

УДК 541.64:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПОМОЩИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. В. И. Веттегренъ, А. Д. Габараева, Н. Л. Заалишвили

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 28.06.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

Исследовали смещение слабого максимума на низкочастотном крыле дублета 720–730 cm^{-1} в ИК-спектрах ПЭ при изменениях температуры и нагружении. Максимум был приписан маятниковым CH_2 колебаниям в возбужденных $GT_m > 4G$ сегментах. Исследована эволюция деформации таких сегментов при изменении температуры и нагружении образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что реальная прочность полимерных материалов значительно меньше теоретической прочности макромолекул. Различие объясняется существованием возбужденных химических связей, деформация которых близка к теоретическому разрывному удлинению [1, 2]. Под нагрузкой возбужденные связи разрываются в первую очередь, инициируя процесс разрушения.

Методика исследования возбужденных связей при помощи ИК- и КР-спектроскопии была развита в работах [3–9]. К настоящему времени свойства таких связей были изучены для большого числа полимерных материалов [3–18]. В ПЭ возбужденные связи исследовали при помощи КР-спектроскопии в работах [15–18]. Метод ИК-спектроскопии для этой цели не использовали.

Ниже будет показано, что слабый максимум на низкочастотном крыле дублета 720–730 cm^{-1} может быть приписан возбужденным химическим связям, также исследована зависимость их деформации от температуры и нагрузки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленочные образцы ПЭ с $M = 8.4 \times 10^4$ готовили из расплава. Пленки отжигали в течение 6 ч при 390 К. Затем некоторые пленки растягивали при 370 К.

E-mail: Victor.Vettgren@pop.ioffe.rssi.ru (Веттегренъ Виктор Иванович).

ИК-спектры пропускания записывали в поляризованном свете на спектрофотометре DS-403G и "Specord IR-75". Степень поляризации света 98%. Спектральная ширина щели в области 700–800 cm^{-1} составляла $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (~ 0.6 от полуширины полосы 720 cm^{-1} при 100 К). Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала 1 $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$.

Для ориентированных образцов ПЭ оптическую плотность $D(v)$ рассчитывали как $D(v) = (D_{||}(v) + 2D_{\perp}(v))/3$, где $D_{||}(v)$ и $D_{\perp}(v)$ – оптическая плотность в ИК-свете, поляризованном параллельно и перпендикулярно оси ориентации образца.

Величина смещения максимумов исследуемых полос составляет несколько cm^{-1} и близка к их полуширине. В связи с этим для измерения смещения максимума использовали следующую методику [7]. Около максимума проводили три прямые линии, параллельные оси частот, и определяли их середину, которую принимали за частоту максимума. Затем изменяли температуру или нагрузку и операцию повторяли вновь. Погрешность такого способа определения смещения частоты максимума полос составила $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$.

Известно, что при нагружении, из-за пластической деформации, увеличивается асимметрия полос регулярности [7]. В таких условиях смещение максимума не соответствует приложенному напряжению и зависит от степени его ориентации, температуры, степени кристалличности и т.д. [3–5, 7, 12, 16, 17]. Чтобы подавить пластическую деформа-

цию, для исследований смещения максимума полос под нагрузкой использовали только высокоориентированные образцы ПЭ, которые нагружали в кюветном отделении спектрофотометров при 120 К. Температуру варьировали при помощи кювет, построенных в лаборатории. Нагружение осуществляли при помощи устройства [1], которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение времени записи спектра (10 мин).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Дублет 720–730 см⁻¹, наблюдаемый в ИК-спектрах ПЭ (рис. 1), приписан [19] маятниковым CH₂ колебаниям 725 см⁻¹ в GT_{m>4}G (*m* – число CH₂–CH₂ мономерных единиц) сегментах молекул, расщепленным из-за взаимодействия групп CH₂ соседних молекул в орторомбической кристаллической ячейке ПЭ.

Значение вырожденной частоты ν₇₂₅ находили как ν₇₂₅ = (ν₇₂₀ + ν₇₃₀)/2, где ν₇₂₀ и ν₇₃₀ – частота компонентов дублета.

