

ŠIAULIŲ UNIVERSITETAS
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
FIZIKOS KATEDRA

Violeta Sruogytė

**MAŽO TANKIO POLIETILENO FOTOOKSIDACIJOS IR
FOTODESTRUKCIJOS TYRIMAS**

Bakalauro darbas

Optometrijos studijų programa

Vadovas doc. dr. Jūratė Sitonytė

Šiauliai, 2012

SANTRAUKA

Darbe tyrinėtas ultravioletinės spinduliuotės ($\lambda=254$ nm) poveikis mažo tankio polietilenui. Polietileno cheminės sudėties pokyčiui nustatyti FTIR spektrometru buvo matuojami infraraudonųjų spindulių pralaidumo spektrai.

254 nm UV spinduliuotė sukelia polietileno fotooksidaciją ir fotodestrukciją. Nustatyta, kad polietileno fotooksidacijos produktai yra karbonilų, aldehydų vinilų, hidroksilų grupės.

Ilgėjant švitinimo trukmei karbonilų ir aldehydų grupių kiekis didėja eksponentiškai; vinilo grupių kiekis didėja tiesiškai. Hidroksilo grupės pradeda susidaryti po 150 val. UV švitinimo trukmės.

Po 289 val. švitinimo UV spinduliais mažo tankio polietilenas suyra.

SUMMARY

The influence of ultraviolet radiation ($\lambda=254$ nm) on the low density polyethylene was analysed in this study. Infrared transmission spectra measured by FTIR spectrometer were used to find out the change of polyethylene chemical composition.

The UV radiation at 254 nm caused photooxidation and photodestruction of polyethylene. It was determined that carbonyl, aldehyde, vinyl, hydroxyl groups were formed as the products of the photooxidation of the polyethylene.

The relative amount of carbonyl groups and aldehyde groups increased exponentially in the course of UV exposition. The growth of absorbance of vinyl groups was linear during UV exposition. Formation of hydroxyl groups was found only after 150 hours of UV exposition.

After 289 hours of UV exposition low density polyethylene became cracked.

TURINYS

ĮVADAS	5
1. POLIMERAI IR JŲ KLASIFIKACIJA	6
2. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODEGRADACIJOS TYRIMAI.....	8
3. INFRARAUDONOJI SPEKTROSKOPIJA	11
3.1. Vibracinių spektrų prigimtis	11
3.2. Molekulės atomų virpesių tipai	12
3.3. Furje transformacinis spektrometras.....	13
3.4. Sugerties spektro interpretavimas.....	16
4. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODESTRUKCIJOS TYRIMO METODIKA.....	18
5. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODESTRUKCIJOS TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APITARIMAS	19
IŠVADOS	27
LITERATŪROS SĄRAŠAS	28
PRIEDAI.....	30

IVADAS

Polimerinės medžiagos plačiai naudojamos kasdieniame gyvenime šiukšlių maišams, plastikiniams buteliams, indams gaminti, medicinos, popieriaus, maisto produktų pakavimui. Žemės ūkyje polietilenas (PE) naudojamas šiltnamiams dengti. Aplinkoje kaupiasi milžiniški kiekiai polimerų atliekų, kurios kelia aplinkosaugos problemą. Polietilenas turi didelę molekulinę masę, todėl biologiškai nedegraduoja, kadangi jo molekulės negali patekti į mikroorganizmų ląsteles. Jeigu ir patektų, dėl hidrofobinių savybių jų sąveika su mikroorganizmo fermentais būtų silpna [1].

Nustatyta, kad polietileno degradacijos mechanizmas susidaro iš dviejų etapų. Pirmasis etapas – abiotinė oksidacija (termooksidacija arba fotoooksidacija), antrasis – biodegradacija. Fotoooksidacijos metu polietilene atsiranda hidroksilo (OH), karbonilo (C=O) ir karboksilo (COOH) grupių, sumažėja polimero molekulinė masė [1]. Pagrindiniai veiksniai, sukeliantys abiotinę oksidaciją, yra temperatūra ir Saulės šviesa. Dėl jų poveikio PE molekulių masė sumažėja, ir mikroorganizmai gali pasisavinti polimerus bei juos suskaidyti [1].

Tais atvejais, kai polietileno naudojimo laikas turėtų būti ilgesnis, būtina sumažinti destruktijos procesų greitį stabilizuojant polimerus. Tam tikslui į juos įterpiama oksidacinės destruktijos proceso inhibitorių (antioksidantų arba stabilizatorių), o kad abiotinė oksidacija vyktų geriau, į polietileną yra įmaišoma proooksidantų (sensibilizatorių) [2].

Darbo tikslas:

Infraraudonosios spektroskopijos metodu ištirti mažo tankio polietileno fotoooksidaciją ir fotodestruktiją, veikiant 254 nm bangos ilgio ultravioletiniais (UV) spinduliais.

Darbo uždaviniai:

- 1) Atlikti eksperimentą švitinant polietileno plėvelę UV spinduliuote ($\lambda=254$ nm).
- 2) Spektrometru „Nicolet IR 100“ išmatuoti infraraudonuosius spektrus.
- 3) Identifikuoti funkcinės grupės infraraudonajame spektre.
- 4) Skaitmeniniu mikroskopu „AxioCam MRc5“ nufotografuoti nešvitintą ir švitintą plėvelę.
- 5) Išanalizuoti ir apibendrinti gautus rezultatus.

1. POLIMERAI IR JŲ KLASIFIKACIJA

Polimerais vadinami stambiamolekuliniai, didelės molekulinės masės junginiai, kurių atomai susieti kovalentinėmis jungtimis [3]. Polimerai skirstomi į gamtinius, dirbtinius ir sintetinius.

Gamtiniai polimerai – celiuliozė, baltymai, oda, vilna, šilkas, kaučiukas. Jie išskiriami, pašalinus įvairias priemaišas ir mažos molekulinės masės junginius [3].

Dirbtiniai polimerai – viskozė, acetilceliuliozė. Šie polimerai gaunami iš celiuliozės, pakeičiant jos cheminę sudėtį.

Sintetiniai polimerai – kryptingos sintezės produktai, gauti iš monomerų (mažos molekulinės masės junginių). Tokių polimerų yra daug, todėl pagal gamybos būdą yra skirstomi į polikondensacinius ir polimerizacinius [3].

Polikondensacija – monomerų jungimosi į polimerus cheminė reakcija. Aktyvios funkcinės grupės reaguoja tarpusavyje ir atskyla mažos molekulinės masės medžiagos: H_2O , NH_3 , HCl ir kt [3].

Polimerizacija – cheminis procesas, kurio metu į polimerus sujungiami skirtingų arba vienos rūšies monomerai, pvz., polietileno gamyba iš eteno [3].

Sintetinių polimerų paklausa, naudojimas ir gamyba vis didėja, kadangi jiems būdingos tokios fizikinės, mechaninės, technologinės savybės, kurių neturi tradicinės konstrukcinės medžiagos, pvz., keramika, mediena, metalas. Dirbinių iš polimerinių medžiagų pagaminimui suvartojama mažiau žaliavų ir energijos, susidaro mažiau atliekų, kurios yra lengviau perdirbamos [3].

Polietilenas – eteno dujų, gaunamų perdirbant naftą ir jos produktus, polimerizacijos produktas [3].

Polietilenai skirstomi pagal tankį, kuris labiausiai priklauso nuo makromolekulių sandaros bei polimero kristališkumo laipsnio. Pramoniniu mastu gaminamas polietilenas yra kelių tipų: didelio tankio (PEDT), mažo tankio (PEMT), labai mažo tankio, linijinis mažo tankio (PELMT) [4].

Polietilenas gali būti gaminamas dvejopai: polimerizuojant eteną dideliame ir mažame slėgyje.

Aukšto slėgio polietilenas gaminamas esant 180 – 200°C temperatūrai ir 150 – 350 MPa slėgiui. Tokiu būdu pagaminto polietileno makromolekulių struktūra yra šakota, jo lydymosi temperatūra žema (110 - 125°C), kristališkumo laipsnis mažas [3].

Žemo slėgio PE gaminamas esant 30 – 70°C temperatūrai ir 1 – 6 MPa slėgiui. Taip pagamintas polietilenas yra tankesnis, stipresnis, atsparesnis šilumai, mažiau išsišakojęs, jo kristališkumo laipsnis didesnis [3].

Abiejų rūšių PE turi geras dielektrines savybes, yra atsparūs rūgštims, šarmams, druskų tirpalams, vandeniui ir jo garams, laidūs šviesai [3]. Polietilenas yra elastingas, termoplastiškas, nenuodingas polimeras. Sunkiai užsidega, o užsilepsnojęs dega be suodžių. Brinksta angliavandeniliuose [4]. Iš

polietileno gaminamos plėvelės, laidų, kabelių izoliacijos, vamzdžiai, talpos įvairiems skysčiams ir kiti gaminiai [3].

Veikiamas ultravioletinės spinduliuotės PE pradeda senti ir ją sugerti, kadangi, kaip ir visuose oksiduotuose angliavandeniliuose, jo makromolekulėse atsiranda karbonilo grupių [4]. Saulės šviesoje, veikiant deguoniui oksiduojasi tik gaminio paviršiaus sluoksnis, nes deguonies difuzijos greitis polietilene yra mažas [4]. Polietilenui senstant mažėja jo elastingumas, iš PE pagaminti gaminiai tampa trapūs.

Reakcijos, kurioms vykstant suyra cheminiai ryšiai pagrindinėje makromolekulės grandinėje, vadinamos destrukcijos reakcijomis [2].

Polimerų destrukcija gali įvykti paveikus juos šviesa, ultragarsu, šiluma, mechaniškai, jonizuojančia spinduliuote arba cheminiais reagentais: rūgštimis, šarmais, alkoholiu. Pagal tai destrukcija skirstoma į fizikinę ir cheminę. Fizikinė destrukcija skirstoma į fotocheminę, mechaninę, terminę ir kt., o cheminė į oksidacinę, alkoholizę, acidolizę, hidrolizę ir kt. [2].

Vykstant oksidacinei destrukcijai sumažėja polimero masė, pakinta jo sudėtis – atsiranda karbonilinių, karboksilinių, peroksidinių grupių. Atsiradus skersiniams ryšiams linijinio polimero struktūra gali virsti erdvine [2].

Svarbus polimerų oksidavimo procesas oro deguonimi, veikiant Saulės spinduliams ir šilumai. Naudojant gaminį natūraliomis sąlygomis vyksta polimerų termooksidacinė ir fotooksidacinė destrukcija, pablogėja polimerų fizikinės ir cheminės savybės, sutrumpėja eksploatacijos trukmė. Šis procesas vadinamas polimerų senėjimu. Kad to būtų išvengta, prieš formuojant gaminius į išlydyto polietileno masę dedama antioksidantų, stabilizatorių [3].

2. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODEGRADACIJOS TYRIMAI

Per pastaruosius 50 metų atlikta daug fotooksidacijos tyrimų [5]. Nustatyta, kad polietileno biodegradacija galima tik po fotooksidacijos ar termooksidacijos [1]. Šis procesas labai svarbus, nes oksiduojantis polietilenui susidaro ne tik įvairios oksiduotos anglies funkcinės grupės [6, 5], bet ir skyla jungtys tarp anglies atomų, sumažėja polimero molekulinė masė, taigi vyksta abiotinė polimero degradacija [1]. Pagal Feldman [6], polimerų degradaciją gali sukelti temperatūra, šviesa, jonizuojanti spinduliuotė, ozonas ir net mechaniniai veiksniai.

