

# ULTRAVIOLETINĖS SPINDULIUOTĖS POVEIKIS MAŽO TANKIO POLIETILENO FIZIKOCHEMINĖMS SAVYBĖMS

Simona Kemerytė, Jūratė Sitonytė, Kazys Kazanavičius

Šiaulių universitetas, Gamtos mokslų fakultetas, Technologijos fakultetas

## Įvadas

Polietilenas labai plačiai naudojamas buityje įpakavimui, medicinoje ir sanitarijoje – vienkartinio naudojimo priemonėms, žemės ūkyje – šiltnamių dangoms, mulčui. Todėl milžiniški kiekiai biologiškai nedegraduojančių polietileno atliekų yra aktuali aplinkosaugos problema. Mikroorganizmai neardo polietileno, kadangi didžiulės polimero molekulės negali patekti į mikroorganizmo ląsteles, o jeigu ir patektų, dėl hidrofobinių savybių jų sąveika su mikroorganizmo fermentais būtų silpna.

Nustatyta, kad polietileno biodegradacija galima tik po fotooksidacijos ar termooksidacijos [1]. Šis procesas labai svarbus, nes oksiduojantis polietileniui ne tik susidaro įvairios oksiduotos anglies funkcinės grupės [2, 3], bet ir skyla jungtys tarp anglies atomų, sumažėja polimero molekulinė masė, taigi, vyksta abiotinė polimero degradacija. Vykstant šiems procesams, keičiasi polietileno kristalizacijos laipsnis bei slankumas [4, 5]. Polietileno ir kitų poliolefinų fotooksidacijos ir fotodegradacijos procesų mechanizmas labai sudėtingas [6, 7, 8]. Šiuos procesus lemia ne tik polietileno gamybos būdas [3], bet ir įvairūs stabilizatoriai, kurių pridedama į pramoninį polietileną fotooksidacijai eksploatacijos metu užkirsti [4, 5], bei sensibilizatoriai, atvirkščiai, skatinantys fotooksidaciją [1]. Pagal CO<sub>2</sub> dujų emisiją nustatyta [9], kad, veikiant ultravioletu, kurio bangos ilgis < 300 nm, vyksta polietileno fotodegradacija. Šio proceso greitis proporcingas UV intensyvumui.

Furje transformacinė infraraudojoji spektroskopija (FTIR) dažniausiai taikoma polietileno ir kitų poliolefinų fotooksidacijai tirti. Iš spektrų nustatyta, kad, oksiduojantis polietileniui, susidaro įvairios oksiduotos anglies grupės: vandenilio peroksido (OOH), hidroksilo (OH), karbonilo (C=O), karboksilo (COOH), vinilo (CH=CH<sub>2</sub>) ir kitos [2, 3]. Karbonilo grupių kiekis didėja ilgėjant UV veikimo trukmei. K. L. Martin ir bendraautorai [2] nustatė, kad fotooksidacijos metu didėja karboksilo grupių santykinis kiekis tarp visų karbonilo grupių. Karboksilinių grupių atsiradimas įrodo, kad, fotooksiduojantis polietileniui, vyksta anglies grandinių skilimas. FTIR metodas buvo pritaikytas ir anglies grandinių išsišakojimui fotooksidacijos eigoje nustatyti pagal susidaran-

čių metilo (CH<sub>3</sub>) grupių sugertį ties 1378 cm<sup>-1</sup> [3].

