



ŠIAULIŲ UNIVERSITETO
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETO
FIZIKOS KATEDRA

Simona Kemerytė

Optometrijos studijų programos IV kurso studentė

Ultravioletinės spinduliuotės poveikio polietileno savybėms tyrimas

BAKALAURO DARBAS

Mokslinis vadovas: doc. J. Sitonytė

Šiauliai, 2011

TURINYS

ANOTACIJA	3
ANNOTATION	4
ĮVADAS.....	5
1. POLIETILENO FOTODEGRADACIJOS TYRIMAI	6
2. POLIETILENO STRUKTŪRA IR INFRARAUDONIEJI SPEKTRAI	8
2.1. Polietilenas	8
2.1.1. Polietileno tipai	9
2.1.2. Polietileno savybės	11
2.2. Įvadas į spektroskopiją	12
2.2.1. Infraraudonoji spektroskopija	13
2.2.2. Valentinų svyravimų sritys.....	15
2.2.3. Strategija kaip nagrinėti infraraudonuosius spektrus	16
2.2.4. Funkcinių grupių identifikavimas infraraudonajame spektre.....	17
3. TYRIMO METODIKA.....	20
3.1. Ultravioletinių spindulių šaltiniai.....	20
3.2. Furjė transformacinis infraraudonasis spektrometras	22
3.3. Polietileno švitinimas	25
3.4. Mechaninių ir feromagnetinių polietileno savybių tyrimas	26
4. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	28
IŠVADOS.....	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS	37

ANOTACIJA

Ultravioletiniai spinduliai veikia daugelį polimerų, tame tarpe, ir polietileną. 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, o fizinių ir mechaninių savybių pokytis – matuojant elektrinę talpą, induktyvumą ir slankumą.

Nustatyta, kad švitinant 254 nm bangos ilgio spinduliais plėvelė oksiduojasi, atsiranda karbonilinės (C=O) grupės, kurių kiekis didėja proporcingai švitinimo trukmei. Su oksidacijos laipsnio didėjimu koreliuoja polietileno plėvelės elektrinė talpa, tikėtina, dėl medžiagos santykinės dielektrinės skvarbos didėjimo oksiduojantis polietilenui. Polietileno induktyvumas ilgėjant švitinimo trukmei didėja ir koreliuoja su plėvelės storium. Polietileno slankumas labai silpnai mažėja, kol mėginiai švitinami iki 216 val. trukmės. Pailginus švitinimo trukmę slankumas staigiai mažėja, plėvelė tampa trapi, sumažėja jos storis, tikėtina, dėl kristalizacijos proceso.

360 nm bangos ilgio spinduliuotė neturi įtakos polietileno fizinėms ir cheminėms savybėms.

ANNOTATION

Ultraviolet radiation influences most polymers including polyethylene. The influence of ultraviolet radiation ($\lambda = 360$ nm and $\lambda = 254$ nm) on the low-density polyethylene was investigated in this study. Infrared absorption spectra were used to find out the change of material chemical composition, and measuring the electrical capacity, inductance and mobility were used to find out the change of physical and mechanical characteristics.

It has been found out that polyethylene film is oxidized being irradiated by 254 nm wavelength radiation and it leads to the appearance of the carbonyl (C = O) groups, the amount of which is increasing in linear dependence to the duration of irradiation. With the increase of the level of the oxidation the electric capacity of the polyethylene film correlates possibly as a result of increasing the relative dielectric constant of the polyethylene under oxidation. The inductance of polyethylene increases with time of irradiation and correlates with a thickness of films. The mobility of polyethylene decreases slightly, while the samples are irradiated during 216 hours. Lengthening the duration of irradiation the mobility decreases sharply, the film becomes friable, its thickness declines, possibly as a result of the crystallization process.

360 nm radiation has no effect on polyethylene physical and chemical characteristics.

IVADAS

Polietilenas (PE) – etano dujų, gaunamų perdirbant naftą, jos produktus, gamtines dujas, polimerizacijos produktas – vienas iš pigiausių ir plačiausiai naudojamų plastikų [1]. Tarp chemijos pramonės produktų polietilenas šiuo metu turi itin didelę reikšmę – tai specialios medžiagos su įvairiomis fizinėmis ir mechaninėmis savybėmis bei ypatumais [2]. Taip yra, nes jos savo savybėmis pranašesnės už kitas konstrukcines medžiagas.

Žalą polietilenui daro aplinka ir ypač ultravioletinė šviesa, kuri skatina jo degradaciją. Tai vyksta, kai ilgesnį laiką polietilenas yra veikiamas saulės šviesos. Šių spindulių poveikis turi įtakos polietileno pluošto paviršiui, dėl to medžiaga ima senti ir pradeda irti, trupėti. Kad taip neįvyktų polietileno pluoštas yra padengiamas įvairiais priedais, kurie stabdo medžiagos cheminę degradaciją [2].

Darbo tikslas:

Ištirti ultravioletinių (UV) spindulių poveikį mažo tankio polietileno plėvelei.

Darbo uždaviniai:

- 1) Atlikti eksperimentą švitinant polietileno plėvelę;
- 2) Spektrometru „Nicolet IR100“ išmatuoti spektrus ir juos palyginti;
- 3) Palyginti fizikines plėvelės savybes prieš švitinimą ir po švitinimo;
- 4) Išanalizuoti ir apibendrinti gautus rezultatus.

Tyrimo objektas:

Mažo tankio polietileno plėvelė, skirta maisto prekėms pakuoti.

Tyrimo metodai:

- 1) IR spektroskopija;
- 2) Mechaninių ir feromagnetinių savybių tyrimas.

1. POLIETILENO FOTODEGRADACIJOS TYRIMAI

Polimerinės medžiagos turi didelę reikšmę chemijos pramonėje. Jos plačiai naudojamos kasdieniame gyvenime, pvz., įpakavimo maišeliai, plastikiniai buteliai, maišai, kibirai ir daugelis kitų daiktų. Tai priveda prie to, kad turime labai daug atliekų, kurios pagamintos iš polimerų. Taigi, didelė dalis mokslininkų nagrinėja, kaip iš šių medžiagų, pvz., polietileno pagaminti produktai praranda savo chemines ir fizikines savybes, degraduoja ir sunyksta. Polietileno medžiagų degradacijai turi įtakos, tokie faktoriai, kaip UV šviesa, šiluma, ozonas, mechaninė įtampa ir įvairūs mikrobai [3]. Nustatyta, kad polietileno polimerinės grandinės pradeda irti apšvitinus ultravioletine radiacija, kurią išskiria saulė. Ši tema aktuali tuo, kad ilgesnį laiką veikiant polietileną saulės šviesa jis fotooksiduojasi, pasikeičia jo fizikinės bei cheminės savybės. Šiame darbe svarbu nustatyti ultravioletinių spindulių poveikio polietilenui dinamiką.