Natūraliomis lauko sąlygomis fotooksidacija pradeda vykti tuomet, kai polietilenas paveikiamas Saulės šviesa ir deguonimi. Saulės spindulių, pasiekiančių Žemės paviršių, bangos ilgių intervalas yra nuo 290 iki 3000 nm. Polimero degradaciją sukeliančių UV spindulių bangos ilgis mažesnis nei 295 nm. Šie spinduliai nepasiekia Žemės paviršiaus, nes juos išfiltruoja ozono sluoksnis stratosferoje. Mažiau nei 10% Saulės spinduliuotės, pasiekiančios Žemę, yra UV spinduliai, apie 50% - regimieji, 40% - infraraudonieji spinduliai [6].

C–H, C–C, ir C–O viengubosios jungtys neabsorbuoja Žemę pasiekiančių Saulės UV spindulių. Kad polietileno fotooksidacija įvyktų, jame turi būti chromoforų. Jais galėtų būti priemaišos, chemiškai sujungtos su polimero grandine, taip pat chemiškai nesujungtos priemaišos, išsidėsčiusios polimero matricoje. C=C jungtis polimero grandinėje taip pat veikia kaip chromoforas. Karbonilo grupių sugerties maksimumas yra 200 – 300 nm intervale [6]. Nedidelės koncentracijos chromoforų gali susidaryti terminio apdorojimo, polimerizacijos metu ar netinkamai sandėliuojant plastikus. Chromoforai inicijuoja fotooksidacijos ir fotodegradacijos reakcijas.

Furje transformacinė infraraudonoji spektroskopija (FTIR) dažniausiai taikoma polietileno ir kitų poliolefinų fotooksidacijai tirti. Iš spektrų nustatyta, kad oksiduojantis polietilenui susidaro įvairios oksiduotos anglies grupės: karbonilo (C=O), karboksilo (COOH), hidroksilo (OH), vandenilio peroksido (OOH), vinilo (CH=CH₂) ir kitos [6, 7]. Karbonilo grupių kiekis didėja ilgėjant UV veikimo trukmei [8]. Martin ir bendraautoriai [7] nustatė, kad fotooksidaciją sukelia 254 nm bangos ilgio UV spinduliai. Tokiu poveikiu nepasižymi 350 nm bangos ilgio spinduliai. Autorių duomenimis, fotooksidacijos eigoje aldehydų ir ketonų kiekis tarp visų karbonilo grupių mažėja didėjant karboksilų santykiniam kiekiui. Kadangi visų karbonilinių grupių, ketonų, aldehydų, ir karboksirūgščių sugerties juostos yra artimos ir susilieja į vieną plačią asimetrinę sugerties juostą 1800 – 1650 cm⁻¹ intervale, cheminiais metodais tyrėjams pasisekė atskirti karboksilus nuo ketonų ir aldehydų. Pastaruosius jie redukavo natrio borohidridu (NaBH₄) iki alkoholių, o karboksilo grupes (COOH) veikdami natrio šarmu (NaOH) pavertė natrio karboksilatais (COONa). Autoriai sujungę FTIR spektrometrą su fotoakustine kamera, įrodė, kad fotooksidacijos produktai netolygiai pasiskirsto PE plėvelėje:

paviršius, nukreiptas į UV šaltinį, yra labiau oksiduotas. Nustatyta, kad polipropilene fotooksidacija vyksta greičiau, negu polietilene.

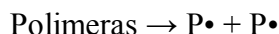
M. A. Salem ir bendraautoriai [8] FTIR metodu tyrė stabilizuoto aromatiniais aminais (HALS) ir nestabilizuoto mažo tankio polietileno, paveikto 280 – 320 nm bangos ilgio UV spinduliuote, fotooksidaciją. Tyrimo rezultatai parodė, kad švitinant UV spinduliais iki 75 val. karbonilo grupės susidaro pastoviu greičiu nepriklausomai nuo to, polietilenas stabilizuotas ar ne. Ilgėjant švitinimo trukmei iki 200 val., nestabilizuotame PE fotooksidacija toliau vyksta pastoviu greičiu, o stabilizuotame PE karbonilo grupių koncentracija pradeda mažėti tiesiškai.

T. Corrales ir bendraautoriai tyrė [5] didelio tankio, linijinio mažo tankio ir metaloceno polietileno terminę ir fotooksidaciją. Švitinimui buvo naudotas UV šaltinis, spinduliuojantis 300 – 380 nm UV bangų intervale esant 550 W/m^2 energetinei apšvietai. Kaip parodė FTIR spektrai pagal 1720 cm^{-1} juostos optinį tankį (karbonilinį indeksą), linijinis mažo tankio PE buvo stabiliausias fotooksidacijai, o metaloceno fotooksidacija vyko sparčiausiai. Jame buvo nustatyta didžiausia vinilinių grupių koncentracija ir didžiausias karbonilinis indeksas.

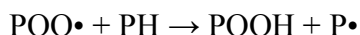
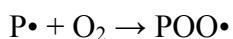
Kaip jau minėta, IR spektroskopija plačiai taikoma karbonilo grupių, susidarančių vykstant PE oksidacinei degradacijai, nustatymui. Analizuojama C=O valentinių virpesių juosta 1800 cm^{-1} – 1650 cm^{-1} dažnių intervale. Šioje srityje stipriai persikloja skirtingų karbonilinių junginių juostos, todėl sunku identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti oksidacijos metu susidarančius skirtingus junginius.

IR spektroskopijos metodu, plačiai taikomu fotooksidacijai tirti, buvo nustatytas tikėtinas fotodegradacijos mechanizmas [6]. Labai svarbu nustatyti ryšį tarp degradacijos produktų ir procesų, kurių dėka susidaro tie produktai.

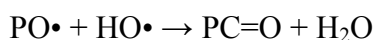
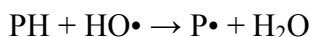
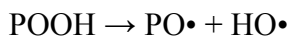
Fotoooksidacijos reakcijų inicijavimas vyksta dėka makromolekulėse esančių chromoforinių grupių. Pirmoje stadijoje absorbavus šviesos fotonus susidaro laisvieji radikalai:



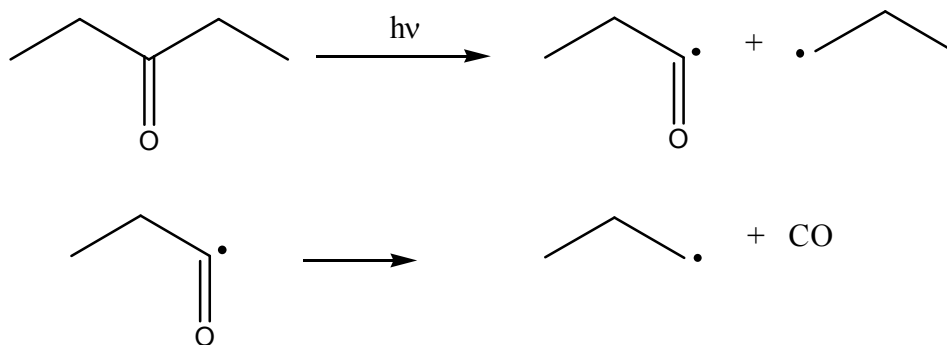
Grandininės reakcijos plitimas vyksta, kai laisvieji radikalai reaguoja su atmosferos deguonimi sudarydami polimero peroksiradikalus. Šiems reaguojant su polimero makromolekulėmis generuojami polimero hidroperoksiradikalai ir nauji alkiliniai radikalai:



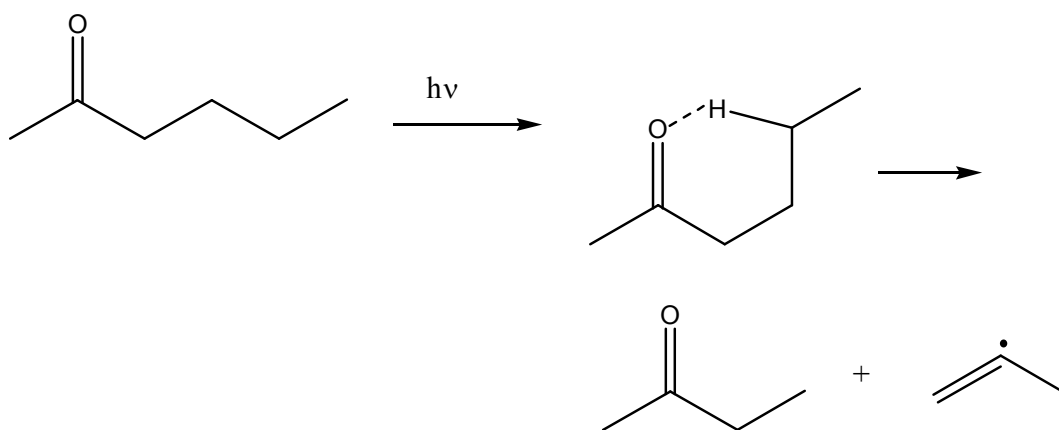
Polimero oksiradikalai ($\text{PO}\cdot$) ir hidroksiradikalai ($\text{HO}\cdot$) gali susidaryti vykstant tolimesnei polimero fotolizei:



Grandinės viduryje susidarę ketonai ir karbonilo grupės, sukelia grandinės β skilimą, po kurio atsiranda galinės karbonilo grupės – aldehydai. Siūlomi du proceso mechanizmai. Pagal Norrish I mechanizmą (1 pav.), grandinė skyla greta karbonilo grupės ir susidaro du laisvieji radikalai. Pagal Norrish II mechanizmą (2 pav), susidaro vinilo grupė ir ketonas [6].



1 pav. Norrish I tipo grandinės skilimas.



2 pav. Norrish II tipo grandinės skilimas.

Kiekvieno mechanizmo tikimybė priklauso nuo kelių faktorių: ar yra γ vandenilių, ar polimeras yra mobilus ir kt. Žemiau stiklėjimo temperatūros (T_g), Norrish II skilimas priklauso nuo to, ar gali susidaryti ciklinis tarpinis junginys, taigi, reakcija ribojama polimero grandinės mobilumo. Kai temperatūra aukštesnė už T_g , grandinės mobilumas jau neriboja reakcijos greičio. Žemiau stiklėjimo temperatūros grandinė nėra paslanki ir tai trukdo Norrish II tipo radikalų susidarymui [6].

Manoma, kad nėra vienintelio fotooksidacijos mechanizmo. Skirtingi oksidacijos produktai susidaro skirtingomis reakcijos sąlygomis ir netgi PE gamybos sąlygomis.

3. INFRARAUDONOJI SPEKTROSKOPIJA

3.1. Vibracinių spektrų prigimtis

Spektroskopija tiria atomų, jų branduolių, molekulių, kondensuotosios būsenos medžiagų elektromagnetinės spinduliuotės sugerties arba sklaidos bei masių, elektronų, jonų energijos ir kitus spektrus. Spinduliuotės dažnis (bangos ilgis) priklauso nuo medžiagos sudėties, o analizinio signalo stipris proporcingas nustatomosios medžiagos kiekiui [9].

Vibracinės spektroskopijos tikslas – registruoti vibracinės energijos šuolius molekulėje, kurie atsiranda dėl infraraudonosios (IR) srities elektromagnetinės spinduliuotės poveikio. Pokyčiai molekulėje sukeliami IR spinduliuotės, todėl ši spektroskopijos rūšis vadinama infraraudonąja spektroskopija [10]. Infraraudonoji spektroskopija yra taikoma funkcinėms grupėms organinėje molekulėje nustatyti. Kadangi sugeriamos spinduliuotės bangų ilgis priklauso nuo tiriamos medžiagos struktūros, šios spektroskopijos metodu galima nustatyti nežinomų junginių struktūrą ir tirti pokyčius, vykstant cheminėms reakcijoms [11]. Visą junginio struktūrą nustatyti iš IR spektro pavyksta labai retai [12].

