

文章编号:1004-7220(2014)02-0099-06

· 论著 ·

PVP/PVA 水凝胶力学性能的分子动力学模拟

汪焰恩^a, 魏庆华^{a,b}, 杨明明^{a,b}, 魏生民^{a,b}

(西北工业大学 a. 机电学院; b. 现代设计与集成制造技术教育部重点实验室, 西安 710072)

摘要: **目的** 从分子微观角度研究复合材料的力学性能及其单组份间发生相互作用的本质。**方法** 用分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法模拟研究聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醇 (PVA) 以及其混合体系 PVP/PVA 的力学性能、径向分布函数等性质。**结果** PVP 与 PVA 有机结合之后的混合体系 PVP/PVA 较纯 PVP 体系力学性能有了明显的提高,且复合材料的力学性能不受温度的影响;混合体系两单组份间的相互作用主要是通过 PVP 分子单元中的氧原子与 PVA 中的羟基形成较强的氢键作用。**结论** MD 分析结果从分子层面揭示 PVP/PVA 复合水凝胶组份间相互作用机理,其力学性能较单组份 PVP 水凝胶有较大提高且不受温度影响;为临床制备水凝胶假体组织及其理化性能研究提供了一种可靠的理论研究方法。

关键词: 聚乙烯吡咯烷酮; 聚乙烯醇; 分子动力学; 力学特性; 径向分布函数

中图分类号: R 318.01 **文献标志码:** A

Molecular dynamics simulation on mechanical properties of PVP/PVA

WANG Yan-en^a, WEI Qing-hua^{a,b}, YANG Ming-ming^{a,b}, WEI Sheng-min^{a,b} (*a. School of Mechanical Engineering, b. The Key Laboratory of Contemporary Design and Integrated Manufacturing Technology, Ministry of Education, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

Abstract: **Objective** To study the mechanical properties of PVP/PVA composite hydrogel and its interaction principle based on the molecular dynamics (MD) theory. **Methods** MD simulation was applied to investigate mechanical properties and radial distribution functions of PVP, PVA and their mixed system PVP/PVA. **Results** Compared with the pure PVP, mechanical properties of PVP/PVA were significantly improved, and not affected by temperature. The interaction between PVA and PVP was expected to occur through the interchain hydrogen bonding between the oxygen atom of PVP and the hydroxyl group of PVA. **Conclusions** MD method revealed the interaction mechanism of PVP/PVA hydrogel at molecular microscopic level and proved it better than pure PVP. Meanwhile, its mechanical properties were stable at different environment temperatures. These results provide a reliable theoretical research method for studying the fabrication process of hydrogel prosthesis in clinic and its mechanical properties.

Key words: Polyvinylpyrrolidone (PVP); Polyvinyl alcohol (PVA); Molecular dynamics (MD); Mechanical properties; Radial distribution function

聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 是一种常见的水凝胶,具有良好的生物惰性和生物相

容性。然而,PVP 水凝胶的机械强度相对较低,使其在力学强度要求较高的领域,如人工肌肉、人工软

收稿日期:2013-05-30; 修回日期:2013-07-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51175432),教育部高校博士点专项科研基金(20116102110046),西北工业大学研究生创业种子基金(Z2013043)。

通信作者:魏庆华,博士研究生,E-mail:weiqinghua@mail.nwpu.edu。

骨、记忆开关元件及生物传感器等的运用受到很大限制。水凝胶机械强度的提高可以通过对其进行改性处理,如引入纤维状增强剂、物理共混法、接枝反应,以及制备互穿网络等手段实现^[1-2]。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 具有相容性好、机械强度高、毒性低、吸水量高等优点。将 PVP 与 PVA 有机结合在一起,通过两种聚合物网络相互穿透或缠结,形成互穿聚合物网络;它可以同时具有一般物理共混、接枝、嵌段聚合物的优异性能^[3],从而拓宽了水凝胶的应用范围,使得水凝胶的机械强度得到了明显的改善,具有较为广泛的应用范围。

