

УДК 541.64:532.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЯВЛЕНИЯ  
НЕЛИНЕЙНОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
В НЕКОТОРЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛУЖЕСТКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Новиков А. Г., Зеленев Ю. В.

Исследование механических релаксационных свойств полимеров показывает, что в некоторых случаях наблюдается зависимость характера проявления релаксационных процессов от вида напряженного состояния. Для полимеров разных классов имеют место различные проявления, например ползучести при сдвиге, растяжении и сжатии. Динамический модуль, измеряемый при медленном растяжении полимера, является линейной функцией степени растяжения, начиная с самых малых деформаций, при которых не происходит никаких структурных изменений. Эффекты, связанные с влиянием изменения объема образца при сжатии или растяжении, обычно называют квадратичной нелинейностью. Для количественной характеристики квадратичной нелинейности предлагаются параметр  $b_E$  (или  $b_K$ ), являющийся степенной функцией напряжения, и соответствующий показатель степени  $n_b$ .

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению влияния изменения объема на характер проявления механической релаксации, связанной с деформацией сдвига. Наиболее ярко оно проявляется при растяжении или сжатии твердых полимеров, так как в этом случае модуль объемного сжатия незначительно превышает величину продольного модуля упругости Юнга. В этом случае суммарная деформация растяжения или сжатия будет определяться как деформацией сдвига, так и изменением объема. Это в свою очередь приведет к неравенству модулей Юнга при сжатии и растяжении, так как известно, что объемная сжимаемость полимеров является функцией давления [1]. Кроме того, известно, что сдвиговая жесткость полимеров зависит не только от температуры и времени воздействия, но и от давления [2].

Вышеизложенное определяет целесообразность исследования квадратичной нелинейности твердых полимеров как в условиях чисто изотропного объемного сжатия, так и в условиях растяжения и сжатия.

Исследование объемной сжимаемости полимеров проводили на установке, позволяющей прикладывать к образцу равномерное давление посредством силиконового масла. Измерение геометрических размеров образца осуществляли с помощью индуктивного датчика. В исходном состоянии в камере установки создавалось давление 200 кГ/см<sup>2</sup>, которое в дальнейшем периодически изменялось по синусоидальному закону с частотой 0,1 Гц. Измерения проводили при различных температурах камеры высокого давления, а следовательно, и заключенного в ней образца полимера.

Исследовали атактический ПММА, имеющий  $M=2 \cdot 10^5$  плотность 1,23 г/см<sup>3</sup>, температуру стеклования  $T_c=105^\circ$ , и частично-кристаллические полимеры: политетрафторэтилен (ПТФЭ), политрифторметилен (ПТФХЭ) и капролон. ПТФЭ 2,17 г/см<sup>3</sup>,  $M=5 \cdot 10^5$ ,  $T_c$  некристаллической части  $-120^\circ$ . Молекулярная масса ПТФХЭ 5·10<sup>4</sup>, плотность 2,12 г/см<sup>3</sup>,  $T_c$  его некристаллической части 50°. Капролон является продуктом анионной полимеризации ε-капролактама, его плотность 1,15 г/см<sup>3</sup>,  $M=8 \cdot 10^4$ ,  $T_c=58^\circ$ .

Методика оценки нелинейных эффектов при определении динамического модуля объемного сжатия заключалась в следующем. При динамическом режиме нагружения графическое представление функции  $\Delta V/V=f(P)$ , полученное на двухкоординатном самописце, будет представлять собой эллипс, параметры которого определяются амплитудами объемной деформации  $\Delta V/V$ , давления  $P$  и углом сдвига фаз между ними. На горизонтальную координату самописца подавали электрический

сигнал, пропорциональный относительной объемной деформации  $U(\Delta V/V)$ , а на вертикальную – разность электрических сигналов, пропорциональных давлению и относительной деформации [ $U(P) = U(\Delta V/V)$ ], которые совпадали по фазе, благодаря использованию фазосдвигающего устройства. При соответствующей настройке аппаратуры самописец вычерчивает кривую отклонения функции  $\Delta V/V=f(P)$  от линейности, которая в общем случае близка к квадратичной параболе. При дальнейшей обработке проводили учет отклонений от линейности, связанный с особенностью оценки изменения объема образца по изменению его линейных размеров.