Atomai molekulėje vibruoja apie pusiausvirą būseną. Vibracinė energija gali įgyti konkrečias vertes, kurios yra apibrėžiamos kvantiniais skaičiais. Infraraudonųjų spindulių energija atitinka šuolių tarp skirtingų vibracinių lygmenų energiją ($\sim 0,78 - 2,5 \mu\text{m}$ intervalas) [12].

Molekulės tam tikro dažnio elektromagnetinę spinduliuotę gali sugerti tada, kai pakinta molekulės dipolio momentas. Vibracija negali sužadinti vienodus atomus turinčių dviatominių molekulių, kadangi jos neturi dipolio momento. Molekules su skirtingais atomais galima sužadinti, nes dipolio momentas gali atsirasti antisimetrinės vibracijos metu.

Dviatomės molekulės turi tik vieną vibracijos tipą. Vibracijų modų kiekį daugiaatomėse molekulėse galima apskaičiuoti tokiu būdu: molekulės, turinčios N atomų, laisvės laipsnių skaičius yra $3N$, kadangi kiekvienas atomas turi po tris laisvės laipsnius, atitinkančius Dekarto koordinates X , Y , Z . Nelinijinės molekulės trys laisvės laipsniai atitinka translaciją (atomai juda viena kryptimi) ir dar trys – rotaciją apie kiekvieną iš ašių. Bendras galimų vibracijų skaičius yra $3N-6$. Rotacija apie molekulės ašį nėra susijusi su atomų judėjimu, todėl linijinėms molekulėms užtenka dviejų rotacijos laisvės laipsnių ir jos turi $3N-5$ vibracines modas [12].

Dažniausiai vibracijos juostų būna mažiau, nes jų dažniai nepatenka į matuojamąją sritį, kelių juostų dažniai gali būti panašūs ir susilieti, simetrinėse molekulėse gali būti išsigimusių vienodos energijos vibracijos lygmenų [12].

Daugiaatomių molekulių virpesiai suskirstyti į valentinius ir deformacinius. Valentiniais vadinami tokie virpesiai, kuriuose dominuoja jungties ilgio kitimas, o deformaciniuose kinta kampas tarp

jungčių [13]. Šie svyravimai yra pagrindiniai, bet IR spektre taip pat yra matomos kombinacinės juostos (daugiau nei dviejų atomų suminės vibracijos) ir obertonai (šuoliukai per kelis energijos lygmenis, jų dažnis yra kartotinis pagrindinės vibracijos dažniui), todėl kiekvienos vibracijos konkrečiai jungčiai priskirti nepavyksta. Galima atpažinti apie penktadalį infraraudonajame spektre esančių juostų [12].

IR spektrams būdingas didelis sugerties juostų skaičius. Kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas yra tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai [9].

Grafiniu pavidalu duomenys pateikiami kaip pralaidumo arba sugerties priklausomybė nuo bangos ilgio λ arba bangos skaičiaus $\bar{\nu}$, kurie susiję taip:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}.$$

Abscisių ašyje atidedamas bangos skaičius, o ordinačių ašyje - pralaidumas $T(\%)$. Jis rodo kokia dalimi po sąveikos su medžiaga sumažėjo spinduliuotės intensyvumas I , lyginant su intensyvumu prieš sąveiką I_0 [11]:

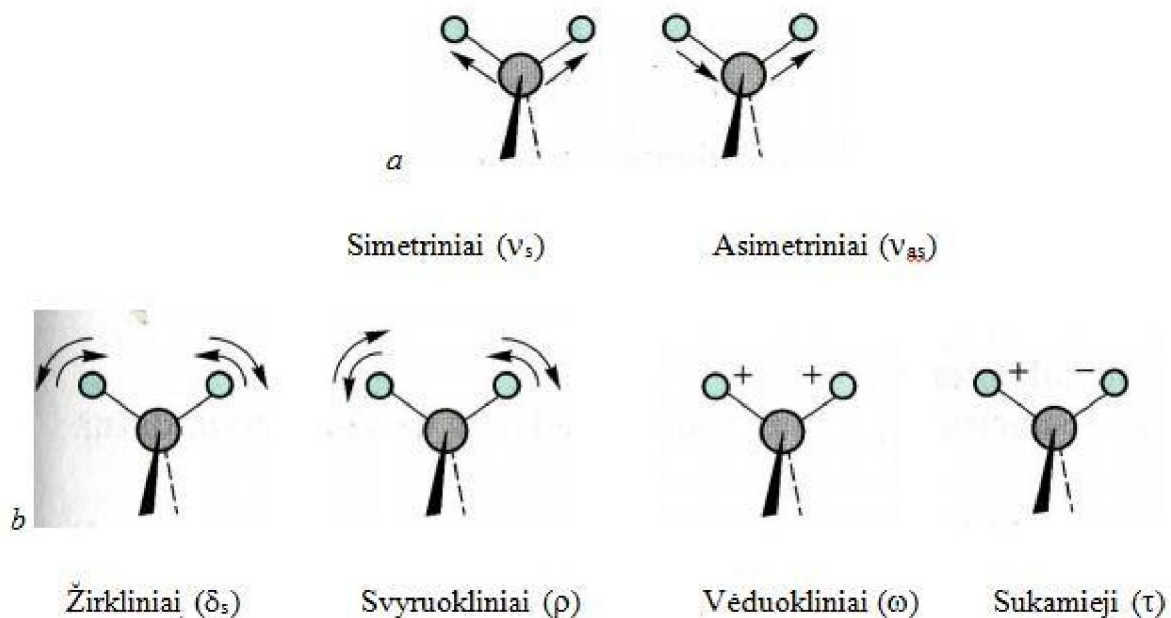
$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

Visas IR spektro diapazonas suskirstomas į tris sritis: artimąją, pagrindinę ir tolimąją. Artimoji infraraudonojo spektro sritis – nuo 0,78 iki 2,5 μm (12 820 – 4000 cm^{-1}), pagrindinė – nuo 2,5 iki 25 μm (4000 – 400 cm^{-1}), tolimoji – nuo 25 iki 500 μm (400 – 20 cm^{-1}) [9].

3.2. Molekulės atomų virpesių tipai

IR spektrų susidarymas susijęs su molekulės atomų virpesiais, todėl spektre stebimi signalai priklauso įvairioms funkcinėms grupėms [9].

Molekulė turi tiek judesio laisvės laipsnių, kiek jų bendrai turi ją sudarantys atomai. Molekulės virpesius galima išskaidyti į 3N-6 arba 3N-5 virpesių, vadinamų normaliaisiais virpesiais [10]. Virpesiai pasižymi tam tikru būdingu dažniu, yra nepriklausomi vienas nuo kito. Normalieji virpesiai skirstomi pagal formą. Atsižvelgiant į tai, ar virpesio metu kinta kampas tarp ryšių ar ryšio ilgis, virpesiai skirstomi į deformacinius, žymimus δ , γ , ρ , ω , τ simboliais, ir į valentinius (žymimi simboliu ν). Deformaciniai virpesiai skirstomi į virpesius plokštumoje ir už plokštumos [10]. Taip pat dalelės ar atomų grupės atžvilgiu gali būti skirstomi į simetrinius ir asimetrinius. Deformaciniams virpesiams sužadinti reikia mažesnės energijos, nei valentiniams virpesiams, todėl deformaciniams virpesiams būdingi mažesni dažniai [9]. Deformacinių virpesių dažnis mažesnis už valentinių, o asimetrinių – didesnis už simetrinių. Molekulėse, kurios yra sudarytos iš daugiau nei dviejų atomų yra 2N-5 deformacinių virpesių ir N-1 valentinių virpesių.



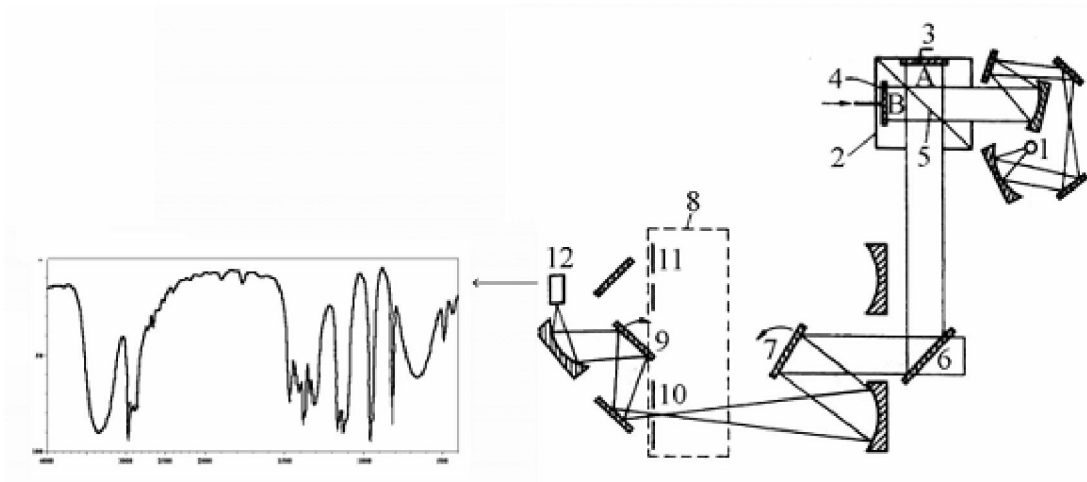
3 pav. Molekulės virpesių tipai:

a – valentiniai, *b* – deformaciniai; pliuso (+) ženklu žymimas judėjimas į stebėtojo pusę, minuso ženklu (-) – judėjimas priešinga kryptimi; brūkšnine linija pažymėta jungtis rodo, kad tam tikras atomas yra už popieriaus lapo plokštumos; pleištinė jungtis rodo, kad kitas atomas yra stebėtojo pusėje [9].

3.3. Furje transformacinis spektrometras

Furje transformaciniuose (FT) spektrometruose (4 pav.) spinduliuotės šaltinis (1) yra tradicinis IR spinduliuotės šaltinis. Prietaiso kalibracijai naudojami lazeriai. Iš jo spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į svarbiausią šio tipo spektrometro dalį – Maikelsono interferometrą (2). Pagrindinės interferometro dalys - du statmeni vienas kitam veidrodžiai. Vienas iš jų nejudą (3), o kitas yra judantis (4). Pastarasis vadinamas skeneriu ir matavimo metu juda rodykle pažymėta ašimi. Trečias labai svarbus interferometro elementas – spinduliuotės skaidytuvas (5), kuris iš dalies atspindi, iš dalies praleidžia spinduliuotę, taip padalindamas ją į du statmenus vienas kitam vienodo intensyvumo srautus A ir B. Atspindėtas nuo nejudančio veidrodžio A srautas skaidytuvo praleidžiamas į veidrodį (6). Atspindėtas nuo judančio veidrodžio B srautas, atsispindi nuo skaidytuvo ir tuomet patenka į veidrodį (6). Po išėjimo iš interferometro spinduliai interferuoja ir kaip vienas bendras srautas nukreipiami per kintamos padėties veidrodžius (7, 9) bei papildomus veidrodžius į palyginamąjį (10) arba tiriamą (11) bandinį, o po to į detektorį (12). Dažniausiai FT spektrometruose palyginamasis bandinys nenaudojamas, o interferavusi spinduliuotė nukreipinama tik į bandinį. Prietaiso bandinių kameroje visada yra sauso azoto, kuris neabsorbuoja šioje IR dalyje, aplinkoje, todėl tiriant nėra būtinybės

naudoti lyginamojo bandinio, o drėgmė ir CO₂, patekę bandinio talpinimo į kamerą metu, po kurio laiko išpučiami iš kameros.