目前针对复合水凝胶的制备与性能研究已经取得了较大进展,但多数只是从实验与制备工艺的角度开展研究^[4-6],而鲜有从微观分子的角度来对其进行分析与计算,故从微观分子角度来阐述复合水凝胶材料内部的相互作用及其机械性能就显得尤为必要。近年来,分子动力学 (molecular dynamics, MD) 已成为研究较大、较复杂体系结构和性能的有效理论方法,MD 方法已经运用于各种复合材料的结合能、力学性能和径向分布等性能的理论模拟^[7-9]。本文采用 MD 方法对 PVP、PVA 以及 PVP/PVA 相互作用体系进行 MD 运算,即模拟原子的运动轨迹,并基于静态力学分析,从理论上研究它们的力学性能 (弹性系数、模量、柯西压和泊松比等)、径向分布以及复合材料力学性能受温度的影响,以期复合水凝胶材料的研究提供一种理论方法。

1 模型的建立与模拟方法

1.1 力场

运用 Material Studio (MS)^[10] 程序包中的 Compass 力场进行 MD 模拟,此力场是在 PCFF 力场的基础上开发出来的第 1 个 ab initio 力场,广泛应用于大多数常见有机分子、无机小分子和聚合物,能够准确地给出凝聚态体系的结构和各种性质,这是以往力场难以达到的,具体表达形式见文献^[11-13]。

1.2 模型的建立

由于计算机计算能力的有限性,同时本文旨在揭示 PVP、PVA 两种材料及其混合体系 PVP/PVA 生物力学性能,故所构建的模型并没有将水成分考虑进来。首先结合 PVP、PVA 的分子结构式,通过 MS 软件中的 Visualizer 模块绘制出 PVP、PVA 的高聚物链,对预聚体 PVP 取 20 个链节, PVA 取 40 个链节,所构建的单组份 PVP、PVA 无定形晶胞含分子链的个数分别为 3、4,模拟原子的个数分别为 1 026、1 088。模拟原子个数接近便于比较,所建模型如图 1、2 所示。

考虑到复合凝胶材料以 PVP 为基体, PVA 为增强体,同时要对比单组份,故在建立 PVP/PVA 混合模型的时候,聚合度为 20 的 PVP 链取 2 条,聚合度为 40 的 PVA 链取 1 条,所建立的 PVP/PVA 混合模型含原子个数为 966。所建模型如图 3 所示,其中棍状模型为 PVA 链,球棍模型为 PVP 链。