Для описания макроскопических объемных свойств твердых полимеров используем потенциал типа Леннарда – Джонса, который обычно употребляется для оценки сил межмолекулярного взаимодействия твердых тел [3]

$$U=A \left[ \left( \frac{X_0}{X} \right)^m - \left( \frac{X_0}{X} \right)^n \right],$$

где  $A$ ,  $m$  и  $n$  – постоянные, зависящие от типа связи. Примем, что  $m=2n$ . Сила межмолекулярного взаимодействия  $F=dU/dX$  может быть рассчитана по соотношению вида

$$F=A \left( -2n \frac{X_0^{2n}}{X^{2n+1}} + n \frac{X_0^n}{X^{n+1}} \right)$$

Отсюда следует, что если  $F=0$ , то  $X_0=X_1^{-1/n}$

$$F=A \left( -2n \frac{X_1^{2n}}{X^{2n+1}} + 2n \frac{X_1^n}{X^{n+1}} \right)$$

Далее, после разложения в ряд получим

$$\frac{X-X_0}{X} = \frac{P}{K} + \frac{3}{2}(n+1) \left( \frac{X-X_0}{X} \right)^2 - \frac{(7n^2+18n+11)}{6} \left( \frac{X-X_0}{X} \right)^3 + \dots,$$

где  $K$  – модуль объемного сжатия, а  $(X-X_0)/X$  – относительное изменение объема, равное  $\Delta V/V$ . Отбросив члены ряда, содержащие  $(X-X_0)/X$  в степени более двух, и учитывая малую величину относительной деформации объема, получим

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{P}{K} + \frac{3}{2}(n+1) \frac{P^2}{K^2} \quad (1)$$

Параметр квадратичной нелинейности для случая объемного сжатия  $b_k = \frac{3}{2}(n+1)$ , входящий в соотношение (1), является видоизмененным выражением параметра Грюнайзена, который для нашего случая может быть записан в виде [4]:  $\gamma = \frac{1}{4}(3n+2)$ . Результаты вычисления параметра  $b_k$  из данных динамических измерений представлены на рис. 1, а. На температурной зависимости  $b_k$ , полученной для ПММА, четко проявляются два максимума в области 50 и 120°, которым соответствуют два максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь при объемном сжатии (рис. 1, б), слабо выраженный пик механических потерь при 48° и более сильно выраженный максимум при 120°, который по своему температурно-частотному положению соответствует области изменения сегментальной подвижности. Температурно-частотное положение максимума при 48° не отвечает ни главной, ни побочной областям релаксации. Значение параметра  $b_k$  при комнатной температуре соответствует параметру Грюнайзена  $\gamma=7$ , а при  $T>T_c$   $\gamma$ , равному 3,5. В то же время по результатам исследования теплофизических свойств ПММА при  $T=30^\circ$   $\gamma=3,8$ , а при  $T>T_c$   $\gamma=3,6$  [5]. Существенная разница в величинах  $\gamma$ , полученных при объемном сжатии и теплофизических измерениях при  $T<T_c$ , указывает на значительную механическую неоднород-

метра  $b_k$  из данных динамических измерений представлены на рис. 1, а. На температурной зависимости  $b_k$ , полученной для ПММА, четко проявляются два максимума в области 50 и 120°, которым соответствуют два максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь при объемном сжатии (рис. 1, б), слабо выраженный пик механических потерь при 48° и более сильно выраженный максимум при 120°, который по своему температурно-частотному положению соответствует области изменения сегментальной подвижности. Температурно-частотное положение максимума при 48° не отвечает ни главной, ни побочной областям релаксации. Значение параметра  $b_k$  при комнатной температуре соответствует параметру Грюнайзена  $\gamma=7$ , а при  $T>T_c$   $\gamma$ , равному 3,5. В то же время по результатам исследования теплофизических свойств ПММА при  $T=30^\circ$   $\gamma=3,8$ , а при  $T>T_c$   $\gamma=3,6$  [5]. Существенная разница в величинах  $\gamma$ , полученных при объемном сжатии и теплофизических измерениях при  $T<T_c$ , указывает на значительную механическую неоднород-

