

УДК 541.64:539.199

ТЕПЛОВОЕ И КВАНТОВОЕ РАСШИРЕНИЕ *транс*-КОНФОРМЕРОВ В МОЛЕКУЛАХ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2002 г. В. И. Веттегрен*, В. Б. Кулик*, Л. С. Титенков**, Н. Л. Заалишвили*

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

**Московский государственный текстильный университет
119991 Москва, М.Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 03.04.2001 г.
Принята в печать 27.12.2001 г.

Исследовали смещение максимума полосы 1130 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния ПЭ при повышении температуры от 90 до 360 К. Смещение объяснено увеличением валентных углов ССС и длины валентных связей С–С в *транс*-конформерах с числом мономерных единиц больше 12 в молекулах ПЭ под влиянием “нулевых” и тепловых акустических крутильных и деформационных колебаний. Определена величина вкладов каждого из акустических колебаний в увеличение длины *транс*-конформеров. Во всем диапазоне температур квантовое расширение, обусловленное “нулевыми” колебаниями, превышает величину теплового расширения.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что методы исследования теплового расширения полимеров, основанные на изучении зависимостей объема или положения рефлексов рентгеновского рассеяния от температуры, позволяют получить сведения об изменении расстояния между макромолекулами [1, 2]. Сведения о расширении основного скелета макромолекул за счет увеличения равновесных значений валентных углов ССС и валентных связей С–С в скелете молекул, по-видимому, могут быть получены только при помощи ИК- и КР-спектроскопии. Методика таких исследований была развита в работах [3–5]. Для определения величины расширения используется явление смещения максимума полос регулярности при росте температуры. При помощи такой методики были оценены значения расширения регулярно построенных участков молекул и коэффициента теплового расширения в ПЭ, ПП, ПА-6 и других полимерах [3–5].

Настоящая работа продолжает цикл этих исследований. В ней найдены вклады крутильных и деформационных мод акустических колебаний в увеличение длины *транс*-конформеров за счет

роста равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С в скелете молекул ПЭ при повышении температуры.

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 из них растягивали при 370 К.

Спектры КР возбуждали аргоновым лазером 16508 Ar⁺⁺, (линия 488 нм, мощность в линии 0.1 Вт) и записывали на спектрометре “Рамалог-5”. Спектральная ширина щели в области 1090–1160 cm^{-1} составляла 1 cm^{-1} и не превышала ~0.25 от полуширины полосы 1130 cm^{-1} при 90 К. По этой причине искажение формы полосы за счет спектральной ширины щели не более 10%. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала 1 $\text{cm}^{-1}/\text{мин}$.

Величина смещения максимума исследуемой полосы составляет несколько обратных сантиметров и близка к ее полуширине. В связи с этим для измерения смещения максимума использовали следующую методику [3]. Около максимума проводили три прямые линии, параллельные оси ча-

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

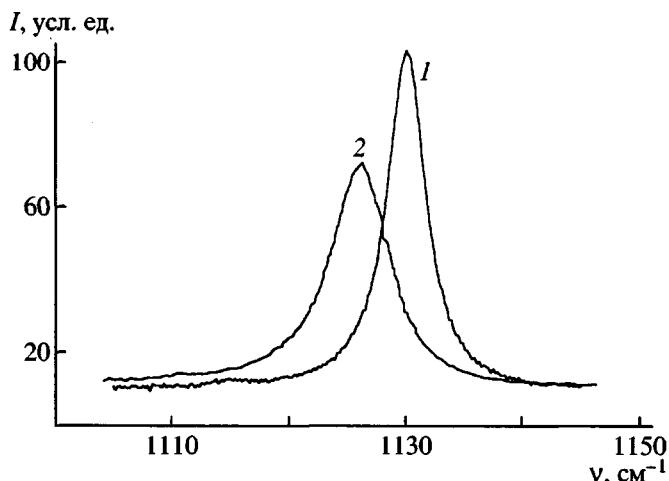


Рис. 1. Полоса 1130 cm^{-1} в спектре КР полиэтилена при 90 (1) и 293 K (2).