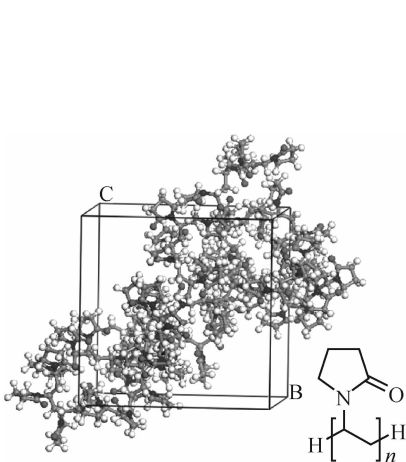


图1 PVP 初始结构模型

Fig. 1 Initial geometry of PVP model

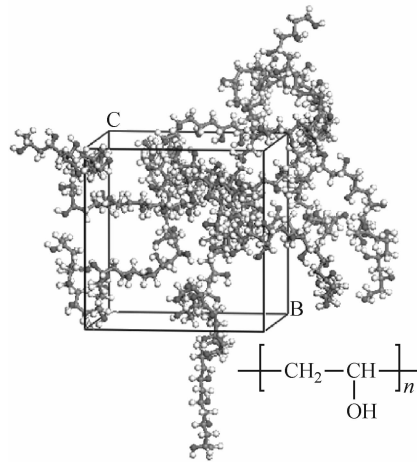


图2 PVA 初始结构模型

Fig. 2 Initial geometry of PVA model

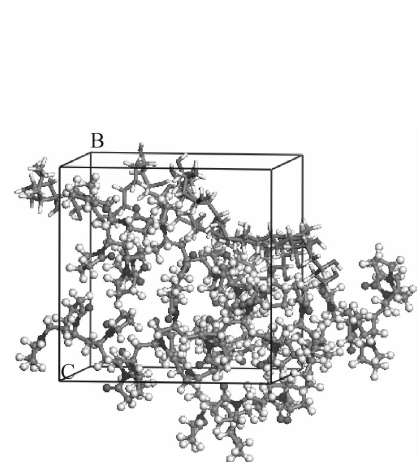


图3 PVP/PVA 初始结构模型

Fig. 3 Initial geometry of PVP/PVA model

用 MS 软件包 Discover 模块对上述 3 种模型进行 MD 模拟。取 NVT 系综, 在 Compass 力场作用下进行 40 ps 的 MD 模拟, 时间步长为 0.1 fs, 总模拟步数为 4×10^5 步, 前 3×10^5 步用于平衡, 后 1×10^5 步用于统计分析, 其详细模拟细节见表 1。

表 1 详细模拟细节

Tab.1 MD Simulation Parameters for HA/NBCA

力场	非键作用	模拟方法	系综	温度/(°C)	截断距离
COMPASS	Vdw, Coulomb	Atom based, Ewald	NVT	-13/37/87/137	0.95 nm
温度控制	压力控制	平衡步数	计算分析步数	时步/fs	轨迹输出
Andersen	Parrinello	3×10^5	10^5	0.1	/200 steps

1.3 静态力学性能

力学性能可通过静态模型分析获得。由弹性力学可知^[14], 应力-应变最一般的关系即广义虎克定律为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式中: C_{ij} 是 6×6 弹性系数矩阵元, 共 36 个。原则上讲, 材料的所有力学性质均可以从其弹性系数矩阵导出, 由于弹性应变能的存在, 使得 $C_{ij} = C_{ji}$, 故描述任意材料的应力-应变行为最多只需要 21 个独立的弹性系数。

在原子水平计算中, 静态模型计算内应力张量 σ ^[15] 采用维里方程:

$$\sigma = -\frac{1}{V_0} \left[\sum_{i=1}^N m_i (v_i, V_i^T) \right] \quad (2)$$

式中: m_i 和 v_i 分别为原子的质量和速度; V_0 为无形变时的体积。

施加于体系的应力使体系内粒子的相对位置发生变化。对平行六面体 (如模拟所取各边长分别为 a, b, c 的周期箱), 若以列向量 $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$ 表征参比状态, 以向量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表征形变状态, 则应变张量为:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} [(\mathbf{h}_0^T)^{-1} \mathbf{G} \mathbf{h}_0^{-1} - \mathbf{1}] \quad (3)$$

式中: \mathbf{h}_0 表示列向量 $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$ 组成的矩阵, \mathbf{h} 为 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 组成的矩阵, \mathbf{G} 为度量张量 $\mathbf{h}^T \mathbf{h}$ 。因此通过计算拉伸和剪切形变的斜率, 即可求得弹性系数矩阵, 然而对于各向同性体, 其只有两个独立的弹性系数 C_{11} 和 C_{12} 。为简洁计算, 令 $C_{12} = \lambda, C_{11} - C_{12} = 2\mu, \lambda$ 与 μ 为拉梅系数。因此, 对于各项同性材料, 其模量可用拉梅系数表示如下^[16]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$$

$$G = \mu, \quad \gamma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (4)$$

MS 程序通过假设计算对象是各向同性, 求得有效拉梅系数、弹性模量和泊松比等参数。

2 结果与讨论

2.1 体系平衡的判别

判别 MD 模拟达到平衡有两个标准: 一是温度涨落较小, 二是能量涨落较小, 要求两者恒定或沿恒定值上下微幅波动。一般而言, 对于温度和能量的波动在 5% ~ 10%, 即认为体系已达到平衡。现以 PVP/PVA 混合体系为例 (见图 4、5), 温度和能量变化幅度均很小, 表明该混合体系经 MD 模拟已达到平衡。