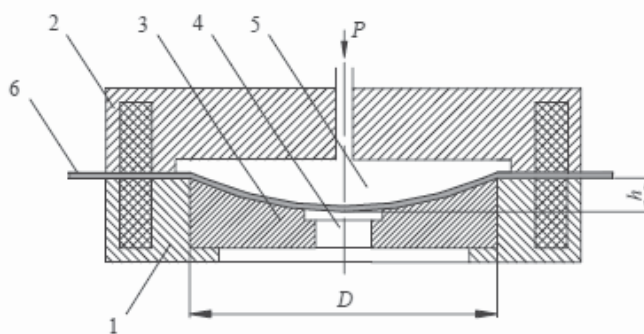
**Tyrimo tikslas** – ištirti mažo tankio polietileno oksidacijos laipsnio ir fizikinių savybių priklausomybę nuo UV spinduliuotės dažnio ir švitinimo trukmės, matuojant plėvelių FTIR spektrus, elektinę talpą, induktyvumą bei slankumą, kad būtų galima nustatyti fotooksidacijos poveikį polietileno dielektrinėms, magnetinėms bei mechaninėms savybėms.

**Tyrimo metodai.** Buvo tiriama mažo tankio polietileno (PE) plėvelė, skirta maisto prekėms pakuoti. Jos švitinimui panaudoti du ultravioleto (UV) šaltiniai. Pirmasis šaltinis buvo sumontuotas iš keturių lygiagrečiai sudėtų 40 W „Philips TL K05“ lempų, spinduliuojančių 330–380 nm UV bangų intervale su maksimumu ties 360 nm. Švitinant plėvelės buvo padėtos 30 cm atstumu nuo lempų paviršiaus. Antrasis UV šaltinis buvo sumontuotas taip pat iš keturių viena greta kitos sudėtų „Osram Puritec, HNS germicidal lamps“ lempų, 90 % energijos spinduliuojančių 254 nm ilgio bangomis. PE buvo švitinamas 12,5 cm atstumu nuo lempų paviršiaus, esant energetinei apšvietai 18 W/m<sup>2</sup>. Plėvelių temperatūra švitinimo metu buvo 40°C. PE plėvelės buvo švitinamos atitinkamai 120, 168, 216, 288 ir 360 val. Kiekvienu atveju buvo švitinami trys polietileno mėginiai.

Polietileno plėvelių oksidacijos laipsnis, priklausomai nuo švitinimo trukmės, buvo nustatomas matuojant infraraudonuosius spektrus Nicolet IR 100 FTIR spektrometru. Spektrai buvo registruojami atliekant 32 skenavimus. Polietileno oksidacijos laipsnio vertinimui buvo skaičiuojamas karbonilo indeksas (CI) – karbonilo grupių optinio tankio ties 1716 cm<sup>-1</sup> ir metileninių grupių deformacinių virpesių optinio tankio ties 1455 cm<sup>-1</sup> santykiu. Matavimai buvo atliekami po švitinimo UV šaltiniu atitinkamai 0, 120, 168, 216, 288 ir 360 val. Kiekvienai ekspozicijai buvo matuojami trys mėginiai, apskaičiuojamas vidurkis ir standartinė paklaida.

Polietileno plėvelių storis buvo matuojamas Heidenhain firmos preciziniu storio matuokliu NT-101K su 0,5 μm paklaida.

PE plėvelių mechaninės savybės buvo tiriamos pneumatiniu sferiniu dviašio tempimo prietaisu (1 pav.). Šiuo metodu buvo matuojamas PE plėvelės slankumas, išreikštas slėgiu, reikalingu pasiekti 2,6 % santykinę pailgėjimą [10].



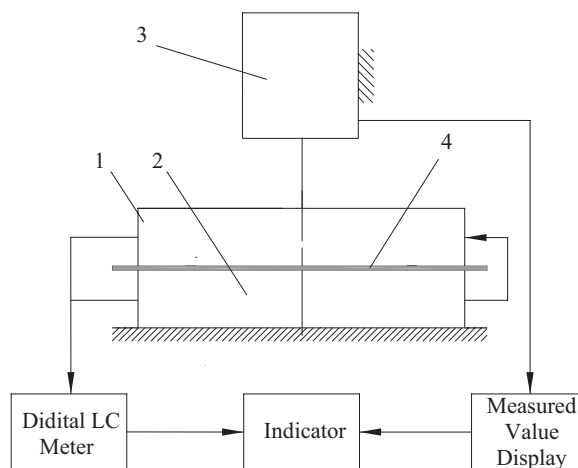
**1 pav.** Pneumatinio prietaiso schema:

