9) находится в удовлетворительном согласии с уравнением Грюнайзена для различных твердых тел (рис. 2) [4–6].

Подстановка γ_D из формулы (9) в равенство (8) приводит к заключению, что относительная деформация связи $\Delta r_m/r_0$ является однозначной функцией коэффициента Пуассона:

$$\frac{\Delta r_m}{r_0} = \frac{2 - 3\mu}{9(1 + \mu)} \quad (10)$$

Таблица 2. Коэффициент Пуассона μ и рассчитанные на его основе предельная деформация межатомной связи $\Delta r_m/r_0$, критическая деформация сдвига ϵ_c и объемная плотность энергии межмолекулярного взаимодействия аморфных органических полимеров

| Полимеры | μ | $\left(\frac{\Delta r_m}{r_0}\right)$ | ϵ_c | $\frac{U}{V}$, МПа |
|------------|-------|---------------------------------------|--------------|---------------------|
| ПС | 0.33 | 0.08 | 0.08 | 1845 |
| ПЭТФ | 0.38 | 0.07 | 0.06 | 2081 |
| Полиарилат | 0.39 | 0.07 | 0.05 | 1650 |
| МСП | 0.40 | 0.06 | 0.05 | 1684 |
| АБС | 0.42 | 0.06 | 0.04 | 957 |
| ПК | 0.43 | 0.05 | 0.03 | 1039 |

По формуле (10) была рассчитана величина $\Delta r_m/r_0$ для исследованных полимеров. Она колеблется в небольших пределах от 0.05 до 0.08 (табл. 2) и согласуется с имеющимися данными работ [16, 20, 22]. Величина $\Delta r_m/r_0$ представляет собой деформацию, при которой достигается максимум силы межатомного (межмолекулярного) притяжения и происходит переход от упругой к неупругой деформации.

Остановимся на связи коэффициента поперечной деформации с потенциалом межатомного взаимодействия Ми:

$$U = -Ar^{-m} + Br^{-n},$$

где r – расстояние между атомами; m, n – показатели, характеризующие силы притяжения и отталкивания атомов соответственно; A, B – постоянные. Данный потенциал справедлив для центральносимметричного потенциального поля, например, для ионных кубических кристаллов. Тем не менее он вполне успешно используется для стеклообразных систем.

В своих работах С.В. Немилев [23, 24] для неорганических стекол различного состава установил эмпирическое соотношение, однозначно связывающее коэффициент Пуассона μ с произведением параметров потенциала Ми mn :

$$\mu = \frac{mn - 3}{2mn + 3} \quad (11)$$

В.Б. Лазаревым с соавторами [25] показано, что обратная величина произведения mn имеет смысл критической деформации ε_c , при которой твердое тело теряет устойчивость при сдвиге:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{mn} \quad (12)$$

При выводе этого равенства было использовано приближение упругоизотропного поликристаллического тела с модифицированным потенциалом Ми, который не связан с представлениями о парности и центральности межатомного взаимодействия [25].

Полагая применимыми соотношения (11) и (12) к исследуемым полимерным стеклам, можно из них найти произведение mn как функцию μ и критическую деформацию $\varepsilon_c = 1/mn$:

$$\varepsilon_c = \frac{(1 - 2\mu)}{3(1 + \mu)} \quad (13)$$

Результаты расчета приведены в табл. 2. Критическая деформация $\varepsilon_c \sim 0.03-0.08$ по порядку величины близка к относительной предельной деформации межатомных (межмолекулярных) связей $\Delta r_m/r_0$.

Для объемного упругого модуля B стекол, согласно работам [23, 24], справедливо соотношение Грюнайзена

$$B = \frac{mn}{9} \left(\frac{U}{V} \right)$$

Из данных о величинах B и mn была рассчитана объемная плотность энергии межмолекулярного взаимодействия U/V для полимеров (табл. 2).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в определении коэффициента Пуассона речь идет об обычных “тихих” статических упругих деформациях, однако величина μ оказывается однозначной функцией параметров, характеризующих динамические и критические процессы.