ность застеклованного ПММА [6] и, наоборот, при  $T > T_c$  значения параметра Грюнайзена, полученные методом объемного сжатия, соответствуют результатам теплофизических измерений.

На температурных зависимостях  $b_k$  и  $\operatorname{tg} \delta_k$ , полученных для капролона, также наблюдаются максимумы, совпадающие по температурно-частотному положению с главной областью релаксации. Максимальное значе-

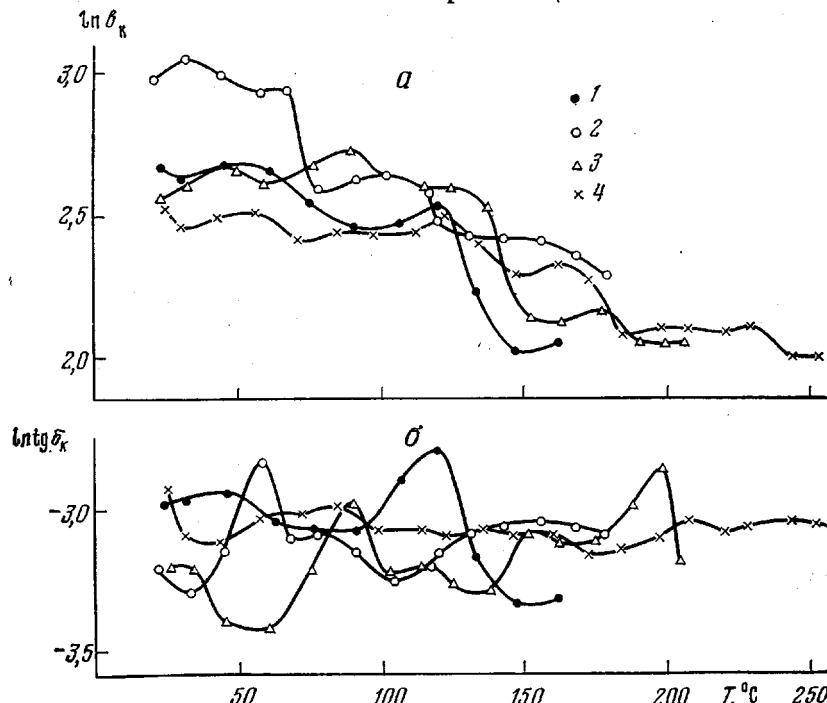


Рис. 1. Температурные зависимости параметра  $b_k$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta_k$  (б), полученные в условиях изотропного сжатия для давления 200 кГ/см<sup>2</sup> на частоте 0,1 гц: 1 – ПММА, 2 – капролон, 3 – ПТФХЭ, 4 – ПТФЭ

ние параметра  $b_k$  для капролона велико и соответствует значению параметра  $\gamma$ , равному десяти, что определяется сильным межмолекулярным взаимодействием в полиамидах и значительной механической неоднородностью образцов. Максимум на температурной зависимости параметра квадратичной нелинейности ПТФХЭ также совпадает с максимумом на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta_k$ , но является более пологим, чем у капролона. В области температур 140–150° значение параметра  $b_k$  резко уменьшается и соответствует параметру  $\gamma$ , равному четырем. В то же время на зависимости  $\operatorname{tg} \delta_k = f(T)$  наблюдаются два высокотемпературных максимума при 153 и 198°, которые, по-видимому, связаны с перестройками в кристаллических областях.

