

УДК 541.64:539.2

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ СКЛАДЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВАКАНСИИ

© 2003 г. Л. А. Булавин, Е. Ю. Актан, Ю. Ф. Забашта

*Киевский университет им. Тараса Шевченко*

*03680 Киев, пр. Глушкова, 2*

Поступила в редакцию 11.11.2002 г.

Принята в печать 17.06.2003 г.

Рассмотрена модель реального складчатого кристалла, в которой в качестве дефектов выступают супервакансии. Выведено уравнение состояния и построены изотермы кристалла, на основе которых сделан вывод о существовании в указанной модели фазового перехода первого рода, отождествленного с плавлением. Причиной последнего, наряду с ростом интенсивности тепловых колебаний, оказывается увеличение количества супервакансий в системе. Такой механизм плавления влечет за собой возникновение специфической структуры расплава, представляющей собой совокупность плоских разделенных клубков. Эта структура существует на начальной стадии плавления, являясь предшественницей структуры перепутанных клубков.

### ВВЕДЕНИЕ

Строгая теория любого физического явления обязана следовать предписаниям статистической физики, которая при построении любой теории требует выполнить последовательно такие процедуры: предложить модель системы, в которой протекает изучаемое явление, рассчитать свободную энергию предложенной модели; вычислить производные свободной энергии, отражающие те или иные стороны изучаемого явления.

Теорию, удовлетворяющую преречисленным требованиям, принято называть статистической.

Соответственно, если мы хотим описать плавление кристалла, сохраняя определенную меру строгости, мы обязаны предложить модель кристалла, которая бы “работала” вплоть до точки плавления, вычислить свободную энергию  $F_E$  этой модели и, пользуясь формулой

$$p = -(\partial F_E / \partial V)_T \quad (1)$$

( $p$  – давление,  $V$  – объем,  $T$  – температура), рассчитать уравнение состояния, показав, что оно обладает особенностями, характерными для фазовых переходов первого рода.

Следуя приведенному выше определению, будем называть такую теорию плавления статистической.

### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ТЕОРИИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Проведем анализ литературных данных с целью установить, какие теории плавления можно отнести к разряду статистических. С точки зрения упомянутых выше требований статистической теории среди теоретических работ, посвященных плавлению полимеров, условно можно выделить четыре направления.

К первому направлению можно отнести работы, в которых не выполнено первое требование: модель плавящегося кристалла в них четко не определена. Это – работы, объединяемые под общим названием “решеточная теория плавления” (см., например, работу [1]).

Действительно, указанная теория базируется на специфическом методе расчета свободной энергии, разработанном Flory [2]. Согласно этому методу, рассмотрение начинают с частично заполненной решетки, в которую постепенно вводятся полимерные цепи. Кристаллическому состоянию соответствует решетка, ячейки которой полностью заполнены полимерными звеньями. Естественно, что при таком рассмотрении, когда

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

цепи совершенно произвольно вводятся в решетку, трудно ожидать, что они в конечном результате образуют расположенные в строгом порядке складки и соответственно складчатые ламели, характерные для складчатого кристалла. Следовательно, система, рассматриваемая в решетчатой теории как кристалл, не адекватна по своей структуре складчатому кристаллу, другими словами, модель плавящегося кристалла не определена.

Это и неудивительно: по сути, в указанной теории исходной моделью является расплав и изучаются изменения в системе, связанные с возрастанием степени порядка. Фактически речь идет о кристаллизации. Данное обстоятельство отражено и в названии уже упоминавшейся монографии [1]. Решеточная теория прекрасно характеризует кристаллизацию, но для описания плавления, по мнению авторов, ее применение является недостаточно корректным.

Нам представляется более логичным путь “от кристалла к расплаву”. В данном случае считать уже нужно свободную энергию кристалла, что приводит к необходимости использовать методы физики твердого тела.

Ко второму направлению можно отнести работы, в которых не выполняются второе и третье требование. В этих работах приводится только модель плавления, не сопровождаемая, как того требует статистическая физика, расчетом свободной энергии и уравнения состояния. Типичным примером работ второй группы может служить статья [3], в которой плавление рассматривается как результат появления в решетке специфических дефектов – кинков.

К третьему направлению можно отнести работы, в которых не выполняются все три требования. В этих работах постулируется конфигурация цепи в расплаве, и на основании сопоставления с конфигурацией цепи в решетке делаются попытки оценить теплоту плавления [4].