4 pav. FT spektrometro schema. 1 – spinduliuotės šaltinis, 2 – Maikelsono interferometras, 3 – nejudantis veidrodis, 4 – skenuojantis veidrodis, 5 – spinduliuotės skaidytuvas, 6 – veidrodis, 7,9 – kintamos padėties veidrodžiai, 8 – bandinių kamera, 10 – palyginamasis bandinys, 11 – tiriamasis bandinys, 12 – detektorius [10].

Išėjusios iš interferometro ir kirtusios bandinių kamerą spinduliuotės srauto intensyvumas (I_{A+B}) priklausys nuo A ir B srautų optinio kelio skirtumo (x) ir spinduliuotės bangų ilgio λ arba bangos skaičiaus $\bar{\nu}$ [10]:

$$I_{A+B}(x) = \frac{1}{2} I_{prad} (1 + \cos 2 \cdot \pi \cdot \frac{x}{\lambda}) = \frac{1}{2} I_{prad} (1 + \cos 2 \cdot \pi \cdot x \cdot \bar{\nu}),$$

čia I_{prad} – šviesos srauto intensyvumas prieš patenkant į interferometrą.

Iš funkcijos analizės galima daryti išvadas: jei A ir B srautų optinis kelias vienodas ($x = 0$), tai $\cos 2 \pi x \bar{\nu} = 1$ ir $I_{A+B}(x) = I_{prad}$. Tai reiškia, kad į interferometrą įeinančios ir iš jo išeinančios spinduliuotės intensyvumas yra vienodas visiems bangos skaičiams. Ši padėtis vadinama „baltos šviesos“ padėtimi [10].

Jei $x \neq 0$, tai esant tokiems bangos skaičiams, kuriuose tenkinama sąlyga $x \bar{\nu} = n$, kai $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, galios sąryšiai - $\cos 2 \pi x \bar{\nu} = 1$ ir $I_{A+B}(x) = I_{prad}$. Esant bangos skaičiams, kuriems tenkinama sąlyga $x \bar{\nu} = n + \frac{1}{2}$, galios tokie sąryšiai - $\cos 2 \pi x \bar{\nu} = 0$ ir $I_{A+B}(x) = 0$. Tokiomis sąlygomis

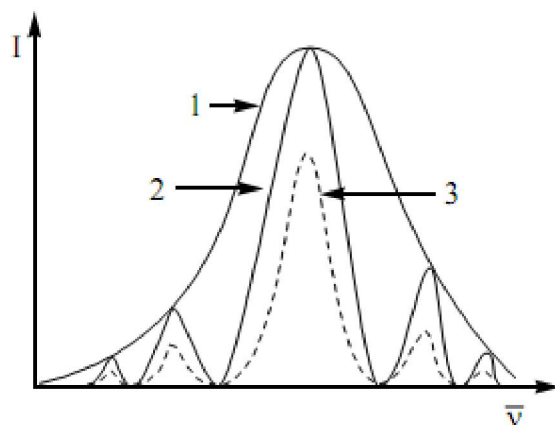
interferavusios spinduliuotės intensyvumas turės maksimumus ir minimumus (5 pav. 2), nutolusius vienas nuo kito $\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2}x$ bangos skaičiaus intervalu [10].

Spinduliuotės šaltinis skleidžia polichromatinę šviesą, kurios intensyvumas pagal dažnius nėra vienodas (5 pav. 1) [10]. Dėl interferencijos šviesos srauto intensyvumo pasiskirstymas pagal dažnius taps panašus į 2 pav. 2 kreivę [10]. Maksimalus srauto intensyvumas bus lygus pradinio srauto intensyvumui esant atitinkamam dažniui, o minimalus – nuliui. Esant šiai x vertei spinduliuotės energija bus lygi plotui po kreive. Keičiantis skenuojančio veidrodžio padėčiai, keisis ekstremumo taškų padėtis. Skenuojančiam veidrodžiui tolstant nuo nulinės padėties (didėjant x), mažės intervalas tarp interferavusios spinduliuotės intensyvumo maksimumų ir minimumų. Šis intervalas bus labai mažas esant didelėms x vertėms ir tai reiškia, kad spinduliuotės energija bus lygi pusei pradinės spinduliuotės energijos. Spinduliuotės priklausomybė nuo x vadinama interferograma [10]. Srauto intensyvumas sumažės, jeigu interferavusios spinduliuotės srautas bus nukreiptas į tiriamąjį bandinį, todėl pasikeis interferograma. Intensyvumo priklausomybė nuo dažnio gaunama atliekant Furje transformaciją kompiuteriu, tai yra integruojant spinduliuotės interferogramas ($I(x)$ ir $I_0(x)$):

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi x \bar{\nu} dx ,$$

$$I_0(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(x) \cos 2\pi x \bar{\nu} dx .$$

Žinant šias funkcijas nubraižomas spektras.



5 pav. Spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo dažnio, esant pastoviam x dydžiui. 1 – pradinis srautas, 2 – srautas, kertantis palyginamąjį bandinį, 3 – srautas, kertantis tiriamą bandinį [10].

FTIR spektrometrų privalumai:

- 1) Trumpas spektro registracijos laikas. Spektro registracija Furje spektrometru trunka tik sekundės dalį.
- 2) Didelė skiriamoji geba, nes šiame spektrometre nereikia atlikti spinduliuotės monochromatizacijos ir dėl to geriau panaudojama spinduliavimo šaltinio energija.
- 3) Didelis tikslumas matuojant bangos skaičių. Tai priklauso nuo to, koku tikslumu gali būti nustatyta skenuojančio veidrodžio padėtis, kuri gali būti pamatuota 0,005 μm tikslumu, kas atitinka 0,01 cm^{-1} bangų skaičiaus skalėje. Toks didelis tikslumas šioje skalėje leidžia pastebėti spektruose net labai nedidelius skirtumus tarp bandinių [10].

3.4. Sugerties spektro interpretavimas

Absorbcijos juostos IR spektre užrašomos 4000 – 400 cm^{-1} srityje. Didžiąją dalį informacijos pateikia juostos, priklausančios valentiniams dvigubųjų, trigubųjų ir H-C, H-O, H-N ryšių virpesiams. Šios juostos yra siauros ir nepersiklojančios, randasi funkcinų grupių srityje (3700 – 1500 cm^{-1}) [11].

IR spektrą lengviau nagrinėti suskirsčius sritį į kelias siauresnes sritis.

- 1) 3650 – 3200 cm^{-1} . Plačios vidutinio ir didelio intensyvumo absorbcijos juostos rodo, kad yra NH arba OH grupių ryšių. Vidutinio intensyvumo siaura juosta ties 3300 cm^{-1} rodo, kad yra $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ grupė [11].
- 2) 1800 – 1600 cm^{-1} . Mažo intensyvumo absorbcijos juostos apatinėje srities dalyje rodo $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ ryšių ar NH_2 grupės buvimą. Didelio intensyvumo juostos viršutinėje srities dalyje rodo, kad yra $\text{C}=\text{O}$ grupė [11].
- 3) 2700 – 2000 cm^{-1} . Šioje srityje esančios siauros juostos rodo, kad yra trigubųjų ryšių ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$). Plačios sugerties juostos rodo OH (karboksirūgščių dimerų) arba NH (aminų druskų) grupes [11].
- 4) 3000 – 2700 cm^{-1} . Apie 2850 cm^{-1} galima rasti persiklojančių juostų, atitinkančių valentinius C-H ryšių virpesius CH, CH_2 , CH_3 grupėse. Siaura, mažo intensyvumo juosta 2800 – 2700 cm^{-1} srityje rodo valentinius C-H virpesius aldehiduose, metoksi- ir $\text{N}-\text{CH}_3$ grupėse [11].
- 5) 1500 – 1350 cm^{-1} . Šioje srityje randamos vidutinio intensyvumo sugerties juostos, kurios atitinka deformacinius virpesius plokštumoje metilengrupėje ($\sim 1485 - 1445 \text{ cm}^{-1}$) arba metilgrupėje (1470 – 1430 cm^{-1} ir 1395 – 1365 cm^{-1}) [11].
- 6) 3200 – 3000 cm^{-1} . Apie 3050 cm^{-1} yra alkenų, aromatinių junginių, ciklopropano darinių valentinių virpesių juostos [11].

7) $1600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Aromatinio žiedo C=C valentinių virpesių kintamo intensyvumo siauros juostos [11].

8) $1000 - 635 \text{ cm}^{-1}$. Mažo intensyvumo juostos, rodančios C-H ryšio deformacinius virpesius už dalelės plokštumos ribų ($\gamma(\text{C-H})$) [11].

9) $2000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Mažo intensyvumo juostos, rodančios C-H ryšio deformacinių virpesių už dalelės plokštumos ribų obertoną ($2\gamma(\text{C-H})$) [11].

10) $2000 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Didelio intensyvumo C-O ryšio valentinių virpesių juosta alkoholių, eterių, esterių, fenolių, karboksirūgščių, laktonų ir rūgščių anhidridų spektruose [11].

Kadangi IR spektras yra labai sudėtingas, nėra universalios metodikos jam interpretuoti. Priskyrus absorbcijos juostą tam tikram ryšiui ar grupei, reikia ieškoti kitoje spektro dalyje jiems būdingų sugerties juostų. Dėl juostų persiklojimo spektre informacija gali būti ne visai patikima. Jeigu tam tikroje srityje absorbcijos juostų nėra, galima teigti, jog tokio ryšio ar grupės tiriamame junginyje nėra.

Polimerinių medžiagų spektrus nagrinėti yra sudėtinga todėl, kad jie priklauso nuo polimero monomerinių grandžių susijungimo reguliarumo, orientacijos, kristališkumo laipsnio, medžiagoje esančių stabilizatorių, plastifikatorių, dažiklių. Dėl šių priežasčių po terminio ar fizinio poveikio gautas spektras gali skirtis [11].

4. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODESTRUKCIJOS TYRIMO METODIKA

Darbe buvo tiriama skaidri, 0,2 mm storio, mažo tankio, nestabilizuota polietileno plėvelė. Ji skirta šiltnamių dangai, įpakavimui statybose, žemės ūkyje. Ši plėvelė gerai praleidžia Saulės šviesą ir IR spindulius. Per vieną pavasario – vasaros sezoną PE plėvelės pralaidumas šviesai sumažėja apie 2%. Neturi antikondensacinių savybių. Tokia plėvelė skirta naudoti vieną sezoną.

Polietileno švitinimui naudotas ultravioletinių spindulių šaltinis, kurį sudaro keturios lygiagrečiai viena šalia kitos esančios „Osram Puritec, HNS germicidal lamps“ lempos, 90% energijos skleidžiančios 254 nm ilgio bangomis. Buvo pagaminti septyni mėginiai. Mėginiai buvo padėti švitinti 12,5 cm atstumu nuo lempų paviršiaus. Švitinimo metu polietileno temperatūra siekė 36°C. PE plėvelės buvo švitinamos 48, 96, 146, 193, 241, 289 val. Visais atvejais buvo švitinami septyni polietileno mėginiai.

Iškart po kiekvieno švitinimo FTIR spektrometru „Nicolet IR 100“ buvo matuojami infraraudonieji pralaidumo spektrai. Registruojamas 112 skenavimų spektras, skiriamoji geba 2 cm⁻¹. Iširtos penkios spektrinės linijos, kurių smailės yra ties 3431 cm⁻¹, 1730 cm⁻¹, 1713 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹ ir 908 cm⁻¹. Skaičiuoti šių linijų optiniai tankiai, jų vidutinės vertės ir standartinės paklaidos.