Tokie mokslininkai kaip, Martin L. K. ir Yang C. Q. [4], atliko tyrimą su IR spektrometru „Nicolet 20DXB FT-IR. Jie lygino ultravioletinės (UV) spinduliuotės poveikį polietilenui ir polipropilenui. Abi šios medžiagos buvo švitinimos 254 nm bangos ilgio UV šaltinio lempa kambario temperatūroje, 2,5 cm atstumu nuo lempos. Buvo tiriama priekinis ir užpakalinis medžiagų paviršiai bei sutrinti milteliai iš jų. Švitinimas vyko 96, 192, 288 val. Oksiduota polietileno medžiaga buvo paveikta su NaOH ir NaBH_4 (natrio borohidridu). Po 288 val. trukmės švitinimo IR spektre identifikuota karbonilo grupė (1717 cm^{-1}) ir padidėjo hidroksilo grupė (3420 cm^{-1}). Didžiausias oksidacijos laipsnis buvo aptiktas viršutiniame paviršiuje, o mažiausias apatiniame paviršiuje. Pastebėta, kad polietilenas fotooksiduojasi lėčiau nei polipropilenas.

Corales T. ir kiti bendraautoriai [3] naudojo didelio tankio, linijinio tankio ir gaminamą su metaloceno katalizatoriumi polietileno rūšis. Buvo tiriama šių medžiagų fotooksidacijos procesas ir šiluminė polietileno degradacija. FTIR spektrometru buvo matuojami IR spektrai. Švitinimo šaltinis skleidė 300-800 nm bangos spinduliuotę. Švitinimas vyko 24, 72, 96 val. Buvo tiriama šiluminio poveikio įtaka esant $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Visų trijų rūšių polietileno IR spektrus lyginant pagal karbonilinį indeksą (karbonilinės grupės optinio tankio ir gretimos intensyvios linijos optinio tankio santykis). Tyrimas parodė, kad didelio tankio polietilenas buvo labiausiai nestabilus polimeras. Taip pat, pastebėta, kad mažiausias karbonilo indekso pokytis yra linijinio polietileno, po to seka didelio tankio polietilenas.

Salem, Farouk ir Kashif [5] atliko fotodegradacijos tyrimus su nestabilizuotu ir stabilizuotu mažo tankio polietilenu. UV šaltinis skleidė 280-320 nm ilgio bangas, aplinkos temperatūra buvo 40 °C. Švitinimas vyko 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 ir 200 val. IR spektrai gauti su FTIR spektrometru. Buvo nustatomas karbonilo indeksas (santykis tarp 1710 ir 1380 cm^{-1} linijų optinio tankio). Karbonilo indekso pokytis tarp nestabilizuoto ir stabilizuoto polietileno atsiranda po 120 val. ir 150 val. Karbonilo indeksas padidėja proporcingai nestabilizuotuose polietileno mėginiuose.

Tam kad įvyktų laisvų radikalų susidarymas reikalinga 280 nm ir mažesnio bangos ilgio radiacija bei aukštesnė temperatūra.

Salem [6] tyrė UV spindulių poveikį mažo tankio polietilenui. Bandyme buvo panaudotas PE prisotintas anglimi ir titano dioksidu. Buvo tirti jų IR spektrai ir mechaninės savybės. Mėginiai laikyti 40 °C temperatūroje, UV šaltinio skleidžiama šviesa nuo 280-320 nm bangos ilgio. Analizuojami spektrai 1800, 1300 cm^{-1} bangų skaičiaus intervale. Nežymūs pokyčiai spektre aptikti po 120 val. švitinimo.

Andrady, Pegram ir Tropsha [7] atliko tyrimą naudojant dviejų tipų mažo tankio polietileną: pirmasis 0,42 mm storio apdorotas 3-buten-2-onas ir antrasis 0,030 mm, turintis metalo priemaišų. Mėginiai buvo laikomi lauko ir laboratorijos sąlygomis 50, 100, 150, 200 ir 250 val. Tiriami foto ir šiluminė polimero oksidacija bei vidutinė molekulinė masė. Karbonilo indekso pokyčiai parodė stiprią koreliaciją su vidutine polimerų molekuline mase. Paviršutiniško biologinio skaidymosi nesitikėta PE šiame bandyme.

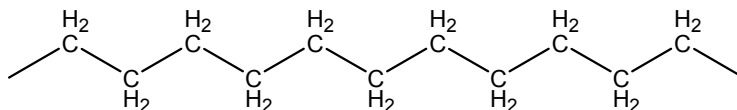
Reddy su bendraautorais [8] tyrė tempimo stiprumo ribos pokyčius, karbonilo indekse ir molekulinėje masėje. Šiame bandyme buvo naudojamas polietilenas (PE), polietilenas paveiktas oksiduojančių mikroorganizmų (OPE), polietilenas su nano kompozitais (PE-Nac) bei polietilenas paveiktas oksiduojančių mikroorganizmų su nano kompozitais (OPE-Nac). Tyrimas buvo atliekamas 70 °C temperatūroje, 14 dienų. Oksidacijos rezultatas buvo įvertintas, matuojant tempimo stiprumo ribos, karbonilo indekso ir molekulinės masės pakeitimus. Rezultatai rodo, kad OPE ir OPENac yra labiau imlūs oksidacijai negu PENac. Molekulinės masės dalijimo duomenys atskleidžia, kad nanodalelių pridėjimas nekeičia oksidacijos mechanizmo OPE ženkliai.

2. POLIETILENO STRUKTŪRA IR INFRARAUDONIEJI SPEKTRAI

Šiame skyriuje susipažinsime su polietilenu, jo tipais bei savybėmis. Trumpai aptarsime ir spektroskopiją bei sužinosime apie pagrindinius molekulių svyravimus.

2.1. Polietilenas

Polietilenas (PE)¹ – etano dujų, gaunamų perdirbant naftą, jos produktus, gamtines dujas, polimerizacijos produktas – vienas iš pigiausių ir plačiausiai naudojamų plastikų [1], taip pat, tai kieta, balta, į ragą panaši medžiaga [10]. Be to, tai bendrinis pavadinimas polimerų susidarantių polimerizuojant eteną. 1930 m. laikomi šios medžiagos atradimo laikotarpiu, o 1940 – 1950 m. polietilenas pradedamas gaminti pramoniniu būdu [10]. $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – tai idealizuota polietileno formulė, nes visi polietilenai sudaryti iš labai (1 pav.) ar nelabai šakotų makromolekulių. Polietileno pagaminama apie 37 % nuo visų termoplastikų masės [1].



1 pav. Polietileno molekulės schema [2].