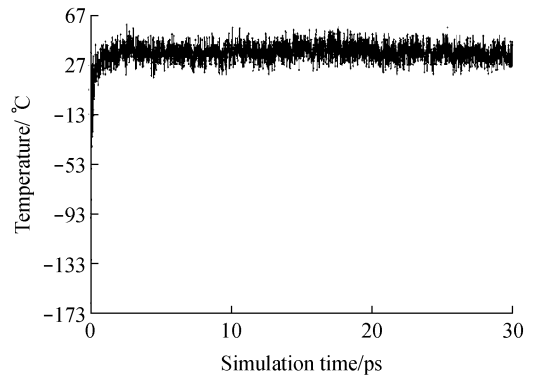


图 4 温度随模拟时间的变化曲线

Fig.4 Variation of temperature with simulation time

2.2 力学性能

力学性能是关系材料制备、加工、生产和使用的重要基本性能。表 2 列出基于 MD 模拟轨迹、由静态力学分析所得上述 2 种混合体系的弹性系数和有效各向同性力学性能, 包括弹性模量 E 、体模量 K 、剪切模量 G 、泊松比 ν 以及柯西压 $C_{12} - C_{44}$ 。

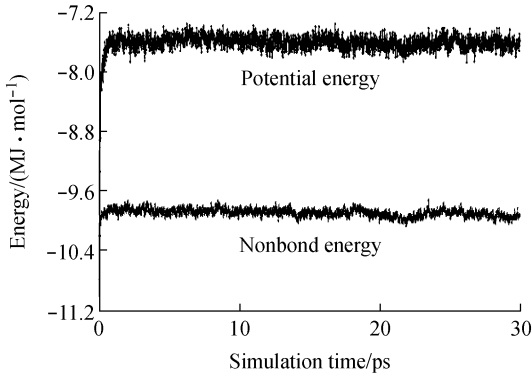


图5 能量随模拟时间的波动曲线

Fig. 5 Variation of energy with simulation time

表2 PVP、PVA、PVP/PVA 在 37 °C 的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of PVP, PVA and PVP/PVA at 37 °C

	PVP	PVA	PVP/PVA
C_{11}/GPa	6.19 ± 0.30	11.06 ± 0.43	10.38 ± 0.35
C_{22}/GPa	5.15 ± 0.34	11.49 ± 0.50	10.69 ± 0.34
C_{33}/GPa	11.12 ± 0.43	9.68 ± 0.46	9.02 ± 0.62
C_{44}/GPa	1.12 ± 0.34	2.52 ± 0.38	3.23 ± 0.343
C_{55}/GPa	2.99 ± 0.26	3.66 ± 0.30	2.62 ± 0.29
C_{66}/GPa	2.29 ± 0.30	2.49 ± 0.22	2.94 ± 0.45
C_{12}/GPa	-0.11 ± 0.12	4.70 ± 0.32	5.30 ± 0.28
C_{13}/GPa	-1.64 ± 0.33	4.93 ± 0.16	4.53 ± 0.18
C_{23}/GPa	0.40 ± 0.12	4.63 ± 0.33	4.21 ± 0.33
C_{15}/GPa	-2.21 ± 0.35	0.71 ± 0.21	-1.06 ± 0.21
C_{25}/GPa	-1.13 ± 0.25	0.91 ± 0.29	-0.52 ± 0.14
C_{35}/GPa	0.36 ± 0.20	-0.03 ± 0.25	-0.68 ± 0.27
C_{46}/GPa	-0.29 ± 0.11	-0.14 ± 0.13	-0.09 ± 0.10
E/GPa	4.31	7.82	7.06
ν	0.33	0.30	0.32
K/GPa	5.38	6.75	6.46
G/GPa	1.58	2.99	2.68
$(C_{12} - C_{44})/\text{GPa}$	-1.23	2.18	2.07

