

УДК 541.64:539.3

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И ФЛУКТУАЦИОННЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СТЕКОЛ

© 1998 г. Д. С. Сандитов, С. Ш. Сангадиев

Бурятский государственный университет
670000 Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Поступила в редакцию 02.12.97 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Коэффициент Пуассона аморфных полимеров и неорганических стекол μ является функцией среднеквадратичных смещений кинетических единиц $\langle r_m^2 \rangle$, ответственных за стеклование. Мерой $\langle r_m^2 \rangle$ может служить линейный размер объема флюктуационной дырки v_h , соответствующий предельной деформации межатомных связей. Установлена линейная зависимость величины $(1 - 2\mu)$ от v_h . Наблюдается вполне определенная связь коэффициента Пуассона стеклообразных систем с решеточным параметром Грюнайзена и долей флюктуационного свободного объема, замороженной при температуре стеклования.

ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент Пуассона по определению равен отношению поперечной деформации твердого тела ($\epsilon_z = \Delta d/d_0$) к его продольному удлинению ($\epsilon_x = \Delta l/l_0$) при одноосном растяжении: $\mu = -\epsilon_z/\epsilon_x$. Он характеризует приращение объема системы при одноосной деформации

$$\frac{dV}{V} = \epsilon_x(1 - 2\mu) \quad (1)$$

и может колебаться в пределах [1]

$$-1 < \mu < 0.5 \quad (2)$$

Значение $\mu = 0$ достигается у пористых тел, не меняющих при растяжении поперечных размеров. У твердых тел типа резины, у которых легко меняется форма при малом изменении объема, величина μ близка к 0.5. Обычно значение μ находится в интервале 0.2–0.4. Существуют тела с отрицательным коэффициентом Пуассона, которые при одноосном растяжении не сжимаются в поперечном направлении, а, наоборот, расширяются. В самом деле, недавно появилось сообщение о синтезе полимерного изотропного пеноматериала с отрицательным значением $\mu = -0.7$ [2].

Коэффициент Пуассона является структурно более чувствительной характеристикой в сравнении с упругими модулями [3]. Представляет интерес продолжение работ по установлению взаимосвязи между величиной μ и известными характеристиками твердых тел [2–5].

В настоящей работе рассмотрена связь коэффициента Пуассона ряда аморфных полимеров и неорганических стекол с флюктуационным свободным объемом.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

У металлов коэффициент Пуассона зависит не только от типа кристаллической решетки, но и от ее тепловых колебаний. Из известного уравнения для параметра Грюнайзена γ , характеризующего ангармонизм колебаний решетки, следует равенство [4]

$$(1 - 2\mu) = \frac{\alpha E V}{\gamma C_V}, \quad (3)$$

где α – коэффициент теплового расширения, E – модуль упругости, C_V – теплоемкость при постоянном объеме $V = \text{const}$. Все величины в правой

части этого равенства связаны с тепловыми колебаниями атомов в решетке и с температурой Дебая θ .

Произведение $\theta\sqrt{m}$ (m – атомная масса) является функцией среднеквадратичного смещения атома из равновесного положения $\langle r_m^2 \rangle$. По отношению к зависимости величины $(1 - 2\mu)$, связанной с относительным изменением объема (1), от $\theta\sqrt{m}/T_i$ (T_i – температура испарения) металлы делятся на несколько групп [4]. Для кубических кристаллов с гранецентрированной и объемно-центрированной решетками величина $(1 - 2\mu)$ оказывается линейной функцией $\theta\sqrt{m}/T_i$.

Можно предположить, что аналогичная зависимость должна иметь место и в случае изотропных стеклообразных систем. При этом за меру $\langle r_m^2 \rangle$ удобно принять объем флюктуационной дырки [6–9]

$$v_h = (\langle x_m^2 \rangle \langle y_m^2 \rangle \langle z_m^2 \rangle)^{1/2}, \quad (4)$$

где $\langle x_m^2 \rangle$, $\langle y_m^2 \rangle$ и $\langle z_m^2 \rangle$ – среднеквадратичные смещения атомов по соответствующим осям.

