

УДК 541.64.539.3

ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА И КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ¹

© 2006 г. Б. Д. Сандитов*, Ш. Б. Цыдышов**, Д. С. Сандитов**, В. В. Мантатов*

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

**Бурятский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук
670047 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

Поступила в редакцию 08.02.2006 г.
Принята в печать 28.02.2006 г.

Для аморфных полимеров и стекол проведен расчет решеточного параметра Грюнайзена из данных о коэффициенте Пуассона. Если термодинамический параметр Грюнайзена стеклообразных полимеров характеризует ангармонизм, усредненный по внутрицепочечным и другим колебательным модам, то решеточный параметр выражает ангармонизм межцепочных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием. У щелочносиликатных стекол решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармоничность колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода.

Недавно на основе представлений физики твердого тела и теории упругости установлена связь между двумя важными характеристиками твердых тел – параметром Грюнайзена γ_2 и коэффициентом Пуассона μ [1]

$$\gamma_2 = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \mu}{2 - 3\mu} \right), \quad (1)$$

где γ_2 назван “упругим параметром Грюнайзена”. Примечательно то, что для большинства металлов, ионных и молекулярных кристаллов значение γ_2 совпадает с величиной термодинамического параметра Грюнайзена γ_D , который считается сугубо экспериментальной величиной и выражается через коэффициент объемного теплового расширения β , изотермический модуль всестороннего сжатия B , мольный объем V и мольную теплоемкость при постоянном объеме C_V [2–4]

$$\gamma_D = \frac{\beta B V}{C_V} \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-01-00071а).

E-mail: sanditov@bsu.ru (Сандитов Дамба Сангадиевич).

Для ряда веществ, в частности для редкоземельных металлов, наблюдается существенная разница между γ_2 и γ_D [1]. Причины расхождения пока не ясны и требуют дополнительных исследований. Однако прежде всего удивляет не расхождение γ_2 и γ_D для отдельных систем, а хорошее совпадение γ_2 с γ_D для многих кристаллических твердых тел [1]. Установление однозначной связи (1) между характеристикой нелинейности сил межатомного взаимодействия $\gamma_2 \approx \gamma_D$ и известным параметром линейной теории упругости μ – довольно неожиданный результат, несомненно представляющий научный и практический интерес.

В настоящей работе исследуется применение формулы (1) к аморфным органическим полимерам и неорганическим стеклам, что может дать полезные сведения о физическом смысле связи параметра Грюнайзена с коэффициентом Пуассона.

Значения термодинамического параметра Грюнайзена γ_D у стеклообразных полимеров и неорганических стекол совпадают и составляют ~0.5–1 (табл. 1) [3–7]. По-видимому, значение порядка единицы ($\gamma_D \approx 1$) характерно для большин-

ства некристаллических твердых тел с неупорядоченной структурой.

В отличие от металлов для исследованных стеклообразных систем упругий параметр Грюнайзена $\gamma_2 \approx 1.5\text{--}3.5$, рассчитанный по формуле (1), заметно превышает γ_D для аморфных полимеров – примерно в 2–3 раза (табл. 2).

Имеются основания полагать, что основной причиной расхождения в значениях γ_2 и γ_D у полимерных стекол является наличие в них по крайней мере двух разных систем межатомных связей и соответственно двух разных типов колебаний [2–5]. Вдоль цепи макромолекулы атомы соединены сильными ковалентными связями С–С, а соседние цепи – более слабыми межмолекулярными связями. Они имеют разные степени ангармонизма. Внутрицепные колебания относятся к высокочастотным и обладают слабым ангармонизмом, тогда как низкочастотные межцепные колебания отличаются сильным ангармонизмом [2–4].

Поэтому для полимеров целесообразно ввести два параметра Грюнайзена – термодинамический γ_D и решеточный (квазирешеточный) γ_L . Решеточный параметр Грюнайзена отражает ангармоничность межцепных колебаний, связанных с межмолекулярным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием ($\gamma_L \approx 2\text{--}5$ [3–7]), а термодинамический параметр выражает ангармонизм, усредненный по внутрицепным и другим колебательным модам ($\gamma_D \approx 0.5\text{--}1$ [3–7]). В идеальном случае следовало бы измерять γ_i для каждой колебательной моды, что практически невозможно реализовать, поэтому на данном этапе приходится довольствоваться фактически условным делением γ на γ_L и γ_D в соответствии с двумя основными типами колебаний.