Среди работ, посвященных природе коэффициента Пуассона особого внимания заслуживает подход Берлина, Ротенбурга и Басерста [26, 27]. Авторами представлена модель (модель **БРБ**) случайно упакованных атомов в виде сфер, взаимодействующих друг с другом в месте контакта двумя видами сил: нормальных к плоскости контакта (центральных сил) и тангенциальных (сил трения), действующих по касательной к данной плоскости. Предполагается, что нормальные f_n и тангенциальные f_t силы пропорциональны соответствующим смещениям атома x_n и x_t из равновесного положения:

$$f_n = a_n x_n, \quad f_t = a_t x_t,$$

где a_n и a_t — нормальная и тангенциальная жесткости. Из модели БРБ следует, что коэффициент Пуассона можно определить отношением сдвиговой и изгибной жесткостей $\lambda = a_t/a_n$ [26]:

$$\mu = \frac{1 - \lambda}{4 + \lambda} \quad (14)$$

Важно то, что в формулу (14) входит микроскопический параметр λ , анализ содержания которого может дать некоторую полезную информацию о природе коэффициента поперечной деформации. При $\lambda = 0$ имеем $\mu = 0.25$, что соответствует ансамблю частиц с центральными силами ($a_n \gg a_t$). С ростом λ величина μ уменьшается и при $\lambda = 1$, $\mu = 0$, а в пределе при $\lambda \rightarrow \infty$ ($a_t \gg a_n$) $\mu = -1$. Видно, что модель БРБ предсказывает возможность существования тел с отрицательным коэффициентом Пуассона $\mu < 0$ и приводит к нижнему теоретическому пределу $\mu = -1$ [1]. Примечательно, что в последнее время получены изотропные твердые тела с отрицательным коэффициентом поперечной деформации ($\mu < 0$) [26–29]. В 1987 году впервые был синтезирован полимерный изотропный пеноматериал с коэффициентом Пуассона $\mu = -0.7$ (см. работы [26, 27]).

Поскольку сдвиговая жесткость a_t связана с силой трения, можно ожидать зависимость $\lambda = a_t/a_n$ от нелинейных эффектов, в частности от ангармонизма, мерой которого служит параметр Грюнайзена γ_D . В самом деле, из соотношения (14) и (9) вытекает однозначная связь λ с параметром Грюнайзена:

$$\lambda = \frac{1.5 - \gamma_D}{\gamma_D} \quad (15)$$

Следовательно, в уравнении БРБ (14) в неявном виде заложена зависимость коэффициента Пуассона от ангармонизма.

В аморфных органических полимерах на коэффициент Пуассона μ заметное влияние оказывают боковые разветвления основной цепи макромолекулы (“боковые привески” главной цепи) [30]. Минимальными значениями μ и γ_D обладает полиэтилен, у которого роль “боковой привески” выполняет легкий атом водорода. Замещение атомов водорода более крупными и тяжелыми атомами фтора при переходе от полиэтилена к политетрафторэтилену приводит к росту γ_D и соответственно увеличению μ . Далее, при замене фтора в повторяющемся звене политетрафторэтилена атомом хлора и при переходе к политетрафторхлорэтилену наблюдается еще больший рост μ [30].

Если происходит замещение легких атомов более крупными и тяжелыми, то на боковых (а также концевых) участках цепей усиливается нелинейность силы межмолекулярного взаимодействия и ангармонизм колебаний решетки γ_D , что снижает относительную сдвиговую жесткость связей λ . В свою очередь, снижение λ приводит к возрастанию коэффициента Пуассона μ (выражения (14) и (15)).

