

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 678.7 (074.8)

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИИ ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

<sup>1</sup>Гайтукиева З.Х.\*, <sup>2</sup>Кунижев Б.И., <sup>2</sup>Кучменов М.А.

<sup>1</sup>*Ингушский государственный университет*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*zareta.amatxanova@mail.ru

*Исследование поведения функции Грюнайзена является важной характеристикой для комплексного исследования процесса кратерообразования и динамики разрушения модельных полимеров, широко используемых на практике и несущих в процессе эксплуатации экстремальные тепловые и силовые нагрузки.*

*В связи с этим, в качестве образцов для исследования выбраны полиэтилен и полиметилметакрилат, исследована температурная зависимость функции Грюнайзена и построены диаграммы состояния исследуемых полимеров.*

**Ключевые слова:** функция Грюнайзена, полиэтилен и полиметилметакрилат.

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE GRUNEISEN FUNCTION FOR POLYETHYLENE AND POLYMETHYLMETHACRYLATE

<sup>1</sup>Gaytukieva Z.X.\*, <sup>2</sup>Kunizhev B.I., <sup>2</sup>Kuchmenov M.A.

<sup>1</sup>*Ingush State University*

<sup>2</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

*The study of the behavior of the Gruneisen function is an important characteristic for a comprehensive study of the crater formation process and the dynamics of destruction of model polymers widely used in practice and bearing extreme thermal and power loads during operation. In this regard, polyethylene and polymethylmethacrylate were selected as samples for the study, the temperature dependence of the Gruneisen function was investigated and diagrams of the state of the studied polymers were constructed.*

**Keywords:** Gruneisen function, polyethylene and polymethylmethacrylate.

### Введение

Интенсивные динамические нагрузки, связанные импульсными, лазерными и ударными воздействиями на образцы пористого полимерного материала имеют широкое распространение в технике. Результаты экспериментального исследования термодинамических свойств конденсированных сред при динамическом сжатии сплошных образцов позволяют определять уравнения состояния этих веществ вблизи ударной адиабаты [1, 2].

В настоящее время на основе данных по ударной сжимаемости сплошных и пористых образцов для широкой области фазовой диаграммы построены полуэмпирические уравнения состояния большого количества металлов и ионных кристаллов.

Другая ситуация наблюдается при исследовании уравнений состояний полимерных материалов (гомополимеров, полимерных композитов). Известно, что эти материалы обладают уникальными физическими свойствами, характеризуются низкой плотностью, малыми значениями электро- и теплопроводности, высокой радиационной стойкостью, пластичностью и износоустойчивостью. Высокомолекулярные соединения представляют собой перспективные материалы, которые находят широкое применение в конструкциях, несущих высокие тепловые и силовые нагрузки. Уравнения состояния полимеров в широком диапазоне плотностей энергии и давления являются необходимым инструментом для решения многих проблем физики высоких плотностей энергии (моделирование процессов высокоскоростного пробивания защитных экранов космических летательных аппаратов, воздействие релятивистских электронных пучков на полимерные мишени).

### Экспериментальная часть

Однако количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию функции Грюнайзена полимеров и их смесей в экстремальных условиях, крайне мало. Это стимулировало проведение в настоящей работе исследований зависимости функции Грюнайзена от плотности и температуры, рассчитанные по различным современным моделям. Здесь следует также учесть, что в полимерах, имеющих сложную макромолекулярную структуру, в зависимости от скорости воздействия, меняется значение температуры стеклования полимера и как следствие, меняется соотношение между межмолекулярным и внутримолекулярным значениями функций Грюнайзена.

При исследовании температурной зависимости функции Грюнайзена мы исходим из предложенной Молодцем [3] зависимости  $\gamma(V, T)$ :

$$\gamma(x) = \frac{2 \frac{V}{V_0}}{\left[ 1 + \frac{2}{\gamma_0 - \frac{2}{3}} + 2\beta(T - T_0) \right] - \frac{V}{V_0}} + \frac{2}{3}. \quad (1)$$

В качестве экспериментальной основы нами использованы данные сайта Интернета <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/> экспертной системы по термодинамическим свойствам веществ в экстремальных условиях. Экспериментальные точки на ударной адиабате для полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС) были получены Мачалом и представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Экспериментальные данные Мачала по ударному сжатию ПЭ и ПММА