Следует отметить, что для ПТФЭ в области перехода при 120°, который обусловлен размораживанием микроброуновского движения в направлениях, перпендикулярных осям цепей [7, 8], на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta_k$  практически не наблюдается максимумов, а на температурной зависимости  $b_k$  наблюдаются слабо выраженные пики при 122 и 163°.

Исследование квадратичной нелинейности, сопровождающей такие широко распространенные виды деформаций, как растяжение и сжатие, проводилось на установке [9, 10], которая позволяет изучать статическими и динамическими методами температурно-частотные зависимости модуля упругости и коэффициента Пуассона, используя режим периодического растяжения-сжатия. Методика оценки квадратичных нелинейных эффектов при определении динамического модуля Юнга была такой же, как и при измерениях объемной сжимаемости. Используя выражение (1),

а также известные соотношения теории упругости, выразим зависимость относительной деформации  $\varepsilon$  от напряжения  $\sigma$  в следующем виде:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + b_E \frac{1-2\mu}{E^2} \sigma^2, \quad (2)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $b_E$  — параметр квадратичной нелинейности при воздействии на тело растягивающих или сжимающих сил.

Вычисление параметра  $b_E$  проводилось нами по результатам измерений функции  $\varepsilon=f(\sigma)$  при различных действующих амплитудах напряжения, вызывающих относительные деформации с амплитудами, изменяющимися от 0,1 до 2,5%. Измерения проводили в диапазоне частот от 0,01 до 1 гц; при более высоких значениях амплитуд и частот в образце выделялось значительное количество тепла. Описанный метод определения квадратичной нелинейности практически удобен при углах сдвига фаз между напряжением и деформацией, не превышающих 15°. По этой причине измерения для ПММА были выполнены при температурах, не превышающих  $T_c$ . Оказалось, что в общем случае параметр  $b_E$  является функцией напряжения. Построение корреляционных диаграмм  $\ln b_E = f(\ln \sigma)$  показало, что для каждой температуры экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую и могут быть описаны выражением вида

$$b_E = b_E^0 \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n_b}, \quad (3)$$

где  $b_E^0$  — параметр квадратичной нелинейности при напряжении  $\sigma_0 = 1 \text{ кГ/см}^2$ ,  $n_b$  — показатель степени. Из температурных зависимостей  $b_E^0$  и  $n_b$  (рис. 2), полученных для ПММА, следует, что положение максимума функции  $b_E^0=f(T)$  соответствует минимуму функции  $n_b=f(T)$  и зависит от частоты механического воздействия. При этом на температурной зависимости тангенса угла механических