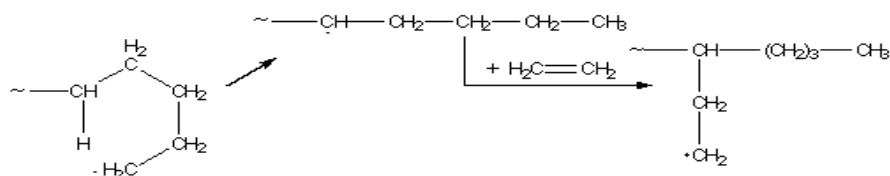
Polietilenas skiriamas į grupes pagal tankį. Šis pasiskirstymas priklauso nuo polimero kristališkumo laipsnio bei makromolekulių sandaros. Taigi, PE skiriamas į tokius tipus: mažo tankio (PE (MT)), didelio tankio (PE (DT)), labai mažo tankio ir linijinio mažo tankio (PE (LMT)). Polietilenas gaminamas dviem būdais: polimerizuojant eteną dideliame slėgyje ir mažame slėgyje [10].

¹ Polimerų pavadinimų sutrumpinimai: PE ir kt. naudojami Europos šalyse.

2.1.1. Polietileno tipai

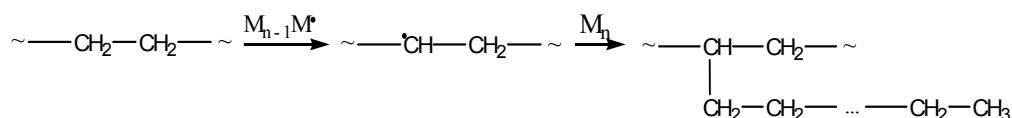
Mažo tankio polietilenas sintetinamas 280 MPa slėgyje ir iki 275 °C temperatūroje, polimerizaciją monomere inicijuojant deguonimi arba peroksijunginiais [11]. Šios medžiagos gamyba vyksta taip: iš pradžių leidžiamos eteno dujos per redukuotą vario katalizatorių tam, kad būtų pašalintas deguonis. Tada įterpus į dujas reikiamą deguonies kiekį, jos pirmoje kompresorių eilėje suslegiamos iki 30 MPa, o antroje – iki 280 MPa. Tik tada, suslėgtas mišinys patenka į reaktorių, kuriame monomeras polimerizuojasi. Čia laisvieji radikalai, kurie inicijuoja radikalinę eteno polimerizaciją, susidaro skylančiam eteno ir deguonies reakcijos produktui – rūgščiajam eteno peroksidui ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OOH})$) [11]. Šiuo polimerizacijos metu susidaręs polietilenas ištirpsta žemesnės už krizinę temperatūros ir žemesnio už krizinį slėgio etene. Kai polimerizacija pasibaigia likęs monomeras yra atskiriamas nuo išlydyto polietileno, grąžinamas į sintezės pradžią ir tik tada gautas polietileno lydalas yra perdirbamas į granules.

Augantys polietileno makroradikalai dalyvauja vidinėse molekulėse ir tarpmolekulinėse grandinės perdavos reakcijose [11]. Pirmu atveju susidaro per keturių anglies atomų grandinėlę nuo grandinės galo nutolę laisvieji makroradikalai, o iš jų – polietileno makromolekulės, turinčios butilo pakaitą (2 pav.) [11]:



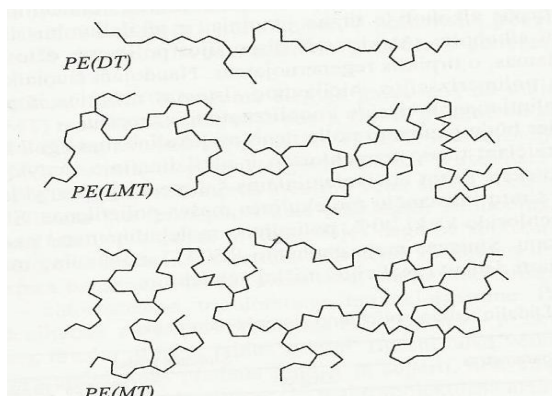
2 pav. Polietileno makromolekulės su butilo pakaitu [11].

Laisvajam makroradikalui perdavus nesuporuotą elektroną gretimai makromolekulei, atsiranda šakotų polietileno makromolekulių, kuriose yra ilgų atšakų (3 pav.) [11]:



3 pav. Šakotos polietileno makromolekulės [11].

Polietileno, kuris yra gaminamas dideliame slėgyje, makromolekulėse 1000 grandinės atomų ilgio atkarpoje vidutiniškai randama apie 10 butilo, 6 (ir daugiau) heksilo, 4 pentilo ir 1 etilo grupė. Į reakcijos mišinį įdėjus iki 8 % 1-buteną arba 1-okteną, gaunamas linijinis mažo tankio polietilenas (PE(LMT)), kuriame yra tik etilo arba butilo grupės vietoje įvairaus ilgio atšakų (4 pav.).



4 pav. Scheminis PE(DT), PE(LMT), PE(MT) grandinių atkarpų vaizdas [11].

Kai keičiama reakcijos temperatūra ir iniciatoriaus kiekis, keičiasi ir poliarizacijos greitis bei makromolekulių struktūra. Tokiu atveju polimero tankis lieka ne didesnis negu 920 kg/m^3 . Jei reikia pagaminti šiek tiek didesnio tankio polietileną, jis gaminamas taip: vietoj deguonies jo sintezei naudojami peroksidiniai iniciatoriai, tokie kaip, di-2-etilheksilperoksidikarbonatas [11]. Tačiau tokiomis sąlygomis pagaminto polietileno tankis ir eksploatacinės savybės neprilygsta didelio tankio polietileno eksploatacinėms savybėms.

Didelio tankio polietilenas yra sintetinamas bevandenėje terpėje ir šiek tiek didesniame negu atmosferos slėgyje. Čia naudojamas Ziegler ir Natta arba metalų oksidų iniciatorius, kurie suspenduojami angliavandenilyje, išotintame etenu. Visų mažo slėgio polietileno sintezės metodų reakcijos mechanizmas vienodas – augant makromolekulei etenas įsiterpia tarp grandinės galo ir iniciatoriaus komplekse esančio kintamo valentingumo metalo, t.y., vyksta koordinacinė polimerizacija [11].

Sintetinant PE(DT) mažame slėgyje gaunamos ne tokios šakotos kaip PE(MT) makromolekulės (4 pav.) Dėl šios priežasties polietileno tankis padidėja per 40 kg/m^3 . Be to, 960 kg/m^3 tankio PE(DT) kristalizacijos laipsnis siekia 90 %. Taigi, orientavus polimerą, jis tampa dar tvirtesnis.

Mažo slėgio polietilenas truputį atsparesnis kai kurių organinių tirpiklių veikimui, lyginant su didelio slėgio polietilenu, tačiau jo dielektrinės savybės yra šiek tiek blogesnės. Esant vienodai vidutinei molekulinei masei, didelio slėgio polietilenas skiriasi nuo mažo slėgio polietileno didesniu lydalo klampumu, elastingumu ir atsparumu šalčiui [10].