1, 2 – elektromagnetai; 3 – sferinė matrica; 4 – jutiklis; 5 – pneumatinė kamera; 6 – bandinys [10]

Tas pats prietaisas su papildomomis kondensatorių sudarančiomis plokštelėmis ir talpos  $C$  matuokliu buvo panaudotas polietileno dielektrinėms savybėms, priklausomai nuo UV švitinimo trukmės, tirti. Buvo matuojamos plėvelės, paveiktos UV šaltinio

spinduliuote 0, 120, 168, 216, 288 ir 360 val. Kiekvienai ekspozicijai buvo matuojami trys mėginiai, skaičiuojama vidutinė vertė ir standartinė paklaida.

PE plėvelių magnetinės savybės buvo tiriamos prietaisu, kurio principinė schema pateikta 2 pav.



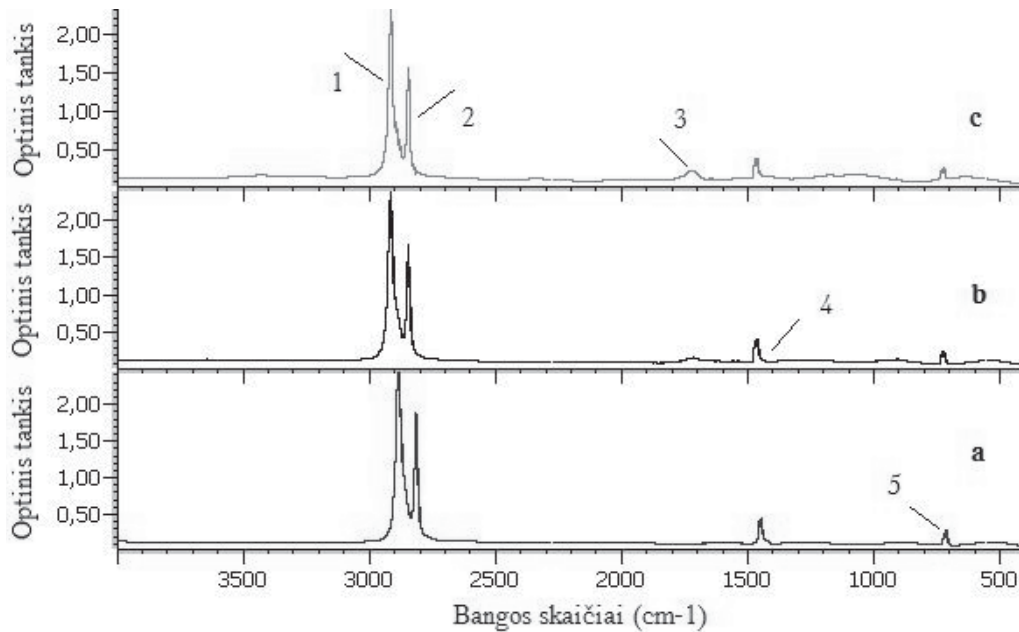
**2 pav.** Prietaiso mėginių magnetinėms savybėms tirti schema: 1, 2 – induktyvinės ritės; 3 – storio matuoklis; 4 – tiriamosios medžiagos bandinys [10]

Polietileno plėvelė talpinama tarp dviejų induktyvinių ričių. Matuojamas induktyvumas  $L$ , priklausantis nuo PE santykinės magnetinės skvarbos ir nuo atstumo tarp ričių, kai plėvelės paveiktos UV spinduliuotės atitinkamai 0, 120, 168, 216, 288 ir 360 val. Kiekvienai ekspozicijai išmatuojami trys mėginiai, apskaičiuojamos vidutinės vertės ir standartinės paklaidos.