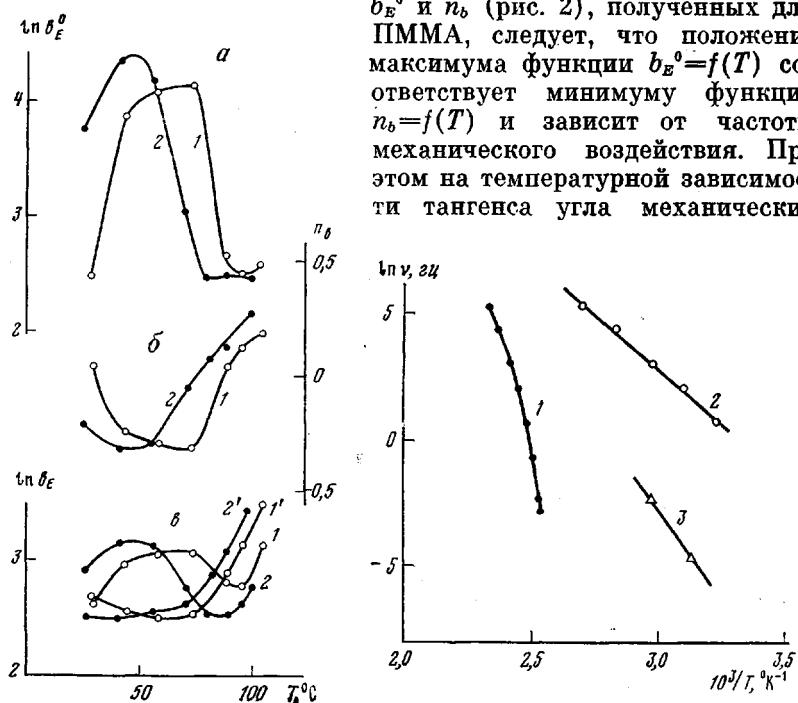


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости параметра  $b_E^0$  (а) показателя  $n_b$  (б) и параметра  $b_E$  (в) для ПММА при амплитудах относительной деформации  $\varepsilon=0,146$  (1, 2); 1,03% (1', 2') и частоте 0,1 (1, 1'); 0,01 гц (2, 2')

Рис. 3. Корреляционная диаграмма для ПММА, характеризующая положение максимумов

1, 3 —  $\tan \delta E$  и  $b_E^0$  соответственно (получено из измерений при деформации одноосного сжатия-растяжения), 2 —  $\tan \delta K$  (получено из измерений при деформации изотропного сжатия)

потерь нет пиков, соответствующих максимумам функций  $b_E^0=f(T)$ . В то же время на температурных зависимостях модулей Юнга и объемного сжатия наблюдаются незначительные изломы и, как отмечалось выше, в этой же температурной области проявляются небольшие максимумы  $\tan \delta_k$  и  $b_k$ . В работе [11] при изучении ползучести ПММА при сдвиге и растяжении были обнаружены релаксационные переходы на кривых  $\lg a_t=f(1/T)$ , где  $a_t$  — коэффициент температурного сдвига: в области температур  $-35\text{--}25^\circ$  с энергией активации  $17,8 \text{ ккал/моль}$  и в области  $28\text{--}80^\circ$  — с энергией активации  $42 \text{ ккал/моль}$ . На корреляционной диаграмме  $\ln v_{\max}=f\left(\frac{1}{T}\right)$ , построенной по нашим данным (рис. 3), проявляются два вторичных перехода по положению максимумов тангенса угла механических потерь  $\tan \delta_E$  с энергией активации  $17,14 \text{ ккал/моль}$  и по положению максимумов параметра квадратичной нелинейности  $b_E^0$  с энергией активации  $27,6 \text{ ккал/моль}$ .

Известно, что в области температур ниже  $T_c$  у некристаллических полимеров наблюдается вынужденная эластичность, связанная с размораживанием сегментальной подвижности полимеров под действием больших сдвиговых напряжений. При изучении влияния температуры и давления на характер разрушения ПС и ПММА при растяжении в области температур  $-10\text{--}+105^\circ$  было установлено [12], что переход от хрупкого разрушения к вязкому сдвигу с повышением температуры или понижением давления связан с двумя разными механизмами локального пластического деформирования (растрескиванием и вязким сдвигом), а не с релаксационными процессами. Изучение прочности ПММА с различной термической предысторией в стеклообразном состоянии показало [13], что отжиг существенно снижает, а закалка повышает предел прочности образцов. Если же судить по значениям модуля упругости Юнга, то предел прочности отожженных образцов должен быть наибольшим. Наличие большей доли свободного объема у закаленных образцов по сравнению с отожженными облегчает перестройку локальных связей полимера и повышает его механическую однородность, что ведет к возрастанию предела прочности.