В связи с этим возникает вопрос, какой же параметр Грюнайзена рассчитывается с помощью формулы (1) на основе данных о коэффициенте Пуассона? Естественно предположить, что для аморфных полимеров коэффициент Пуассона μ определяется главным образом межмолекулярным взаимодействием между участками соседних цепей. Следует ожидать, что γ_2 в формуле (1) имеет смысл решеточного параметра Грюнайзена $\gamma_2 = \gamma_L$. Данные табл. 2 подтверждают в целом такое предположение: значения $\gamma_2 \approx 2\text{--}3$, следующие из данных о μ , практически совпадают с ве-

Таблица 1. Термодинамический параметр Грюнайзена стеклообразных органических полимеров и неорганических стекол

Стекло	γ_D (формула (2))	Литература
ПММА	0.82	[4, 5]
ПС	0.79	[4, 5]
ПП	0.96	[4, 5]
ПОМ	0.51	[4, 5]
ПЭВП	0.52	[4, 5]
ПЭНП	0.38	[4, 5]
ПТФЭ	0.40	[4, 5]
ПЭО	1.02	[4, 5]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (33.3 мол. % Na_2O)	1.1	[3, 6, 7]
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (33.3 мол. % K_2O)	0.8	[3, 6, 7]
B_2O_3	0.5	[3, 6, 7]
$\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ (33.3 мол. % K_2O)	0.9	[3, 6, 7]
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{LiSrAlB}_6$ (20 мол. % LiSrAlB_6)	1.0	[7]
$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{LiSrAlB}_6$ (70 мол. % LiSrAlB_6)	1.1	[7]
CdGeAs_2	0.7	[3, 7]

личинами $\gamma_L \approx 2\text{--}5$, полученными другими способами [2–7]. Следовательно, упругий параметр Грюнайзена γ_2 можно рассматривать как решеточный и обозначать через γ_L .

В щелочносиликатных стеклах также имеются две разные системы межатомных связей: ионно-ковалентные связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ внутри кремнекислородной сетки и ионные связи между ионами щелочных металлов R^+ , находящимися в пустотах сетки, и немостиковыми “односвязанными” ионами кислорода $-\text{Si}-\text{O}^-$ [11]. Очевидно, что ангармонизм колебаний ионных связей в комплексах $-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^+$ выражен значительно сильнее, чем для межатомных связей в кремнекислородной сетке. Такая ситуация характерна не только для щелочносиликатных, но и для фосфатных, боратных, германатных и других неорганических стекол. В связи с этим для них по аналогии с полимерами можно ввести термодинамический γ_D и решеточный γ_L параметры Грюнайзена. Как видно из табл. 2, упругий параметр γ_2 , равный γ_L , для исследованных неорганических стекол превышает термодинамический параметр γ_D в ~ 1.5 раза. Величина γ_2 меняется в пределах $\approx 1.3\text{--}1.9$ и примерно совпадает с данными для ионных кристаллов, у которых параметр Грюнайзена ($\gamma_2 = \gamma_D$) оп-

Таблица 2. Коэффициент Пуассона μ , упругий γ_2 и решеточный γ_L параметры Грюнайзена стеклообразных полимеров и неорганических стекол