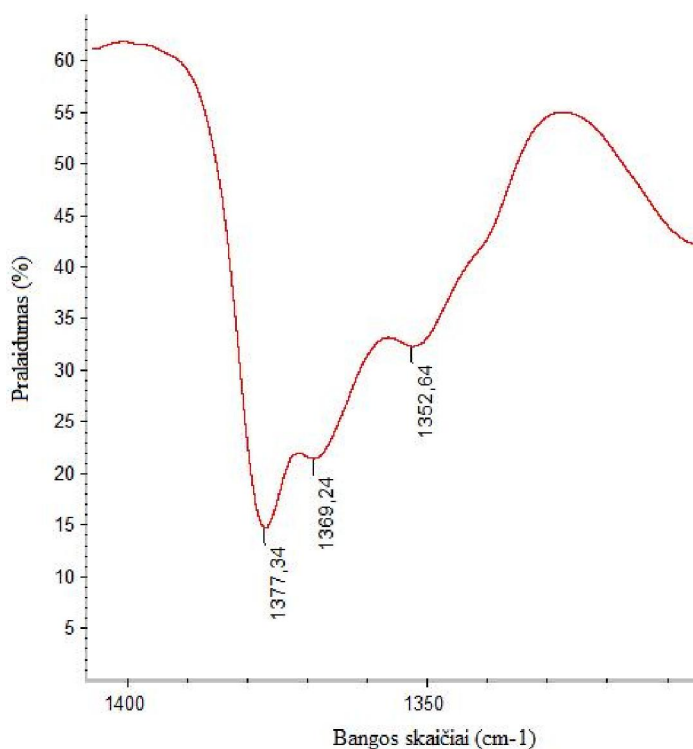
$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

čia D – optinis tankis, I_0 – sklindančios per tiriamąją medžiagą spinduliuotės intensyvumas, I – perėjusios per tiriamąją medžiagą spinduliuotės intensyvumas.

Fotodegradacijai po 289 val. trukusio UV švitinimo užfiksuoti skaitmeniniu mikroskopu „AxioCam MRc5“ buvo nufotografuota nešvitinta ir švitinta PE plėvelė. Nešvitintos plėvelės vaizdas padidintas 40 kartų, o švitintos plėvelės – 16 ir 80 kartų.

5. PE FOTOOKSIDACIJOS IR FOTODESTRUKCIJOS TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

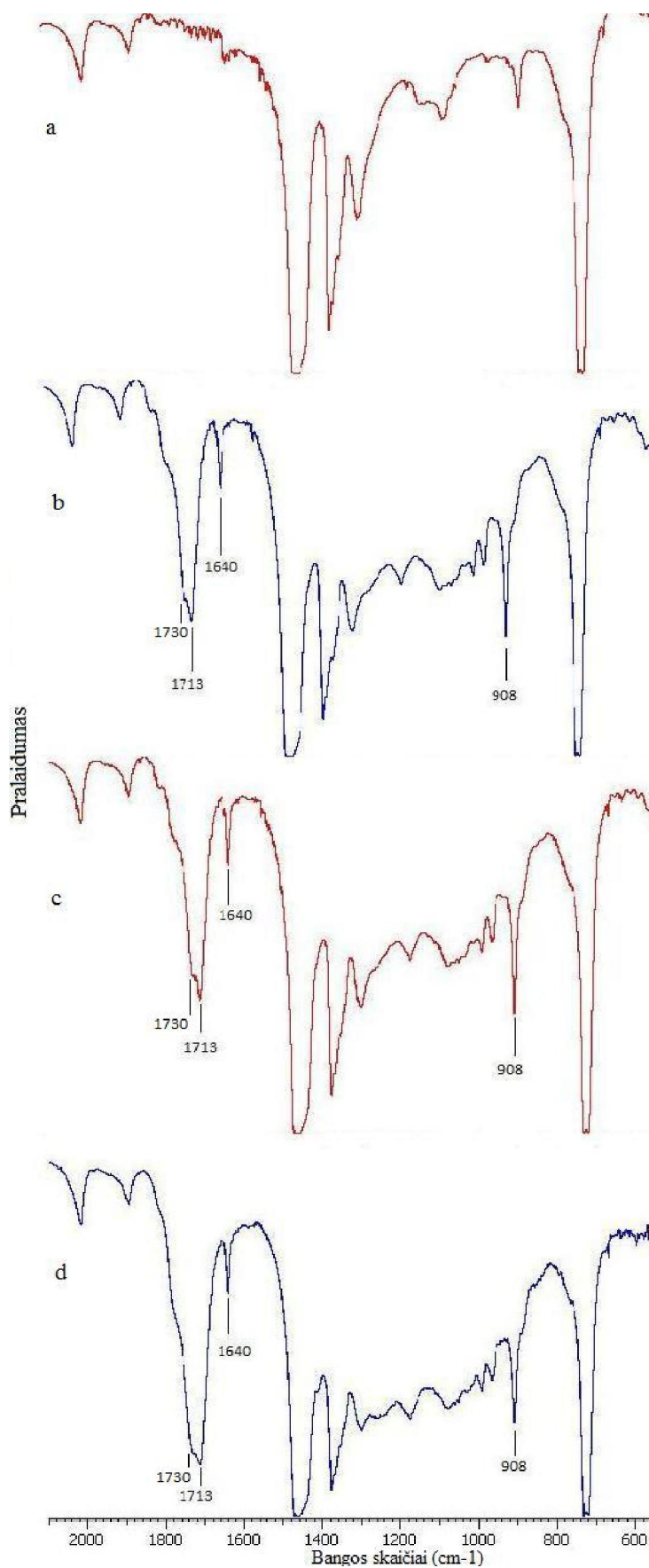
Remiantis literatūra, PE tipas buvo nustatytas pagal tris pralaidumo juostas. Pirmoji juosta, kurios bangos skaičius yra 1377 cm^{-1} , atitinka metilo (CH_3) grupių žirklinius virpesius, antroji, ties 1366 cm^{-1} atitinka metileno (CH_2) grupių vėduoklinius virpesius, trečioji, kurios maksimumas yra ties 1351 cm^{-1} atitinka CH_3 grupių vėduoklinius virpesius. Jeigu spektre nėra pirmosios juostos, polietilenas yra didelio tankio, jeigu antroji juosta intensyvesnė už pirmąją – linijinis mažo tankio polietilenas ir jei pirmoji juosta intensyvesnė už antrąją – mažo tankio PE [14]. Iš 6 pav. atvaizduoto spektro matoma, kad tiriamas polietilenas yra mažo tankio.



6 pav. Polietileno tipo nustatymas.

Ultravioletinių spindulių poveikis buvo tiriamas matuojant pralaidumo spektrus. $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ dažnių intervale nagrinėtos penkios sugerties juostos: ties 3431 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} ir 908 cm^{-1} . Smailė ties 3431 cm^{-1} atitinka karboksirūgščių hidroksilų grupių valentinius virpesius, smailė ties 1730 cm^{-1} – aldehydų grupes, smailė ties 1713 cm^{-1} atitinka ketonų ir karboksirūgščių karbonilines grupes, smailė ties 1640 cm^{-1} atitinka vinilo grupių valentinius svyravimus bei smailė, esanti ties 908 cm^{-1} atitinka vinilinių grupių deformacinius virpesius.

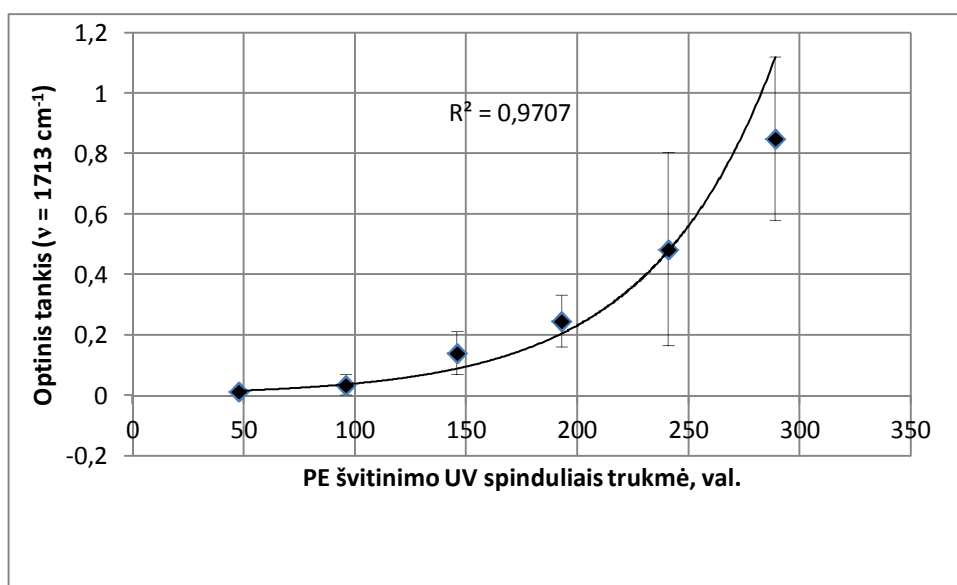
Pralaidumo spektre (7 pav.), kurio dažnių intervalas yra $2100 - 500\text{ cm}^{-1}$, matyti dvi persiklojančios linijos ties 1713 cm^{-1} ir 1730 cm^{-1} .



7 pav. Polietileno plēvelēs IR spektras 2100 – 500 cm⁻¹ intervālā: a – PE nešvitintas UV spinduliais; b – švitintas 96 val.; c – švitintas 193 val.; d – švitintas 289 val.

Norint iš spektro duomenų juostos išskirti kiekvieną komponentę, reikėtų atlikti kreivės aproksimavimo analizę [15], tačiau šis metodas nebuvo panaudotas. IR spektroskopijos metodu, apskaičiavus kiekvieno iš septynių mėginių optinius tankius ir jų vidutinės reikšmės buvo pabandyta apytiksliai nustatyti šių spektrinių linijų optinius tankius.

Po 96 val. švitinimo pralaidumo spektre (8 pav.) atsiranda smailė ties 1713 cm^{-1} , atitinkanti ketonų ir karboksirūgščių karbonilinių grupių sugertį. Ilgėjant švitinimo trukmei, karbonilų kiekis didėja eksponentiškai. Galima manyti, kad polietileno plėvelė oksiduojasi – molekulių lygyje vyksta fotocheminės oksidacijos reakcijos. Jų metu susidaro karbonilo grupės.