Таким образом, хрупкость некристаллических полимеров, в частности ПММА, в значительной мере определяется свободным объемом, доля которого меняется в зависимости от температуры, внешнего давления и термической предыстории образцов. Максимум на кривой  $b_E^0=f(T)$  свидетельствует о «размораживании» определенной части свободного объема, так как большое значение параметра  $b_E$  при воздействии малых сдвиговых напряжений по сравнению с величиной параметра  $b_k$ , измеренного в условиях объемного сжатия, может определяться только изменением свободного объема при воздействии периодических напряжений растяжения-сжатия. С другой стороны, «размораживание» в области температур проявления максимума облегчает локальные перестройки перенапряженных связей и переводит полимер в механически более однородное состояние, о чем свидетельствует уменьшение величины параметра  $b_E$  при воздействии значительных амплитуд напряжения (рис. 2, *в*). Подобное же изменение  $b_E$  в зависимости от температуры и напряжения имеет место и для капролона (рис. 4). Влияние свободного объема на максимум  $b_E^0$  здесь проявляется значительно ярче, чем у ПММА в стеклообразном состоянии. Процесс перестройки перенапряженных связей при повышении амплитуды действующего напряжения у капролона также выражен отчетливее, чем у ПММА. Так, в температурной области  $80\text{--}120^\circ$  значение параметра  $b_E$  (рис. 3, *в*) в  $\sim 4\text{--}5$  раз меньше значения  $b_k$ , определенного в условиях изотропного сжатия. Область максимума кривой  $b_E^0=f(T)$  следует непосредственно за областью главного релаксационного перехода и примерно также смещается по температурной шкале при изменении частоты внешнего воздействия. Области максимума кривой  $\tan \delta_E=f(T)$  со-

отвечает минимум кривой  $b_E^0=f(T)$ , где отмечается весьма слабая зависимость параметра  $b_E$  от действующего значения напряжения (т. е. значения  $n_b$  близки к нулю). При этом величины параметра  $b_E$  несущественно превышают значения  $b_k$ , полученного в процессе изотропного сжатия.

Совсем иной характер зависимости от напряжения проявляет параметр  $b_E$  у таких кристаллических полимеров, как ПТФХЭ и ПТФЭ. В определенной температурной области для них характерно увеличение значения

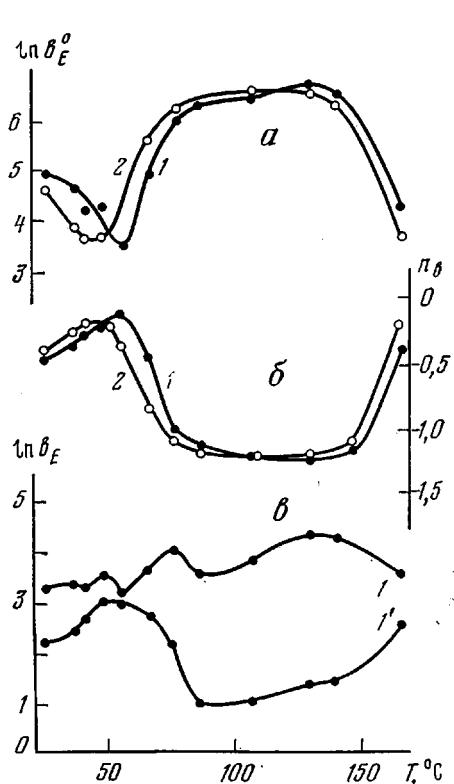


Рис. 4

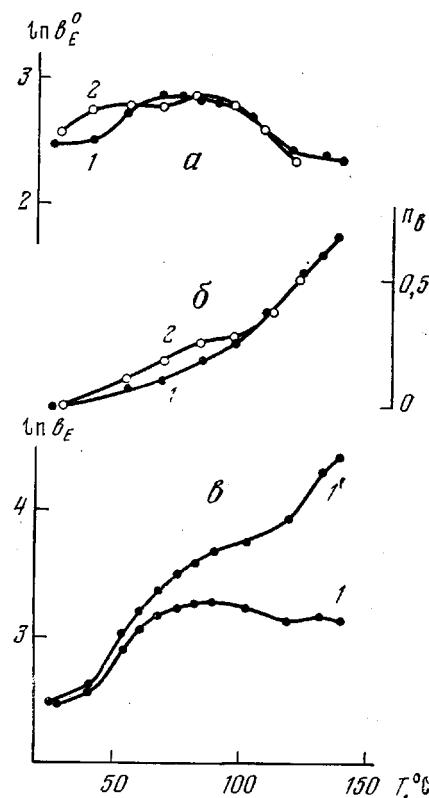


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости параметра  $b_E^0$  (а) показателя  $n_b$  (б) и параметра  $b_E$  (в) для капролона при амплитудах относительной деформации  $\varepsilon=0,09$  (1);  $1,03\%$  (1') и частоте 0,1 (1, 1'), 0,01 (2)