Четвертое направление образуют работы, выполненные методом молекулярной динамики [5, 6].

Приведенный краткий перечень направлений теоретических работ по плавлению полимеров не обнаруживает теорий, которые в полной мере заслуживали бы названия статистической (если условиться, как уже упоминалось, сохранять это на-

звание за теорией, удовлетворяющей всем перечисленным выше требованиям). Скорее всего, данная работа является первой попыткой построения такой теории, по крайней мере для складчатых кристаллов. Новизна статьи в том, что в ней применяются традиционные методы физики твердого тела, которые почему-то до сих пор не использовались при описании плавления полимеров.

## МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛА

В соответствии с требованиями статистической физики построение теории плавления начнем с выбора модели кристалла. В качестве последней рассмотрим складчатый кристалл, содержащий супервакансии. Эта модель описана в нашей работе [7].

## СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛА

Как уже упоминалось, при построении теории плавления вторым этапом должно быть вычисление свободной энергии кристалла.

Обозначим через  $V_0$  значение объема при стремлении температуры  $T$  к нулю, через  $\theta$  – относительное изменение объема  $(V - V_0)/V_0$ , через  $c$  – концентрацию супервакансий.

В работе [7] в рассмотрение введена свободная энергия неравновесного состояния

$$F = F(\theta, T, c) \quad (2)$$

и определен вид функции (2).

Выполненный в работе [7] расчет обнаруживает существование некоторого критического значения  $\theta_0$  – такого, что если  $\theta < \theta_0$ , то при заданных  $\theta$  и  $T$  зависимость  $F$  от  $c$  обладает одним минимумом, а если  $\theta > \theta_0$  – двумя.

В этом последнем случае значение концентраций, соответствующих минимумам свободной энергии, будем обозначать через  $c_A$  и  $c_B$ : через  $c_A$  – меньшую, а через  $c_B$  – большую концентрацию. Через  $c_A$  также обозначим концентрацию, соответствующую минимуму  $F$  и в случае, когда  $\theta < \theta_0$ . Величины  $c_A$  и  $c_B$  являются функциями от  $\theta$  и  $T$ . Зависимость  $c_B$  от  $\theta$  при температуре 415 К для ПЭ приведена в работе [7]. Значение  $c_A$  для ПЭ оказалось на несколько порядков меньше  $c_B$ . Величина  $\theta_0$  для ПЭ равна 0.09.

Вычисления приводят также к неравенству

$$F(c_B) < F(c_A). \quad (3)$$

Полученные в работе результаты означают, что в складчатом кристалле, содержащем супервакансии, при  $\theta > \theta_0$  могут существовать две фазы: А – с малой концентрацией  $c_A$  супервакансий и В – с большой концентрацией  $c_B$  супервакансий. Будем называть эти фазы соответственно неконцентрированной и концентрированной. При значениях  $\theta < \theta_0$  существует только неконцентрированная фаза.

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛА

Третий этап в построении теории плавления, как уже упоминалось, – нахождение уравнения состояния кристалла.

Обозначим через  $c_E$  концентрацию супервакансий в равновесном состоянии. Соответственно равновесная свободная энергия определится равенством

$$F_E = F(\theta, T, c_E), \quad (4)$$

где  $c_E$  является функцией от  $\theta$  и  $T$ .

Поскольку в равновесии свободная энергия принимает наименьшее значение, при  $\theta < \theta_0$  равновесной является концентрация  $c_A$ , а при  $\theta > \theta_0$  – концентрация  $c_B$ .

Дифференцируя в соответствии с формулой (1) выражение (4), подробный вид которого приведен в нашей работе [7], получаем уравнение состояния

$$p = \frac{1}{2V_0(1+c_E)} \left\{ -6q\epsilon(1-c_E) \left[ \frac{(1+\theta)^3(1+c_E)^{-3} - 1}{(1+\theta)^7(1+c_E)^{-7}} \right] - \xi k_B T \frac{56(1+\theta)^3(1+c_E)^{-3} - 182}{[13 - 7(1+\theta)^3(1+c_E)^{-3}]^{0.75} (1+\theta)^{2.75} (1+c_E)^{-2.75}} \right\}, \quad (5)$$

где  $V_0$  – объем, приходящийся на одно звено при  $T \rightarrow 0$ ,  $q$  – число ближайших цепей в решетке,  $\epsilon$  – энергия разрыва межцепной связи,  $\xi$  – коэффициент порядка 0.1,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

На рис. 1 приведены изотермы  $p(\theta)$ , построенные по формуле (5) для ПЭ. При этом были использованы характерные для ПЭ значения  $V_0 = 4.5 \times 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $q = 4$ ,  $\epsilon = 3.7 \times 10^{-21} \text{ Дж}$  – те же, что и в работе [7].