Стекло	μ	γ_2 (формула (1))	γ_L (формула (3))
ПММА	0.38 [9]	2.44	4.03
	0.33 [8]	1.96	2.73
ПС	0.37 [9]	2.4	3.69
	0.33 [8]	1.96	2.73
ПВХ	0.38 [9]	2.44	4.03
	0.35 [8]	2.38	3.15
ПЭВП	0.40 [8]	2.63	4.90
ПЭНП	0.45 [8]	3.35	10.15
Na ₂ O–SiO ₂ (13 мол. % Na ₂ O)	0.205 [10]	1.31	1.4
Na ₂ O–SiO ₂ (26 мол. % Na ₂ O)	0.245 [10]	1.48	1.68
Na ₂ O–SiO ₂ (33.3 мол. % Na ₂ O)	0.255 [10]	1.52	1.82
K ₂ O–SiO ₂ (32 мол. % K ₂ O)	0.250 [10]	1.50	1.75
B ₂ O ₃	0.306 [10]	1.81	2.38
K ₂ O–B ₂ O ₃ (5.5 мол. % K ₂ O)	0.279 [10]	1.65	2.03
K ₂ O–B ₂ O ₃ (20.5 мол. % K ₂ O)	0.269 [10]	1.6	1.89
K ₂ O–B ₂ O ₃ (34.7 мол. % K ₂ O)	0.290 [10]	1.71	2.17
Ba(PO ₃) ₂ –LiSrAlB ₆ (20 мол. % LiSrAlB ₆)	0.279 [7]	1.65	2.03
Ba(PO ₃) ₂ –LiSrAlB ₆ (40 мол. % LiSrAlB ₆)	0.296 [7]	1.75	2.024
Ba(PO ₃) ₂ –LiSrAlB ₆ (60 мол. % LiSrAlB ₆)	0.304 [7]	1.8	2.31
Ba(PO ₃) ₂ –LiSrAlB ₆ (70 мол. % LiSrAlB ₆)	0.325 [7]	1.94	2.66

ределяется ангармонизмом колебаний ионной решетки.

На основе приведенных представлений естественно предположить, что у щелочносиликатных и подобных им неорганических стекол решеточный параметр Грюнайзена $\gamma_L = \gamma_2$ характеризует ангармонизм колебаний ионной подрешетки, образованной ионами щелочных металлов и немостиковыми ионами кислорода. Термодинамический параметр Грюнайзена определяется ангармонизмом, усредненным по внутрисеточным кремнийкислородным и другим колебательным модам, как и в случае аморфных полимеров. В щелочносиликатных, щелочноборатных и других стеклах упругий параметр Грюнайзена γ_2 растет с увеличением количества ионов щелочных металлов, что находится в согласии с предлагаемой трактовкой $\gamma_2 = \gamma_L$. Так, например, с ростом содержания Na₂O в натриевосиликатном стекле от 13 до 33.3 мол. % величина γ_2 возрастает с 1.31 до 1.52 (табл. 2).

Таким образом, расхождение в значениях γ_2 и γ_D для стеклообразных систем можно объяснить, если допустить, что в них имеются по крайней мере две разные системы межатомных связей, отличающиеся степенью ангармонизма колебаний. Подобный подход может быть полезным и в случае тех кристаллических твердых тел, у которых величины γ_2 и γ_D не совпадают [1]. Для кристаллов с одной системой межатомных связей γ_2 и γ_D совпадают и для них нет необходимости во введении двух параметров Грюнайзена. Например, для ионного кубического кристалла NaCl с одними ионными связями $\gamma_2 \equiv \gamma_D$ ($\gamma_2 = 1.47$ и $\gamma_D = 1.46$) [1]. По всей вероятности, существуют и другие причины для расхождения в значениях γ_2 и γ_D . В частности, одна из них может заключаться в несогласованности между истинными значениями коэффициента Пуассона и их величинами, полученными из косвенных измерений [1].

В заключение отметим, что для аморфных полимеров и стекол существует другой вариант ус-

тановления взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона [12, 13]

$$\gamma_L \approx 0.7 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \quad (3)$$

Это приближенное соотношение было получено модификацией уравнения Грюнайзена (2):

$$\gamma = \left(\frac{\beta G V}{C_V} \right) \frac{B}{G} = \left(\frac{\beta G V}{C_V} \right) \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) = A \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right), \quad (4)$$

где G – модуль упругости при сдвиге. Коэффициент A для различных стеклообразных твердых тел оказался фактически постоянной величиной

$$A = \frac{2}{3} \left(\frac{\beta G V}{C_V} \right) \approx \frac{2}{9} \ln \left(\frac{1}{f_g} \right) \approx \text{const} \approx 0.7, \quad (5)$$

поскольку объемная доля флюктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования T_g , для органических аморфных полимеров, неорганических стекол и аморфных металлических сплавов является практически универсальной постоянной [14]

$$f_g = \left(\frac{V_f}{V} \right)_{T \leq T_g} \approx \text{const} \approx 0.02 - 0.03$$

Это равенство представляет собой приближенный критерий стеклования жидкостей в модели возбужденного состояния [14–16]. Флюктуационный объем жидкостей и аморфных сред обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов) из равновесных положений в результате тепловых флюктуаций, а также внешних воздействий. Возбужденными называются атомы, способные сместиться на критическое расстояние, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения.