Рис. 5. Температурные зависимости параметра  $b_E^0$  (а) показателя  $n_b$  (б) и параметра  $b_E$  (в) для ПТФХЭ при амплитудах относительной деформации  $\varepsilon=0,14$  (1);  $1,03\%$  (1') и частоте 0,1 (1, 1'), 0,01 (2)

этого параметра с ростом амплитуды напряжения. Так, изучение зависимости  $b_E^0=f(T)$  для ПТФХЭ (рис. 5, а) показало, что проявляющийся максимум  $b_E^0$  по своему температурно-частотному положению совпадает с максимумами механических потерь при деформации растяжения-сжатия и изотропного сжатия. Кроме того, кривая  $b_E^0=f(T)$  почти совпадает с кривой  $b_k=f(T)$ . С увеличением амплитуды напряжения параметр  $b_E$  растет (рис. 5, в) тем интенсивнее, чем выше температура. Показатель  $n_b$  определяет интенсивность возрастания параметра  $b_E$  с увеличением напряжения (рис. 5, б). В интервале температур 20–100° показатель  $n_b$  проявляет зависимость от частоты внешнего воздействия, а выше 100° интенсивно возрастает, не проявляя зависимости от частоты. В результате значения параметра  $b_E$  при высоких температурах и при воздействии больших

напряжений весьма велики. Известно, что ПТФХЭ проявляет так называемую высокотемпературную хрупкость. То же самое обнаружено и в наших экспериментах, что позволяет связать большие величины параметра квадратичной нелинейности в условиях воздействия больших напряжений с локальными перенапряжениями отдельных связей, т. е. со значительной механической неоднородностью образцов. Можно также заключить, что вклад влияния свободного объема в величину параметра  $b_E$  незначителен, так как кривая  $b_E^0 = f(T)$  в широком интервале температур мало отличается от кривой  $b_k = f(T)$ . Это соображение позволяет связать значительные величины  $b_E$  с большой механической неоднородностью ПТФХЭ в исследованном диапазоне температур.

Для ПТФЭ также наблюдается возрастание параметра  $b_E$  с ростом амплитуды напряжения. Это отчетливо проявляется на температурной

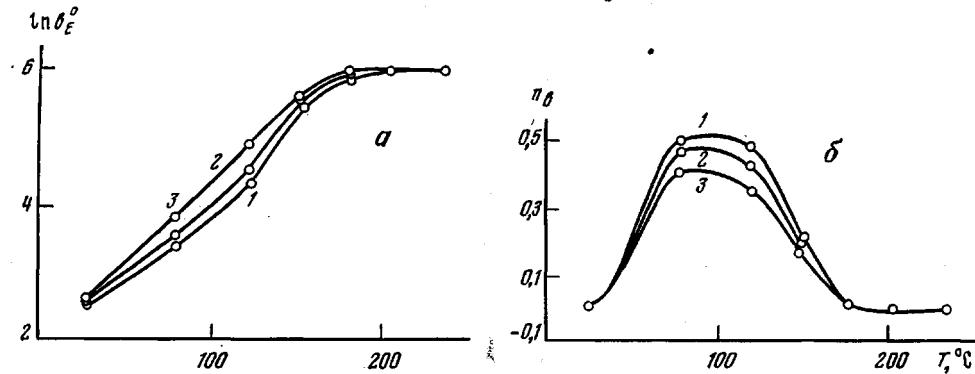


Рис. 6. Температурные зависимости параметра  $b_E^0$  (а) показателя  $n_b$  (б) для ПТФЭ, снятые на частотах 1 (1); 0,1 (2); 0,01 гц (3)