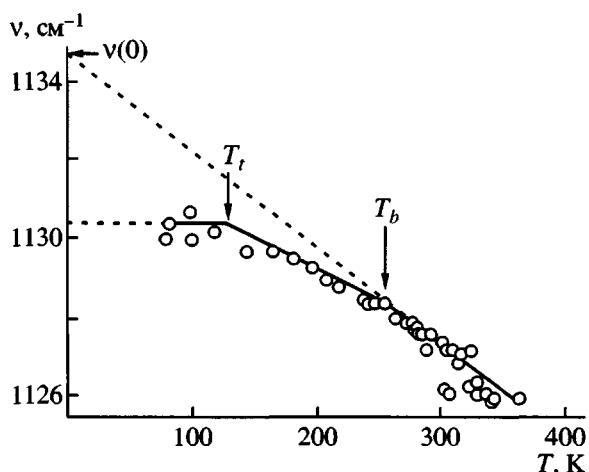


Рис. 2. Температурная зависимость положения максимума полосы 1130 cm^{-1} .

стот, определяли их середину, которую и принимали за частоту максимума. Затем изменяли температуру или нагрузку и операцию повторяли вновь. Погрешность такого способа определения смещения частоты максимума составила $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ С–С

Полоса 1130 cm^{-1} в спектрах КР приписана симметричным валентным колебаниям С–С в конформерах $GT_{m>12}G$ молекул (G и T – гош- и трансизомеры соответственно, m – число CH_2-CH_2 мономерных единиц) [6]. При повышении температуры максимум этой полосы смещается в сторону низких частот, а ее полуширина увеличивается (рис. 1).

Температурная зависимость частоты максимума полосы 1130 cm^{-1} приведена на рис. 2. Видно, что до характеристической температуры $T_f \sim 130\text{ K}$ частота не изменяется. В диапазоне $T_f < T < T_b \sim 250\text{ K}$ она уменьшается пропорционально температуре с коэффициентом пропорциональности $d\nu/dT = -(0.018 \pm 0.001)\text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Выше второй характеристической температуры T_b коэффициент пропорциональности между частотой и температурой возрастает до $-(0.026 \pm 0.003)\text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

В работах [3–5] смещение частоты полос регулярности при изменении температуры было объяснено увеличением равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С в регулярно построенных последовательностях конформеров под влиянием тепловых и “нулевых” колебаний. Величина смещения $\Delta\nu(T)$ частоты связана с изменением длины последовательностей $\varepsilon(T)$ уравнением

$$\Delta\nu(T) \equiv \nu(T) - \nu(0) = -G\nu(0)\varepsilon(T), \quad (1)$$

где $\nu(T)$ и $\nu(0)$ – частота колебаний при температуре T и $T \rightarrow 0\text{ K}$, G – параметр Грюнайзена для валентных колебаний С–С.

Чтобы найти $\varepsilon(T)$, определим вначале значение параметра Грюнайзена.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ С–С

Чтобы найти величину параметра Грюнайзена, изучали смещение полосы 1130 cm^{-1} под действием одноосного растягивающего напряжения при различных температурах. Температуру варьировали при помощи кювет, построенных в лаборатории. Нагружение осуществляли посредством устройства [3–5], которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение времени записи спектра (10 мин).

Оказалось, что при всех температурах частота максимума исследуемой полосы уменьшается пропорционально нагрузке σ , пока ее значение не превысит $0.6\sigma_f$, где σ_f – разрывное напряжение; при $\sigma \geq 0.6\sigma_f$ наблюдаются отклонения от линейности (рис. 3а). Причины отклонений известны: отклонения вызваны неравномерным распределением нагрузки по сегментам молекул при пластической деформации образца. Эта неравномерность обусловливает появление и рост асимметрии полосы [7–12].

На рисунке 3б приведены зависимости отношения Γ_n/Γ_v от нагрузки. Здесь Γ_n и Γ_v – составляющие полуширины $\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_v$, отсчитанные от

положения максимума полосы в сторону низких и высоких частот соответственно. Видно, что при $\sigma \leq 0.6\sigma_f$ величина $\Gamma_h/\Gamma_b = 1$, т.е. полоса симметрична, а при $\sigma > 0.6\sigma_f$ появляется асимметрия и значение Γ_h/Γ_b начинает увеличиваться. При изменении асимметрии полосы положение ее максимума не может служить мерой средней частоты осцилляторов \bar{v} и, как показали многочисленные исследования [3–5, 7, 12], зависит от степени вытяжки образца, температуры, степени кристалличности и т.п.