弹性模量、剪切模量和体模量用来表示材料在不同受力情况下的刚性强弱,即抵抗弹性形变的能力。材料的弹塑性性质,如硬度、拉伸强度、断裂强度和拉伸长度,能够与弹性模量相关联。硬度和拉伸强度表示抵抗塑性形变能力的大小,与剪切模量成正比。断裂强度正比于体模量^[17]。柯西压若为

负值则材料显脆性,若为正值则表明材料韧性即延展性较好,其值越高表明体系的延展性越好^[18-19]。

由表2可知,3种体系的模量大小关系为 $M_{\text{PVP}} < M_{\text{PVP/PVA}} < M_{\text{PVA}}$,这与PVP体系的刚性较弱、抵抗各种弹性变形能力较差的事实相符。PVA的模量最大,表明其力学性能相对较强,将其与PVP有机结合形成混合体系,可以明显改善PVP的力学性能,从而进一步拓宽了材料的使用范围;同时,从3种体系的柯西压值可以看出,PVP的柯西压值为负,说明该种材料显脆性,即延展性较差,易发生拉伸形变,而通过加入延展性能较好的PVA可以很好地改善PVP水凝胶材料的延展性。

2.3 PVP/PVA 在不同温度下的弹性性能

表3列出PVP/PVA混合体系在-13、37、87、137 °C时进行NVT系统下MD模拟所得弹性系数和各向同性弹性性能。

表3 PVP/PVA 在不同温度下的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of PVP/PVA at different temperatures

	-13 °C	37 °C	87 °C	137 °C
C_{11}/GPa	10.37	10.38	10.39	10.39
C_{22}/GPa	10.68	10.69	10.69	10.69
C_{33}/GPa	9.00	9.02	9.02	9.03
C_{44}/GPa	3.23	3.23	3.23	3.23
C_{55}/GPa	2.61	2.62	2.62	2.63
C_{66}/GPa	2.93	2.94	2.95	2.95
C_{12}/GPa	5.29	5.30	5.31	5.31
C_{13}/GPa	4.52	4.53	4.53	4.52
C_{23}/GPa	4.19	4.21	4.21	4.21
C_{15}/GPa	-1.07	-1.06	-1.08	-1.09
C_{25}/GPa	-0.51	-0.52	-0.52	-0.53
C_{35}/GPa	-0.67	-0.68	-0.69	-0.69
C_{46}/GPa	-0.09	-0.09	-0.10	-0.11
E/GPa	7.05	7.06	7.06	7.07
ν	0.32	0.32	0.32	0.32
K/GPa	6.45	6.46	6.46	6.47
G/GPa	2.68	2.68	2.68	2.68
$C_{12} - C_{44}/\text{GPa}$	2.06	2.07	2.08	2.08

从表 3 可知,在 $-13 \sim 137 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,随温度升高,PVP/PVA 弹性系数和模量无明显变化,表明材料在此温度范围内的刚性和弹性变化很小,即材料的力学性能不受温度变化的影响,故 PVP/PVA 复合材料的力学性能几乎可以不用考虑温度因素的影响。泊松比是横向应变与纵向应变之比,复合材料的泊松比都为 0.32,几乎不随温度的变化而变化,而通常塑料的泊松比为 0.2 ~ 0.4,由此可见混合体系已具塑料的某些性质。

2.4 径向分布函数

径向分布函数 $g(r)$ 是反映材料微观结构的特征物理量,表示在一个分子周围距离为 r 的地方出

现另一个分子的概率密度相对于随机分布概率密度的比值。对整个平衡轨迹进行径向分布函数 $g(r)$ 分析,可揭示 PVP/PVA 相互作用的方式和本质。

PVA 分子链中的原子类型有主链 C 原子、羟基 O 原子、羟基 H 原子和与主链 C 相连的 H 原子,其中主链 C 原子周围有 H 原子、甲基等环绕,难以与 PVP 发生作用,故只需考虑剩下的 3 类原子,将其依次记为 O_a 、 H_{a1} 、 H_{a2} 。类似的,PVP 分子中的原子类型有 C、H、O、N 原子,其中 C 原子周围有 H 原子、甲基等环绕, N 原子同样被 3 个 C 原子隔离,故只需考虑 H 和 O,将这两类原子分别记作 H_b 、 O_b 。原子相互作用的 $g(r) \sim r$ 关系如图 6 所示。