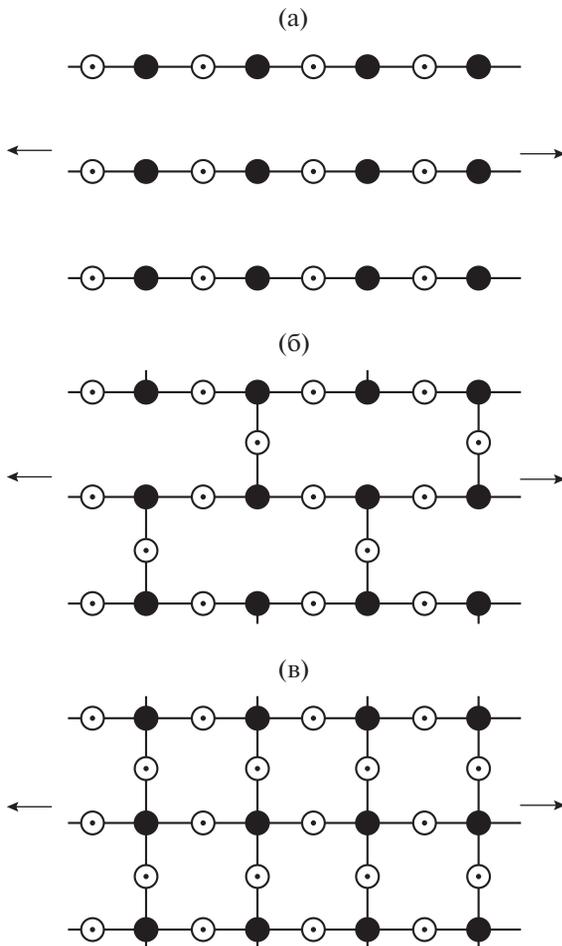


Рис. 3. Схемы линейной (а), линейно-разветвленной (б) и сетчатой (в) структур аморфных веществ [31] при $n = 0, 1, 2$ и $\mu \sim 0.4, 0.3, 0.15$ соответственно. Светлые кружки – анионы, темные – катионы; стрелки указывают напряжение растяжения.

Очевидна зависимость относительной тангенциальной жесткости λ от плотности поперечных связей n , определяемой как число валентных связей на один катион n у ряда полимеров и стекол (рис. 3) [31]. Так, у линейных аморфных полимеров (резина, полистирол), имеющих связанность 2 (рис. 3а), $n = 0$ и $\mu \sim 0.40-0.45$; для линейно-разветвленных структур со связанностью 3 (B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3) $n = 1$ и $\mu \sim 0.3$ (рис. 3б); для структурных сеток со связанностью 4 (SiO_2, GeO_2) $n = 2$ и $\mu \sim 0.15$, т.е. соотношение $\sim 0.3 : 2.0$ (рис. 3в). Видно, что с ростом плотности поперечных валентных связей ослабляется нелинейность силы взаимодействия атомов, убывает ангармонизм γ_D и в соответствии с зависимостью (15) растет относительная сдвиговая жесткость связей λ , а это, согласно формуле БРБ (14), влечет снижение коэффициента поперечной деформации μ .

Согласно подходу Кузьменко [32], коэффициент Пуассона твердых тел характеризует их способность противодействовать изменению объема. Чем больше μ , тем меньше изменение объема тела при деформации. Верхний предел $\mu = 0.5$ следует из условия, что изменение объема при деформировании полностью компенсируется противодействием вещества ($\Delta V = 0$). Данное условие относится к жидкостям; у твердых тел полной компенсации изменения объема не бывает, и для них $\mu < 0.5$. В теории Пинеды [33] рассмотрено согласованное изменение коэффициента Пуассона и параметра Грюнайзена применительно к металлическим стеклам. В рамках этой теории можно на качественном уровне обосновать взаимосвязь величин μ и γ_D . В своих работах Т.А. Конторова [34, 35] объясняет это явление существованием вполне определенной связи между гармоническим и ангармоническим коэффициентами и полученной ею функциональной зависимости от них линейных и нелинейных свойств твердых тел.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, УПРУГИЕ МОДУЛИ И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА

Из формулы модуля объемного сжатия B кубических кристаллов:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

а также из соотношения для произведения плотности и квадрата среднеквадратичной скорости звука v_k^2 [2, 3]:

$$\rho v_k^2 = \frac{C_{11} + 2C_{44}}{3}$$

видно, что при выполнении условия Коши $C_{12} = C_{44}$, когда между однородно деформированными областями кубической решетки действуют центральные силы, величина $K = \rho v_k^2$ совпадает с модулем объемного сжатия, т.е. $K = B$. Во всех других случаях произведение ρv_k^2 отлично от B . Здесь C_{11}, C_{12} и C_{44} – упругие постоянные второго порядка.

Так же, как и отношение модуля сдвига G к модулю объемного сжатия B [1], т.е.

$$\frac{G}{B} = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right) \tag{16}$$

величины G/K и B/K являются однозначными функциями коэффициента Пуассона μ .

Разделив $G = \rho v_s^2$ на $K = \rho v_k^2$, получаем соотношение

$$\frac{G}{K} = \frac{v_s^2}{v_k^2} \tag{17}$$

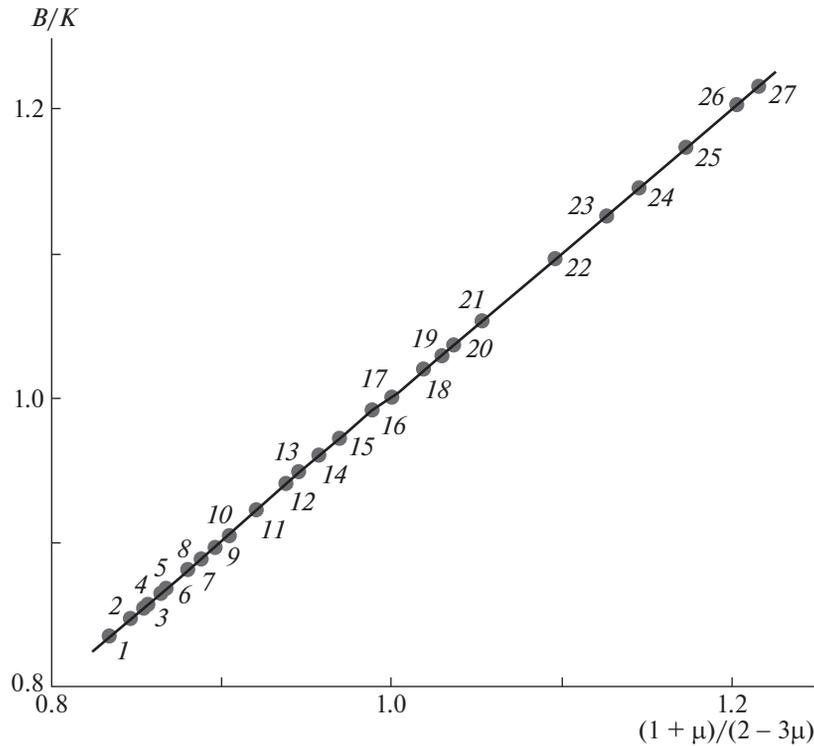


Рис. 4. Зависимость отношения модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для многокомпонентных оптических стекол [36]: 1 – ЛК-7, 2 – КФ-6, 3 – Ф-6, 4 – КФ-7, 5 – К-14, 6 – ЛФ-5, 7 – К-8, 8 – КФ-4, 9 – Ф-13, 10 – К-19, 11 – Ф-4, 12 – ТФ-1, 13 – БК-6, 14 – БФ-21, 15 – БФ-8, 16 – БК-10, 17 – ТФ-7, 18 – ФК-14, 19 – ТК-13, 20 – ТК-23, 21 – БФ-11, 22 – ТК-17, 23 – ОФ-2, 24 – СТК-7, 25 – СТК-9, 26 – ЛК-4, 27 – ТБФ-4.