Так как величина асимметрии мала, положение центра тяжести полосы \bar{v} можно оценить при помощи следующего приближенного выражения [3, 5]:

$$\bar{v} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v I(v) dv}{\int_{-\infty}^{\infty} I(v) dv} \approx \frac{v_m \left(1 + \frac{\Gamma_h}{\Gamma_b} \right)}{2},$$

где $I(v)$ – форма полосы.

Из рис. 3в видно, что зависимость $\bar{v} = f(\sigma)$ линейна при всех температурах испытаний

$$\bar{v}(\sigma) = v(\sigma = 0) - \alpha\sigma = v(0) - \alpha E \epsilon \quad (2)$$

Здесь $v(\sigma = 0)$ – частота максимума полосы для ненагруженного образца, α – механоспектроскопический коэффициент, E – модуль Юнга молекулы ПЭ. Из наклона зависимости $\bar{v}(\sigma)$ следует, что $\alpha = -(5.7 \pm 0.1) \text{ (см ГПа)}^{-1}$.

Смещение частоты валентных колебаний С–С под действием одноосного растягивающего напряжения теоретически и экспериментально изучено в работах [5, 8–15]. В них получены значения α в пределах 3.2–5.9 (см ГПа) $^{-1}$.

Основная причина низких значений α , найденных при экспериментальных исследованиях, – отсутствие учета пластической деформации образца, обуславливающая неравномерность распределения нагрузки по сегментам молекул и нелинейность зависимости смещения частоты от напряжения. Другая причина – малость величины смещения, которая для исследованных образцов не превышала несколько обратных сантиметров. Поэтому указанную нелинейность было трудно заметить.

Значительно большего смещения $\sim 15 \text{ см}^{-1}$, удалось достичь авторам работы [13] при гидростатическом сжатии ПЭ. Оказалось, что зависимость частоты от напряжения при всестороннем сжатии линейна во всем исследованном диапазоне давлений. Этот результат согласуется с обще-

