

УДК 541.64:539.2

ВАКАНСИИ В СКЛАДЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2002 г. Л. А. Булавин, Е. Ю. Актан, Ю. Ф. Забашта

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
03680 Киев, пр. Глушкова, 2

Поступила в редакцию 31.10.2001 г.
Принята в печать 14.03.2002 г.

Изучен характерный для складчатых кристаллов вид дефектов – супервакансии. Последние представляют собой пустоты, продольный размер которых равен длине складки, а поперечные размеры – расстоянию между цепями. Получено выражение для свободной энергии складчатого кристалла, содержащего супервакансии. Выведено уравнение, позволяющее определить количество супервакансий в кристалле, находящемся в состоянии равновесия. Уравнение численно решено для кристалла полиэтилена. Показано, что объемная концентрация супервакансий в равновесном складчатом кристалле может достигать величины порядка нескольких процентов.

КОНЦЕПЦИЯ ДЕФЕКТОВ В ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ

Как известно, основной моделью классической физики является модель, которая изображает реальную физическую систему в виде совокупности материальных точек – частиц. Различают два предельных случая модели: идеальный газ и идеальный кристалл – полностью разупорядоченная и полностью упорядоченная системы. Соответственно существуют два подхода в изучении неупорядоченных систем: первый – от идеально-го газа с включением в рассмотрение взаимодействия между частицами и постепенным введением элементов порядка и второй – от идеального кристалла с постепенным введением элементов беспорядка (дефектов) в решетку. Второй подход называют концепцией дефектов.

Отличительной особенностью применения первого подхода в физике полимеров является использование модели свободносочлененной цепи в качестве аналога идеального газа. На этом подходе построены монографии [1, 2]. Концепция дефектов положена в основу монографии [3].

Наши исследования твердых полимеров базируются на концепции дефектов. Их отправной точкой была статья [4]. Результаты последующих работ изложены в обзоре [5] и диссертациях [6–11]. Настоящая статья является продолжением указанных исследований.

E-mail: svechnikova@mail.univ.kiev.ua (Забашта Юрий Федосьевич).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ “СУПЕРВАКАНСИЯ”

Вакансией принято называть [12] пустую ячейку решетки. Для складчатых кристаллов трансляционный период решетки в направлении цепей равен длине складки L , составляя величину порядка сотен ангстрем. По этой причине в данном случае применяют термин “суперрешетка”. Величина L – это продольный размер элементарной ячейки, поперечные размеры последней равны межцепному расстоянию, т.е. составляют величину порядка нескольких ангстрем. Те же значения имеют аналогичные размеры пустой ячейки, по определению являющейся вакансией в решетке складчатого кристалла. Учитывая, что к названию последней добавляют обычно приставку “супер”, такой дефект, по мнению авторов [12], уместно назвать супервакансией. Она показана на рис. 1, где сплошные линии изображают цепи.

Как видно, образование супервакансий не сопровождается разрывом цепи.

НЕОБХОДИМАЯ ИНФОРМАЦИЯ ИЗ ТЕОРИИ ВАКАНСИЙ. ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Согласно теории [12], вакансии относятся к классу равновесных дефектов. Это означает, что кристалл в состоянии равновесия обязан содер-

жать некоторое количество вакансий n_E . Этую величину определяют из уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = 0, \quad (1)$$

где n – количество вакансий в неравновесном состоянии, Φ – термодинамический потенциал, определяемый формулой

$$\Phi = U + \Psi - TS + pV, \quad (2)$$

в которой приняты обозначения: T – температура, V – объем, p – давление, U – потенциальная энергия системы при $T \rightarrow 0$, Ψ – свободная колебательная энергия, S_1 – энтропия смешения, записываемая в виде выражения

$$S_1 = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (3)$$

со следующими обозначениями: N – число частиц, k_B – постоянная Больцмана.

Предполагают, что изменения потенциальной энергии ΔU , объема ΔV и свободной колебательной энергии $\Delta \Psi$, связанные с появлением вакансий, пропорциональны их количеству

$$\Delta U = U_1 n \quad (4)$$

$$\Delta V = V_1 n \quad (5)$$

$$\Delta \Psi = \Psi_1 n \quad (6)$$

Коэффициенты U_1 , V_1 , Ψ_1 называют соответственно энергией образования вакансии, объемом вакансии и свободной колебательной энергией образования вакансии.