$U$ (км/с)	$D$ (км/с)	$P$ (ГПа)	$\rho / \rho_0$	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	$E$ (10 <sup>6</sup> Дж/кг)
Полиэтилен					
1,109	4,6	4,655	1,314	1,209	0,605
2,14	6,2	12,207	1,527	1,4049	2,29
4,01	9,05	33,387	1,796	1,69	8,04
4,51	9,548	39,44	1,887	1,736	10,17
4,827	9,969	44,078	1,93	1,7759	11,65
Полиметилметакрилат					
0,759	3,506	2,783	1,27	1,335	0,288
1,034	3,913	4,232	1,354	1,4217	0,535
2,213	5,664	13,111	1,635	1,7168	2,449
3,217	6,994	23,535	1,845	1,9369	5,175
5,368	9,556	53,656	2,273	2,3867	14,4

**Результаты и их обсуждение**

Для получения  $\gamma = \gamma(T)$  необходимо зафиксировать плотность: мы выбрали минимальную плотность –  $\rho_1 = 1,209 \text{ г/см}^3$  и максимальную  $\rho_2 = 1,7759 \text{ г/см}^3$  для ПЭ, а для ПММА  $\rho_1 = 1,335 \text{ г/см}^3$  и максимальная  $\rho_2 = 2,3867 \text{ г/см}^3$ , и шаг по температуре составлял 50 К (табл. 2). Рассчитывали  $\gamma(T)$  от 50 К до 450 К. Результаты расчетов приведены на рис. 1, 2 и в табл. 3 [4, 7].

Таблица 2

Температурная зависимость функции Грюнайзена ПЭ и ПММА, рассчитанные по модели Молодца [3]

Т (К)		50	100	150	200	250	300	350	400	450
Полиэтилен										
$\rho_1$	$\gamma$	0,9839	0,9831	0,9816	0,9809	0,9801	0,9799	0,9787	0,978	0,9877
$\rho_2$	$\gamma$	0,872	0,8717	0,8712	0,8708	0,87	0,8699	0,8694	0,8669	0,8685
Полистирол										
$\rho_1$	$\gamma$	2,07	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,91	1,89	1,87
$\rho_2$	$\gamma$	1,51	1,49	1,48	1,46	1,45	1,44	1,43	1,42	1,41

Модель Молодца была создана при исследовании ударного нагружения различных твердых тел. Применимость уравнения (1) к полимерам достигается введением доли свободного объема  $\alpha = (k - 1) \cdot 100\%$  или эффективной пористости, определяемой по формуле  $k = V_{00}/V_0$ , где  $V_{00}$  – удельный объем, учитывающий возможные внутренние пустоты, волокнистость тела и т.д. Все высокомолекулярные соединения характеризуются наличием более или менее плотных участков сплошного вещества с нормальной плотностью  $\rho_0 = 1/V_0$ . Таким образом, для учета доли свободного объема пористости полимеров в уравнении (2) величину  $x = V/V_0 = \rho_0/\rho$  надо заменить на величину  $x = kV/V_0 = k\rho_0/\rho$ . Тогда (1) примет вид [3, 4, 7]

$$\gamma(x) = \frac{2k \frac{\rho_0}{\rho}}{\left[ 1 + \frac{2}{(\gamma_0 - \frac{2}{3})} + 2\beta(T - T_0) \right] - k \frac{\rho_0}{\rho}} + \frac{2}{3} \quad (2)$$

Коэффициент пористости или долю свободного объема  $\alpha$  мы определяем из условия, что при  $T = 300 \text{ К}$  и  $\rho_0/\rho = 1$ , т.е. при нормальных условиях:  $\gamma(T) = \gamma_0 = \gamma(V, T, K) = 1,1$ . Для ПЭ коэффициент эффективной пористости равен  $k = 1,12$ , а  $\alpha = 1,2\%$ . С полученным коэффициентом пористости мы исследовали температурную зависимость функции Грюнайзена по формуле (2) и результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1 и 2 (зависимость  $\gamma(\rho, k)$  для полимеров ПЭ и ПММА). Причем для ПММА  $k$  рассчитывался из предположений  $\gamma_T = \gamma_0 = \gamma(V, T, k) = 4,15$ ,  $\rho_0/\rho = 1$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Эти предположения в сочетании с формулой (2) дают эффективную пористость  $k = 1,022 \text{ ПС}$  или  $\alpha = 2,2\%$ . Здесь следует отметить, что  $\alpha$  частично-кристаллического полимера ПЭ почти в два раза меньше, чем у аморфного полистирола, как и должно быть.