### Tyrimo rezultatai

Polietileno fotooksidacija, veikiant UV spinduliais, tirta matuojant absorbcijos spektrus infraraudo-

nojoje (IR) spektro dalyje. Polietileno plėvelės IR spektre, išmatuotame  $4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$  dažnių intervale (3 pav.), yra keturios sugerties juostos: ties  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$  bei  $720\text{ cm}^{-1}$ . Smailė ties  $2920\text{ cm}^{-1}$  atitinka metileno ( $\text{CH}_2$ ) grupių asimetrinius valentinius virpesius. Smailė ties  $2850\text{ cm}^{-1}$  sąlygojama metileno grupių simetrinių valentinių virpesių. Vidutinio intensyvumo smailė ties  $1455\text{ cm}^{-1}$  sąlygojama deformacinių žirklinių metileno grupių virpesių. Smailė ties  $720\text{ cm}^{-1}$  atitinka deformacinius švytuoklinius ( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> virpesius. Ilgėjant anglies atomų grandinei, ši juosta pasislenka į mažesnių dažnių pusę [11].

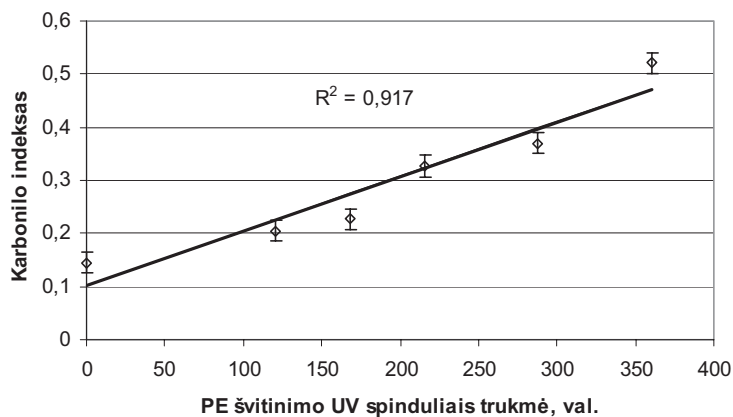


**3 pav.** Mažo tankio polietileno plėvelės IR spektras: a – PE nešvitintas UV spinduliais; b – švitintas UV spinduliais 216 val.; c – švitintas UV spinduliais 360 val. Sugerties juostos: 1 –  $2920\text{ cm}^{-1}$ , 2 –  $2850\text{ cm}^{-1}$ , 3 –  $1716\text{ cm}^{-1}$ , 4 –  $1455\text{ cm}^{-1}$ , 5 –  $720\text{ cm}^{-1}$

Švitinant polietileno plėvelę iki 288 val. trukmės pirmuoju UV šaltiniu (360 nm bangos ilgio spinduliuotė), medžiagos fotooksidacija nevyko: IR spektre neaptikta jokių pokyčių. Šio šaltinio fotonų energijos nepakanka anglies atomų bei anglies ir vandenilio atomų ryšiui nutraukti. Švitinant PE antruoju UV šaltiniu, kadangi jo spinduliuojamų fotonų energija ( $470\text{ kJ/mol}$ ) didesnė už cheminių ryšių energiją polietilene, fotooksidacija vyko: IR spektre pasirodė karbonilo grupių ( $\text{C}=\text{O}$ ) absorbcijos juosta ties  $1716$

$\text{cm}^{-1}$  (3 pav. b, c), o pailgėjus švitinimo trukmei spektre išryškėja silpna bet plati hidroksilo (OH) grupių absorbcijos juosta ties  $3420\text{ cm}^{-1}$ , tikėtina, dėl karboksilo grupių ( $\text{COOH}$ ) susidarymo vėlesnėje PE fotooksidacijos stadijoje [2, 3].