Подставляя равенства (3–6) в соотношение (2) и выполняя дифференцирование (1), получаем формулу

$$n_E = N \exp \left(-\frac{U_1 + \Psi_1 + pV_1}{k_B T} \right) \quad (7)$$

Числовые оценки величин U_1 , V_1 , Ψ_1 , заимствованные из работы [13], приводят к выводу, что наибольшая концентрация n_E/N вакансий в неполимерных кристаллах по порядку величины равна 10^{-5} .

Цель настоящей статьи – рассчитать равновесное количество супервакансий в складчатом кристалле.

ВЫБОР АНСАМБЛЯ. РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ

Из формулы (1) следует, что в теории вакансий вычисления ведутся на основании изотермико-изобарического ансамбля. Известно, что

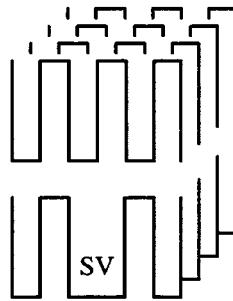


Рис. 1. Супервакансия (SV) в решетке складчатого кристалла.

при использовании этого ансамбля объем не является фиксированным параметром. Соответственно возникает необходимость (см. формулу (5)) рассчитать изменения объема системы, вызванные появлением вакансий. Это требует ввести в рассмотрение некоторую модель поверхности системы, а значит, и микроскопическую модель взаимодействия системы с окружением. Введение такой модели противоречит подходу, применяемому в статистической механике, когда окружение характеризуется исключительно феноменологическими параметрами [14].

Во избежание указанной некорректности в данной статье использован канонический ансамбль. Соответственно для нахождения равновесного количества супервакансий вместо формулы (1) записываем выражение

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0, \quad (8)$$

в котором свободная энергия F определяется известным соотношением

$$F = U + \Psi - TS, \quad (9)$$

где для энтропии смешения принято обозначение S .

Будем рассматривать звено как силовой центр (частицу). Назовем подъячейкой участок пространства, приходящийся на частицу. Обозначая через c_1 расстояние между частицами вдоль цепи, для числа μ пустых подъячеек, содержащихся в супервакансии, получаем выражение $\mu = L/c_1$.

Обозначим через V_0 объем, занимаемый системой при $T \rightarrow 0$. Объем подъячейки в этом случае равен $v_0 = V_0/N$. Пусть благодаря действию внешних сил объем системы становится равным V , и при этом в системе появляется n супервакансий. Теперь на каждую подъячейку приходится объем $v = V/(N + \mu n)$.

Вследствие большой жесткости системы в продольном направлении (вдоль цепей) можно считать, что деформация происходит только в по-

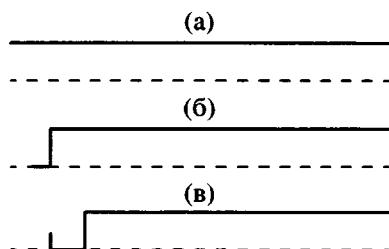


Рис. 2. Конфигурации цепи, расположенной рядом с супервакансней. а – прямолинейная конфигурация цепи, б – конфигурация цепи с одним уступом, в – конфигурация цепи с двумя уступами.

перечном направлении. Это предположение приводит к формуле

$$\lambda^2 = v/v_0, \quad (10)$$

где $\lambda = r/a$ – степень поперечного растяжения, r и a – наибольшие поперечные расстояния между частицами в деформированном (с объемом V) и недеформированном (с объемом V_0) состояниях.

Вводя обозначения $\theta = (V - V_0)/V_0$ для относительного изменения объема системы и $c = \mu n/N$ для объемной концентрации супервакансий (относительного объема, занятого супервакансней), переписываем формулу (10) в виде

$$\lambda = \left(\frac{1 + \theta}{1 + c} \right)^{1/2} \quad (11)$$

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

Учтем только взаимодействие между ближайшими частицами соседних цепей, считая соответствующие связи расположенными перпендикулярно оси цепей. Количество ближайших соседей обозначим через q . Взаимодействие между частицами будем описывать с помощью потенциала Леннарда–Джонса

$$Q(\lambda) = \varepsilon(-2\lambda^{-6} + \lambda^{-12}) \quad (12)$$

(ε – энергия разрыва связи).