Было показано [6, 7], что флюктуационный свободный объем

$$V_f = v_h N_h$$

(N_h – число дырок) принципиально отличается от классического свободного объема по Ван-дер-Ваальсу V_F , ибо здесь речь идет не о пустотах между атомами V_F , а о локальных флюктуационных смещениях частиц.

Объем флюктуационной дырки рассчитывают по формуле [9]

$$v_h = \frac{3(1 - 2\mu)kT_c}{f_c E} \quad (5)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, $f_c = (V_f/V)_{T_c}$ – для флюктуационного свободного объема, замороженная при температуре стеклования T_c , причем у большинства аморфных полимеров и стекол $f_c \approx \text{const}$ [9, 10].

На первый взгляд, не так просто увидеть связь между формулами (4) и (5) для одной и той же величины v_h . Существование такой связи можно пояснить с помощью теории гармонического осциллятора, согласно которой среднеквадратичное смещение осциллятора из равновесного положения определяется выражением вида $\langle r^2 \rangle = kT/a$, где a – коэффициент квазиупругой силы, причем при $T = T_c$ имеем

$$\langle r_m^2 \rangle = kT_c/a, \quad (6)$$

поскольку v_h в формулах (4) и (5) представляет собой объем дырки, куда может перескочить кинетическая единица (атом, группа атомов), ответственная за процесс стеклования (размягчения). В соответствии с соотношением (5) объем флюктуационной дырки пропорционален аналогично му отношению

$$v_h \sim kT_c/E, \quad (7)$$

где мгновенный модуль упругости E непосредственно выражается через коэффициент квазиупругой силы и среднее межатомное расстояние: $E = a/r_0$. Из этих соображений видно, что объем флюктуационной дырки (5) должен быть тесно связан со среднеквадратичными смещениями атома

$$v_h \sim \langle r_m^2 \rangle r_0, \quad (8)$$

что согласуется с уравнением типа (4).

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициент Пуассона и объем дырки

Формулу (5) перепишем в виде

$$3(1 - 2\mu) = \left(\frac{f_c E}{kT_c}\right) v_h \quad (9)$$

Если величина μ определяется объемом дырки v_h , множитель $(f_c E/kT_c)$ должен быть постоянным. Как видно из табл. 1, для семи фосфатных стекол, которые можно рассматривать как неорганические

Таблица 1. Коэффициент Пуассона и параметры теории свободного объема стеклообразных систем (использованы данные [12, 15])

Образец, №	Стекло	T_c , К	μ	$E \times 10^{-1}$, МПа	$H_v \times 10^{-1}$, МПа	f_c	$v_h, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	v_h/v	$(f_c E/kT_c)$, $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$								
	Na_2O , мол. %								
1	0	—	0.170	7450	692	0.030	—	0.65	—
2	16	—	0.218	6144	442	0.026	—	0.53	—
3	20	—	0.235	5756	405	0.026	—	0.52	—
4	33.3	—	0.255	5993	364	0.028	—	0.44	—
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$								
	Na_2O , мол. %								
5	0	778	0.197	4333	360	0.018	15.1	0.67	—
6	5	729	0.226	5042	370	0.025	7.9	0.54	—
7	20	793	0.250	6722	450	0.016	9.2	0.55	—
8	30	716	0.265	5529	350	0.025	6.1	0.47	—
	$\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$								
	Li_2SO_4 , мол. %								
9	0	523	0.294	3610	175	0.016	9.5	—	0.13
10	10	451	0.300	4140	200	0.014	7.9	—	0.15
11	20	447	0.303	4210	200	0.013	8.2	—	0.14
12	30	429	0.304	4230	215	0.014	7.2	—	0.16
	$\text{NaPO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$								
	Na_2SO_4 , мол. %								
13	10	496	0.299	3730	195	0.016	8.5	—	0.14
14	20	493	0.292	3550	190	0.016	9.2	—	0.14
15	30	490	0.288	3540	180	0.015	9.9	—	0.13

полимеры [9, 11], этот множитель оказывается практически постоянным

$$\left(\frac{f_c E}{kT_c}\right) = \text{const} \approx 0.14 \text{ моль/см}^3, \quad (10)$$

несмотря на значительные изменения $E = 35400-42300$ МПа и $T_c = 429-523$ К. Для этих стекол использованы данные [11, 12].