Кроме дублета, в исследуемой области спектра существуют еще три полосы с максимумами около 690, 716 и 722 см⁻¹. Полоса 722 см⁻¹ приписана [19] маятниковым CH₂-колебаниям в GT_{m≥4}G-сегментах, расположенных в аморфных областях, а 716 см⁻¹ – таким же сегментам в гексагональной кристаллической решетке ПЭ. Максимум 690 см⁻¹ ниже будет приписан маятниковым CH₂-колебаниям в возбужденных GT_{m≥4}G-сегментах, частота которых смещена от 725 см⁻¹ из-за деформации валентных углов и связей в возбужденном состоянии.

Ранее было показано [8–10], что зависимость деформации ε_d возбужденных сегментов от нагрузки σ, температуры *T* и времени *t* после нагружения или быстрого изменения температуры описывается эмпирическим уравнением

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_*} = \frac{kF(\theta_D/T)}{U_{0d} - \gamma_d\sigma} \ln \frac{t}{\tau_0}, \quad (1)$$

где *k* – константа Больцмана, *U_{0d}* и γ_d – энергия активации и активационный объем образования возбужденных сегментов, τ₀ – параметр, величина которого близка к периоду атомных колебаний – (10⁻¹²–10⁻¹⁴) с, ε_{*} – предельное удлинение возбужденных сегментов, при котором связи C–C в них разрываются за время ~τ₀, *F*(θ_D/T) – функция, учитывающая квантовую статистику атомных колебаний. Необходимость учета последней

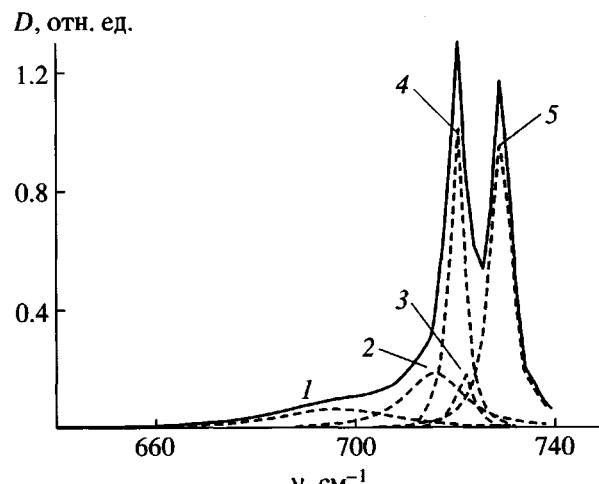


Рис. 1. ИК-спектр ПЭ в области 640–750 см⁻¹. Пунктиром показаны перекрывающиеся полосы 690 (1), 715 (2), 720 (3), 722 (4), 730 см⁻¹ (5).

вызвана тем, что температура Дебая θ_D, для ПЭ составляет ~4500 К [9–11, 20].

Смещение частоты колебаний Δν связано с деформацией сегментов ε следующим образом [3]:

$$\Delta\nu = \nu(\varepsilon) - \nu(0) = -G\nu(0)\varepsilon \quad (2)$$

Здесь *G* – параметр Грюнайзена, а ν(ε) и ν(0) – частота колебаний деформированных и недеформированных сегментов соответственно.

Подставив выражение (2) в уравнение (1), находим, что смещение частоты колебаний возбужденных сегментов Δν_d зависит от температуры и времени:

$$\frac{\Delta\nu_d}{\Delta\nu_*} = \frac{kF(\theta_D/T)}{U_{0d} - \gamma\sigma} \ln \frac{t}{\tau_0}, \quad (3)$$

где Δν_{*} – смещение частоты колебаний возбужденных сегментов при ε_d → ε_{*}.

Проверим, описывает ли выражение (3) зависимость смещения частоты максимума 690 см⁻¹ от температуры и нагрузки.