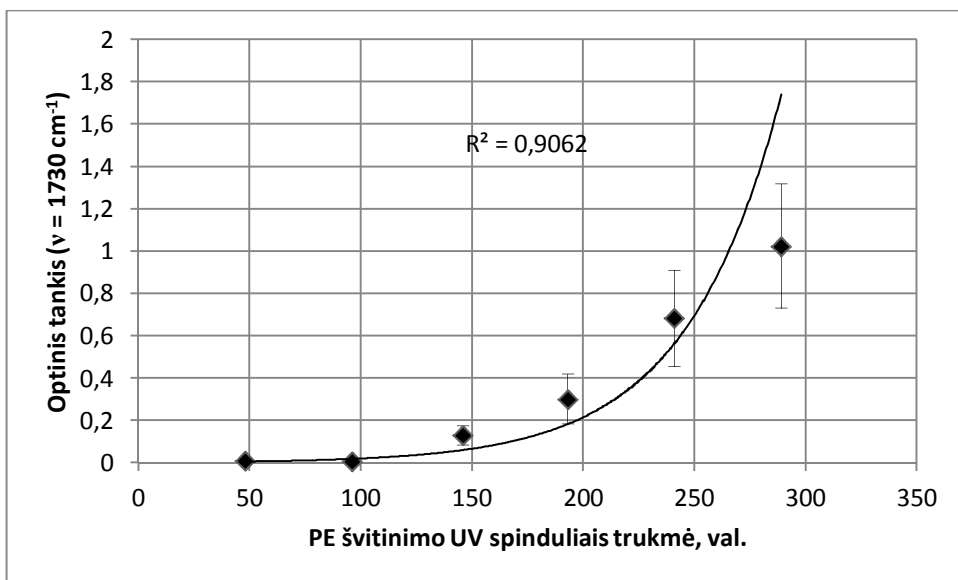


8 pav. Karbonilo grupių optinio tankio priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės.

Tokį patį rezultatą gavo J. E. Guillet [16]. Kadangi deguonies koncentracija išlieka pastovi ir polimero kiekis nekinta, galima manyti, kad fotooksidacijos greičio didėjimo priežastis yra inicijavimo centrų padaugėjimas.

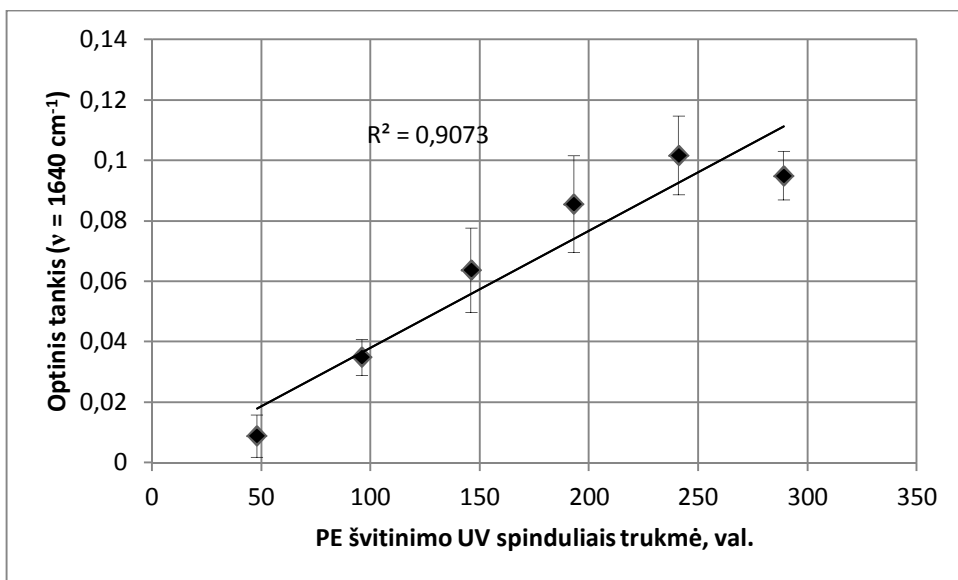
S. Kemerytės [17] eksperimentiniai duomenys rodo, kad karbonilo juostos intensyvumas didėja ilginant švitinimo trukmę – karbonilo indeksas tiesiai proporcingas UV švitinimo trukmei. Taip gali būti dėl to, kad plėvelės IR spektrai buvo matuojami ne iškart po švitinimo, todėl galėjo įvykti radikalų rekombinacija.

Ties 1730 cm^{-1} esanti juosta, atitinkanti aldehydų grupes, yra iš dalies persiklojusi su greta esančia karbonilų juosta. Kaip jau minėta anksčiau, buvo pabandyta ją išskirti. Iš grafiko matyti, kad PE plėvelę švitinant UV šaltiniu nuo 48 val. iki 96 val. aldehydų grupių neatsiranda (9 pav.). Ilgėjant švitinimo trukmei, nuo 146 val. atsiranda šių grupių ir jų kiekis didėja eksponentiškai. Standartinių paklaidų vertės taip pat didėja ilgėjant švitinimo trukmei, tikėtina, dėl plėvelės netolygumo bei dviejų juostų susiliejimo į vieną.



9 pav. Aldehydų grupių optinio tankio priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės.

Vinilų grupių juostos, atitinkančios valentinius virpesius ir esančios ties 1640 cm^{-1} , intensyvumas didėja ilginant švitinimo trukmę. Iš grafiko (10 pav.) matyti, kad nuo 48 val. iki 241 val. trukusio švitinimo vinilų koncentracija polietilene didėja tiesiškai ir po 241 val. pradeda mažėti. Tuo metu plėvelė suplyšta.

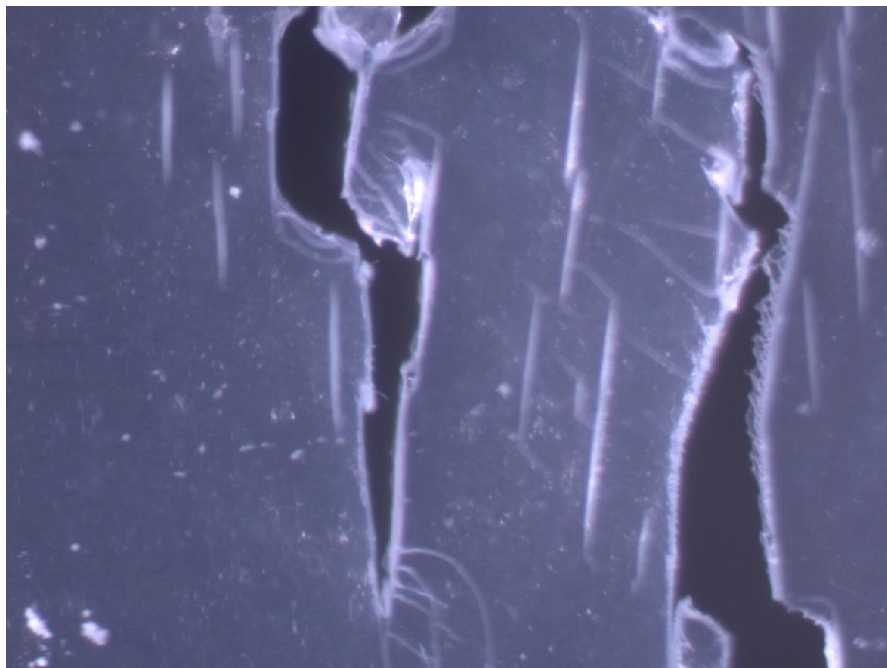


10 pav. Vinilų grupių optinio tankio priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės.

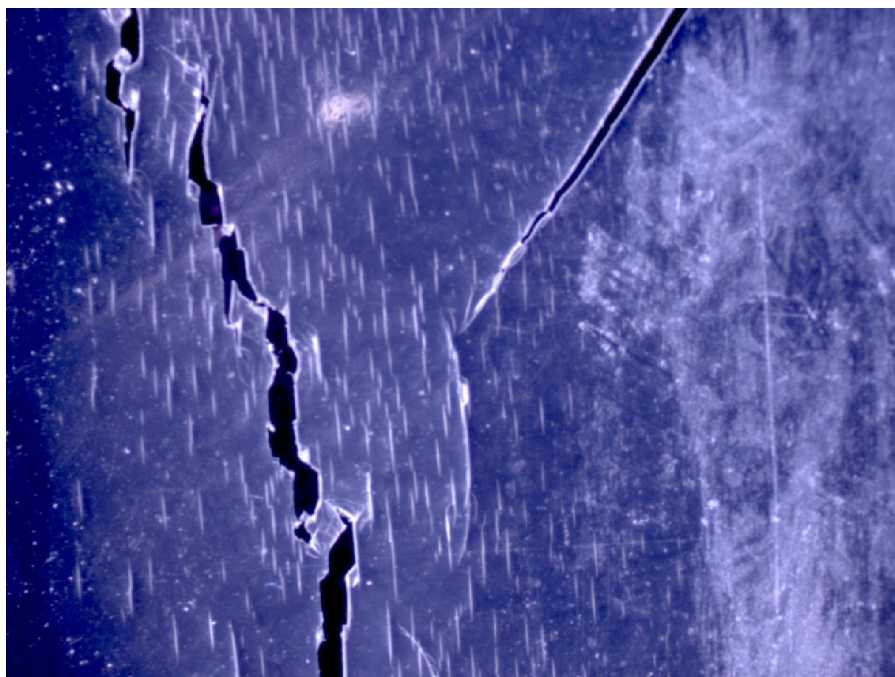
Absorbuota UV spindulių energija sukelia jungčių disociaciją (dažniausiai C-C ir C-H), susidaro laisvieji radikalai. Dėl fotooksidacijos, polietileno paviršiuje atsiranda tarpai, todėl paviršius trūkinėja, lūžinėja. UV spindulių fotonai turi pakankamai energijos, kad galėtų nutraukti ryšius tarp molekulių.

Taip prasideda grandininė reakcija, dėl kurios paviršinio sluoksnio tarpai gilėja, suformuoja plyšiai, kurie gali išplisti ir UV spinduliais nepaveiktoje vietoje [6].

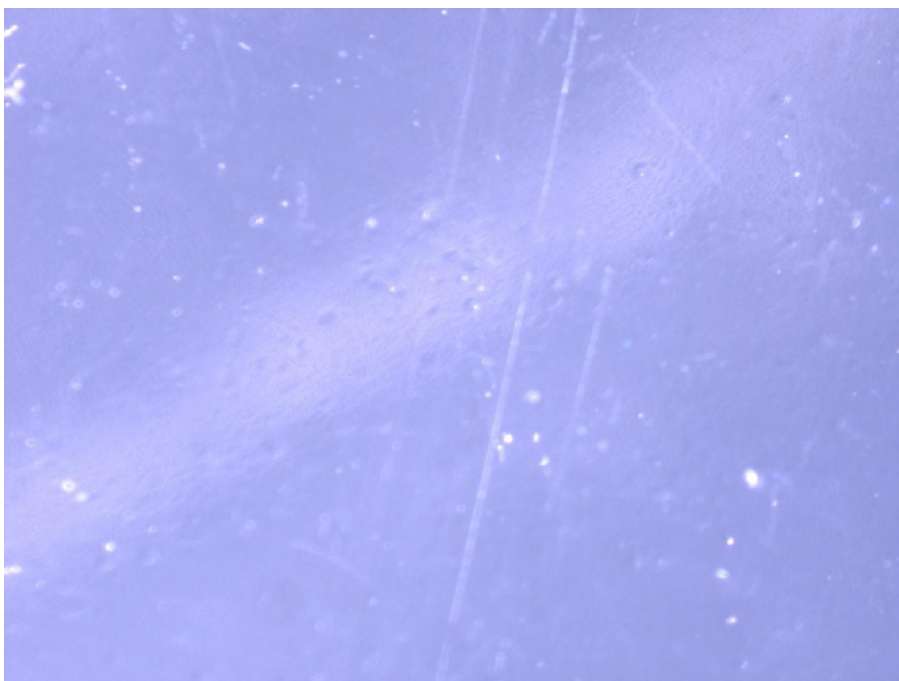
Šiam procesui užfiksuoti buvo nufotografuota švitinta (11, 12 pav.) ir palyginimui nešvitinta plėvelė (13 pav.).



11 pav. PE švitintas UV spinduliais 289 val. Vaizdas padidintas 80 kartų.