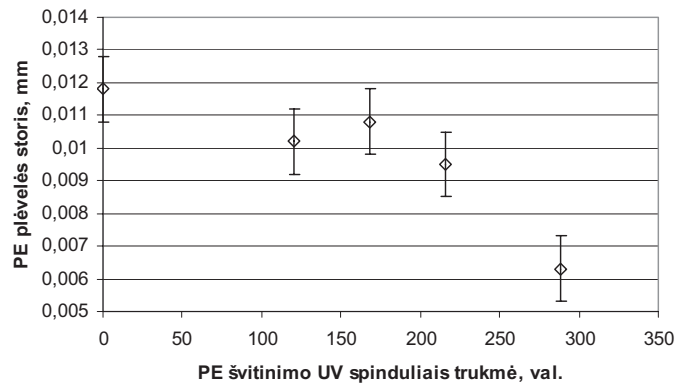
Karbonilo absorbcijos juostos intensyvumas didėja ilginant švitinimo trukmę: gauta polietileno karbonilo indekso tiesinė priklausomybė ( $p = 0,003$ ) nuo UV švitinimo trukmės (4 pav.).



**4 pav.** Polietileno karbonilo indekso priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės

Plėvelės storio matavimai, atliekami po kiekvieno UV švitinimo seanso (5 pav.), parodė, kad švitinant iki 168 val. plėvelės storis sumažėjo nežymiai,

o po 288 val švitinimo sumažėjo beveik du kartus. Po 360 val. trukmės švitinimo plėvelė pasidarė tiek trapi, kad nebuvo galima išmatuoti jos storį.

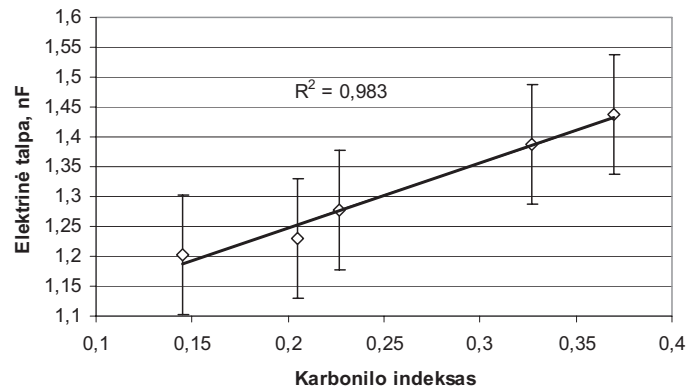


5 pav. Polietileno plėvelės storio priklausomybė nuo švitinimo trukmės

Elektrinė talpa kondensatoriaus, tarp kurio plokščių patalpinta PE plėvelė, yra atvirkščiai proporcinga plėvelės storiui ir tiesiai proporcinga medžiagos santykinei dielektrinei skvarbai; pastaroji priklauso nuo medžiagos poliarizacijos. Vykstant polietileno fotooksidacijai, susidaro polinės karboni-

linės grupės ir padidėja polietileno santykinė dielektrinė skvarba.

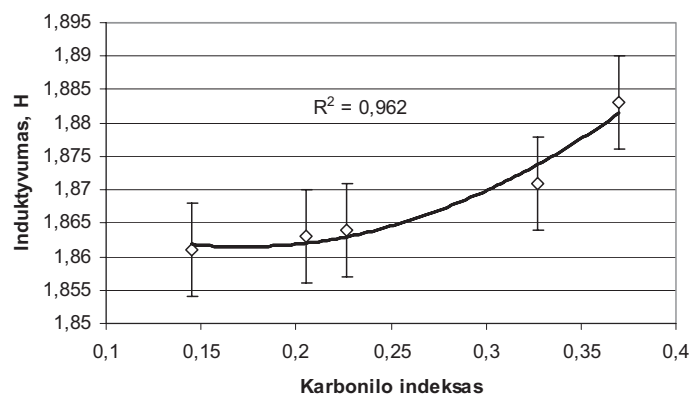
Tai patvirtina regresinė analizė: gauta elektrinės talpos tiesinė priklausomybė ( $p = 0,001$ ) nuo oksidacijos laipsnio (karbonilo indekso) (6 pav.).