При σ = 0 выражение (3) преобразуется к виду

$$\Delta\nu_d = \Delta\nu_* \frac{kF(\theta_D/T)}{U_{0d}} \ln \frac{t}{\tau_0} = C_1 F(\theta_D/T) \quad (4)$$

$$\left(C_1 \equiv \Delta\nu_* \frac{k}{U_{0d}} \ln \frac{t}{\tau_0} \right).$$

На рис. 2 показана зависимость частоты максимума 690 см⁻¹ ν_d от температуры для ненагруженного образца ПЭ. Видно, что значение ν_d остается неизменным до некоторой характеристической

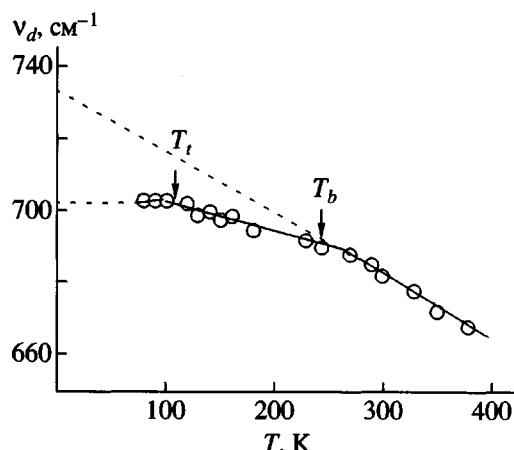


Рис. 2. Температурная зависимость смещения частоты v_d максимума при 690 см^{-1} .

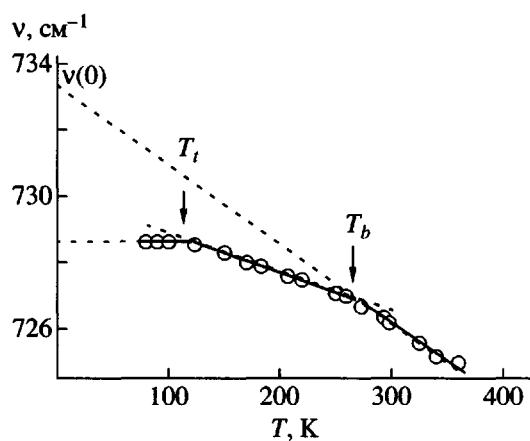


Рис. 3. Температурная зависимость частоты вырожденных маятниковых CH_2 -колебаний.

температуры T_l , затем уменьшается пропорционально температуре до второй характеристической температуры T_b , при которой наклон зависимости $v_d = f(T)$ увеличивается.

Чтобы выяснить, может ли выражение (4) описать полученную зависимость, найдем значение вырожденной частоты $v_{725}(0)$ для маятниковых CH_2 -колебаний недеформированных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов и функцию $F(\theta_D/T)$.

С этой целью рассмотрим зависимость вырожденной частоты маятниковых CH_2 -колебаний от температуры. Из рис. 3 видно, что до характеристической температуры T_l значение вырожденной частоты остается неизменным. В диапазоне $T_l < T < T_b$ частота маятниковых колебаний уменьшается пропорционально температуре, а выше второй характеристической температуры T_b наклон зависимости $v_{725}(T)$ возрастает.

В работах [9–11] смещение частоты полос регулярности при повышении температуры было объяснено увеличением равновесных значений валентных углов и длины валентных связей в регулярно построенных последовательностях конформеров из-за теплового расширения. Смещение частоты $\Delta v_{725}(T)$ маятниковых CH_2 -колебаний связано с изменением $\epsilon(T)$ и длины $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов вследствие теплового расширения уравнением

$$\Delta v_{725}(T) \equiv v_{725}(T) - v_{725}(0) = -Gv_{725}(0)\epsilon, \quad (5)$$

где $v_{725}(T)$ и $v_{725}(0)$ – частоты маятниковых CH_2 -колебаний при температуре T и $T \rightarrow 0 \text{ K}$.

При $T \leq \theta_D$, наряду с тепловым расширением, необходимо учитывать квантовое расширение, связанное с “нулевыми колебаниями”. В этих условиях расширение $\epsilon(T)$ связано с температурой следующим образом [20]:

$$\epsilon(T) = \beta F(\theta_D/T) \quad (6)$$

(β – коэффициент теплового расширения при $T \geq \theta_D$).