В отсутствие супервакансий количество межцепных связей равно $Nq/2$. Появление одной супервакансии приводит к разрыву μq связей. При образовании n супервакансий разрывается $n\mu q$

связей, так что число неразорванных связей оказывается равным

$$N' = \frac{Nq}{2}(1 - 2c), \quad (13)$$

и для потенциальной энергии U системы получаем

$$U = N'Q(\lambda) = \frac{Nq}{2}(1 - 2c)Q(\lambda) \quad (14)$$

ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ

Энтропию S представим в виде суммы

$$S = S_1 + S_2, \quad (15)$$

где величина S_1 пропорциональна логарифму числа способов, с помощью которых n супервакансий могут располагаться в N/μ узлах суперрешетки

$$S_1 = k_B \ln \frac{\left(\frac{N}{\mu}\right)!}{n! \left(\frac{N}{\mu} - n\right)!}, \quad (16)$$

а величина S_2 определяется формулой

$$S_2 = k_B \ln W^n \quad (17)$$

Здесь W – число возможных конфигураций для цепей, окружающих данную суперваканснию.

Цепь (рис. 2, сплошные линии), которая расположена рядом с супервакансней (рис. 2, штриховые линии), может кроме прямолинейной (рис. 2а) иметь конфигурацию с одним (рис. 2б), двумя (рис. 2в), тремя и т.д. уступами. Максимальное количество уступов составляет $\mu/2$, поскольку при этом уступы располагаются вплотную друг к другу.

Поскольку β уступов могут располагаться в μ подъячейках $(\mu - \beta)!/\beta!(\mu - 2\beta)!$ способами, для числа возможных конфигураций W_1 цепи, соседней с вакансней, получаем выражение

$$W_1 = \sum_{\beta=0}^{\mu/2} \frac{(\mu - \beta)!}{\beta!(\mu - 2\beta)!}, \quad (18)$$

которое после применения формулы Стирлинга и замены суммирования приближенным интегрированием по методу Лапласа переходит в формулу

$$W_1 = \left(\left(\frac{3}{2} \right)^3 \right)^{\mu/4} \quad (19)$$

Так как соседями супервакансии являются q цепей, для величины W записываем выражение

$$W = \prod_{j=1}^q W_j, \quad (20)$$

где W_j – число конфигураций j -й цепи, рассчитанное при условии, что цепь с предыдущим номером уже успела реализовать свои возможности относительно изменения конфигурации.

Первой из упомянутых q цепей доступен весь объем супервакансии. С учетом этого обстоятельства и рассчитывали величину W_1 . Но уже вторая цепь для изменения своей конфигурации будет иметь в своем распоряжении только часть объема супервакансии. В использованном нами для приближенного интегрирования методе Лапласа предполагается, что основной вклад в интеграл вносит область интегрирования, где подинтегральная функция достигает максимума. Согласно формуле (18), указанная функция имеет максимум при $\beta = \mu/4$. Поэтому, следуя логике принятого приближения, можно считать, что для изменения своей конфигурации первая цепь использовала $\mu/4$ подъячеек супервакансии. Для следующей (второй) цепи остается $\mu_2 = 3\mu/4$ подъячеек. Соответственно для величины W_2 получаем

$$W_2 = \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{1/4} \right)^{3\mu/4} \quad (21)$$

Аналогично вычисляются величины W_3 и т.д. Ограничиваюсь значением $q = 4$, приходим к формулам

$$W = \left(\left(\frac{3}{2} \right)^{1/4} \right)^{\mu(1 + 3/4 + 9/16 + 27/64)} \quad (22)$$

$$S_2 = k_B n \mu \xi \quad (23)$$

с коэффициентом $\xi = 1.3$.

СВОБОДНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

Общая формула для Ψ известна (см., например, работу [12])

$$\Psi = \frac{k_B T}{2} \sum_j \ln \left(\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right)^2 \quad (24)$$

Здесь ω_j – собственные частоты, $\hbar = h/2\pi$, \hbar – постоянная Планка. Расчет собственных частот выполним с помощью известного дебаевского приближения, рассматривая складчатый кристалл как континуум. Характерной особенностью полимер-

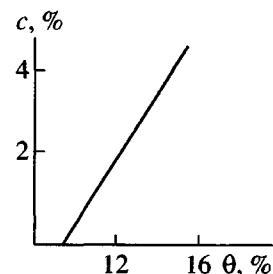


Рис. 3. Зависимость концентрации супервакансий в полиэтилене от изменения объема.