2.1.2. Polietileno savybės

Polietilenas yra termoplastiškas, elastingas, nenuodingas polimeras [11], pasižymintis puikiomis dielektrinėmis savybėmis (nekintančiomis net labai drėgname ore), puikiu atsparumu trūkimui, šalčiui, patvarumu daugeliui cheminių reagentų [10]. Jo neveikia rūgštys, šarmai, druskų tirpalai. Jis laidus šviesai. Polietileno plėvelės pasižymi tuo, kad nepraleidžia drėgmės [10]. Tai skaidri medžiaga, kurios geros technologinės savybės bei estetiškas vaizdas [2].

Polietilenas ilgesnį laiką veikiamas ultravioletinės spinduliuotės pradeda senti bei ją absorbuoti. Tai įvyksta todėl, kad visų oksidų angliavandenilių makromolekulėse atsiranda karbonilo grupių. Taigi, ultravioletas skatina medžiagos cheminę degradaciją. Rezultatas – fotooksidavimas, dėl kurio medžiaga praranda spalvą, skaidrumą ir fizines savybes [2]. Dėl šios priežasties pakinta polietileno fizikinės ir cheminės savybės [10], nes sumažėja mechaninis stiprumas, elastingumas, mažėja dielektrinė skvarba, padidėja trapumas, atsiranda plyšių ir dėl to prastėja išvaizda [2]. Kadangi deguonies difuzijos polietilene greitis yra mažas, tai saulės šviesoje veikiant deguoniui oksiduojasi tik gaminio paviršiaus sluoksnis. Oksidacija sumažėja į polietileną pridėjus įvairių priedų: plastifikatorių (tai aliejingi klampūs organiniai skysčiai arba lydzios vaško tipo medžiagos, kurios pagerina polimerų technologines ir eksploatacines savybes), dažiklių, stabilizatorių (tai medžiagos, kurios saugo plastiką nuo senėjimo), ultravioletinės šviesos inhibitorių, liubrikantų, antioksidantų arba užpildų (tai medžiagos, kurių pridedama į plastiką norint pakeisti jų elektrines ar mechanines savybes). Šie priedai padidina atsparumą kaitrai, suteikia elektros laidumą arba dielektrines savybes, lengvina apdirbimą [2].

Polietilenas naudojamas pakavimui, elektrotechnikoje, chemijos pramonėje ir buitinei technikai bei namų apyvokos daiktams [1]. Iš jo daroma plėvelė, plastikiniai buteliai ir indai, maišai chemikalams. Chemijos pramonėje iš paprasto arba modifikuoto polietileno gaminami vamzdžiai, įrenginių detalės. Polietileno dangos saugo metalą, medieną, audinius ir popierių nuo atmosferos

poveikio. Elektrotechnikoje polietilenu izoliuojami telefonų kabeliai ir laidininkai, kurie eksploatuojami didelio dažnio lauke [11].

2.2. Įvadas į spektroskopiją

Organinių junginių struktūrai tirti ir identifikuoti naudojami įvairūs spektroskopijos metodai. Spektroskopijos pagrindas – medžiagos ir elektromagnetinių bangų sąveika. Jei elektromagnetinės spinduliuotės energija atitinka energijų skirtumą tarp dalelės (atomo, molekulės ar jono) skirtingų energijos būsenų. Spinduliavimo arba elektromagnetinio lauko pokytis po sąveikos su tiriamąja medžiaga gali būti registruojamas, o gautas signalas, t. y., jo priklausomybė nuo elektromagnetinės bangos energijos, vadinamas spektru [12].

Vienas pagrindinių elektromagnetinę bangą apibūdinančių parametrų yra energija (E arba ΔE), bet šitas parametras spektroskopijoje naudojamas labai retai. Dažniausiai naudojamas elektromagnetinės bangos dažnis ν (dydis, rodantis, kiek kartų įvykis pasikartojo per laiko vienetą), bangos ilgis λ (tai mažiausias atstumas tarp dviejų tos pačios fazės taškų vienoje bangoje), arba bangos skaičius $\bar{\nu}$ (rodo, koks kiekis tokio ilgio bangų telpa viename cm). Šių visų dydžių ryšys būtų toks:

$$\Delta E = h \nu,$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

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

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10000}{\lambda(\mu\text{m})},$$

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = h \bar{\nu} c,$$

kur c – šviesos greitis vakuume ($c=299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$), h – Planko konstanta ($h=6.6260693 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

Spektroskopija skirstoma į: ultravioletinę spektroskopiją, ^1H BMR spektroskopiją, ^{13}C BMR spektroskopiją bei infraraudonąją spektroskopiją.

2.2.1. Infraraudonoji spektroskopija

Šiame darbe plačiau aptarsime infraraudonąją spektroskopiją. Infraraudonoji (IR) spektroskopija paprastai taikoma funkcinėms grupėms organinėje molekulėje nustatyti [12]. Šis metodas grindžiamas medžiagos savybe atrankiai sugerti infraraudonosios spektro dalies elektromagnetines bangas. Sugeriamos spinduliuotės bangų ilgis priklauso nuo tiriamosios medžiagos struktūros, todėl IR spektroskopijos metodu galima nustatyti nežinomų junginių struktūrą arba tirti jos pokyčius vykstant cheminėms reakcijoms [13]. IR spektroskopija yra ne tik kokybinė, bet ir kiekybinė [14].

Šio tyrimo duomenys pateikiami grafiniu pavidalu kaip sugerties ar pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio λ ar bangos skaičiaus $\bar{\nu}$ (rodo, koks kiekis tokio ilgio bangų telpa viename cm). Šie rodikliai susieti tarpusavyje taip:

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{10000}{\lambda(\mu m)}.$$

Vertikaliajoje spektro ašyje dažniausiai atidedamas pralaidumas T (%). Jis rodo, kokia dalimi po sąveikos su medžiaga sumažėjo spinduliuotės intensyvumas I , lyginant su intensyvumu prieš sąveiką I_0 :

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

Iš čia galime gauti optinį tankį, kuris lygus:

$$D = \lg \cdot \frac{I_0}{I}.$$

Kai spinduliuotė praeina pro tiriamąją medžiagą, jos intensyvumas sumažėja. Ir pagal Lamberto ir Bero dėsnį per medžiagą praėjusios spinduliuotės intensyvumas I yra proporcingas į medžiagą krintančios spinduliuotės intensyvumui I_0 . Taigi, praktikoje yra naudojama logaritminė Lamberto ir Bero dėsnio išraiška, kuri atrodo taip:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l.$$

Šis dydis $\varepsilon \cdot c \cdot l = A$ vadinamas sugertimi [13].

Atomai molekulėje vibruoja apie pusiausvrią būseną [12]. Vibracinė energija yra kvantuota, nes gali įgyti konkrečias reikšmes, kurios yra apibrėžiamos kvantiniais skaičiais. Šuoliukų tarp skirtingų vibracinių lygmenų energiją atitinka IR spindulių energija ($\sim 780 \text{ nm} - 50 \text{ }\mu\text{m}$ intervalas, arba IR dažniausiai naudojamos dimensijos: $12800 - 200 \text{ cm}^{-1}$ intervalas) [12].