С помощью формулы (3) правую часть этого равенства выразим через квадраты продольной и поперечной скорости звука как

$$\frac{v_l^2}{v_k^2} = 3 \left(\frac{v_l^2}{v_t^2} + 2 \right)^{-1} \quad (18)$$

В теории упругости отношение v_l^2/v_t^2 у изотропных тел является функцией коэффициента Пуассона [1]

$$\frac{v_l^2}{v_t^2} = 2 \left(\frac{1 - \mu}{1 - 2\mu} \right) \quad (19)$$

Подставив (19) в выражение (18), а затем (18) в соотношение (17), приходим к формуле, где отношение G/K является функцией только коэффициента Пуассона:

$$\frac{G}{K} = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{2 - 3\mu} \right) \quad (20)$$

Из комбинации данной формулы с равенством (16) следует, что отношение B/K также есть однозначная функция μ :

$$\frac{B}{K} = \frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \quad (21)$$

Таким образом, во-первых, как и модуль сдвига, величина $K = \rho v_k^2$ выражается через произведение плотности на квадрат скорости звука и, во-вторых, при выполнении условия Коши она совпадает с модулем объемного сжатия. В-третьих, как и отношения упругих модулей, величины G/K и B/K считаются однозначными функциями коэффициента Пуассона. Поэтому произведение ρv_k^2 , обладающее характерными признаками упругих модулей, вполне может быть названо эффективным (или характерным) модулем упругости.

При установлении зависимостей G/K и B/K от коэффициента Пуассона в виде соотношений (20) и (21) были использованы формулы для кристаллов с кубическими решетками. Тем не менее, например, зависимость (21) оказалась оправданной не только для кристаллических твердых тел с другими решетками, но и для неорганических стекол [6, 7]. В качестве еще одного примера проверки выражения (21) мы применили его к многокомпонентным промышленным оптическим стеклам. (Необходимые экспериментальные данные взяты из справочника [36].) Как видно на рис. 4, зависимость отношения B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ линейна,

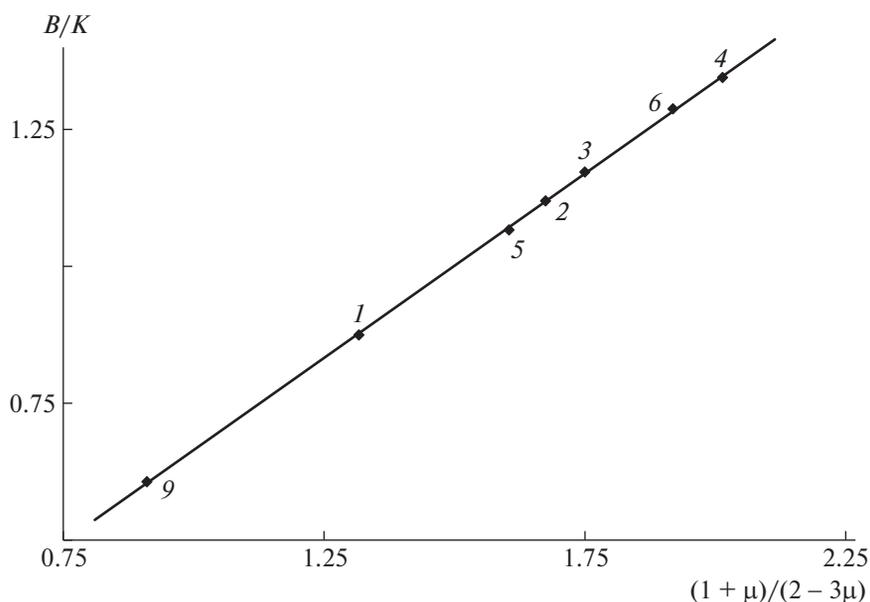


Рис. 5. Зависимость отношения V/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для аморфных органических полимеров. Здесь и на рис. 6 номера точек соответствуют номерам полимеров (1–6) и листового стекла (9) в табл. 1.