Как было показано [9–11], для линейных полимеров коэффициент теплового расширения β_b регулярно построенных последовательностей конформеров при $T \geq T_b$ близок к классическому значению β : $\beta_b \approx \beta$. Следовательно, экстраполируя зависимость при $T \geq T_b$ к $T = 0 \text{ K}$ (рис. 3), можно оценить значение вырожденной частоты маятниковых CH_2 -колебаний $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов в отсутствие расширения, связанного с нулевыми и тепловыми колебаниями. Оказалось, что оно равно $\sim 733 \pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Подставив это значение в формулу (6) и используя зависимость $v(T)$, изображенную на рис. 3, нашли значения функции $F(\theta_D/T)$ при различных температурах. Затем построили зависимость $\Delta v_d = f(F(\theta_D/T))$. Из рис. 4 видно, что в координатах $\Delta v_d = f(F(\theta_D/T))$ опытные точки ложатся на прямую, проходящую через начало координат. Следовательно, смещение частоты максимума при 690 см^{-1} действительно описывается выражением (4).

Рассмотрим теперь зависимость $\Delta v_d(\sigma)$ при фиксированной температуре и времени после приложения нагрузки. С этой целью перепишем уравнение (3) так:

$$\frac{1}{\Delta v_d} = \frac{U_{0d} - \gamma_d \sigma}{\Delta v_* k F(\theta_D/t) \ln \frac{t}{t_0}} = C_2 - C_3 \sigma, \quad (7)$$

$$\text{где } C_2 \equiv \frac{U_{0d}}{\Delta v_* k F(\theta_D/t) \ln \frac{t}{\tau_0}} \text{ и } C_3 \equiv \frac{\gamma_d}{\Delta v_* k F(\theta_D/t) \ln \frac{t}{\tau_0}}.$$

Опыты, выполненные на других полимерах [9–11], показали, что активационный объем γ_d при приложении нагрузки к образцу изменяется из-за ползучести. Чтобы подавить этот эффект, нагружение и запись спектров проводили при 120 К.

Как видно из рис. 5, в координатах $1/\Delta v_d = f(\sigma)$ опытные точки ложатся на прямые линии. Таким образом, выражения (4) и (7) качественно описывают зависимости смещения частоты максимума 690 см^{-1} от температуры и нагрузки.

Чтобы окончательно убедиться в справедливости отнесения этого максимума к возбужденным $GT_{m \geq 4}G$ -сегментам, вычислим константы C_1 , C_3 и сравним их с тангенсами углов наклона прямых линий на рис. 4 и 5. С этой целью сначала найдем значения параметров Δv_* , U_{0d} и γ_d , входящих в выражения (4) и (7).

Чтобы оценить Δv_* , обратимся к рис. 6. В работах [2–10] было показано, что максимум, приписываемый возбужденным связям, образуется при взаимном наложении элементарных полос. При этом каждая полоса смещена на величину, пропорциональную деформации возбужденного сегмента, а интенсивность таких полос прямо пропорциональна концентрации таких сегментов.

Исследования показали [3, 8–10], что чем больше деформированы возбужденные сегменты, тем меньше время до их разрыва. Сегменты, деформация которых близка к предельному удлинению ϵ_* , разрушаются за время, близкое ко времени жизни оптического колебания, которое составляет 10^{-9} – 10^{-10} с. По этой причине спектрометр не успевает их зарегистрировать, и интенсивность элементарных полос, соответствующих колебаниям таких сегментов, близка к нулю. На этом основании в работах [9–11] была предложена следующая методика оценки Δv_* : к длинноволновому крылу максимума, приписываемого возбужденным связям, проводится касательная до пересечения с осью частот в точке v_m (рис. 6). Величина отрезка $\Delta v_m \equiv v_m - v(0)$ принималась приблизительно равной Δv_* : $\Delta v_m \approx \Delta v_*$.

Величина предельного (разрывного) удлинения химических связей не зависит от температуры и нагрузки. В связи с этим и соответствующее такому удлинению значение смещения Δv_m также не должно зависеть от температуры и нагрузки.

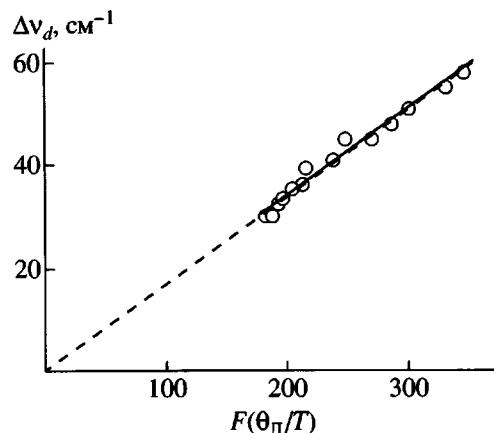


Рис. 4. Зависимость смещения частоты максимума при 690 см^{-1} от квантовой функции $F(\theta_D/T)$. Пояснения в тексте.