Таблица 3

Температурная зависимость функции Грюнайзена ПЭ по модели Молодца [3] с учетом пористости [4, 7]

Т (К)		50	100	150	200	250	300	350	400	450
Полиэтилен										
$\rho_1$	$\gamma$	0,988	0,987	0,9868	0,986	0,985	0,9845	0,9838	0,983	0,982
$\rho_2$	$\gamma$	0,8749	0,8745	0,874	0,8735	0,873	0,8725	0,872	0,8715	0,871
Полиметилметакрилат										
$\rho_1$	$\gamma$	4,35	4,22	4,11	4,00	3,91	3,81	3,723	3,636	3,56
$\rho_2$	$\gamma$	1,8	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,685	1,67	1,655

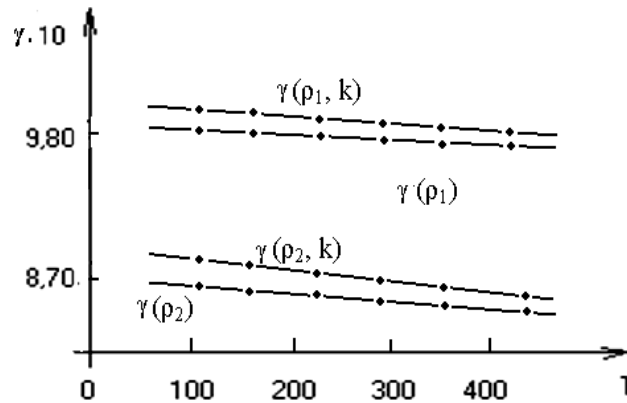


Рис. 1. Температурная зависимость функции Грюнайзена для ПЭ

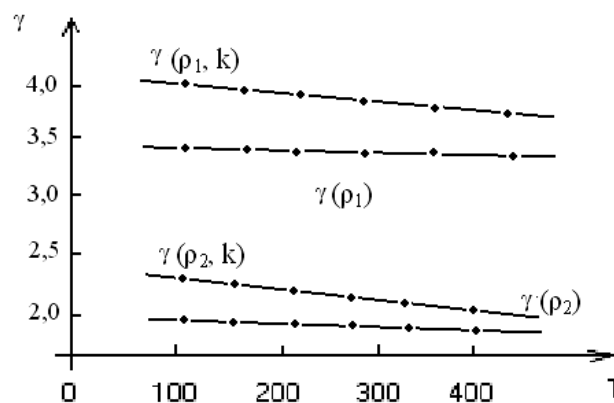


Рис. 2. Температурная зависимость функции Грюнайзена ПММК

Как видно из табл. 1 и 2 из рис. 1 и 2 температурная зависимость функции Грюнайзена для ПЭ достаточно слабая. Причем, чем большая плотность достигнута в ударном эксперименте, тем меньше зависимость  $\gamma$  от температуры  $T$ . При этом, при небольших температурах для одной и той же плотности учет пористости приводит к значительной разности между  $\gamma(\rho)$  – без учета пористости и с учетом пористости  $\gamma(\rho, k)$ . Но с повышением температуры  $\gamma(\rho, k)$  приближается к значениям  $\gamma(\rho)$  при тех же температурах. Это можно интерпретировать как уменьшения влияния пористости  $k$  при повышении температуры из-за увеличения подвижности сегментов за счет плавления закристаллизованных участков ПЭ, которые заполняют пустоты, уменьшая эффективную пористость полимера, приближая плотность к нормальной  $\rho_0=1/V_0$ .

Исследование полиметилметакрилата нами проводились по аналогичной схеме, как и для полиэтилена. То есть температурную зависимость функции Грюнайзена мы исследовали без пористости по уравнению (1), а с учетом пористости по уравнению (2). Причем, коэффициент пористости  $k$  рассчитывался из предположений  $\rho_0/\rho = 1$ ,  $\gamma_T = \gamma_0 = \gamma(V, T, k) = 4,15$ , при  $T = 300$  К. Эти предположения в сочетании с формулой (2) дают эффективную пористость  $k = 1,022$  для полиметилметакрилата [4–7] (табл. 4–6).

Таблица 4

Температурная зависимость функции Грюнайзена ПММК по модели Молодца [3]

	T (K)	50	100	150	200	250	300	350	400	450
$\rho_1$	$\gamma$	2,07	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,91	1,89	1,87
$\rho_2$	$\gamma$	1,51	1,49	1,48	1,46	1,45	1,44	1,43	1,42	1,41

где  $\rho_1 = 1,716$  минимальная плотность г/см<sup>3</sup> и  $\rho_2 = 2,386$  максимальная г/см<sup>3</sup> данные ударного нагружения полиметилметакрилата [5].