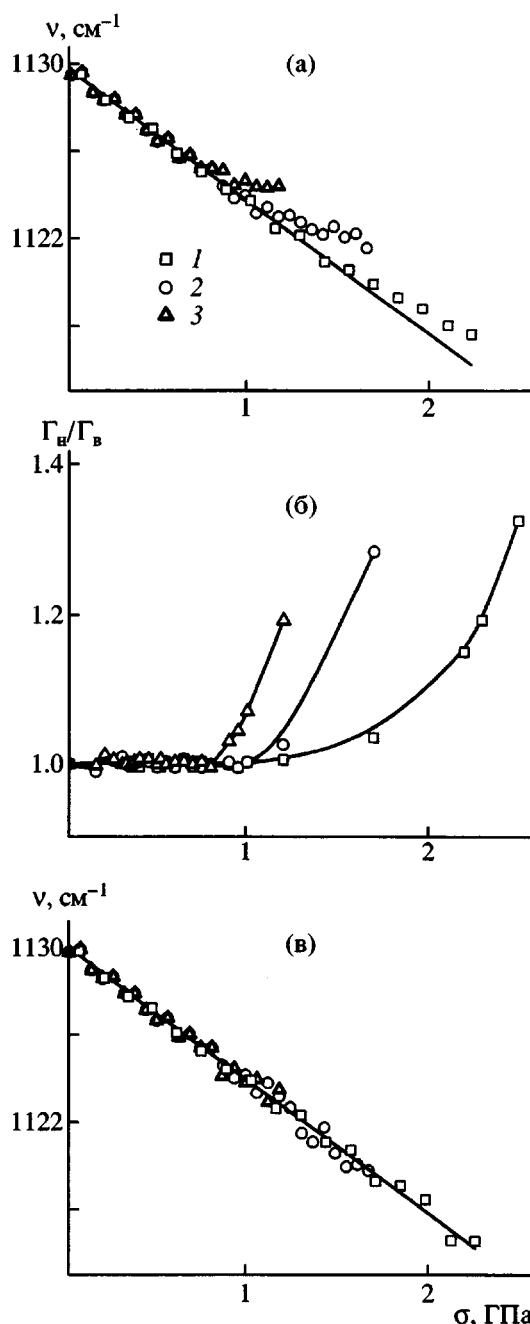


Рис. 3. Положение максимума полосы 1130 см^{-1} (а), отношение составляющих ее полуширины Γ_h/Γ_b (б) и центр тяжести полосы (в) в зависимости от нагрузки при одноосном растяжении при 90° (1), 293 (2) и 360 К (3).

принятыми представлениями о том, что при всестороннем сжатии нагрузка распределена по микрообъемам тела равномерно. Найденное в работе [13] значение механоспектроскопического коэффициента составило $\alpha = 5.5557 \text{ (см ГПа)}^{-1}$. Известно, что при всестороннем сжатии изменение объема полимера происходит главным образом

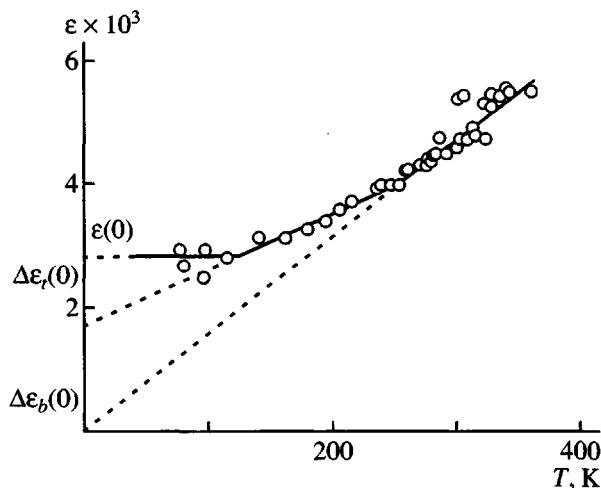


Рис. 4. Температурная зависимость теплового расширения конформеров $GT_{m>12}G$ в молекулах ПЭ.

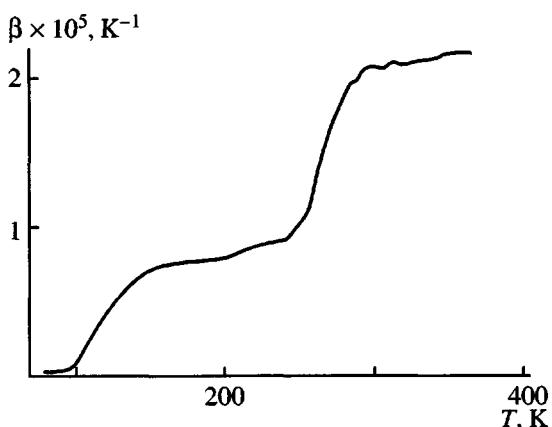


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения конформеров $GT_{m>12}G$.

из-за изменения расстояния между макромолекулами и в меньшей степени из-за деформации валентных углов и связей. Поэтому истинная величина α не может быть меньше $5.6 \text{ (см ГПа)}^{-1}$. Основываясь на приведенных соображениях, в данной работе было принято, что $\alpha = 5.7 \pm 0.1 \text{ (см ГПа)}^{-1}$.

Из сравнения выражений (1) и (2) следует, что параметр Грюнайзена G связан с коэффициентом α следующим образом:

$$G = -\frac{\alpha E}{v(0)} \quad (3)$$

Модуль Юнга молекулы ПЭ, определенный при помощи рентгеновского рассеяния под большими углами [2], составляет $\sim 240 \text{ ГПа}$. Подставив в выражение (4) значения α и E , находим, что

параметр Грюнайзена для симметричных валентных колебаний С–С в конформерах $GT_{m>12}G$ равен $G_{1130} = 1.3$.