ных кристаллов является возможность возбуждения крутильно-изгибных колебаний. Это обстоятельство учтем, считая, что в континууме могут возникать моментные напряжения. Уравнения движения такого континуума имеют вид [15]

$$\rho \ddot{u}_n = c_{nmnpq} u_{p,qm} + \frac{1}{4} l_{inm} l_{rhq} b_{ijrs} u_{q,hjsm}, \quad (25)$$

где u – вектор смещения, c_{nmnpq} – тензор упругих жесткостей, b_{ijrs} – тензор крутильно-изгибных модулей, ρ – плотность.

Подставляя в уравнение (25) выражение для смещения в виде плоской волны, получаем дисперсионное уравнение, корни которого (собственные частоты) определяются формулами

$$\rho \omega^2(1, 3) = A \pm \sqrt{A^2 - B} \quad (26)$$

$$\rho \omega^2(2) = a_{22}, \quad (27)$$

где посредством $\omega(j)$ обозначены частоты, относящиеся к j -й ветви. Другие величины из формул (26), (27) равны

$$A = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{33})$$

$$B = a_{11}a_{33} - a_{13}a_{31}$$

$$a_{11} = c_{1111}k_1^2 + c_{1313}k_3^2 + \frac{bk_3^4}{4}$$

$$a_{13} = (c_{1133} + c_{1313})k_1k_3 - \frac{b}{4}k_1k_3^3 \quad (28)$$

$$a_{22} = c_{1212}k_1^2 + c_{1313}k_3^2 + \frac{bk_3^4}{4}$$

$$a_{31} = (c_{1133} + c_{1313})k_1k_3 - \frac{b}{4}k_1k_3^3$$

$$a_{33} = c_{1313}k_1^2 + c_{3333}k_3^2 + \frac{bk_1k_3^3}{4}$$

(k – волновой вектор, $b = b_{1313} = b_{2323}$). При выводе формул (26)–(28) предполагали, что континуум обладает осевой симметрией.

Для оценки компонент тензора c_{jklm} воспользуемся литературными данными [16] для ориентированных полимеров

$$c_{1111} \sim c_{1133} \sim c_{1313} \sim c_{1212} \quad (29)$$

Измерения модулей упругости кристаллической решетки полимеров рентгенографическим методом [17] позволяют записать соотношение

$$c_{3333} \approx \alpha c_{1111}, \quad (30)$$

где $\alpha \sim 10^2$ – большой параметр.

Модуль b оценим формулой

$$b \sim c_{3333} a^2 \quad (31)$$

Предположение об отсутствии продольной деформации приводит к соотношению

$$\frac{\partial c_{3333}}{\partial \lambda} \approx \frac{\partial c_{1133}}{\partial \lambda} = 0 \quad (32)$$

Компоненту c_{1111} выражим с помощью потенциала (12)

$$c_{1111}(\lambda) = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \lambda^2} \right) \quad (33)$$

Вводя обозначение

$$c_{1111}^{(0)} = c_{1111}|_{\lambda=1} \quad (34)$$

и учитывая соотношения (29)–(31), записываем выражение для компонент тензора c_{jklm}

$$\begin{aligned} c_{3333} &= \alpha c_{1111}^{(0)}, \quad c_{1133} = c_{1111}^{(0)} \\ c_{1212} &= c_{1313} = c_{1111}(\lambda), \quad b = \alpha c_{1111}^{(0)} a^2 \end{aligned} \quad (35)$$

Равенствами (24)–(35) свободная колебательная энергия определена как функция λ .

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СУПЕРВАКАНСИЙ

Подставляя выражения (14), (15), (16), (23), (24) в формулу (8), получаем уравнение для равновесной концентрации c_E супервакансий

$$\frac{qQ(\lambda)}{2k_B T} + \gamma - \frac{p v_0 \lambda^2}{k_B T} - \frac{\ln c}{\mu} = 0, \quad (36)$$

где величина p определяется формулой

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{v_0} \left(-\frac{3q\varepsilon[(1+\theta)^3 - 1]}{(1+\theta)} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\eta k_B T}{2} \frac{56(1+\theta)^3 - 182}{[-7(1+\theta)^3 + 13]^{0.75} (1+\theta)^{2.75}} \right), \end{aligned} \quad (37)$$

а коэффициенты γ и η равны соответственно 1.4 и 0.1.