Таблица 5

Температурная зависимость функции Грюнайзена (2) ПММА с пористостью  $k = 1,022$  ( $\alpha = 2,2\%$ )

	T (K)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450
$\rho_1$	$\gamma$	4,47	4,35	4,22	4,11	4,00	3,91	3,81	3,723	3,636	3,56
$\rho_2$	$\gamma$	1,82	1,8	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,685	1,67	1,655

Таблица 6

Экспериментальные данные Мачала [3] по ударному нагружению ПММА

U (км/с)	D (км/с)	P (ГПа)	$\rho/\rho_0$	$\rho$ (г/см <sup>3</sup> )	E (10 <sup>6</sup> Дж/кг)
0,759	3,506	2,783	1,27	1,335	0,288
1,034	3,913	4,232	1,354	1,4217	0,535
2,213	5,664	13,111	1,635	1,7168	2,449
3,217	6,994	23,535	1,845	1,9369	5,175
5,368	9,556	53,656	2,273	2,3867	14,4

Как видно из рис. 2, при небольшой плотности –  $\rho_1$  значения функции Грюнайзена без учета пористости  $\gamma(\rho_1)$  и с учетом пористости  $\gamma(\rho_1 k)$  при T равной 100 К различаются в два раза. Это следствие относительно большой доли свободного объема аморфного полистирола  $\alpha = 2,2\%$ . Но при повышении температуры различие между  $\gamma(\rho_1 k)$  и  $\gamma(\rho_1)$  уменьшается и при T = 450 К составляет уже 1,8. Это подтверждает выводы из рис. 1 для полиэтилена.

### Выводы

1. Применяя современные модели расчета функции Грюнайзена твердых тел, исследована зависимость функции Грюнайзена от температуры и плотности полимеров.
2. Показано, что при увеличении плотности полимера в ударных экспериментах функция Грюнайзена, рассчитанная с учетом пористости, приближается к значению  $\gamma(\rho)$  без учета доли свободного объема. Это мы связываем с тем, что при увеличении плотности или давления в полимерах (ПЭ, полиметилметакрилат) пустоты, присутствующие в полимере схлопываются гораздо быстрее, чем осуществляется сжатие монолитных участков с начальной плотностью  $\rho_0 = 1/V_0$ . По рассчитанным нами зависимостям  $\gamma(T)$  и  $\gamma(\rho)$ ,  $\gamma(\rho, k)$  построены диаграммы состояния ПЭ и полистирола. Оказалось, что построенные таким образом диаграммы состояния, удовлетворительно согласуются с данными Хищенко для полиэтилена и с экстремальными данными Мачала для полистирола [1, 3, 6].

### Библиография

1. Костин В.В., Кунижев Б.И., Темроков А.И., Сучков А.С. Динамическое разрушение ПММА при ударе // Препринт ИВТАН N1-136. М., 1992. 24 с.
2. Анисимов С.И., Прохоров А.М., Фортов В.Е. Применение мощных лазеров для исследования вещества при сверхвысоких давлениях // УФН. 1984. Т. 142. № 3. С. 395.
3. Молодец А.М. Изохорно-изотермический потенциал и потенциал ударного сжатия твердых тел // ЖТФ. 1997. Т. 17, № 6. С. 824.
4. Кунижев Б.И., Ахриев А.С., Гайтукиева З.Х. Исследование функции Грюнайзена полиэтилена и полистирола при ударно-волновом нагружении // Известия высших учебных заведений. 2005. № 8. С. 8–14.
5. Кунижев Б.И., Кудаева Ж.З., Григорьев М.В., Гайтукиева З.Х., Дугоев Р.М., Шериева А.М. Температурная зависимость функции Грюнайзена полиэтилена и полистирола // Вестник КБГУ. Серия: Физика. 2003. № 8. С. 47–50.
6. Кунижев Б.И., Дугоев Р.М., Микитаев А.К., Мусукова Л.Х., Чемазокова А.М., Шериева А.М. Диаграммы состояния некоторых полимеров с учетом их пористости // Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., 2004. С. 67–80.
7. Кунижев Б.И., Ахриев А.С., Гайтукиева З.Х., Торшхоева З.С., Батыжев М.Б. Функция Грюнайзена полиэтилена и полистирола и ее зависимость от температуры и плотности // Материалы региональной научно-практической конференции «Вузовское образование и наука». Магас, 2005. С. 45–49.