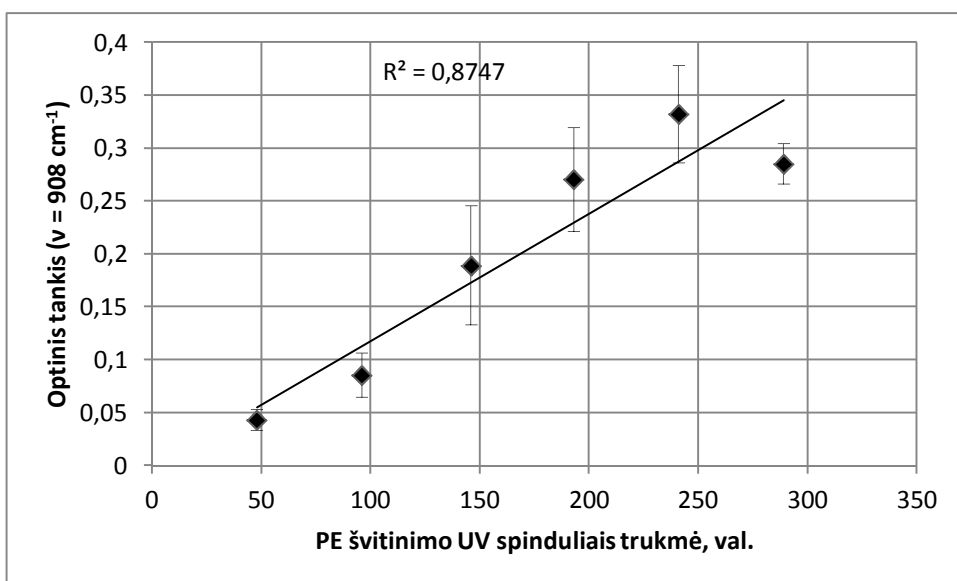


12 pav. PE švitintas UV spinduliais 289 val. Vaizdas padidintas 16 kartų.



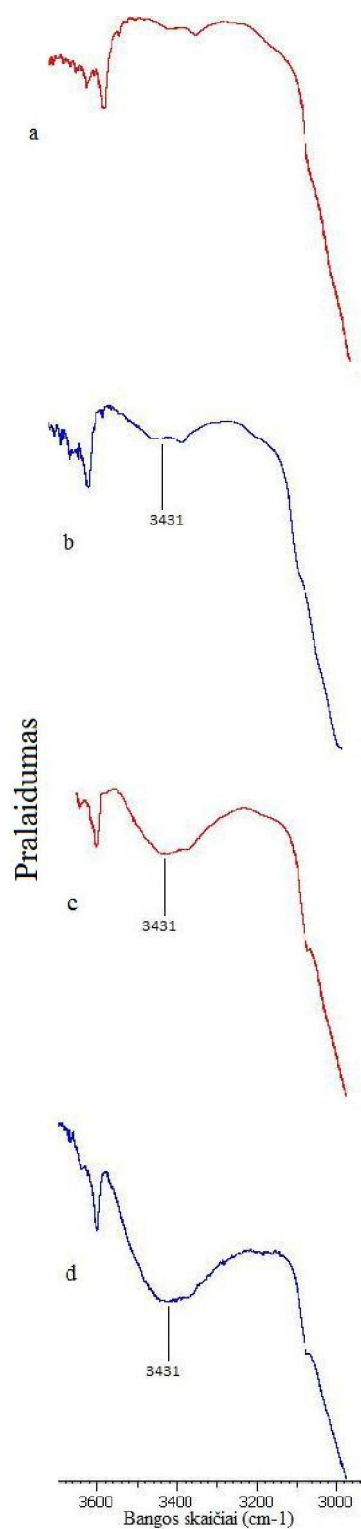
13 pav. Nešvitintas PE. Vaizdas padidintas 40 kartų.

Vinilinių grupių, atitinkančių deformacinius virpesius, optinis tankis didėja ilgėjant švitinimo trukmei. Nuo 48 val. iki 241 val. švitinimo vinilų koncentracija polietilene didėja tiesiškai, o po 241 val. pradeda mažėti, kadangi prasideda anglies grandinių skilimas, vyksta polimero fotodestrukcija. Duomenys pateikti 14 pav.



14 pav. Vinilų grupių optinio tankio priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės.

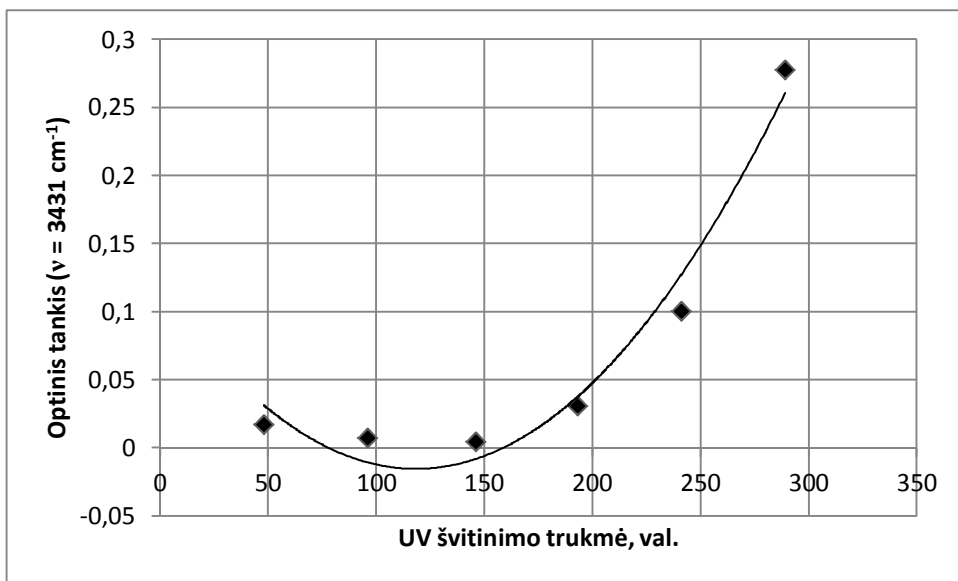
3700 – 3000 cm^{-1} intervale nagrinėta smailė ties 3431 cm^{-1} (15 pav.), atitinkanti karboksirūgščių hidroksilų grupių valentinius virpesius.



15 pav. Polietileno plėvelės IR spektras 3700 – 3000 cm⁻¹ intervale: a – PE nešvitintas UV spinduliais; b – švitintas 96 val.; c – švitintas 193 val.; d - švitintas 289 val.

Nuo 48 val. iki 146 val. UV švitinimo hidroksilų grupių optinis tankis nekinta ir yra artimas nuliui, o po 146 val. pradeda didėti eksponentiškai (16 pav.). Gautos labai didelės standartinės paklaidos,

kurios yra pateiktos 5 priede. Tai sąlygoja PE plėvelės nevienalytiškumas ir tai, kad ši juosta yra sudaryta iš daugelio įvairios prigimties hidroksilų (OH), kurie gali priklausyti vandenilio peroksido, alkoholio, karboksilinių hidroksidų grupėms.



16 pav. Karboksirūgščių hidroksilų grupių optinio tankio priklausomybė nuo UV švitinimo trukmės.

Apžvelgus gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad veikiant polietileną 254 nm bangos ilgio ultravioletine spinduliuote, jame vyksta fotodestrukcija ir fotooksidacija, kadangi susidaro karbonilų, aldehydų, vinilų bei hidroksilų funkcinės grupės ir jų kiekis didėja ilgėjant švitinimo trukmei. Po 289 val. dėl UV spindulių poveikio įvyksta polietileno degradacija – jis suyra, praranda spalvą, skaidrumą ir tampa trapus. Natūraliomis sąlygomis šis procesas turėtų vykti daug lėčiau, kadangi tokio bangos ilgio spinduliai nepasiekia Žemės paviršiaus.

IŠVADOS

1. Tirtas ultravioletinės spinduliuotės ($\lambda=254$ nm) poveikis polietileno plėvelei. IR spektroskopijos metodu buvo išmatuoti švitintos (48, 96, 146, 193, 241, 289 val.) ir nešvitintos plėvelės infraraudonieji spektrai.
2. Polietileno fotooksidaciją ir fotodestrukciją sukelia 254 nm bangos ilgio ultravioletiniai spinduliai. Susidaro karbonilinės, aldehydinės, vinilinės ir hidroksilinės grupės, kurių kiekis didėja ilgėjant švitinimo trukmei.
3. Po 289 val. švitinimo UV spinduliais mažo tankio PE suyra.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Reddy M. M., Gupta R. K., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Parthasarathy R., 2008. Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene. *Journal of Polymers and the Environment*. **16**(1): 27 – 34.
2. Mickus K. J., 2001. *Bendra samprata apie polimerus*. Kaunas: Technologija, p. 58 – 59.
3. Bareišis J., Tričys V., 2003. *Polimerų ir kompozitų mechanika*. Šiauliai: Šiaulių universiteto leidykla, p. 9, 26 – 28.
4. Žemaitaitis A., 2001. *Polimerų fizika ir chemija*. Kaunas: Technologija, p. 482, 485.
5. Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S., Fontan, E., 2002. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*. **147**(3): 213 – 224.
6. Feldman D., 2002. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. *Journal of Polymers and the Environment*. **10**(4): 163 – 173.
7. Martin L. K. , Yang Ch. Q., 1994. Infrared Spectroscopy Studies of the Photooxidation of a Polyethylene Nonwoven Fabric. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. **2**(2): 153 – 160.
8. Salem M. A., Farouk H., Kashif I., 2002. Physicochemical Changes in UV- Exposed Low Density Polyethylene Films. *Macromolecular Research*. **10**(3): 168-173.
9. Mickevičius D., 1998. *Cheminės analizės metodai*. Vilnius: Žiburio leidykla, p. 13, 130 – 131, 133.
10. Buika G., Getautis V., Martynaitis V., Rutkauskas, K., 2007. *Organinių junginių spektroskopija*. Kaunas: Vitae Litera, p. 58, 66 – 67, 69, 62.
11. Makuška R., Buika G., Budrienė S., Vareikis A. ir kt., 2006. *Polimerų sintezė ir tyrimas*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, p. 214, 215, 220 – 222.
12. Čikotienė I., Labanauskas L., Žilinskas A., 2008. *Organinių junginių spektrinė analizė*. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, p. 46, 47.
13. Šalna V., 1976. *Vibracinės spektroskopijos laboratoriniai darbai*. Vilnius: V. Kapsuko universiteto Leidybinis skyrius, p. 24.
14. Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L., 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*. **21**(5): 557-563.
15. Salvalaggio M., Bagatin R., Fornaroli M., Fanutti S., Palmery S., Battistel E., 2006. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*. **91**(6): 2275 – 2785.

16. Guillet J. E., 1980. Studies of the Mechanism of Polyolefin Photodegradation. *Pure and Applied Chemistry*. **52**(2): 285 – 294.
17. Kemerytė S., Sitonytė J., Kazanavičius K., 2011. Ultravioletinės spinduliuotės poveikis mažo tankio polietileno fizikocheminėms savybėms. *Jaunųjų mokslininkų darbai*. **32**(3): 155 – 161.

PRIEDAI

1 priedas. Optinių tankių vidutinės vertės ir jų standartinės paklaidos ($\nu=1713 \text{ cm}^{-1}$).