Как видно из рис. 1, изотермы состоят из нисходящей и горизонтальной ветвей. Первая соответствует фазе А (кристаллу с пренебрежимо малым содержанием супервакансий). Вторая свидетельствует о протекании фазового перехода в системе: очевидно, что поскольку концентрированная фаза В более устойчива, речь идет о переходе А  $\rightarrow$  В. Состояния, описываемые горизонтальной ветвью, представляют собой фазу А с включениями фазы В.

### МЕХАНИЗМ ПЛАВЛЕНИЯ И СТРУКТУРА РАСПЛАВА

По определению супервакансия является пустой ячейкой решетки складчатого кристалла. Представление о супервакансии как о пустоте правильной геометрической формы, в точности повторяющей контуры элементарной ячейки, сохраняется до тех пор, пока участки цепей, обрамляющих супервакансию (SV), сохраняют вытянутую конфигурацию (рис. 2а). Однако, кроме последней, эти участки, как показано в работе [7], преимущественно принимают свернутые формы, заходя в пустую ячейку (рис. 2б). При этом свободный объем, связанный с появлением супервакансии, “размазывается” по соседним узлам: на месте пустой ячейки возникает участок неупорядоченного материала (его структуру условимся обозначать С). По мере увеличения числа супервакансий количество таких участков растет. Они могут сливаться, образуя области, где кристаллическая решетка отсутствует. Поскольку отсутствие решетки характерно также для расплава, будем считать, что участки со структурой С

представляют собой расплав. Следовательно, горизонтальная ветвь изотермы соответствует кристаллу с включениями, имеющими структуру расплава, т.е. упомянутый ранее переход А → В является плавлением. Используемая расчетная модель “кристалл с супервакансиями” в состоянии описать только начальную стадию плавления. Поэтому на изотермах отсутствует ветвь, соответствующая расплаву.

Как известно, цепи в решетке складываются в “гармошку”, образуя плоский “лепесток”. При появлении супервакансий в “лепестке” “гармошка” разворачивается, утрачивая правильную форму, но, оставаясь в плоскости “лепестка”, цепь приобретает форму плоского клубка. Соответственно структура С, которую мы отождествили с расплавом, оказывается совокупностью плоских разделенных (неперепутанных) клубков.

Этот вывод, казалось бы, противоречит распространенному в литературе представлению о расплаве как о совокупности перепутанных трехмерных клубков (будем обозначать последнюю структуру D).

Разрешить это противоречие можно с помощью следующих рассуждений. Процесс перепутывания цепей начинается только после разрушения решетки. Время релаксации процесса, как показывают расчеты [8], значительное. Это означает, что момент разрушения решетки и момент, когда в системе преобладающей окажется структура D, должны быть разделены заметным временным промежутком. По нашему мнению, именно на этом интервале времени и существует структура С: расплав оказывается состоящим из нее сразу после разрушения решетки. Далее с течением времени в процессе перепутывания цепей возникают отдельные “острова” структуры D, так что через некоторое время после начала плавления расплав становится двухкомпонентным – содержащим как области со структурой D, так и области со структурой С.

Такое двухкомпонентное строение полимерного расплава позволяет объяснить некоторые особенности его поведения, в частности так называемое явление “кристаллизационной памяти”. Это явление было обнаружено в работе [9]; оно заключается в том, что при изменении температуры расплава, когда последний многократно охлаждался ниже температуры плавления, кристал-