Поскольку значение параметра α в пределах погрешности его определения не зависит от температуры измерений, величина параметра Грюнайзена для колебания с частотой 1130 см^{-1} не зависит от изменения таких температурно зависящих параметров, как амплитуда колебаний, вероятность распада оптических фононов, кинематические взаимодействия и т.п. Этот результат подтверждает выводы теоретических расчетов [14, 15].

РАСШИРЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ $GT_{m>12}G$ В МОЛЕКУЛАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Максимальная частота колебаний молекул ПЭ составляет $v_{\max} \sim 3000 \text{ см}^{-1}$ (частота валентных колебаний С–Н). Соответственно температура Дебая $\vartheta_D \equiv \frac{h v_{\max}}{k}$, для ПЭ составляет $\sim 4500 \text{ К}$.

Ниже ϑ_D колебания атомов подчиняются квантовой статистике Бозе и расширение конформеров $GT_{m>12}G$ за счет увеличения равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С описывается выражением [5]

$$\epsilon(T) = \beta F(\vartheta_D/T), \quad (4)$$

где β – коэффициент теплового расширения при $T \geq \vartheta_D$, а $F(\vartheta_D/T)$ – функция, учитывающая квантовую статистику атомных колебаний. Поэтому формула (1) может быть переписана следующим образом:

$$\Delta v(T) \equiv v(T) - v(0) = -Gv(0)\beta F(\vartheta_D/T) \quad (5)$$

Как было показано в работах [3–5], для линейных полимеров при $T \geq T_b$ $F(\vartheta_D/T) \sim T$ и $\epsilon(T) \sim \beta T$. Следовательно, при $T \geq T_b$

$$\Delta v(T) \sim -Gv(0)\beta T \quad (6)$$

Экстраполируя зависимость $v(T)$ при $T \geq T_b$ к $T = 0 \text{ К}$ (рис. 2), мы оценили значение частоты симметричных валентных колебаний С–С в конформерах $GT_{m>12}G$ в отсутствие тепловых и “нулевых” колебаний. Оказалось, что оно равно $v(0) = 1135 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Подставив это значение в формулу (1), нашли температурные зависимости “квантового” и теплового расширения $\epsilon(T)$ (рис. 4) и коэффициента теплового расширения $\beta = \partial \epsilon / \partial T$ (рис. 5) конформеров $GT_{m>12}G$, обусловленные увеличением равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С при повышении температуры.

Видно, что при $T < T_t = 140$ К расширение конформеров $GT_{m>12}G$ составляет $\epsilon(0) \sim 3 \times 10^{-3}$ и не зависит от температуры: $\beta \sim 0$. В интервале $T_t < T < T_b = 250$ К оно растет пропорционально температуре, $\beta_t = 7.9 \times 10^{-6}$ К⁻¹. При $T > T_b$ коэффициент теплового расширения конформеров $GT_{m>12}G$ увеличивается до $\sim 2 \times 10^{-5}$ К⁻¹.

Чтобы выяснить причины, обусловливающие зависимость коэффициента теплового расширения конформеров $GT_{m>12}G$ от температуры, воспользуемся теорией теплового расширения полимерных молекул, развитой Лифшицем [16].

Учтем, что в квазигармоническом приближении все колебания регулярно построенных участков молекул могут быть разбиты на отдельные моды. Так, колебания конформера $GT_{m\geq12}G$, могут быть разделены на крутильные (v_t), деформационные (v_b) и валентные (v_s) моды.

Вклад ϵ_n от n -й моды колебаний в расширение может быть записан как [1, 16]

$$\epsilon_n = \left[G_n k \frac{\vartheta_n}{4} + G_n \int_0^T C_n(T) dT \right] \frac{S^T}{V_C} \quad (7)$$

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

Первый член в квадратных скобках в этом выражении представляет собой вклад в расширение, обусловленный нулевыми колебаниями n -й моды. Здесь G_n – модовый параметр Грюнайзена, полученный усреднением по всем колебаниям n -й моды, а ϑ_n – модовая температура Дебая, определяемая как

$$\vartheta_n \equiv \frac{hv_{nm}}{k}$$

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

Второй член в выражении (7) описывает расширение конформеров $GT_{m\geq12}G$ под влиянием тепловых колебаний. Здесь C_n – вклад колебаний n -й моды в теплоемкость. Он связан с температурой следующим образом [1]:

$$C_n(T) = k \sum_i \left[\frac{hv_{i,n}}{kT} \right] \frac{\exp \frac{hv_{i,n}}{kT}}{\left(\exp \frac{hv_{i,n}}{kT} - 1 \right)^2}, \quad (8)$$

где суммирование производится по всем колебаниям n -й моды.