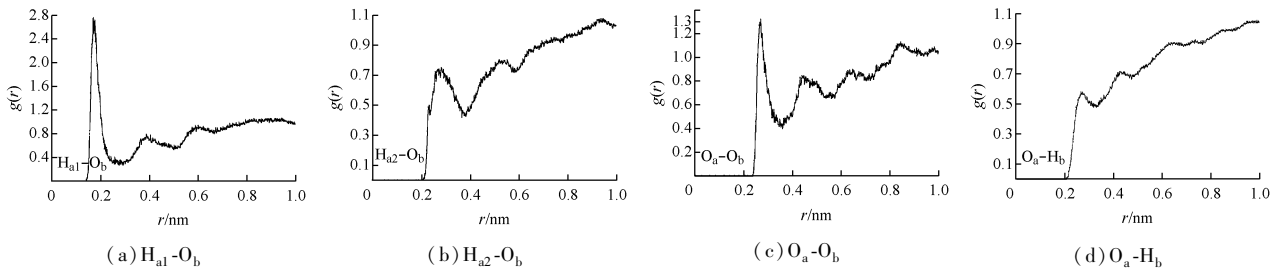


图 6 PVP/PVA 的径向分布函数

Fig. 6 The radial distribution function of PVP/PVA

(a) $H_{a1}-O_b$, (b) $H_{a2}-O_b$, (c) O_a-O_b , (d) O_a-H_b

分子间径向分布函数可以揭示非键原子间相互作用方式和本质,一般说来,径向分布函数 $g(r)$ 图中 0.35 nm 以内的峰主要由化学键、氢键构成,0.35 ~ 0.50 nm 则主要为 vdw 作用成分。图 6(a) 中 $H_{a1}-O_b$ 的径向分布函数在 $r = 0.18 \text{ nm}$ 附近取得最高峰值,比 H、O 原子的共价半径之和 0.11 nm 略大,表明 PVP 中的 O 原子与 PVA 中羟基的 H 原子形成了氢键;而图 6(b) 中 $H_{a2}-O_b$ 的径向分布函数在 $r = 0.28 \text{ nm}$ 附近取得第 1 个峰值,在 $r > 0.35 \text{ nm}$ 取得最高峰值,表明 H_{a2} 类型原子与 O_b 之间主要是以 vdw 作用为主,有一小部分形成了氢键;图 6(c) 中 O_a-O_b 的径向分布函数在 $r = 0.27 \text{ nm}$ 附近取得第 1 峰值,主要是因为 H_{a1} 与 O_b 发生了较强的氢键作用,从而拉拢了 O_{a1} 、 O_b 间的距离;图 6(d) 中 O_a-H_b 的径向分布函数与图 6(b) 相类似,可以很明显地看出两类原子间主要为 vdw 作用,仅有一小部分形成了氢键。径向分布函数分析表明,PVP 与 PVA 的相互作用主要是通过 PVP 分子单元中的 O 与 PVA 中的 H 形成氢键,揭示 PVP 分子单元中裸露的

O 原子易于同 PVA 分子单元中羟基通过氢键作用连接在一起的本质。

3 结论

本研究通过对 PVP、PVA 及 PVP/PVA 混合体系进行 MD 模拟,得出如下结论:

(1) MD 模拟可以为 PVP、PVA、PVP/PVA 提供各向同性力学性能预示,是一种研究材料结构与性能的有效理论方法,可供相关实验工作参考。

(2) 与纯 PVP 相比,PVP/PVA 混合体系的模量增加,材料的力学性能可以得到很大的提高,拓宽了材料的使用范围。通过与 PVA 有机结合形成 PVP/PVA 混合体系,可以显著地改善纯 PVP 材料的延展性。