зависимости показателя  $n_b$  (рис. 6, б). В области температур 30–170° показатель  $n_b$  положителен и достигает максимума, величина которого зависит от частоты внешнего воздействия. За пределами этой области  $n_b=0$ . Отметим, что интервал изменения показателя  $n_b$  характеризуется возникновением молекулярной подвижности в так называемой паракристаллической фазе [7, 8]. В этой же области температур наблюдается возрастание параметра  $b_E^0$  (рис. 6, а), который достигает предела при 180° и в дальнейшем остается постоянным в указанном диапазоне температур. При этом значение параметра  $b_E^0$  во много раз превышает  $b_k$ , соответствующий изотропному сжатию. Такие большие величины параметра  $b_E^0$  можно объяснить только влиянием свободного объема на способность ПТФЭ к развитию деформации под действием сдвиговых напряжений.

Изучение характера изменения параметра квадратичной нелинейности твердых полимеров показало, что при воздействии напряжений изотропного сжатия зависимости  $b_k = f(T)$  для полимеров разных классов имеют близкие значения. Областям релаксационных переходов соответствуют максимумы кривых  $b_k = f(T)$ . Величина параметра  $b_k$  отражает механическую неоднородность полимера и характер межмолекулярных взаимодействий, не проявляя в исследованном диапазоне зависимости от амплитуды напряжения. Стеклообразному состоянию полимеров отвечают большие значения параметра  $b_k$ , чем высокоэластическому.

Наоборот, параметр квадратичной нелинейности, определенный в условиях растяжения-сжатия, обнаруживает весьма сильную зависимость от типа полимера, его физического состояния и величины действующего напряжения. Такой характер изменения параметра  $b_E$  объясняется тем, что величина его определяется, с одной стороны, межмолекулярным вза-

имодействием, неоднородность которого отчетливо проявляется при сдвиговых деформациях, а с другой — влиянием изменения объема тела в процессе деформирования на сдвиговую жесткость полимера.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
5 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Tautz, L. Strobel, Kolloid-Z. und Z. für polymere*, 202, 33, 1965.
2. *A. Zosel, Kolloid-Z und Z. für Polymere*, 199, 113, 1964.
3. *Дж. Гершфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей*, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 743.
4. *R. E. Barker, Appl. Phys.* 38, 4234, 1967.
5. *M. B. Белоостоцкий, Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Р. А. Степанов, Механика полимеров*, 1977, 163.
6. *В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров*, Изд-во МГУ, 1960, стр. 93.
7. *Л. А. Квачева, И. И. Перепечко, Акуст. ж.*, 18, 408, 1972.
8. *И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед.*, Б9, 116, 1967.
9. *Ю. В. Зеленев, А. Г. Новиков, Заводск. лаб.*, 1968, № 10, 1262.
10. *Ю. В. Зеленев, А. Г. Новиков, Заводск. лаб.*, 1970, № 2, 235.
11. *E. V. Thompson, J. Polymer Sci.*, 6, A-2, 433, 1968.
12. *K. Matsushige, S. V. Radcliffe, E. Baer, J. Appl. Polymer Sci.*, 20, 1853, 1976.
13. *Ю. В. Зеленев, Докторская диссертация, Москва, МОПИ им. Н. К. Крупской*, 1971.

---

#### FEATURES OF NONLINEAR MECHANICAL RELAXATION PROPERTIES IN SOME PARTIALLY-CRYSTALLINE POLYMERS

*Novikov A.G., Zelenev Yu. V.*

#### Summary

The investigation of mechanical relaxation properties of polymers shows that in the some cases the dependence of manifestation of the relaxation processes upon the kind of stressed state is observed. For the various classes of polymers there are the various manifestations of (for example) creep under shearing, extension and compression. Dynamical modulus measured under slow extension of polymers is a linear function of degree of stretching beginning with very small deformations under which no any structure variations occure. The effects corresponding to the variation of specimen volume under compression or extension are usually called as a square nonlinearity. In order to quantitatively characterize the squar nonlinearity the parameter  $b_E$  (or  $b_R$ ), that is the power-function of stresses, and respective the power index  $n_b$  are suggested.

---