Анализ выражения (8) показывает, что при $T < \vartheta_n/4$ вклад n -й моды в теплоемкость ~ 0 . В окрестности характеристической температуры $T_n \equiv \vartheta_n/3 = \frac{hv_{n,m}}{3k}$ вклад в теплоемкость скачкообразно увеличивается до $\sim k$.

Максимальные частоты колебаний конформеров $GT_{m>12}G$ молекулы ПЭ составляют [6, 17]: $v_t \sim 240$ см⁻¹, $v_b \sim 520$ см⁻¹, $v_s \sim 1200$ см⁻¹. Следовательно, характеристические температуры равны: $T_t = \frac{hv_t}{3k} \sim 114$ К, $T_b \sim 250$ К, $T_s \sim 570$ К.

При $T < T_t$ вклады в теплоемкость от указанных мод колебаний близки к нулю и расширение конформеров $GT_{m>12}G$ равно

$$\epsilon(0) \sim \frac{k \sum_n G_n \vartheta_n}{4} \frac{S^T}{V_C} \quad (9)$$

Так как характеристическая температура T_s валентных колебаний значительно превышает температуру исследований, они практически не вносят вклад в тепловое расширение конформеров $GT_{m\geq12}G$. Поэтому далее будет предполагаться, что их вклад близок к нулю. В этом приближении выражение (9) приобретает вид

$$\epsilon(0) \sim k \frac{G_t \vartheta_t + G_b \vartheta_b}{4} \frac{S^T}{V_C}, \quad (10)$$

где G_t и G_b – модовые параметры Грюнайзена соответственно для крутильных и деформационных колебаний конформера $GT_{m\geq12}G$ молекулы ПЭ.

Чтобы оценить величину $\epsilon(0)$, продолжим линейные участки зависимости $\epsilon = f(T)$ при $T \geq T_b$ и $T < T_t$ до пересечения с осью ординат. Длина отрезка, отсекаемого двумя прямыми на оси ординат, определяет величину $\epsilon(0) = 2.8 \times 10^{-3}$, которая соответствует расширению конформеров $GT_{m\geq12}G$ вследствие увеличения равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С под влиянием “нулевых” крутильных и деформационных колебаний и не зависит от температуры.

При $T_t > T > T_b$ вклад в теплоемкость от крутильных колебаний скачкообразно возрастает до величины $\sim k$, и выражение для деформации конформеров $GT_{m\geq12}G$ приобретает вид

$$\epsilon \sim \epsilon(0) + G_t k T \frac{S^T}{V_C} \quad (11)$$

Видно, что в этом диапазоне температур расширение конформеров $GT_{m \geq 4}G$ обусловлено нулевыми (первый член уравнения) и тепловыми крутильными колебаниями (второй член).

Из рис. 4 видно, что значение ϵ при повышении температуры от T_i до T_b увеличивается от $\sim 3 \times 10^{-3}$ до $\sim 4 \times 10^{-3}$, т.е. на $\sim 1 \times 10^{-3}$. Таким образом, вклад "нулевых" колебаний в расширение в этом диапазоне температур в ~ 3 раза больше чем вклад тепловых колебаний.

При $T > T_b$ вклад в теплоемкость от тепловых деформационных колебаний также увеличивается до значения $\sim k$, и выражение для расширения конформеров $GT_{m \geq 12}G$ становится следующим:

$$\epsilon = \epsilon(0) + 2k(G_t + G_b) \frac{S^T}{V_c} T \quad (12)$$

При повышении температуры от 250 до 360 К значение ϵ возрастает от $\sim 4 \times 10^{-3}$ до $\sim 5.5 \times 10^{-3}$, т.е. на 1.5×10^{-3} . Таким образом, при 360 К вклад термических колебаний в расширение конформеров $GT_{m \geq 12}G$ составляет $\sim 1 \times 10^{-3} + 1.5 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-3}$ и остается меньшим, чем вклад "нулевых" колебаний.