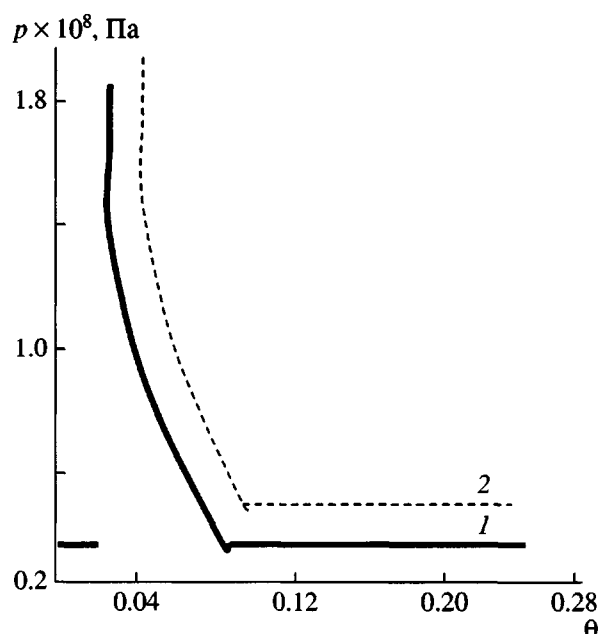


Рис. 1. Изотермы складчатого кристалла ПЭ, содержащего супервакансии.  $T = 415$  (1) и  $444$  К (2).

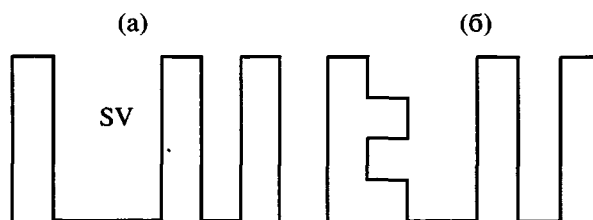


Рис. 2. Конфигурации цепи, расположенной по соседству с супервакансией: а – вытянутые конфигурации, б – свернутые.

лит возникал на одном и том же месте. Необъяснимое с точки зрения модели перепутанных клубков это явление логично вписывается в предлагаемую двухкомпонентную схему строения расплава, а именно, кристаллит появляется на месте одной и той же области со структурой С. Окружение же этой области, имеющее структуру D, не успевает изменить свое строение за время образования кристаллита и его последующего плавления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как известно, свободная энергия кристалла является суммой трех слагаемых: потенциальной энергии частиц в положениях равновесия, свободной колебательной энергии и свободной энергией

смещения. Два последних слагаемых связаны с соответствующими видами теплового движения: колебанием частиц и их перемещением по решетке. Последний тип теплового движения оказывается возможным при наличии в решетке дефектов.

Плавление означает разрушение решетки. Решетка разрушается тепловым движением. Поэтому в связи с упомянутыми типами теплового движения принято утверждать, что плавление обусловлено двумя факторами: нарастанием интенсивности тепловых колебаний и увеличением числа дефектов.

Как следует из названия статьи, авторы не претендуют на создание общей теории плавления – рассмотрен только некоторый вариант теории, где в качестве дефектов выступают супервакансии. Иной тип дефектов приведет к другому варианту и т.д. – таких вариантов может быть множество. При этом возникнет проблема отбора: какому из вариантов отдать предпочтение? Для ее решения необходимо иметь систему критериев, позволяющих определять несостоятельность того или иного варианта. Одним из таких критериев является форма изотермы: если последняя не имеет горизонтальной ветви, выбранный тип дефектов не в состоянии обеспечить плавление кристалла. Предлагаемый в данной

статье механизм плавления удовлетворяет этому критерию и может быть использован при обсуждении природы плавления полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манделькern Л.* Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
2. *Flory P. J.* // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1196. P. 60.
3. *Pechold W.* // J. Polym. Sci. 1971. V. 32. № 1. P.123.
4. *Sundarajan P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 8. P. 1391
5. *Noid D., Sumpter B., Wunderlich B.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 664.
6. *Noid D., Sumpter B., Wunderlich B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4148.
7. *Булавин Л.А., Актан Е.Ю., Забашта Ю.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1536.
8. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
9. *Каргин В.А., Кабанов В.А., Мирлина С.Я., Власов А.В.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 1. С. 134.

## The Statistical Theory of Melting of Folded Crystals Containing Vacancies

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

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

**Abstract**—The model of a real folded crystal in which supervacancies serve as defects was considered. A state equation was derived, and the isotherms of the crystal were constructed. On the basis of these data, the conclusion was drawn that this model suggests the existence of a first-order phase transition identified as melting. In addition to an increase in the intensity of thermal oscillations, an increase in the amount of supervacancies in the system is responsible for this transition. This mechanism of melting involves the development of a specific structure of the melt as the combination of flat individual coils. This structure exists at the initial stage of melting, being a precursor of the structure of entangled coils.