Таким образом, согласно выражению (9), линейная зависимость $(1 - 2\mu)$ от v_h наблюдается для тех стеклообразных систем (рис. 1а), у которых выполняется равенство (10). У линейных аморфных полимеров имеет место пропорциональная зависимость между модулем упругости и температурой стеклования $E/T_c \approx \text{const}$ [13] и, кроме того, $f_c \approx \text{const} \approx 0.025$ [9, 10]. Поэтому для них

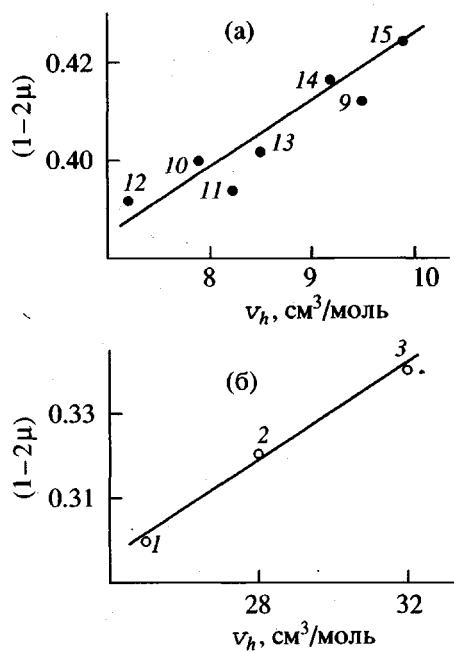


Рис. 1. Зависимость $(1 - 2\mu)$ от объема флюктуационной дырки v_h для фосфатных стекол (а) и аморфных полимеров (б). а: номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1; б: 1 – ПВХ, 2 – ПС, 3 – ПММА.

справедливо условие (10), и величина $(1 - 2\mu)$ должна быть пропорциональной объему дырки v_h , что подтверждает рис. 1б. Величина v_h рассчитана по формуле (5). Экспериментальные данные о величинах E , T_c , f_c и μ взяты из работ [8–10, 14]. Аналогичная линейная зависимость $(1 - 2\mu)$ от относительного объема флюктуационной дырки v_h/v наблюдается для неорганических стекол (рис. 2). Необходимые данные для них имеются в справочниках [15, 16].

Ранее было показано [9], что отношение микротвердости ряда неорганических стекол к их модулю упругости является функцией коэффициента Пуассона

$$\frac{H_v}{E} \cong \frac{(1 - 2\mu)}{6(1 + \mu)} \quad (11)$$

В свою очередь из соотношений теории флюктуационного свободного объема [11, 17]

$$\frac{v_h}{v} = \frac{\ln(1/f_c)}{3\gamma_L} \text{ и } \gamma_L = E/6H_v \quad (12)$$

($v = V/N$ – объем, приходящийся на кинетическую единицу, γ_L – решеточный параметр Грюнайзена)