Приведенные результаты показывают, что в диапазоне температур 0–360 К вклад "нулевых" колебаний в расширение конформеров $GT_{m > 12}G$ за счет увеличения валентных углов ССС и длины валентных связей С–С больше, чем вклад тепловых колебаний.

Представляет интерес оценить вклады "нулевых" крутильных и деформационных колебаний в отдельности. С этой целью продолжим линейные участки зависимости $\epsilon = f(T)$ при $T < T_i$, $T_i > T > T_b$ и $T > T_b$ до пересечения с осью ординат в точках $\epsilon(0)$, $\epsilon_t(0)$ и $\epsilon_b(0)$. Величина $\Delta\epsilon_t(0) \equiv \epsilon(0) - \epsilon_t(0)$ соответствует вкладу "нулевых" крутильных колебаний в расширение конформеров $GT_{m > 12}G$, а $\Delta\epsilon_b(0) \equiv \epsilon(0) - \epsilon_b(0)$ – вкладу "нулевых" деформационных колебаний. Оказалось, что $\Delta\epsilon_t(0) = 1 \times 10^{-3}$, а $\Delta\epsilon_b(0) = 1.8 \times 10^{-3}$, т.е. вклад "нулевых" деформационных колебаний в ~ 2 раза больше, чем вклад "нулевых" крутильных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смещение полосы 1130 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния ПЭ при повышении температуры от 90 до 360 К объяснено расширением валентных углов ССС и длины валентных связей С–С в конформерах $GT_{m > 12}G$ под влиянием "нулевых" и тепловых акустических крутильных и

деформационных колебаний. Во всем диапазоне температур квантовое расширение, обусловленное "нулевыми" колебаниями, превышает величину теплового расширения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров М.: Химия, 1982.
- Slutske A.I. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 27. № 2. P. 207.
- Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 4. P. 1204.
- Vettegren V.I., Titakov L.S., Bronnikov S.V. // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. № 5. P. 1031.
- Веттегрен В.И. Дис.... д-ра физ.-мат. наук. Л.: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1987.
- Painter P.C., Coleman M., Koenig J.L. // The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to the Polymeric Materials. New York: Wiley, 1986.
- Vettegren V.I., Prokopchuk N.R., Korzavin L.N., Koton M.M., Frenkel S.Ja. // J. Macromol. Sci., Phys. 1979. V. 16. № 1. P. 163.
- Wool R.P., Bretzlaaff R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1986. V. 24. № 4. P. 1039.
- Grubb D.T., Li Z.-F. // Polymer. 1992. V. 33. № 11. P. 2587.
- Meier R.J., Vansweefelt H. // Polymer. 1995. V. 36. № 12. P. 3825.
- Tashiro K., Wu G., Kobayashi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1768.
- Berger L. Ph. D. Physic / Lausanne: Ecole Polytechnique Federale de Lausanne. Lausanne, 1997.
- Zhao Y., Wang J., Cui Q., Lui Z., Yang M., Shen J. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1425.
- Кособукин В.А. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 4. С. 1077.
- Губанов А.И., Кособукин В.А. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33.
- Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т.22. № 2. С. 475.
- Safford G.J., Neumann A.W. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 5. № 1. P. 1.

Thermal and Quantum Expansion of *trans*-Conformers in Polyethylene Molecules

V. I. Vettegren*, V. B. Kulik*, L. S. Titenkov**, and N. L. Zaalishvili*

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

**Moscow State Textile University,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The shift of the maximum of the 1130-cm⁻¹ band in the Raman spectra of polyethylene by temperature increasing from 90 to 360 K was studied. The shift was explained by an increase of the CCC bond angles and C–C bond lengths in polyethylene *trans*-conformers with the number of monomer units more than 12 under the action of zero-point and thermal acoustic twisting and bending vibrations. The contribution of each type of the acoustic vibrations to the increase in the *trans*-conformer length was determined. Over the entire temperature range examined, quantum expansion due to zero-point vibrations is larger than thermal expansion.