Решение уравнения (36) представляет собой некоторую зависимость c_E от θ . Найдем эту зависимость для ПЭ, используя при решении уравнения (36) числовые значения коэффициентов, заимствованные из работы [3]: $L = 300 \text{ \AA}$, $2c_1 = 2.53 \text{ \AA}$, $q = 4$, $v_0 = 4.5 \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Энергия разрыва связи $\varepsilon = 3.7 \times 10^{-21} \text{ Дж}$ была рассчитана по экспериментальным значениям энергии испарения парафинов [18]. Уравнение (36) решали для значения температуры $T = 415 \text{ К}$, что соответствует, согласно работе [3], температуре плавления кристалла ПЭ при атмосферном давлении. Выбор указанного значения температуры был продиктован стремлением вести расчеты в окрестности линии фазового равновесия кристалл–расплав. Полученное решение в виде графика $c_E-\theta$ представлено на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные расчеты показывают, что концентрация супервакансий в складчатых кристаллах может достигать заметной величины. Действительно, как видно из рис. 3, в кристалле ПЭ при 415 К и относительном увеличении объема $\theta > 0.1$ концентрация супервакансий c_E оказывается по порядку величины равной 0.01, что на три порядка превышает концентрацию вакансий в неполимерных кристаллах. Этот результат, на первый взгляд, представляется парадоксальным: казалось бы, концентрация супервакансий в складчатых кристаллах должна быть меньше, чем концентрация вакансий в неполимерных кристаллах, поскольку объем супервакансий примерно на два порядка превышает объем упомянутой вакансии, так что искажения, вносимые супервакансиями в решетку, должны быть более существенны. Объяснить полученный результат можно двумя причинами. Во-первых, образование супервакансий не связано с разрывом химических связей, и если учесть, что энергия разрыва межцепной ван-дер-ваальсовой связи имеет порядок $k_B T$ при температурах порядка сотни градусов, то энергия образования супервакансий окажется не столь уж рази-

тельно большой в сравнении с энергией образования вакансии U_1 в неполимерных кристаллах. Во-вторых, энтропия смешения супервакансий содержит дополнительное слагаемое S_2 , связанное с длинноцепочечным строением складчатого кристалла, что существенно понижает свободную энергию. Следствием указанных причин является присутствие заметного количества супервакансий в равновесном складчатом кристалле. Основываясь на этом факте, можно предположить, что супервакансии оказывают существенное влияние на поведение складчатого кристалла в окрестности температуры плавления.

ПРОВЕРКА РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ

Достоверность приведенных выводов всецело зависит от того, насколько полно в расчетной модели учтены наиболее существенные черты реальной системы. По отношению к модели, использованной в настоящей статье, правомерными представляются следующие замечания.

Учет изгибо-крутильных колебаний при расчете свободной энергии реализуется в рамках уравнений моментной теории упругости. При таком подходе соответствующие дисперсионные кривые не улавливают, например, щель в спектре длинноволновых крутильных колебаний, характерную для кристаллического ПЭ [19].

Предположение об отсутствии продольной деформации может быть оправдано лишь при достаточно низких температурах.

В настоящей работе, как уже отмечено, для расчета собственных частот, а следовательно, и свободной колебательной энергии, использована континуальная модель. Последняя является некоторым приближением по отношению к модели силовых постоянных, представляющей собой дискретное множество точечных силовых центров. Приближенный характер континуальной модели проявляется, в частности, в том, что дисперсионная кривая такой модели, как указано в первом замечании, не содержит некоторых особенностей дисперсионной кривой дискретной модели – таких, как щели и т.д. По сути первое замечание сводится к требованию дать доказательства того, что применение приближенной (континуальной) вместо точной (дискретной) модели не приведет к существенным погрешностям в наших рассуждениях.