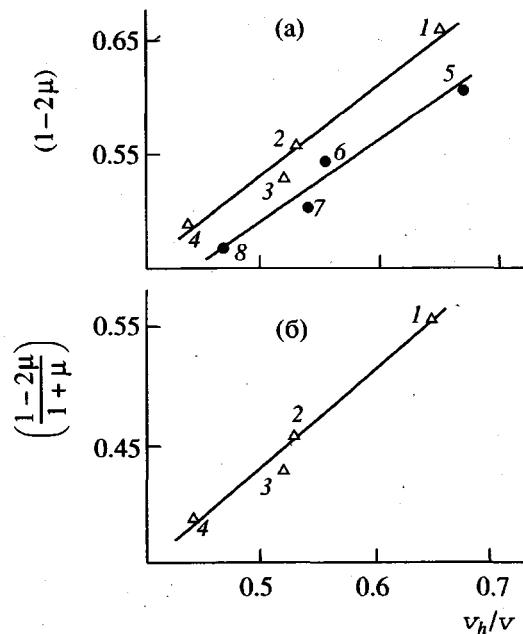


Рис. 2. Зависимость величины $(1 - 2\mu)$ (а) и отношения $(1 - 2\mu)/(1 + \mu)$ (б) от относительного объема флюктуационной дырки v_h/v для стеклообразных систем. Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 1.

следует связь относительного объема дырки с отношением H_v/E :

$$\frac{v_h}{v} = \frac{2H_v}{E} \ln\left(\frac{1}{f_c}\right) \quad (13)$$

Поэтому между $(1 - 2\mu)/(1 + \mu)$ и относительным объемом дырки (v_h/v) наблюдается линейная корреляция. В самом деле, из рис. 2б видно, что зависимость $(1 - 2\mu)/(1 + \mu)$ от (v_h/v) для силикатных стекол является линейной

$$\left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu}\right) \sim \frac{v_h}{v} \quad (14)$$

Здесь использованы (табл. 1) экспериментальные данные [15] о μ , а относительный объем дырки v_h/v рассчитан по формуле (13). Величина f_c вычислена по данным о температурной зависимости вязкости в области стеклования [15, 16] с помощью уравнения Вильямса–Ландела–Ферри [9, 10]. По-видимому, корреляция вида (14) имеет место и для линейных аморфных полимеров. В этом случае при расчете v_h/v по уравнению (13) вместо H_v надо брать предел текучести σ_B [8].

Таблица 2. Коэффициент Пуассона и доля флюктуационного свободного объема аморфных полимеров и неорганических стекол [18]

Образец, №	Стекло*	μ	$\alpha_c \times 10^6$	$\alpha_l \times 10^6$	T_c, K	$\Delta\alpha T_c$	f_c	$\gamma_L \approx \frac{1+\mu}{1-2\mu}$
			град ⁻¹					
1	Полиакрилат	0.40	220	545	378	0.123	0.039	7.0
2	Поливинилацетат	0.39	266	664	301	0.120	0.038	6.3
3	Поливинилхлорид	0.38	200	525	354	0.115	0.036	5.7
4	Полистирол	0.37	169	459	370	0.107	0.032	5.3
5	Полибутадиен	0.32	195	677	189	0.091	0.026	4.1
6	Полизопрен	0.31	158	593	200	0.087	0.024	3.4
7	$Cs_2O \cdot 3B_2O_3$	0.29	43.0	173	693	0.090	0.025	3.1
8	Телевизионный экран 8209	0.26	30.3	136	785	0.083	0.022	2.6
9	Телевизионная трубка 8198	0.25	28.9	142	703	0.079	0.021	2.5
10	$Na_2O \cdot 3B_2O_3$	0.215	24.7	140	693	0.080	0.021	2.1
11	“Керан” 8558	0.213	14.8	96	948	0.077	0.020	2.1
12	$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	0.145	13.2	116	693	0.071	0.019	1.6
13	Тяжелый флинт SF64	0.264	29.3	206	851	0.150	0.054	2.7
14	Флинтглас F51	0.257	32.7	240	688	0.142	0.049	2.6
15	Тяжелый флинт SF16	0.232	27.9	208	716	0.129	0.043	2.3
16	Флинтglas F2	0.225	25.9	213	705	0.131	0.044	2.2
17	Стекло для спаев с коваром 8250	0.190	15.2	157	763	0.108	0.033	1.9
18	Стекло “Дуран-50”	0.170	11.3	132	803	0.907	0.028	1.8

* Обозначения стекол по каталогу фирмы “Шотт” [18].