Kai vibracinio sužadavimo metu pakinta molekulės dipolio momentas. Molekulė gali absorbuoti atitinkamo dažnio elektromagnetinę spinduliuotę. Be to, dviatomės molekulės su vienodais atomais negali būti sužadintos vibracijos, todėl, kad jos neturi dipolio momento. O molekulės, kurios yra su skirtingais atomais visada galima sužadinti, kadangi, jei ir jose nėra dipolio momento, jis galės atsirasti antisimetrinės vibracijos metu. Tokios vibracijos, kurių metu dipolio momentas nesikeičia vadinamos IR neaktyviomis.

Dviatomės molekulės atveju galimas tik vienas vibracijos tipas. Daugiaatomėse molekulėse galimų vibracinių modų kiekį galima apskaičiuoti taip: N – atomų molekulės laisvės laipsnių skaičius yra $3N$ (nes kiekvienas atomas turi tris laisvės laipsnius, kurie atitinka tris dekartines koordinates: X, Y, Z). Nelinijinių molekulių trys laisvės laipsniai atitinka translacią, nes visi atomai juda viena kryptimi, dar trys – rotaciją apie kiekvieną iš ašių, taigi bendras galimas vibracijų skaičius yra $3N-6$. Jei yra linijinės molekulės, tai joms užtenka dviejų rotacijos laisvės laipsnių, nes rotacija aplink molekulės ašį nesusijusi su atomų judėjimu, todėl jos turi $3N-5$ vibracines modas [12].

Gali būti ir kur kas mažiau vibracijos juostų, todėl, kad jų dažniai gali nepatekti į matuojamą sritį. Jei yra labai panašūs kelių juostų dažniai, jie gali susilieti. Simetrinėse molekulėse gali būti išsigimusių vienodos energijos vibracijos lygmenų, dėl draudimų (pagrindinio dipolio momento), kai kurios juostos gali būti labai silpnos, bet gali būti, kad jų iš viso nėra.

Pagrindiniai molekulių svyravimai skiriami į: valentinius ir deformacinius. Valentiniai svyravimai – tai ryšių susitraukimas – išsitempimas, jie žymimi ν . Deformaciniai svyravimai – tai kampų deformacijos, žymimi δ . Deformaciniams svyravimams reikia mažesnės energijos. Taip pat, IR spektre galime matyti obertonus (tai šuoliukai per kelis energijos lygmenis, jų dažnis yra kartotinis pagrindinės vibracijos dažniui) ir kombinacinės juostos (daugiau nei dviejų atomų suminės vibracijos). Dėl šių priežasčių priskirti kiekvienos vibracijos konkrečiai jungčiai ir tipui gali nepavykti. Geriausiu atveju pavyksta identifikuoti kokį penktadalį IR spektre esančių juostų.

Ryšio tarp dviejų atomų valentinio svyravimo dažnį galima aprašyti tokia lygtimi:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

čia f – ryšio stiprumą apibūdinanti konstanta, $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, μ – redukuotoji masė; o m_1 ir m_2 – ryši sudarančių atomų masės [1].

Ši formulė parodo, kad du faktoriai – ryšio stiprumas ir atomų masės – sąlygoja ryši sudarančių atomų svyravimo dažnį. Taigi, IR sugerties dažnis nuo ryšio pobūdžio kinta tokia tvarka: $C \equiv C > C=C > C-C$ ir $C-H > C-C > C-O > C-Cl$ [12].

Taisyklės, kurios sieja molekulės struktūrą su IR spektrais:

1. Juostos padėtis priklauso nuo atomų masės ir ryšio stiprumo: lengvesni atomai ir stipresni ryšiai sugeria ties didesniais dažniais [12].

2. Juostos intensyvumas priklauso nuo dipolio momento: poliškesni ryšiai absorbuoja stipriau [12].

Sugerties juostos IR spektre užrašomos $4000 - 625 \text{ cm}^{-1}$ srityje. Daugiausiai informacijos suteikia juostos, atitinkančios valentinius dvigubųjų, trigubųjų ir H-X ryšių (čia X-C, O, N) virpesius.

2.2.2. Valentinių svyravimų sritys

Pagal šias taisykles IR spektre galima išskirti šias pagrindines valentinių svyravimų sritis:

1. X-H ryšių sritis ties $3800 - 2700 \text{ cm}^{-1}$. Kadangi dažniausiai aptinkamų organiniuose junginiuose atomų (be vandenilio) – anglies, azoto ir deguonies atominės masės panašios, tai C-H, N-H, ir O-H jungtys svyruoja panašiais dažniais šiame intervale [12].

Alkoholiuose ir karboksirūgštyse O-H grupės valentiniai svyravimai būna ties $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, dėl vandenilinių ryšių gali būti platus signalas $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ intervale.

Aminuose ir amiduose NH_2 grupė duoda du signalus, kurie yra simetrinis ir asimetrinis. NH grupė duoda vieną šiek tiek išplatėjusį signalą $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ srityje.

Angliavandeniliuose $\equiv C-H$ ryšiai duoda smailę ties $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$, $=C-H$ – ties $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$, $-C-H$ ties $\sim 3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. Alkenų ir alkanų sugertis yra arti, vieni kitų ir jas atskirti sunku, nes toje srityje beveik visuose organiniuose junginiuose gausu signalų, bet alkenuose jie dažniausiai būna $> 3000 \text{ cm}^{-1}$, o alkanuose $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ srityje.

Dar mažesnių dažnių srityje būna du aldehidinės grupės C-H svyravimai ties ~ 2800 ir 2700 cm^{-1} (pirmasis signalas dažnai sutampa su alkanų C-H signalu).

1. $X\equiv X$ ryšių sritis ties $2300 - 2000\text{ cm}^{-1}$. Šioje srityje matomi $C\equiv N$ ir $C\equiv C$ ryšių svyravimai. Nors silpnai polinių $C\equiv C$ ryšių signalai dažnai būna labai silpni, bet juos galima identifikuoti, nes šioje srityje signalų nebūna.

2. $X=X$ ryšių sritis ties $1900 - 1500\text{ cm}^{-1}$. Tai informatyviausia IR sritis. Jame matomi $C=O$ ($\sim 1800 - 1700\text{ cm}^{-1}$, lengvai pastebima, nes dažniausiai, tai intensyviausia juosta IR spektre), silpnas $C=C$ signalas ($\sim 1640\text{ cm}^{-1}$), NO_2 (dvi intensyvios juostos ties ~ 1550 ir $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) be to, $C=N$, $N=N$ ryšių svyravimai.

3. $X-X$ ryšių ties $1300 - 900\text{ cm}^{-1}$. Gausu C-C, C-O ir C-N sugertiems juostų, matomi ir X-H ryšių deformaciniai svyravimai. Ši sritis yra vadinama „pirštų atspaudų“ sritimi, nes iš jos galima nustatyti dviejų pavyzdžių identiškumą – jokie du skirtingi organiniai junginiai, išskyrus optinius izomerus neduos vienodo spektro šiame intervale. Informatyvesnis signalas šioje srityje yra intensyvi polinio C-O ryšio sugerties juosta.