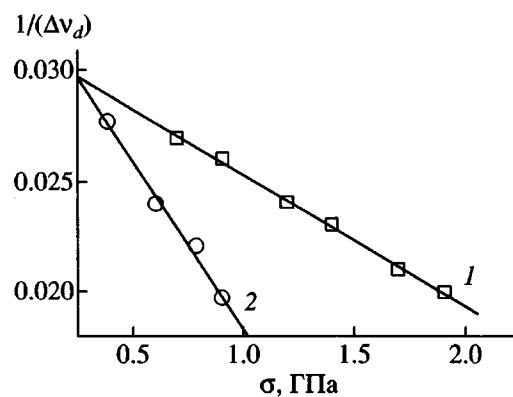


Рис. 5. Зависимость $(1/\Delta v_d) = f(\sigma)$ при 120 К для двух образцов ПЭ различной прочности: $\sigma_f = 2.1$ (1) и 1.2 ГПа (2).

D , отн. ед.

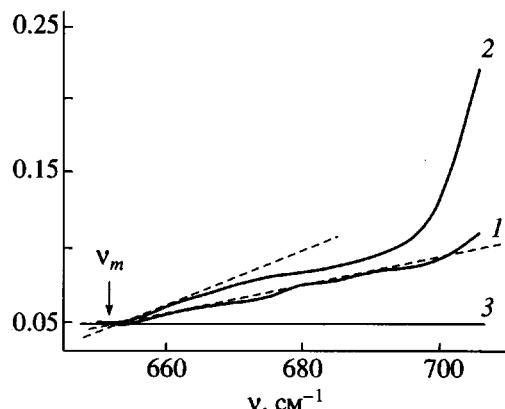


Рис. 6. К определению величины Δv_* . Фрагмент спектра поглощения пленки ПЭ при 130 К. 1 – ненагруженная пленка, 2 – пленка под нагрузкой 1.9 ГПа, 3 – касательная к низкочастотному крылу максимума 690 см^{-1} . ИК-излучение поляризовано перпендикулярно оси ориентации образца.

Значение частоты v_m при различных температуре и нагрузке

Степень вытяжки	$T, \text{К}$	$\sigma, \text{ГПа}$	$\Delta v_d, \text{см}^{-1}$
1	120	0	83
5	380	0	81
20	120	0.5	85
	120	2.0	80
	250	1.2	82

Из данных, приведенных в таблице, видно, что смещение Δv_m составляет $82 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ и в пределах погрешности действительно остается неизменным при вариации температуры и нагрузки. Найденное значение Δv_m далее принимали за Δv_* .

Определим, теперь, U_{0d} и γ_d . Воспользуемся тем, что, как было установлено в работах [9–11], значения этих параметров близки к энергии активации и активационному объему разрушения в уравнении Журкова, которое связывает прочность и время до разрушения. С учетом квантовой статистики, оно имеет вид [21, 22]

$$\sigma_f = \frac{U_0}{\gamma} - \frac{kF(\theta_d/T)}{\gamma} \quad (8)$$

Для ПЭ $U_0 = 100 \text{ кДж/моль}$ [1]. Подставив это значение в выражение (4), вместо U_{0d} , нашли, что $C_1 = 0.19 \text{ см}^{-1}/\text{К}$. Вычисленное значение C_1 хорошо согласуется с найденным на опыте значением

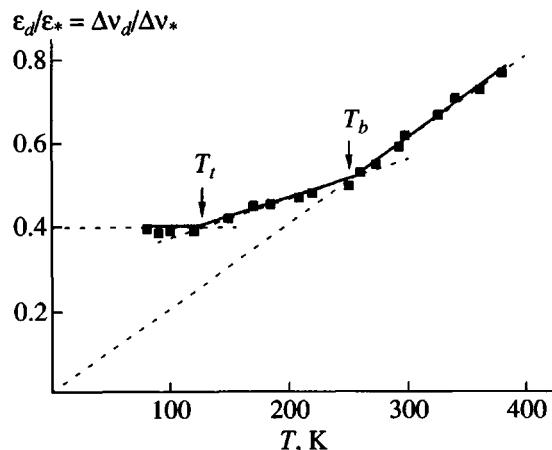


Рис. 7. Температурная зависимость относительной деформации ϵ_d/ϵ_* возбужденных сегментов.