Коэффициент Пуассона и доля флюктуационного свободного объема

Как и следовало ожидать, наблюдается взаимосвязь между величиной $(1 - 2\mu)$ и долей флюктуационного свободного объема аморфных полимеров и неорганических стекол f_c , определенной с помощью соотношения [9, 18, 19]

$$\Delta\alpha T_c = f_c \ln(1/f_c), \quad (15)$$

где $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_c)$ – скачок коэффициента объемного теплового расширения при температуре стеклования, α_l и α_c – коэффициент теплового

расширения соответственно выше и ниже T_c (табл. 2). На графике зависимости $(1 - 2\mu)$ от f_c как для аморфных полимеров, так и для ряда неорганических стекол точки ложатся на одну и ту же кривую (рис. 3а).

Объемная доля флюктуационного свободного объема f_c зависит не только от объема дырки v_h , но и от числа флюктуационных дырок в единице объема $n_h = N_h/V$

$$f_c = v_h n_h \quad (16)$$

В свою очередь плотность дырок N_h является довольно сильной функцией величины v_h за счет экспоненциальной зависимости $N_h(v_h)$ [9, 20]

$$\frac{N_h}{N} = \exp\left(-\frac{\epsilon_h + v_h P}{kT}\right) \quad (17)$$

(ϵ_h – энергия образования дырки объемом v_h). По-видимому, этим обусловлен разный ход зависимостей $(1 - 2\mu)$ от f_c , с одной стороны, и от v_h , с другой: с ростом f_c величина $(1 - 2\mu)$ падает (рис. 3а), тогда как с увеличением v_h она линейно возрастает (рис. 1, 2).

Доля флюктуационного свободного объема стеклообразных систем пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена γ_L , характеризующему ангармонизм колебаний решетки [21]

$$f_c = (kT_c/Kv)\gamma_L \quad (18)$$

где $(kT_c/Kv) \approx \text{const}$, K – модуль объемного сжатия ($K \sim T_c$ [13]), а величина γ_L в первом приближении выражается через коэффициент Пуассона [5, 11]

$$\gamma_L = \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \quad (19)$$

Поэтому следует ожидать линейную корреляцию между $(1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ и f_c

$$\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \sim f_c \quad (20)$$

В самом деле, рис. 5б подтверждает ожидаемую корреляцию. Здесь использованы экспериментальные данные Коенена [18]. Величина f_c вычислена (табл. 2) по формуле (15). Как видно, по отношению к данной зависимости исследованные полимеры и стекла делятся на три класса.

Коэффициент Пуассона и структура полимеров

При обсуждении связи коэффициента Пуассона аморфных полимеров со свободным объемом ранее под последним подразумевали классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу $V_F = (V - b)$, где V – объем системы, b – учетверенный собственный объем молекул [3, 14]. В отличие от V_F индекс флюктуационного свободного объема V_f мы обозначаем через f . С точки зрения концепции флюктуационного свободного объема рассмотрим связь коэффициента Пуассона аморф-