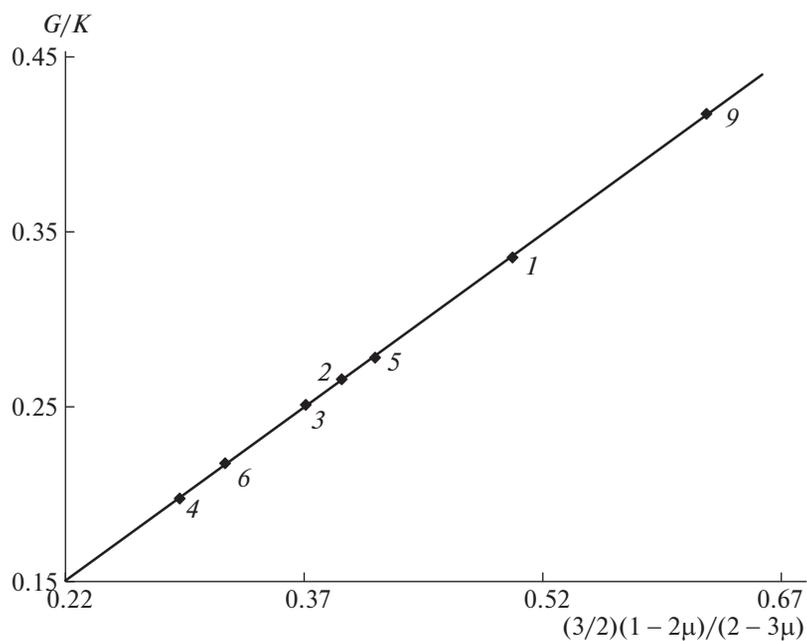


Рис. 6. Зависимость отношения модуля сдвига к эффективному модулю упругости G/K от функции коэффициента Пуассона $(3/2)(1 - 2\mu)/(2 - 3\mu)$ для аморфных полимеров.

причем прямая проходит через начало координат с наклоном, равным единице, что подтверждает справедливость формулы (21).

Как и следовало ожидать, для исследованных нами аморфных полимеров (табл. 1) отношения V/K и

G/K линейно зависят от функций коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ и $(3/2)(1 - 2\mu)/(2 - 3\mu)$ соответственно и описываются уравнениями прямых, проходящих через начало координат (рис. 5 и 6). Тангенс угла наклона прямых близок к единице. Таким образом, зависимости (20) и