6 pav. Elektrinės talpos priklausomybė nuo polietileno oksidacijos laipsnio

Polimero fotooksidacija yra sudėtingas procesas, vykstantis per tarpines radikalines reakcijas, kurių metu susidaro alkiliniai, hidroksiliniai ir peroksiradikalai. Laisvieji radikalai polimerui suteikia paramagnetinių savybių, kurios buvo įvertintos matuojant induktyvumą ričių, tarp kurių buvo talpinama skirtingo oksidacijos laipsnio polietileno plėvelė. Matavimai parodė, kad induktyvumo priklausomybė

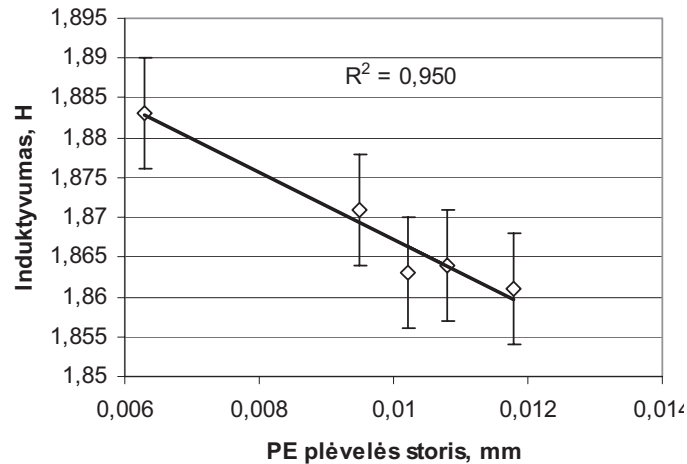
nuo polietileno oksidacijos laipsnio (karbonilo indekso) tenkina antrojo laipsnio lygtį (7 pav.). Taigi, tyrimo rezultatai rodo, kad laisvųjų radikalų koncentracija reikšmingai padidėja tada, kai susidaro didelė karbonilo grupių koncentracija ir prasideda spartus anglies grandinių skilimas bei alkilinių radikalų susidarymas – prasideda polimero degradacija.



7 pav. Induktyvumo priklausomybė nuo polietileno oksidacijos laipsnio

Ričių induktyvumas priklauso ne tik nuo PE santykinės magnetinės skvarbos, bet ir nuo jo storio. Matavimai parodė (8 pav.), kad kontūro induktyvumo priklausomybė nuo PE plėvelės storio yra tiesinė ( $p = 0,005$ ): mažėjant plėvelės storiui, induktyvumas didėja. Mažėjant PE plėvelės storiui, didėja

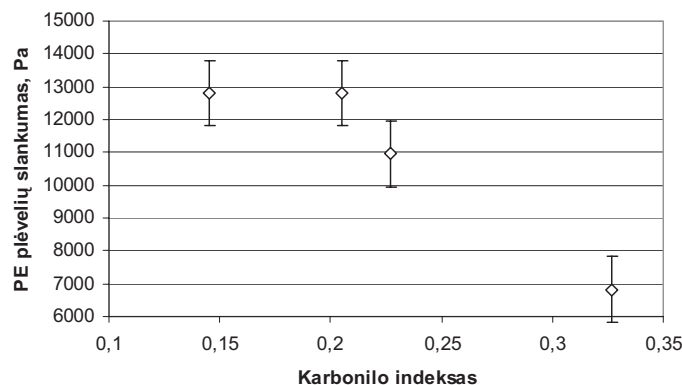
oksidacijos laipsnis. Netiesinė induktyvumo priklausomybė nuo oksidacijos laipsnio leidžia manyti, kad, vykstant plėvelės fotooksidacijai, santykinė magnetinė skvarba žymiai padidėja prasidėjus polimero degradacijai.