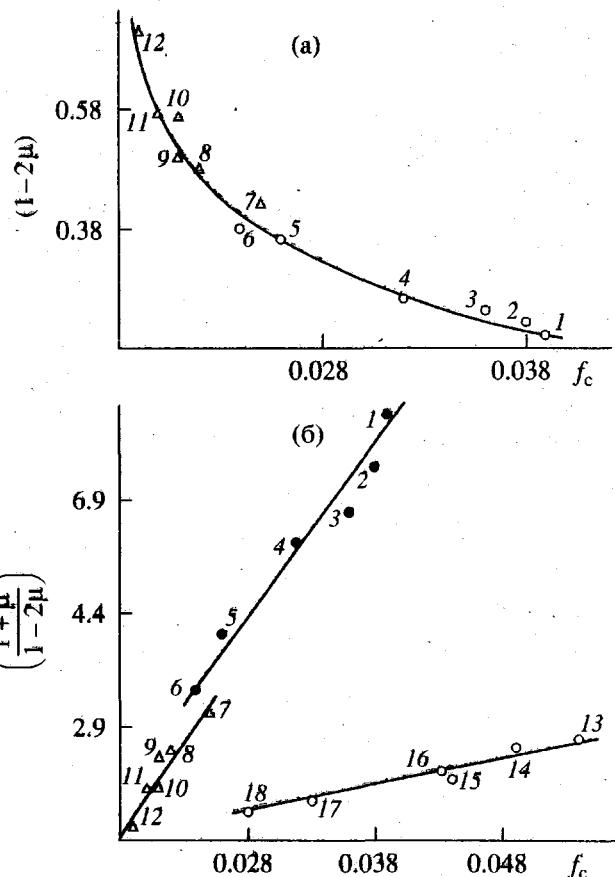


Рис. 3. Зависимость величины $(1 - 2\mu)$ (а) и отношения $(1 + \mu)/(1 - 2\mu)$ (б) от доли флюктуационного свободного объема f_c аморфных полимеров (1–6) и неорганических стекол (7–18). Номера точек соответствуют номерам стекол в табл. 2.

ных полимеров с особенностями структуры. При этом воспользуемся экспериментальными данными Перепечко с сотр. [14, 22, 23].

Как видно из соотношений (18)–(20), чем сильнее выражена нелинейность межатомных сил [11] и, следовательно, чем больше доля флюктуационного свободного объема f_c , тем выше должно быть значение коэффициента Пуассона аморфных полимеров.

Если исходить из этого, следует ожидать рост μ при замещении легких атомов более крупными тяжелыми атомами. При таком замещении ван-дер-ваальсовый свободный объем V_F уменьшается, однако растет нелинейность межатомных сил (ангармонизм колебаний решетки), что приводит к возрастанию флюктуационного свободного объема f_c . В самом деле, минимальным значением μ обладает ПЭ, у которого роль боковых привесков играют легкие атомы водорода. Замещение

атомов водорода более крупными и тяжелыми атомами фтора при переходе от ПЭ к ПТФЭ вызывает существенное увеличение μ (от 0.25 до 0.33 [14]). Далее, при замене атома фтора атомом хлора наблюдается еще больший рост μ (от 0.33 у ПТФЭ до 0.37 у политрифторметилена).

Если коэффициент Пуассона действительно связан с решеточным параметром Грюнайзена γ_L и с флуктуационным свободным объемом f_c , то полимеры с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием при прочих равных условиях должны иметь меньшие значения μ . У ПВХ полярные группы обеспечивают достаточно эффективное межмолекулярное взаимодействие. По-видимому, по этой причине у него коэффициент Пуассона несколько ниже, чем у поливинилфторида, хотя атом хлора крупнее и тяжелее, чем атом фтора. У ПС боковые привески представляют собой фенильные группы, соединенные межмолекулярными связями. Очевидно, поэтому, несмотря на громоздкие боковые привески, у него сравнительно низкое значение $\mu = 0.32$.

Наличие у ПК в основной цепи фенильных групп и двух групп CH_3 в качестве боковых привесков в каждом повторяющемся звене приводит к росту нелинейности межатомных сил (величины γ_L) и флуктуационного свободного объема и, как следствие, к высокому значению $\mu = 0.37$.

При нагревании аморфных полимеров растут амплитуды колебаний атомов и доля флуктуационного свободного объема. Поэтому при повышении температуры аморфных полимеров наблюдается монотонное повышение коэффициента Пуассона [14].