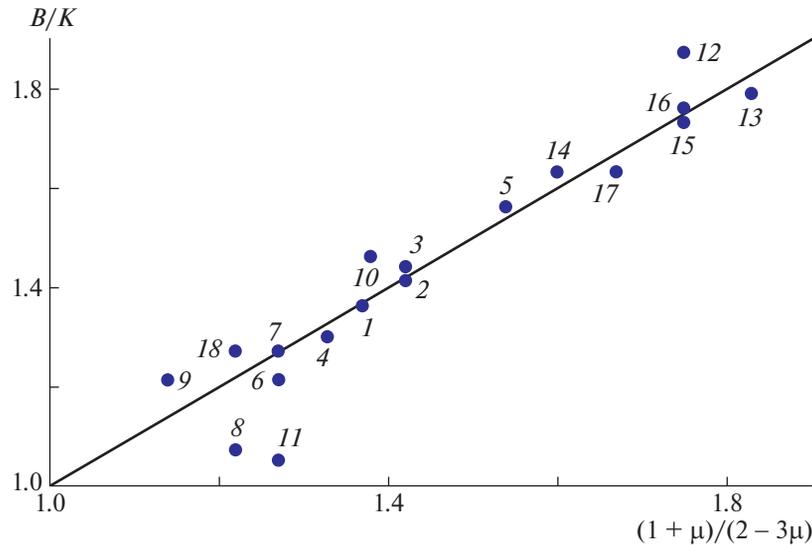


Рис. 7. Зависимость отношения модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости B/K от функции коэффициента Пуассона $(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$ для аморфных органических полимеров при $T = 240 \text{ K}$ [37]: 1 – ПС, 2 – ПВХ, 3 – ПВФ, 4 – ПММА, 5 – ПК, 6 – полифенилизобутилсилсесквиоксан, 7 – эпоксидная смола ЭД-5, 8 – ПОМ, 9 – ПЭВД, 10 – ПП, 11 – ПТФЭ, 12 – политрифторэтилен, 13 – нейлон-6, 14 – нейлон-7, 15 – нейлон-11, 16 – нейлон-12, 17 – поли-4-метилпентен-1, 18 – ПВДФ.

(21) удовлетворительно выполняются для рассмотренных полимеров.

На рис. 7 представлен аналогичный график для других аморфных органических полимеров, построенный на основе данных работы [37]. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, все они (за исключением двух-трех полимеров) удовлетворительно согласуются с зависимостью (21): прямая проходит через начало координат и ее наклон равен единице. Разброс точек здесь обусловлен, по-видимому, разной тепловой предысторией образцов. У образцов исследованных аморфных полимеров тепловая предыстория была одинаковой. Поэтому на рис. 5 и 6 практически нет разброса точек.

Одной из особенностей величины $K = \rho v_k^2$ является ее связь с параметром Грюнайзена γ_D – мерой ангармонизма. В самом деле, из сравнения равенства (21) с формулой (9) следует взаимосвязь эффективного модуля упругости K и параметра Грюнайзена γ_D :

$$K = \frac{3}{2} \left(\frac{B}{\gamma_D} \right) \quad (22)$$

В заключение обратим внимание на то обстоятельство, что по рассмотренным выше материалам возникают вопросы, которые остаются без ответа. Во-первых, почему линейная (гармоническая) величина μ оказывается однозначной функцией сугубо нелинейной (ангармонической) ве-

личины γ_D (см. аналогичный пример в работе [38])? Во-вторых, почему у ряда изотропных твердых тел коэффициент Пуассона оказывается отрицательным? Это означает поперечное расширение тела при его одноосном растяжении, что противоречит здравому смыслу. В-третьих, почему формулы, относящиеся к анизотропным кубическим кристаллам, оказываются оправданными для изотропных стеклообразных материалов? Эти вопросы требуют в дальнейшем детального изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной акустики определены модули упругости и коэффициент Пуассона для ряда органических аморфных полимеров. Применительно к этим материалам рассмотрен эффективный упругий модуль $K = \rho v_k^2$. У исследованных аморфных полимеров отношение модуля объемного сжатия к эффективному модулю упругости является однозначной функцией коэффициента Пуассона. Особенностью величины K можно назвать ее связь с параметром Грюнайзена – мерой ангармонизма. На данном этапе приходится допускать однозначную зависимость коэффициента Пуассона от параметра Грюнайзена (от ангармонизма), что требует дальнейшего рассмотрения. По данным о коэффициенте Пуассона для исследованных аморфных полимеров рассчитаны критическая деформация, при которой твердое

тело теряет устойчивость при сдвиге, а также предельная упругая деформация межмолекулярной (межатомной) связи. Результаты расчетов согласуются с имеющимися в литературе данными.