8 pav. Induktyvumo priklausomybė nuo PE plėvelės storio

Kaip ir induktyvumo matavimų atveju, polietileno mechaninė savybė, slankumas, fotooksidacijos proceso metu pradinėje stadijoje keičiasi nežymiai ir tik po 168 val. švitinimo, kai pasiekiamas tam tikras

kritinis karbonilo grupių tankis ir prasideda anglies grandinių intensyvus skilimas, plėvelių slankumas staigiai mažėja (9 pav.). Plėvelės tampa trapios, jų storis sumažėja, kadangi, anglies grandinėms, skilinėjant emituoja anglies dioksidas [9].



9 pav. Polietileno slankumo priklausomybė nuo oksidacijos laipsnio

Ribotas eksperimentinių duomenų kiekis ir didelės santykinės paklaidos verčia pripažinti ribotą rezultatų patikimumą ir įpareigoja tęsti tyrimus, kaupiant eksperimentinę medžiagą ir vystant matavimų metodiką.

#### Išvados

1. Nustatyta, kad polietileno oksidaciją sukelia 254 nm bangos ilgio UV spinduliai. Fotooksidacijos proceso metu susidaro karbonilo grupės, kurių tankis tiesiai proporcingas švitinimo trukmei.
2. Polietileno plėvelių santykinė dielektrinė skvar-

ba tiesiai proporcinga oksidacijos laipsniui.

3. Polietileno plėvelių santykinė magnetinė skvarba yra oksidacijos antro laipsnio funkcija: žymus laisvųjų radikalų susidarymas prasideda vėlesnėse oksidacijos stadijose.
4. 360 nm bangos ilgio spinduliuotė neturi įtakos polietileno fiziniams ir cheminiams savybėms.

#### Literatūra

1. Reddy M. M., Gupta Rahul K., Gupta Rakesh K., Bhattacharya S. N., Parthasarathy R., 2008, Abiotic Oxidation of Oxo-biodegradable Polyethylene. *J. Polym. Environ.* № 16. P. 27–34.

2. Martin K. L., Yang Ch. Q., 1994, Infrared Spectroscopy Studies of the Photooxidation of a Polyethylene Nonwoven Fabric. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. Vol. 2. № 2. P. 153–160.
3. Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S., 2002, Fontan A. Photooxidative and Thermal Degradation of Polyethylene: Interrelationship by Chemiluminescence, Thermal Gravimetric Analysis and FTIR Data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 147. P. 213–224.
4. Salem M. A., 2001, Mechanical Properties of UV-Irradiated Low-Density Polyethylene Films Formulated With Carbon Black and Titanium Dioxide. *Egypt. J. Sol.* Vol. 24. № 2. P. 141–150.
5. Salem M. A., Farouk H., Kashif I., 2002, Physicochemical Changes in UV-Exposed Low-Density Polyethylene Films. *Macromolecular Research*. Vol. 10. № 3. P. 168–173.
6. Chew C. H., Gan L. M., Scott G., 1977, Mechanism of the Photo-oxidation of Polyethylene. *European Polymer Journal*. Vol. 13. № 5. P. 361–364.
7. Guillet J. E., 1980, Studies of the Mechanism of Polyolefin Photodegradation. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 52. P. 285–294.
8. Gugumus F., 1989, Some Aspects of Polyethylene Photooxidation. *Makromolekulare Chemie. Macromolecules Symposia*. Vol. 27. № 1. P. 25–83.
9. Chanqing Jin, Christensen P. A., Egerton T. A., Lawson E. J. White J. R., 2006, *Rapid measurement polymer photo-degradation by FTIR spectrometry of evolved carbon dioxide*. Vol. 91. № 5. P. 1086–1096.
10. Kazanavičius K., Tričys V., 2010, Aprangos medžiagų fizikinių savybių nustatymo naujų galimybių tyrimas. *Jaunųjų mokslininkų darbai*. Nr. 3 (28). P. 61–64.
11. Makuška R., Buika G., Budrienė S., Vareikis A. ir kt., 2006, *Polimerų sintezė ir tyrimas*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla. P. 214–312.