тангенса угла наклона прямой на рис. 4: $C_1 = (0.17 \pm 0.02) \text{ см}^{-1}/\text{К}$.

Чтобы найти значения C_3 , исследуемые образцы разрывали при 120 К, значения прочности подставляли в формулу (8) и рассчитывали величины параметра γ . Затем их подставляли вместо γ_d , в уравнение (7) и вычисляли C_3 . Ниже представлены вычисленные и измеренные значения константы C_3 ($\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$) для образцов ПЭ разной прочности при 120 К.

Прочность образца, ГПа	0.4	0.5	1.2	2.1
Измеренные	0.05	0.06	0.01	0.25
Вычисленные	0.045	0.058	0.01	0.26

Видно, что вычисленные значения C_3 близки к измеренным. Эти данные подтверждают, что максимум на длинноволновом крыле дублета $720\text{--}730 \text{ см}^{-1}$ может быть приписан маятниковым CH_2 -колебаниям в возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментах молекул ПЭ.

Используем теперь приведенные выше зависимости смещения частоты от температуры и нагрузки для исследования эволюции деформации возбужденных связей.

ЭВОЛЮЦИЯ УДЛИНЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАГРУЖЕНИИ ПЭ

На рис. 7 показаны зависимости отношения $\frac{\epsilon_d}{\epsilon_*} = \frac{\Delta v_d}{\Delta v_*}$ от температуры. Видно, что при $T < T_l = 120 \text{ К}$ деформация возбужденных связей $\epsilon_d \approx 0.39 \epsilon_*$ и не зависит от температуры. В интервале $T_l < T < T_b = 240 \text{ К}$ она растет пропорционально температуре. Коэффициент пропорциональности в этом диапазоне температур составляет $\partial \epsilon_d / \partial T \approx 5.2 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. При $T > T_b$ коэффициент пропорциональности между деформацией возбужденных связей и температурой увеличивается до $\sim 1 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Чтобы выяснить причины, обусловливающие изменение наклона зависимости $\frac{\epsilon_d}{\epsilon_*} = f(T)$, воспользуемся теорией теплового расширения полимерных молекул, развитой Лифшицем [20, 23].

Учтем, что в квазигармоническом приближении все колебания могут быть разбиты на отдельные моды. Так, колебания сегмента $GT_{m \geq 4}G$, могут быть разделены на крутильные (v_t), деформационные (v_b) и валентные (v_s).

Вклад ϵ_1 от n -й моды колебаний может быть записан как [20, 23]

$$\epsilon_n = \left[G_n k \frac{\theta_n}{4} + G_n \int_0^T C_n(T) dT \right] \frac{S^T}{V_C}, \quad (9)$$

где S^T – изотермическая сжимаемость, V_C – объем элементарного звена полимерной молекулы.

Первый член в этом выражении представляет собой вклад в расширение, обусловленный нулевыми колебаниями n -й моды. Здесь G_n – параметр Грюнайзена, усредненный по всем колебаниям n -й моды, а θ_n – модовая температура Дебая, определяемая следующим образом:

$$\theta_n \equiv \frac{h v_{nm}}{k}$$

(v_{nm} – максимальная частота n -й моды колебаний).

Второй член в выражении (9) описывает расширение $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов под влиянием тепловых колебаний. Здесь C_n – вклад колебаний n -й моды в теплоемкость. Он связан с температурой следующим образом [20]:

$$C_n(T) = k \sum_i \left[\frac{h v_{i,n}}{k T} \right] \frac{\exp \frac{h v_{i,n}}{k T}}{\left(\exp \frac{h v_{i,n}}{k T} - 1 \right)^2}, \quad (10)$$

где суммирование производится по всем i колебаниям n -й моды.