4. $900 - 650\text{ cm}^{-1}$ ši sritis nepriskiriama klasifikacijai pagal atomų ir ryšių tipą, bet ji yra informatyvi, nes čia matomi intensyvūs aromatinių žiedų C-H deformaciniai svyravimai [1].

2.2.3. Strategija kaip nagrinėti infraraudonuosius spektrus

1. Iš pradžių reikia pradėti nagrinėti didesnių dažnių sritis, tokias kaip: $3600 - 1350\text{ cm}^{-1}$. Daugiausiai informacijos duoda X-H ir $X=X$ ryšių sritys, o lengviausiai pastebimos yra $C=O$, OH, NH bei NH_2 funkcinės grupės.

2. Visiškai neįmanoma priskirti kiekvienos spektro juostos konkrečiam virpesiui. Gali pavykti identifikuoti penktadalį visų juostų. Jei norima atskirti ketono, rūgšties ar alkoholio IR spektrus, užtenka pasižiūrėti į $C=O$ ir O-H sugerties juostas.

3. Jei nėra būdingos konkrečiam virpesiui juostos, tai rodo, kad tam tikros grupės analizuojamame junginyje nėra, o kiekviena juosta dažnai gali būti priskirta bent keliems galimiems virpesiams. Identifikuojant grupę svarbi ne tik juostos padėtis, bet ir jos intensyvumas (poliniai ryšiai duoda stiprias sugerties juostas, nepoliniai – silpnas).

4. Jei yra galimybė, patartina palyginti skirtingomis sąlygomis užrašytus spektrus (grynos medžiagos ir jos tirpalo). Būtina atkreipti dėmesį į galimą priemaišų, drėgmės, tirpiklių, asociacijos disociacijos, vandenilinių ryšių, tautomerinės pusiausvyros įtaką spektrui.

2.2.4. Funkcinių grupių identifikavimas infraraudonajame spektre

Tai pagrindas junginio struktūrai nustatyti:

1. C=O grupė – stipri juosta $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ($1820 - 1660\text{ cm}^{-1}$ intervale) [12].

2. Jei yra C=O, tai:

a) rūgštys – O-H sugertis – plati juosta $\sim 3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$;

b) amidai – NH ar NH_2 sugertis – viena arba dvi juostos $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$;

c) esteriai – C-O intensyvi sugerties juosta $\sim 1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$;

d) anhidridai – dvi C=O sugerties juostos ties ~ 1810 ir 1760 cm^{-1} ;

e) aldehydai – C-H sugerties juostos ~ 2850 ir 2750 cm^{-1} ;

f) ketonai – nėra a) – e) paminėtų variantų [12].

3. Jei C=O nėra:

a) alkoholiai ir fenoliai – O-H sugertis – plati juosta $\sim 3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$, C-O sugertis $\sim 1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$;

b) aminorai – NH ar NH_2 sugertis – viena arba dvi juostos $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$;

c) eteriai – C-O intensyvi sugerties juosta $\sim 1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$;

d) tioliai – S-H silpna sugertis $2600 - 2550\text{ cm}^{-1}$ [12].

4. Alkenai ir arenai – C=C silpna ar vidutinė sugertis $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ alkenams, vidutinė arba stipri $\sim 1650 - 1450\text{ cm}^{-1}$ arenams. Dažniausiai vienas ar keli stiprūs signalai $\sim 900 - 700\text{ cm}^{-1}$ arenams. C-H sugertis $> 3000\text{ cm}^{-1}$ (sunkiai skiriasi nuo alkanų) [12].

5. Trigubieji ryšiai:

a) nitrilai – vidutinio stiprumo sugerties juosta $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$;

b) alkinai – $\text{C}\equiv\text{C}$ silpna sugerties juosta $\sim 2150\text{ cm}^{-1}$, stipri $\equiv\text{C-H}$ sugerties juosta $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ [12].

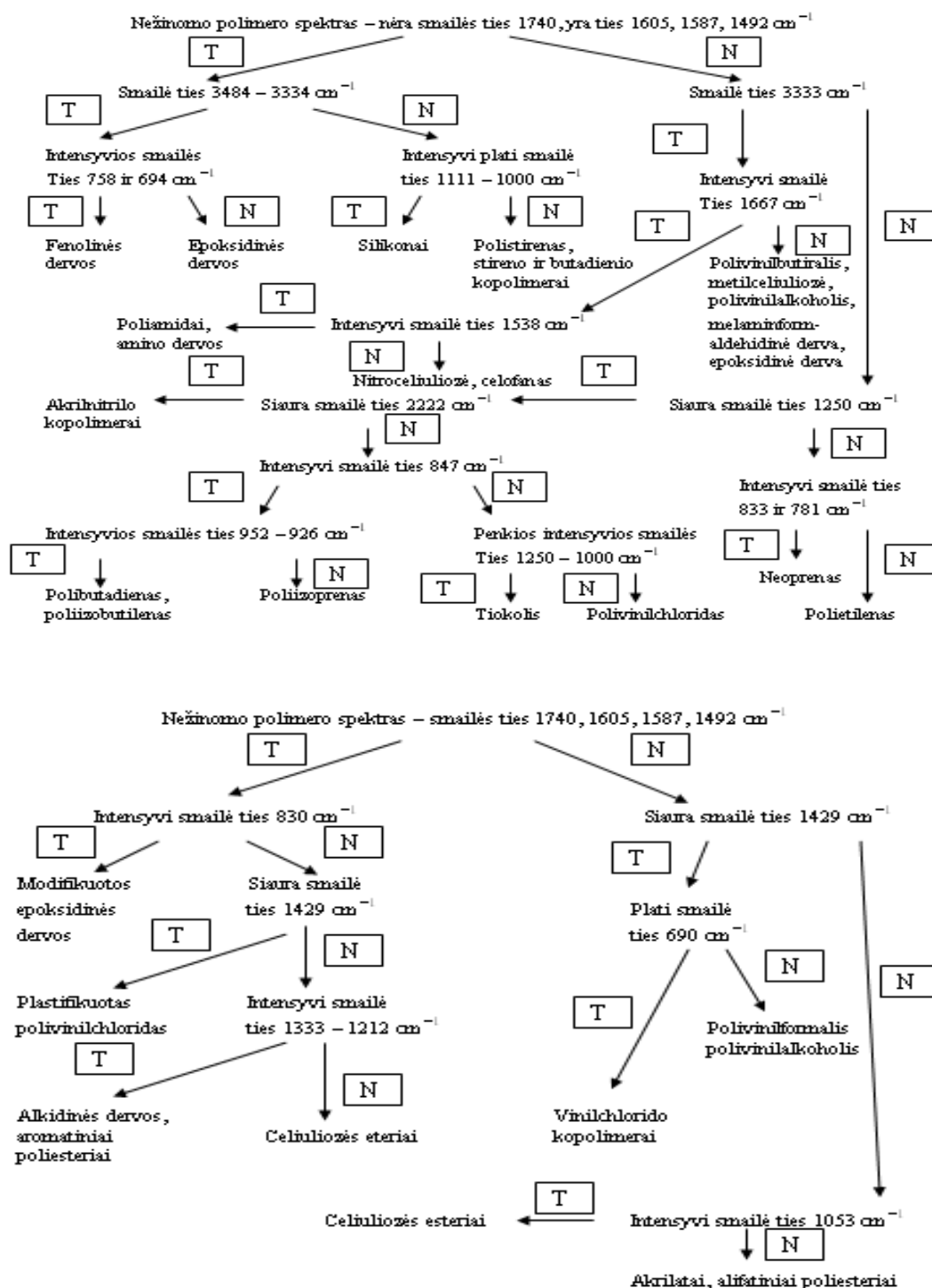
6. Nitrogrupė – dvi stiprios sugerties juostos ~ 1550 ir $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ [12].