## EFFECT OF ULTRAVIOLET RADIATION ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE

*Simona Kemerytė, Jūratė Sitonytė, Kazys Kazanavičius*

### Summary

Ultraviolet radiation affects most polymers, including polyethylene. The effect of ultraviolet radiation ( $\lambda=360$  nm and  $\lambda=254$  nm) on the low-density polyethylene was analysed in this study. Infrared absorption spectra measurements by FTIR spectrometer were made in order to determine the change in chemical composition of the material, and changes in physical and mechanical properties were determined by measuring the electric capacity, inductance and mobility by using the instruments in a laboratory.

It has been found that when the film is irradiated by 254 nm wavelength rays it oxidizes and this leads to appearance of carbonyl (C=O) groups, the amount of which increases in proportion to the duration of irradiation. The relative dielectric constant of the polyethylene film, estimated by measuring of the electric capacity, correlates with the level of oxidation. The measurements of the inductance have shown that with increase in duration of irradiation, the relative magnetic permittivity of the polyethylene film increases as a second degree function. The mobility of polyethylene decreases slightly when the samples are irradiated for no more than 216 hours. Lengthening of the duration of irradiation decreases the mobility sharply, the film becomes friable, its thickness declines, possibly as a result of photo-degradation. 360 nm wavelength radiation has no effect on physical and chemical characteristics of polyethylene.

**Keywords:** low-density polyethylene, ultraviolet radiation, photo-oxidation, photo-degradation, infrared spectra.

## ULTRAVIOLETINĖS SPINDULIUOTĖS POVEIKIS MAŽO TANKIO POLIETILENO FIZIKOCHEMINĖMS SAVYBĖMS

*Simona Kemerytė, Jūratė Sitonytė, Kazys Kazanavičius*

### Santrauka

Ultravioletiniai spinduliai veikia daugelį polimerų, tarp jų ir polietilena. Darbe tyrinėtas ultravioletinės spinduliuotės ( $\lambda = 360$  nm bei  $\lambda = 254$  nm) poveikis mažo tankio polietilenui. Medžiagos cheminės sudėties pokyčiui nustatyti buvo matuojami infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektrai FTIR spektrometru, o fizinių ir mechaninių savybių pokytis – matuojant elektrinę talpą, induktyvumą ir slankumą laboratorijoje sukonstruotais prietaisais.

Nustatyta, kad, švitinant 254 nm bangos ilgio spinduliais, plėvelė oksiduojasi, atsiranda karbonilinių (C = O) grupių, kurių kiekis didėja proporcingai švitinimo trukmei. Su oksidacijos laipsniu koreliuoja polietileno plėvelės santykinė

dielektrinė skvarba, įvertinta elektrinės talpos matavimais. Induktyvumo matavimai parodė, kad polietileno plėvelės santykinė magnetinė skvarba, ilgėjant švitinimo trukmei, didėja kaip antro laipsnio funkcija. Polietileno slankumas mažėja nežymiai, kol mėginiai švitinami iki 216 val. trukmės. Pailginus švitinimo trukmę, slankumas staigiai mažėja, plėvelė tampa trapi, sumažėja jos storis, tikėtina, dėl polietileno fotodegradacijos. 360 nm bangos ilgio spinduliuotė neturi įtakos polietileno fiziniams ir cheminėms savybėms.

**Prasminiai žodžiai:** mažo tankio polietilenas, ultravioletinė spinduliuotė, fotooksidacija, fotogradacija, infraraudonieji spinduliai.

Įteikta 2011-09-19