Анализ выражения (10) показывает, что при $T < \theta_n/4$ вклад n -й моды в теплоемкость $C_n \sim 0$. В окрестности характеристической температуры $T_n \equiv \theta_n/3 = \frac{h v_{n,m}}{3k}$ вклад в теплоемкость скачкообразно увеличивается до $C_n \sim k$.

Максимальная частота крутильных колебаний скелета молекулы ПЭ составляет $v_t \sim 240 \text{ см}^{-1}$, деформационных $v_b \sim 520 \text{ см}^{-1}$, валентных $v_s \sim 1200 \text{ см}^{-1}$ [19]. Следовательно, характеристические температуры равны: для крутильных колебаний $T_t = \frac{h v_t}{3k} \sim 114 \text{ К}$, деформационных – $T_b \sim 250 \text{ К}$, а валентных – $T_s \sim 520 \text{ К}$.

При $T < T_t$ вклады в теплоемкость от указанных мод колебаний малы, близки к нулю, и относитель-

ная деформация возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов в ненагруженном образце равна

$$\frac{\epsilon_d(0)}{\epsilon_*} \approx \frac{k \sum_n G_n \theta_n}{4 G C_V U_{0d}} \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (11)$$

Здесь G – параметр Грюнайзена, усредненный по всем нормальным колебаниям молекулы ПЭ, а C_V – классическое значение теплоемкости.

Из последнего выражения видно, что деформация $\epsilon_d(0)/\epsilon_*$ возбужденных сегментов при $T < T_t$ обусловлена нулевыми колебаниями $v_{i,n}(0)$ всех мод и не зависит от температуры. В данном диапазоне температур энергия тепловых колебаний недостаточна для преодоления потенциального барьера высотой U_{0d} , поэтому образование и деформация возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов связаны с туннельными (“подбарьерными”) переходами. Из рис. 7 следует, что в указанном диапазоне температур $\frac{\epsilon_d(0)}{\epsilon_*} = 0,39$.

При $T_t > T > T_b$ вклад в теплоемкость от крутильных колебаний скачкообразно увеличивается до величины $C_t \sim k$, и выражение для деформации возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов приобретает вид

$$\frac{\epsilon_d}{\epsilon_*} \approx \left[\frac{\sum_n G_n k \theta_n}{4 G C_V} + \frac{G_t k T}{G C_V} \right] \frac{k \ln \frac{t}{\tau_0}}{U_{0d}}, \quad (12)$$

где G_t – параметр Грюнайзена, усредненный по всем крутильным колебаниям. Видно, что в этом диапазоне температур деформация возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов, обусловлена туннельными переходами (первый член уравнения) и термическими флуктуациями (второй член). Энергия для термофлуктуационного преодоления барьера U_{0d} заимствуется из тепловых крутильных колебаний.

Из рис. 7 видно, что значение ϵ_d/ϵ_* при росте температуры от T_t до T_b увеличивается от ~ 0.39 до ~ 0.52 , т.е. на ~ 0.13 . Таким образом, вклад туннельных переходов в деформацию возбужденных связей в этом диапазоне температур в $0.39/0.13 = 3$ раза больше, чем тепловых флуктуаций.

При $T > T_b$ вклад в теплоемкость от тепловых деформационных колебаний также увеличивается до значения $C_b \sim k$, и выражение для деформа-

ции возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов становится следующим:

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_*} \approx \left[\frac{\sum G_n k \theta_n}{4 G C_V} + \frac{G_t + G_b}{G C_V} kT \right] \frac{k \ln \frac{t}{\tau_0}}{U_{0d}} \quad (13)$$

Здесь G_b – параметр Грюнайзена, усредненный по всем деформационным колебаниям.

При увеличении температуры от 250 К до 360 К значение $\varepsilon_d/\varepsilon_*$ возрастает от ~0.52 до ~0.72, т.е. на 0.2. Таким образом, при 360 К вклад термических флуктуаций в деформацию возбужденных сегментов составляет $\sim 0.12 + 0.2 = 0.32$ и остается меньшим, чем вклад туннельных переходов.

Рассмотрим теперь зависимость деформации возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов от нагрузки. С этой целью перепишем уравнение (9) так:

$$\frac{\varepsilon_*}{\varepsilon_d} = C_4 (U_{0d} - \gamma_d \sigma), \quad (14)$$

$$\text{где } C_4 = \frac{1}{kF(\theta_D/T) \ln \frac{t}{\tau_0}}.$$

Уравнение (14) показывает, что нагрузка уменьшает энергию активации образования возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов на величину $\gamma_d \sigma$, что и обуславливает увеличение их деформации.