Оценка по формуле (3) приводит к значениям γ_L , несколько превышающим γ_2 (табл. 2). Тем не менее по порядку величины γ_2 и γ_L близки, особенно для неорганических стекол. Для ПММА коэффициент Пуассона $\mu = 0.38$ и $f_g = 0.035$ [9], откуда имеем (табл. 2)

$$\gamma_L = 0.74 \left(\frac{1 + \mu}{1 - 2\mu} \right) \approx 4.03,$$

что совпадает со значением $\gamma_L \approx 4$, следующим для ПММА из уравнения Грюнайзена (2), где вместо полного значения теплоемкости C_V используется та часть $C_{V,\text{int}}$, которая соответствует межцепному (межмолекулярному) вкладу в C_V [17].

В дальнейшем представляет интерес расчет коэффициента A для кристаллических твердых тел по формуле (5). Не исключено, что и для них он может оказаться постоянной величиной, ибо имеются основания полагать, что $GV/(C_V/\beta) = \text{const}$, поскольку как произведение $GV \approx U$ [18], так и отношение $C_V/\beta = (2/3)m\bar{v}^2 \approx U$ [19] определяются энергией межатомного взаимодействия U (\bar{v} – среднеквадратичная скорость волн деформации (звука), m – атомная масса [19]).

Таким образом, предварительные результаты указывают на наличие определенной взаимосвязи между параметром Грюнайзена и коэффициентом Пуассона как для кристаллических [1], так и для некристаллических стеклообразных твердых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Сандитов Б.Д., Маннатов В.В. Нелинейность сил межмолекулярных взаимодействий в некристаллических твердых телах. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского гос. ун-та, 2001.
- Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994.
- Warfield R.W. // Makromol. Chem. 1974. В. 175. № 11. С. 3285.
- Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Физика и химия стекла. 1983. Т. 9. № 3. С. 287.
- Сандитов Д.С., Маннатов В.В. // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 699.
- Van Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Coenen M. // Glastechn. Ber. 1977. В. 50. № 4. С. 74.

10. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1. Л.: Наука, 1973.
11. Сандинтов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982.
12. Сандинтов Д.С., Маннатов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 11. С. 869.
13. Сандинтов Д.С., Маннатов В.В. // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 1. С. 174.
14. Сандинтов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 478.
15. Сандинтов Д.С. // Докл. РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
16. Сандинтов Д.С. // Докл. РАН. 2005. Т. 403. № 4. С. 498.
17. Wada Y., Itani A., Nishi T., Nagai S. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 201.
18. Немилов С.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 6. С. 1427.
19. Леонтьев К.Л. // Акуст. журн. 1981. Т. 47. № 4. С. 554.

The Grüneisen Parameter and Poisson Coefficient for Glassy Organic Polymers and Inorganic Glasses

B. D. Sanditov^a, Sh. B. Tsydypov^b, D. S. Sanditov^b, and V. V. Mantatov^a

^a Buryat State University,

ul. Smolina 24a, Ulan-Ude, 670000 Buryat Republic, Russia

^b Buryat Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,

ul. M. Sakh'yanovoi 8, Ulan-Ude, 670047 Buryat Republic, Russia

Abstract—The Grüneisen lattice parameter has been calculated from the data on the Poisson coefficient for amorphous polymers and glasses. For glassy polymers, the thermodynamic Grüneisen parameter characterizes anharmonicity averaged over intrachain and other vibrational modes, the Grüneisen lattice parameter defines anharmonicity of interchain interactions provided by intermolecular interactions. In the case of alkali silicate glasses, the Grüneisen lattice parameter reflects the anharmonicity of vibrations of ionic sublattice that is formed by alkali-metal ions and nonbridging oxygen atoms.