Уменьшение свободной энергии системы ΔF , связанное с появлением супервакансий, имеет вид суммы $\Delta F = TS + \Delta\Psi$, где TS – свободная энергия смешения, $\Delta\Psi$ – уменьшение свободной колеба-

тельной энергии, обусловленное наличием супервакансий. Обозначим посредством $\Delta\Psi_E$ и $\Delta\Psi_A$ величину $\Delta\Psi$, рассчитанную соответственно с помощью точной (дискретной) и приближенной (континуальной) моделей. Дисперсионная кривая континуальной модели, как известно, практически совпадает с дисперсионной кривой дискретной модели при низких частотах и располагается выше нее при высоких частотах. Из этого факта следует неравенство $\Delta\Psi_E < \Delta\Psi_A$. Для ПЭ расчет, выполненный с помощью континуальной модели, приводит к равенству $\Delta\Psi_A = 0.05 TS$. Поэтому, учитывая предыдущее неравенство, можно утверждать, что, заменяя при вычислении $\Delta\Psi$ дискретную модель континуальной, мы при определении ΔF совершим ошибку порядка нескольких процентов, что, по нашему мнению, оправдывает применение континуальной модели в данном случае.

Наиболее близки по своей структуре к расчетной модели волокна предельной степени вытяжки. Эксперимент обнаруживает существенное уменьшение модуля упругости этих объектов при высоких температурах. Данное обстоятельство, скорее всего, и является основанием для второго замечания, где выражается сомнение в справедливости соотношения (30) при высоких температурах.

Волокна отличаются от расчетной модели наличием определенного количества аморфной фазы, где строгая ориентация цепей нарушена. Поэтому повышение температуры приводит в первую очередь к размягчению аморфных областей, что понижает продольный модуль упругости волокна. Кроме того, такое размягчение способствует развороту кристаллитов относительно оси волокна, что служит еще одной причиной понижения продольного модуля упругости.

Расчетная модель является монокристаллом, в котором, естественно, отсутствует аморфная фаза. Соответственно в монокристалле не должно наблюдаться понижения продольного модуля с повышением температуры, характерного для волокон. Аргументом в пользу независимости продольного модуля монокристалла от температуры могут служить экспериментальные данные о влиянии температуры на параметры решетки ПЭ [20], из которых следует, что продольный размер ячейки в интервале 77–411 К не изменяется. В этом интервале остаются неизменными силовые постоянные, связанные с продольными перемещениями, а следовательно, и продольный модуль упругости кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De Gennes P.G.* Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1980.
2. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
3. *Wunderlich B.* Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973.
4. *Голик А.З., Забашта Ю.Ф.* // Укр. физ. журн. 1967. Т. 12. № 12. С. 1913.
5. *Голик А.З., Забашта Ю.Ф.* // Укр. физ. журн. 1977. Т. 22. № 12. С. 1963.
6. *Фридман А.Я.* Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев: Университет им. Тараса Шевченко, 1980.
7. *Генина М.А.* Дис.... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН Украины, 1981.
8. *Алексеев А.Н.* Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев: Университет им. Тараса Шевченко, 1983.
9. *Махровский В.Н.* Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев: Университет им. Тараса Шевченко, 1990.
10. *Свечникова О.С.* Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев: Университет им. Тараса Шевченко, 1999.
11. *Забашта Ю.Ф.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб: ИВС РАН, 1992.
12. *Girifalco L.A.* Statistical Physics of Materials. New York: Wiley, 1973.
13. *Damask A.C., Dienes G.J.* Point Defects in Metals. New York : Gordon and Breach Sci. Publ., 1966.
14. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
15. *Голик А.З., Забашта Ю.Ф.* // Акуст. журн. 1977. Т. 23. № 5. С. 815.
16. *Уорд И.* Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
17. Справочник по физической химии полимеров. Киев : Наукова думка, 1984. Т. 2.
18. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическими свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
19. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. М.: Мир, 1986.
20. *Swan P.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 56. № 164. P. 403.

Vacancies in Folded Polymer Crystals

L. A. Bulavin, E. Yu. Aktan, and Yu. F. Zabashta

*Taras Shevchenko Kiev National University,
pr. Glushkova 2, Kiev, 03680 Ukraine*

Abstract—Supervacancies that are defects typical of folded crystals were studied. Supervacancies are voids with longitudinal dimensions equal to the length of the fold in the crystal, and their lateral dimensions are equal to a distance between chains. The expression for free energy of the folded crystal containing supervacancies was obtained. An equation for estimating the number of supervacancies in the crystal in its equilibrium state was derived. This equation was numerically solved for the crystal of PE. As was shown, the volume concentration of supervacancies in the equilibrium folded crystal may be as high as several percent.