1 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 48 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0115	0,000586	3,43061E-07
0,0105	0,001586	2,51449E-06
0,0104	0,001686	2,84163E-06
0,0125	-0,00041	1,71633E-07
0,0146	-0,00251	6,32163E-06
0,0088	0,003286	1,07959E-05
0,0163	-0,00421	1,77602E-05
0,012086		0,002606037
$\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,012 \pm 0,0026$		

2 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 96 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0131	0,020714	0,000429
0,0538	-0,01999	0,000399
0,0523	-0,01849	0,000342
0,0328	0,001014	1,03E-06
0,0406	-0,00679	4,6E-05
0,0278	0,006014	3,62E-05
0,0163	0,017514	0,000307
0,033814		0,016126
$\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,0338 \pm 0,0161$		

3 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 146 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0939	0,045114	0,002035299
0,1491	-0,01009	0,000101722
0,1444	-0,00539	2,90059E-05
0,1787	-0,03969	0,001574956
0,2664	-0,12739	0,01622712
0,0558	0,083214	0,006924617
0,0848	0,054214	0,002939189
0,139014		0,070512302
$\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,1390 \pm 0,0705$		

4 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 193 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,2021	0,043214	0,001867
0,3438	-0,09849	0,009699
0,3762	-0,13089	0,017131
0,2236	0,021714	0,000472
0,2522	-0,00689	4,74E-05
0,1426	0,102714	0,01055
0,1767	0,068614	0,004708
0,245314		0,086096
$\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,2453 \pm 0,0861$		

5 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 241 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,3744	0,108843	0,011846768
0,6721	-0,18886	0,03566702
0,3033	0,179943	0,032379432
0,3974	0,085843	0,007368996
1,1286	-0,64536	0,416485842
0,2266	0,256643	0,065865556
0,2803	0,202943	0,041185803
0,483243		0,31906097
$v = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,4832 \pm 0,3191$		

6 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 289 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,6619	0,186657	0,034841
1,1332	-0,28464	0,081022
1,2054	-0,35684	0,127337
0,539	0,309557	0,095826
0,6075	0,241057	0,058109
1,0371	-0,18854	0,035548
0,7558	0,092757	0,008604
0,848557		0,271197
$v = 1713 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,8486 \pm 0,2712$		

2 priedas. Optinių tankių vidutinės vertės ir jų standartinės paklaidos ($v = 1730 \text{ cm}^{-1}$).

7 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 48 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,0078	-0,00039	1,4988E-07
0,0051	0,002313	5,34931E-06
0,0061	0,001313	1,72359E-06
0,0071	0,000313	9,78796E-08
0,008	-0,00059	3,44737E-07
0,0088	-0,00139	1,92417E-06
0,00899	-0,00158	2,48738E-06
0,007413		0,00141874
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0074 \pm 0,0014$		

8 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 96 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,001	0,005414	2,93E-05
0,0043	0,002114	4,47E-06
0,0022	0,004214	1,78E-05
0,0032	0,003214	1,03E-05
0,0054	0,001014	1,03E-06
0,0097	-0,00329	1,08E-05
0,0191	-0,01269	0,000161
0,006414		0,006253
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0064 \pm 0,0063$		

9 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 146 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,0691	0,058771	0,003454081
0,1212	0,006671	4,4508E-05
0,1088	0,019071	0,000363719
0,1422	-0,01433	0,000205308
0,2202	-0,09233	0,008524565
0,1114	0,016471	0,000271308
0,1222	0,005671	3,21651E-05
0,127871		0,046360282
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,1279 \pm 0,0464$		

10 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 193 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,1657	0,134057	0,017971
0,2951	0,004657	2,17E-05
0,2872	0,012557	0,000158
0,2947	0,005057	2,56E-05
0,5474	-0,24764	0,061327
0,2381	0,061657	0,003802
0,2701	0,029657	0,00088
0,299757		0,118451
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,2998 \pm 0,1185$		

11 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 241 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,3256	0,356243	0,126908973
0,6239	0,057943	0,003357375
0,6662	0,015643	0,000244699
0,8599	-0,17806	0,031704346
1,0539	-0,37206	0,138426518
0,5947	0,087143	0,007593878
0,6487	0,033143	0,001098449
0,681843		0,227058817
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,6818 \pm 0,2271$		

12 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 289 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,608	0,4145	0,17181
1,0762	-0,0537	0,002884
1,1553	-0,1328	0,017636
1,2666	-0,2441	0,059585
1,396	-0,3735	0,139502
0,9819	0,0406	0,001648
0,6735	0,349	0,121801
1,0225		0,292935
$v = 1730 \text{ cm}^{-1}$; $D = 1,0225 \pm 0,2929$		

3 priedas. Optinių tankių vidutinės vertės ir jų standartinės paklaidos ($\nu=1640 \text{ cm}^{-1}$).

13 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 48 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0019	0,006939	4,81438E-05
0,0156	-0,00676	4,57169E-05
0,00197	0,006869	4,71773E-05
0,0086	0,000239	5,69163E-08
0,0209	-0,01206	0,000145478
0,0026	0,006239	3,89198E-05
0,0103	-0,00146	2,13577E-06
0,008839		0,007389503
$\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,0088 \pm 0,0074$		

14 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 96 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0324	0,002414	5,83E-06
0,0388	-0,00399	1,59E-05
0,0377	-0,00289	8,33E-06
0,0378	-0,00299	8,91E-06
0,0435	-0,00869	7,54E-05
0,0284	0,006414	4,11E-05
0,0251	0,009714	9,44E-05
0,034814		0,006454
$\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,0348 \pm 0,0065$		

15 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 146 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0471	0,016514	0,000272722
0,0624	0,001214	1,47449E-06
0,0617	0,001914	3,66449E-06
0,0715	-0,00789	6,21845E-05
0,0899	-0,02629	0,000690939
0,051	0,012614	0,00015912
0,0617	0,001914	3,66449E-06
0,063614		0,014105369
$\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,0636 \pm 0,0141$		

16 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 193 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0631	0,022429	0,000503
0,0861	-0,00057	3,27E-07
0,0906	-0,00507	2,57E-05
0,0895	-0,00397	1,58E-05
0,1116	-0,02607	0,00068
0,0701	0,015429	0,000238
0,0877	-0,00217	4,72E-06
0,085529		0,015638
$\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D=0,0855 \pm 0,0156$		

17 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 241 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0793	0,02234	0,000499076
0,1032	-0,00156	2,4336E-06
0,1066	-0,00496	2,46016E-05
0,1106	-0,00896	8,02816E-05
0,11598	-0,01434	0,000205636
0,0875	0,01414	0,00019994
0,1083	-0,00666	4,43556E-05
0,10164		0,013268529
$v = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,1016 \pm 0,01327$		

18 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 289 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0941	0,000784	6,15E-07
0,1078	-0,01292	0,000167
0,0974	-0,00252	6,33E-06
0,08299	0,011894	0,000141
0,0976	-0,00272	7,38E-06
0,0872	0,007684	5,9E-05
0,0971	-0,00222	4,91E-06
0,094884		0,008027
$v = 1640 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0949 \pm 0,0080$		

4 priedas. Optinių tankių vidutinės vertės ir jų standartinės paklaidos ($v = 908 \text{ cm}^{-1}$).**19 lentelė.** Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 48 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0415	0,001571	2,46939E-06
0,0397	0,003371	1,13665E-05
0,028	0,015071	0,000227148
0,0474	-0,00433	1,87365E-05
0,0526	-0,00953	9,07937E-05
0,0359	0,007171	5,14294E-05
0,0564	-0,01333	0,000177651
0,043071		0,009828481
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0431 \pm 0,0098$		

20 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 96 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0696	0,015671	0,000246
0,0885	-0,00323	1,04E-05
0,085	0,000271	7,37E-08
0,0935	-0,00823	6,77E-05
0,1238	-0,03853	0,001484
0,0802	0,005071	2,57E-05
0,0563	0,028971	0,000839
0,085271		0,021108
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0853 \pm 0,0211$		

21 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 146 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,1189	0,070057	0,004908003
0,1746	0,014357	0,000206128
0,1661	0,022857	0,000522449
0,2196	-0,03064	0,000938985
0,2915	-0,10254	0,010515038
0,1525	0,036457	0,001329123
0,1995	-0,01054	0,000111152
0,188957		0,05557409
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,1889 \pm 0,0556$		

22 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 193 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,1721	0,098157	0,009635
0,2857	-0,01544	0,000238
0,2877	-0,01744	0,000304
0,2713	-0,00104	1,09E-06
0,2946	-0,02434	0,000593
0,2518	0,018457	0,000341
0,3286	-0,05834	0,003404
0,270257		0,049186
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,2703 \pm 0,0492$		

23 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 241 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,2482	0,083843	0,007029625
0,3462	-0,01416	0,000200425
0,3301	0,001943	3,77469E-06
0,3356	-0,00356	1,26533E-05
0,3766	-0,04456	0,001985339
0,3034	0,028643	0,000820413
0,3842	-0,05216	0,002720368
0,332043		0,046138554
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,3320 \pm 0,0461$		

24 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 289 val.		
D_i	$D_{vid.} - D_i$	$(D_{vid.} - D_i)^2$
0,2913	-0,00653	4,26E-05
0,3179	-0,03313	0,001098
0,2801	0,004671	2,18E-05
0,2637	0,021071	0,000444
0,2974	-0,01263	0,000159
0,2668	0,017971	0,000323
0,2762	0,008571	7,35E-05
0,284771		0,018982
$v = 908 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,2848 \pm 0,0189$		

5 priedas. Optinių tankių standartinės paklaidos ($\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$).

25 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 48 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0093	0,008184	6,69825E-05
0,0688	-0,05132	0,002633303
0,0107	0,006784	4,60265E-05
0,0107	0,006784	4,60265E-05
0,01299	0,004494	2,01986E-05
0,0089	0,008584	7,369E-05
0,001	0,016484	0,000271732
0,017484		0,022941805
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0175 \pm 0,0229$		

26 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 96 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0079	-0,0004	1,59E-07
0,0102	-0,0027	7,28E-06
0,0102	-0,0027	7,28E-06
0,0103	-0,0028	7,83E-06
0,012	-0,0045	2,02E-05
0,00091	0,006591	4,34E-05
0,001	0,006501	4,23E-05
0,007501		0,004628
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0075 \pm 0,0046$		

27 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 146 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0078	-0,00322	1,03684E-05
0,0093	-0,00472	2,22784E-05
0,0099	-0,00532	2,83024E-05
0,0024	0,00218	4,7524E-06
0,00096	0,00362	1,31044E-05
0,001	0,00358	1,28164E-05
0,0007	0,00388	1,50544E-05
0,00458		0,00421657
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0046 \pm 0,0042$		

28 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 193 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0206	0,010557	0,000111
0,0016	0,029557	0,000874
0,0022	0,028957	0,000839
0,0368	-0,00564	3,18E-05
0,1544	-0,12324	0,015189
0,0006	0,030557	0,000934
0,0019	0,029257	0,000856
0,031157		0,056027
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,0312 \pm 0,0560$		

29 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 241 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,0934	0,006943	4,82033E-05
0,1599	-0,05956	0,003547053
0,1759	-0,07556	0,005708882
0,0033	0,097043	0,009417316
0,2615	-0,16116	0,025971625
0,0068	0,093543	0,008750266
0,0016	0,098743	0,009750152
0,100343		0,102626749
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,1003 \pm 0,1026$		

30 lentelė. Optinių tankių paklaidos.

Optinių tankių paklaidos 289 val.		
D_i	$D_{\text{vid.}} - D_i$	$(D_{\text{vid.}} - D_i)^2$
0,1518	0,126071	0,015894
0,2512	0,026671	0,000711
0,2851	-0,00723	5,23E-05
0,6462	-0,36833	0,135666
0,3676	-0,08973	0,008051
0,2406	0,037271	0,001389
0,0026	0,275271	0,075774
0,277871		0,198972
$\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$; $D = 0,2779 \pm 0,1989$		