Выше было показано, что величина γ_d уменьшается при повышении степени ориентационной вытяжки образцов. Следовательно, изменение надмолекулярной структуры при вытяжке влияет на вероятность не только термических флуктуаций, но и туннельных переходов, вызывающих появление возбужденных $GT_{m \geq 4}G$ -сегментов.

Важно, что энергия активации U_{0d} и активационный объем γ_d , управляющие деформацией возбужденных связей, совпадают с энергией активации U_0 и активационным объемом разрушения γ : $U_{0d} \approx U_0$, $\gamma \approx \gamma_d$. До последнего времени параметры U_0 и γ относили к процессу разрыва химических связей. Указанное совпадение позволяет придать значениям U_0 и γ иной смысл: в действительности они соответствуют энергии активации и активационному объему возбуждения химических связей в полимерах [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Griffit A.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1920. V. 221. P. 163.
- Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
- Zhurkov S.N., Vettegren V.I., Novak I.I., Korsukov V.E., Proc. Sec. Int. Conf. Fracture "Fracture 1969" / Ed. by Pratt P.E. London: Chapman and Hall, 1969. P. 545.
- Vettegren V.I., Novak I.I., Friedland K.Ju. // Int. J. Fracture. 1975. V. 11. № 5. P. 789.
- Vettegren V.I., Novak I.I. J. // Polym. Sci., Polym Phys. Ed. 1973. V. 11. № 4. P. 2135.
- Voroboboev V.M., Rasumovskaja I.V., Vettegren V.I. // Polymer. 1978. V. 19. № 11. P. 1967.
- Vettegren V.I., Korzhavin L.N., Prokopchuk N.V., Koton M.M., Frenkel S. Ja. // J. Macromol. Sci., Phys. 1979. V. 16. № 2. P. 163.
- Vettegren V.I. Proc. 7 Eur. Symp. Polymer Spectroscopy. "Progress in Polymer Spectroscopy" / Ed. by Steger W.E. Leipzig: B.G. Teubner-Texte zur Physik. 1985. B. 58. S. 388.
- Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрен В.И. Физические основы прогнозирования разрушения конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
- Веттегрен В.И., Петров В.А., Лазарев С.О. Физические основы кинетики разрушения материалов. Л.: ФТИ АН СССР, 1989.
- Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S. Ja. // Adv. Polym. Sci. 1996. V. 125. P. 103.
- Wool R.P., Station W.O. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 1575.
- Хабибулоев Х., Сайдов Д., Нельсон К.В., Марупов Р. // Докл. ТаджССР. 1981. Т. 24. № 9. P. 551.
- Kim P.K., Xu Y.Y., Chang C., Hsu S.L. // Polymer. 1986. V. 27. № 10. P. 1547.
- Grubb D.T., Zong-Fu Li. // Polymer. 1992. V. 33. № 12. P. 2587.
- Wong W.F., Young R.J.J. // Mater. Sci. 1994. V. 29. № 2. P. 510.
- Moonen J.A.H.M., Roovers W.A.C., Meier R.J., Kip B.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. № 1. P. 361.
- Berger L. Ph.D. Physic. Lasanne, 1997.
- Painter P.C., Coleman M., Koenig J.L. The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to the Polymeric Materials. New York: Wiley, 1986.

20. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
21. Салганик Р.Л. // Физика твердого тела. 1972. Т. 12. С. 1336.
22. Slutsker A.I. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 27. P. 207.
23. Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.

An IR Spectroscopy Study of Excited Chemical Bonds in Polyethylene Macromolecules

V. I. Vettegren¹, A. D. Gabaraeva, and N. L. Zaalistvili

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—Shifts of a weak peak at the low-frequency wing of the 720–730 cm⁻¹ doublet of the IR absorption spectra of PE caused by changes in temperature and stress were studied. The peak was attributed to rocking vibrations of the CH₂ groups in excited $GT_m >_4 G$ segments. The dependence of the strain of such segments on the temperature and stress was examined.