Авторы выражают благодарность Г.В. Козлову за предоставленные образцы аморфных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант № 3.5406.2017/8.9).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Я.И. Френкель в своей работе [18] для коэффициента теплового расширения трехмерного твердого тела вывел следующую формулу (a , b – гармонический и ангармонический коэффициенты соответственно):

$$\beta = \frac{bk}{2ar_0^2 B}$$

Умножив правую часть данного равенства на отношение ($3N_A r_0^3 / 3N_A r_0$), представим его в виде

$$\beta = \left(\frac{br_0}{6a} \right) \frac{C_V}{BV},$$

где $C_V = 3N_A k = 3R$ – мольная теплоемкость, $V = N_A r_0^3$ – мольный объем, N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная, B – модуль объемного сжатия.

Из сравнения этого соотношения с уравнением Грюнайзена (см., например, работы [20, 39])

$$\beta = \gamma_D \frac{C_V}{BV}, \quad (23)$$

получаем приближенный вывод приведенной выше формулы (7) микроскопической интерпретации параметра Грюнайзена [15, 19, 21]:

$$\gamma_D = \frac{br_0}{6a}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Физматгиз, 1962.
3. Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. 1981. Т. 47. № 4. С. 554.
4. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
5. Беломестных В.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 30. № 3. С. 15.
6. Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. № 11. С. 77.
7. Сандитов Д.С., Дармаев М.В. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 94.
8. Сандитов Д.С., Дармаев М.В. // Изв. вузов. Сер. Физика. 2015. Т. 58. № 5. С. 89.
9. Сангадиев С.Ш., Цыдыпов Ш.Б. // Научн. тр. молодых ученых. Улан-Удэ: БГУ, 1996. С. 15. Ч. 1.
10. Сангадиев С.Ш. // Сб. научн. тр. Сер. Физ.-мат. науки. Физика. Улан-Удэ: ВСГУТУ, 1998. С. 82. Ч. 2.
11. Мак-Скимин Г. // Физическая акустика / Под. ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1966. Т. 1. Ч. А.
12. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
13. Заварыкина Л.Н., Зотова В.В., Неручев Ю.А. // Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Курск: Курский гос. педагогический ун-т, 1978. С. 7.
14. Маринин В.А. // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25. С. 641.
15. Бурштейн А.И. Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
16. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
17. Лейбфрид Г. // Микроскопические теории механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
18. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л.; М.: ОГИЗ, 1948.
19. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Физ. хим. стекла. 1995. Т. 21. № 6. С. 549.
20. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
21. Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Физ. хим. стекла. 1983. Т. 3. № 3. С. 287.
22. Бартнев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984.
23. Немилев С.В. // Тр. 5-го Всесоюз. совещания "Стеклообразное состояние". Л.: Наука, 1971. С. 10.
24. Немилев С.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427.
25. Лазарев В.Б., Баланкин А.С., Изотов А.Д., Кожушко А.А. Структурная устойчивость и динамическая прочность неорганических материалов. М.: Наука, 1993.
26. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1991. Т. 33 № 8. С. 619.
27. Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.
28. Сандитов Д.С., Мельниченко Т.Д., Мантатов В.В., Петрушова О.В., Мельниченко Т.Н. // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 4. С. 11.

29. *Конёк Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В.* // Механика композит. матер. конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 35.
30. *Перепечко И.И.* Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
31. *Bridge B., Patel N.D., Waters D.N.* // Phys. Status Solidi. A. 1983. V. 77. № 2. P. 655.
32. *Кузьменко В.А.* Новые схемы деформирования твердых тел. Киев: Наукова думка, 1973.
33. *Pineda E.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104109-1–104109-6.
34. *Конторова Т.А.* // Некоторые проблемы прочности твердых тел. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 99.
35. *Жузе В.П., Конторова Т.А.* // Журн. техн. физики. 1958. Т. 28. № 8. С. 727.
36. Оптические стекла. Справочник. Под ред. Г.Т. Петровского. Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1975.
37. *Голубь П.Д.* // Вестн. Барнаульского гос. пед. ун-та. Сер. Естеств. и точн. науки. 2008. № 8. С. 101.
38. *Barker R.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 107.
39. *Sanditov D.S.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 5. P. 710.