(3) PVP/PVA 复合材料在 $-13 \sim 137 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的刚性和弹性变化很微小,揭示材料的力学性能不受温度变化的影响。

(4) 径向分布函数分析表明,PVP 与 PVA 的相互作用主要是通过 PVP 分子单元中的 O 与 PVA 中

的H形成氢键,揭示了PVP分子单元中裸露的O原子易于同PVA分子单元中羟基通过氢键作用连接在一起的本质。

参考文献:

- [1] Lin ZH, Wu WH, Wang JQ, *et al.* Studies on swelling behaviors, mechanical properties, network parameters and thermodynamic interaction of water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/novolac epoxy vinyl ester resin copolymeric hydrogels [J]. *React Funct Polym*, 2007, 67(9): 789-797.
- [2] 林建明,唐群委,吴季怀. 高强度PAM/PVA互穿网络水凝胶的合成[J]. *华侨大学学报*, 2010, 31(1): 41-48.
- [3] 崔英德. 聚乙烯吡咯烷酮的合成与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] 孟立山,詹秀环,姚新建. 聚乙烯醇水凝胶的制备及其溶胀性能[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(8): 13-14.
- [5] 陈忠敏,熊佳庆,廖大刚,等. 丝胶/PVA/玉米淀粉共凝胶膜的制备及其体外降解调控研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(4): 457-461.
- [6] 张娟娟,孟永春,陈晓峰,等. 溶胶-凝胶生物活性玻璃/胶原复合多孔支架的力学性能研究[J]. *医用生物力学*, 2010, 25(1): 16-20.
- Zhang JJ, Meng YC, Chen XF, *et al.* Investigation on mechanical property of the compound scaffold of Sol-Gel bioactive glass/collegan [J]. *J Med Biomech*, 2010, 25(1): 16-20.
- [7] Xiao JJ, Fang GY, Ji GF, *et al.* Simulation investigations in the binding energy and mechanical properties of HMX-based polymer-bonded explosives [J]. *Chin Sci Bull*, 2005, 50(1): 21-26.
- [8] 夏露,肖继军,樊建芬,等. 硝酸酯增塑剂力学性能和界面相互作用的分子动力学模拟[J]. *化学学报*, 2008, 66(8): 874-878.
- [9] Qiu L, Xiao HM, Zhu WH, *et al.* Ab Initio and molecular dynamics studies of crystalline TNAD (trans-1, 4, 5, 8-Tetraazadecalin) [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(22): 10651-10661.
- [10] Sun H. Compass: An ab initio force-field optimized for condensed phase application-Overview with details on alkane and benzene compounds [J]. *J Phys Chem B*, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [11] Tung KL, Lu KT, Ruaan RC, *et al.* Molecular dynamics study of the effect of solvent types on the dynamic properties of polymer chains in solution [J]. *Desalination*, 2006, 192(1-3): 380-390.
- [12] Rigby D, Sun H, Eichinger BE. Computer simulations of poly(ethylene oxide): Force field, PVT diagram and cyclization behavior [J]. *Polym Int*, 1997, 44(3): 311-330.
- [13] Sun H, Ren P, Fried JR. The COMPASS force field: Parameterization and validation for phosphazenes [J]. *Comput Theor Polymer Sci*, 1998, 8(1-2): 229-246.
- [14] 吴家龙. 弹性力学[M]. 上海: 同济大学出版社, 1993.
- [15] Swenson RJ. Comments on virial theorems for bounded systems [J]. *Am J Phys*, 1983, 51(10): 940-942.
- [16] Watt JP, Davies GF, O'Connell RJ. The elastic properties of composite materials [J]. *Rev Geophys Space Phys*, 1976, 14(4): 541-563.
- [17] Pugh SF. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Phil Mag*, 1954, 45(367): 823-843.
- [18] 金日华,华幼卿. 高分子物理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [19] Weiner JH. Statistical mechanics of elasticity [M]. New York: Dover Publications Inc, 2002.