Термодинамический параметр Грюнайзена γ_T , рассчитанный по известному уравнению Грюнайзена, как у аморфных полимеров, так и у неорганических стекол близок к единице: $\gamma_T = \alpha KV/C_v \approx 1$. Предполагается, что величина γ_T отражает ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим модам колебаний [11, 24]. Введение двух параметров Грюнайзена в случае полимерных систем γ_T и γ_L обусловлено наличием в них по крайней мере двух основных типов связей и соответственно двух типов колебаний. Внутри полимерной цепи между атомами действуют сильные ковалентные связи, а между цепями – более слабые межмолекулярные связи. Они имеют разные степени ангармонизма. У ионных кристаллов с одной системой межатомных связей нет надобности в делении γ на γ_L и γ_T (более подробно см. обзор [24]): $\gamma_L = \gamma_T = \gamma \approx 2-3$.

Если в случае аморфных полимеров решеточный параметр Грюнайзена γ_L характеризует ангармонизм колебаний межмолекулярных связей ($\gamma_L \approx 3-7$, табл. 2), то у щелочносиликатных и других подобных неорганических стекол ($\gamma_L \approx 2-3$) он определяется ангармонизмом колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода [11, 24]. Как видно из табл. 2, при замещении ионов щелочных металлов в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{Cs}$ в щелочноборатных стеклах $\text{R}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) наблюдается возрастание решеточного параметра Грюнайзена от 1.6 до 3.1, что в свою очередь приводит к росту флуктуационного свободного объема f_c от 0.019 до 0.025 (свободный объем по Ван-дер-Ваальсу V_F должен уменьшаться). Как и следовало ожидать, в результате замены легкого иона лития более крупными ионами натрия и цезия увеличивается коэффициент Пуассона от 0.145 до 0.290 (табл. 2).

Таким образом, из приведенных выше данных следует вполне определенная связь коэффициента Пуассона аморфных полимеров и неорганических стекол с решеточным параметром Грюнайзена и долей флуктуационного свободного объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ландау Л.Д., Либшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965. С. 204.
- Берлин А.А., Ротенберг Л., Басерт Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 619.
- Кузьменко В.А. Новые схемы деформирования твердых тел. Киев: Наукова думка, 1973. С. 199.
- Микитшин С.И. // Физ.-хим. механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84.
- Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 869.
- Нечитайло В.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1979.
- Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1389.
- Сандитов Д.С., Козлов Г.В., Сандитов Б.Д. // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 683.
- Сандитов В.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. С. 256.
- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 535.
- Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. С. 261.
- Сандитов Д.С., Мамошин В.Л., Архипов В.Г. // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 593.

13. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 4. С. 561.
14. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. С. 271.
15. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, 1973. Т. 1. С. 444.
16. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, 1977. Т. 2. С. 586.
17. Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 1. С. 174.
18. Coenen M. Sprung im Ausdehnungskoeffizienten und Leerstellenkonzentration bei T_g von glasigen Systemen // Glastechn. Ber. 1977. B. 50. № 4. S. 74.
19. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. С. 256.
20. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1945. С. 424.
21. Сандитов Д.С. // Физ. и хим. стекла. 1991. Т. 17. № 4. С. 535.
22. Перепечко И.И., Голубь П.Д. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 604.
23. Сорокин В.Е., Перепечко И.И. // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 18.
24. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 6. С. 549.

The Poisson Ratios and Fluctuation Free Volumes of Amorphous Polymers and Glasses

D. S. Sanditov and S. Sh. Sangadiev

Buryat State University, ul. Smolina 24a,
Ulan-Ude, Buryatia, 670000 Russia

Abstract—The Poisson ratios μ of an amorphous polymer or an inorganic glass is a function of the midsquare shift $\langle r_m^2 \rangle$ of the kinetic units responsible for the glass transition. The $\langle r_m^2 \rangle$ value can be represented by a linear dimension of the fluctuation hole volume v_h corresponding to the maximum possible deformation of interatomic contacts. It is found that the $(1 - 2\mu)$ value is proportional to v_h . A relationship is established between the Poisson ratio of glassy systems, on the one hand, and the Grüneisen constant and the fraction of the fluctuation free volume frozen at a temperature of the glass transition, on the other hand.