7. Alkanai – jokių anksčiau paminėtų juostų, stipresnės juostos tik ties $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ bei 1375 cm^{-1} [12].

Taigi, IR spektras yra labai sudėtingas, todėl nėra universalios metodikos jam interpretuoti [12]. Kai priskiriame juostą tam tikrai grupei, reikia ieškoti šitai grupei ar ryšiui būdingų sugerties juostų kitoje spektro dalyje. Kadangi juostos spektre gali persikloti, gauta informacija gali būti nepatikima ir tikresnę informaciją galima gauti iš neigiamų rezultatų, t.y., jei tam tikroje srityje sugerties juostų nėra, galima teigti, jog tokios grupės ar ryšio tame junginyje nėra.

Polimerinių medžiagų spektrus nagrinėti yra sudėtinga dėl to, kad jie priklauso nuo polimero monomerinių grandžių susijungimo reguliarumo, kristališkumo laipsnio, orientacijos bei polimerinėje medžiagoje esančių papildomų medžiagų – plastifikatorių, stabilizatorių, užpildų, modifikatorių, dažiklių ir kt. Todėl tos pačios polimerinės medžiagos spektras, gautas po skirtingo fizinio ar terminio poveikio, gali skirtis.

Jei turime nežinomo polimero spektrą galima jį nagrinėti 5 pav. pateiktomis schemomis (T – teisingai, N – neteisingai). Schemose pateikti bangos skaičiai gali šiek tiek skirtis nuo gaunamų (net iki kelių cm^{-1}) [13].



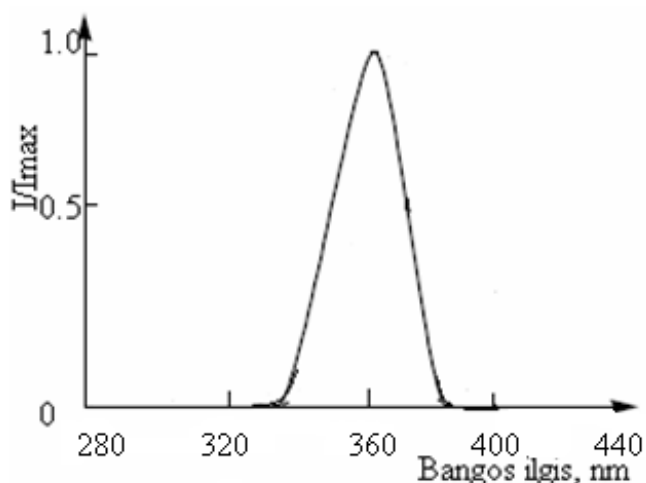
5 pav. Nežinomo polimero spektro analizės schemas [13].

3. TYRIMO METODIKA

Tiriamajame darbe buvo panaudoti du ultravioletinės spinduliuotės šaltiniai. Buvo tiriami IR spektrai, mechaninės ir feromagnetinės polietileno plėvelės savybės, matuojant elektrinę talpą, induktyvumą ir slankumą.

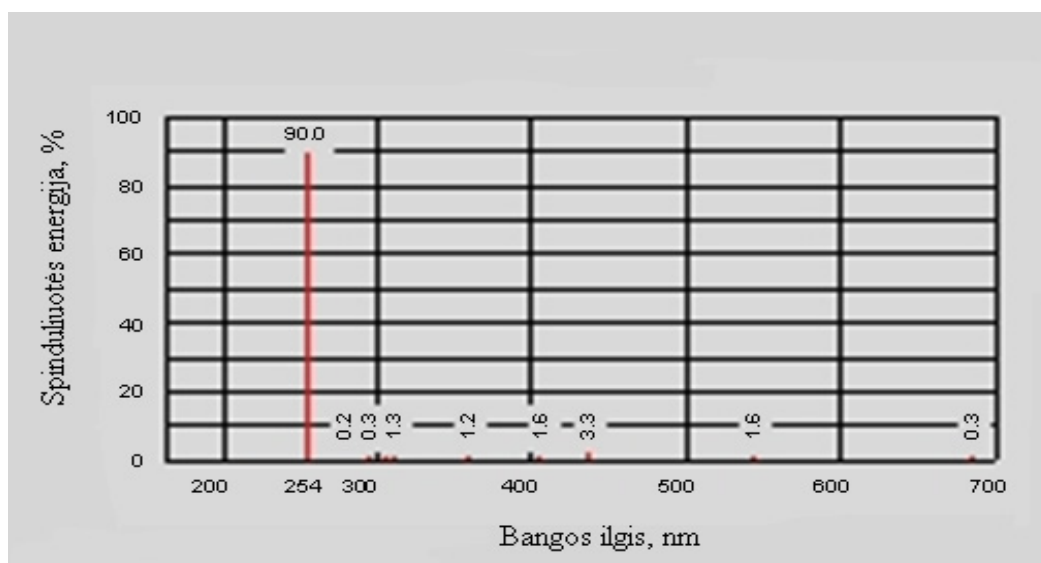
3.1. Ultravioletinių spindulių šaltiniai

Pirmasis UV šaltinis buvo sumontuotas iš keturių lygiagrečiai sudėtų 40 W „Philips TL K05” lempų. Šaltinio spinduliuotės spektras pateiktas 6 paveikslėlyje. Maksimalus lempų intensyvumas spinduliuojamas 360 nm ilgio bangomis.



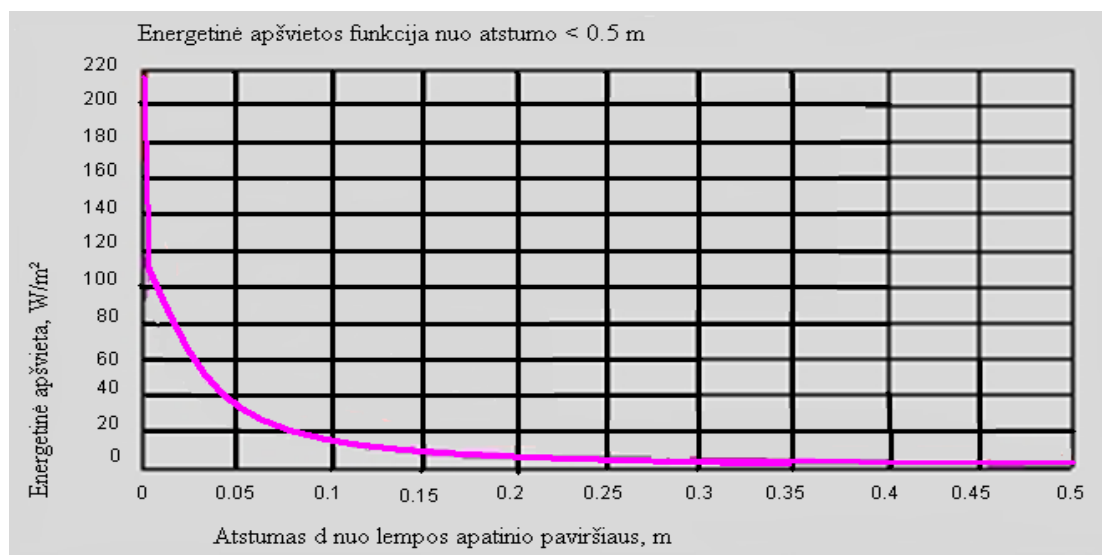
6 pav. UV-A spindulių lempa.

Antrasis UV šaltinis, taip pat, buvo sumontuotas iš keturių lygiagrečiai viena šalia kitos sumontuotų lempų „Osram Puritec, HNS germicidal lamps“ gamintojo. 90% energijos išspinduliuojama 254 nm ilgio bangomis (7 pav.).



7 pav. UV-C šaltinio spektrinė energija.

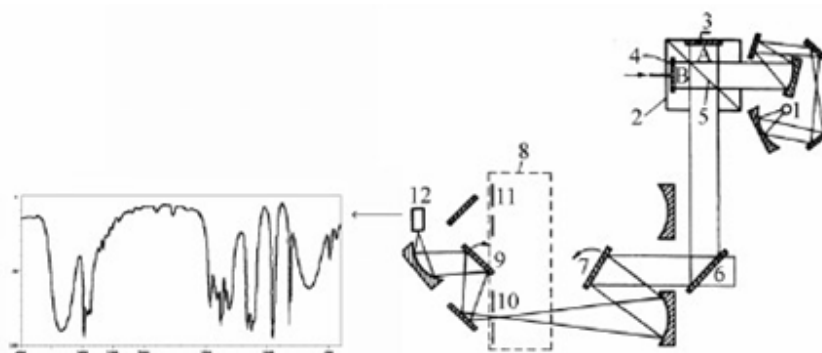
Tolstant nuo šaltinio UV spindulių intensyvumas staigiai mažėja (8 pav.). Polietileno plėvelės buvo švitinamos 12,5 cm atstumu nuo apatinio lempų paviršiaus, kuriame spinduliuotės energetinė apšvieta lygi 18 W/m^2 .



8 pav. Energetinės apšvietos priklausomybė nuo atstumo d.

3.2. Furjė transformacinis infraraudonasis spektrometras

Furjė transformaciniuose spektrometruose (9 pav.) spinduliuotės šaltiniu (1) yra tradiciniai IR spinduliuotės šaltiniai, o prietaiso kalibracijai naudojami lazeriai. Iš jo spinduliuotė per veidrodžių sistemą patenka į svarbiausią šio tipo spektrometro dalį – Michelson'o interferometrą (2) [16]. Du statmeni vienas kitam veidrodžiai yra pagrindinės dalys. Vienas iš jų nejudantis (3), o kitas juda (vadinamas skeneriu, matavimo metu juda rodykle pažymėta ašimi) (4). Dar vienas interferometro elementas yra spinduliuotės skaidytuvas, kuris iš dalies atspindi, iš dalies praleidžia spinduliuotę (5). Dėl šio elemento spinduliuotė padalinima į du vienas kitam statmenus vienodo intensyvumo srautus: A ir B. A srautas yra atspindėtas nuo nejudančio veidrodžio, kuris praleidžiamas skaidytuvo į veidrodį (6), o B srautas, atspindėtas nuo judančio veidrodžio ir jis atsispindi nuo skaidytuvo bei patenka į veidrodį (6). Išėjus iš interferometro spinduliai interferuoja. Jau tada kai vienas bendras srautas nukreipiami per kintamos padėties veidrodžius (7, 9) ir papildomus veidrodžius į palyginamąjį (10) arba tiriamą (11) bandinį, o po to į detektorius (12). Dažniausiai FT spektrometruose interferavusi spinduliuotė nukreipiama tik į bandinį. Tokiu atveju palyginamasis bandinys nenaudojamas. Prietaiso bandinių kamera visada yra sauso azoto, kuris neabsorbuoja šioje IR dalyje, aplinkoje, todėl tiriant nėra būtina naudoti lyginamojo bandinio, o drėgmė ir CO_2 , patekę į kamerą bandinio patalpinimo metu, po kurio laiko išpučiami iš kameros [16].



9 pav. FT spektrometro schema.

- 1 – spinduliuotės šaltinis, 2 – Michelson'o 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 [16].

Inteferavusios spinduliuotės, ir kirtusios bandinių kamerą srauto intensyvumas (I_{A+B}) priklauso nuo A ir B srautų optinio kelio skirtumo (x) bei spinduliuotės bangų ilgio λ arba bangos skaičiaus $\bar{\nu}$ [16]:

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

čia I_{prad} - šviesos srauto intensyvumas prieš patenkant į interferometrą [16].

Analizuojant šią funkciją galima padaryti tokias išvadas:

Tokiu atveju jei A ir B srautų optinis kelias vienodas ($x=0$), tai $\cos 2 \pi \bar{\nu} = 1$ ir $I_{A+B}(x) = I_{prad}$. Tai reiškia, kad į interferometrą įeinančios ir išeinančios spinduliuotės intensyvumas yra vienodas esant visiems bangos skaičiams [16]. Tokia padėtis vadinama „baltos šviesos“ padėtimi [16].

Bet jei $x \neq 0$, tai esant tokiems bangos skaičiams, kuriuose, tenkinama $x \bar{\nu} = n$ sąlyga, kai $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, galios tokie sąryšiai – $\cos 2 \pi \bar{\nu} = 1$ ir $I_{A+B}(x) = I_{prad}$. Bangos skaičiai, kuriems esant tenkinama $x \bar{\nu} = n + \frac{1}{2}$ sąlyga, galios tokie sąryšiai – $\cos 2 \pi \bar{\nu} = 0$ ir $I_{A+B}(x) = 0$ [16]. Tokiu atveju interferavusios spinduliuotės intensyvumas turės minimumus ir maksimumus (9 pav., 2), esant tokiom sąlygom, bet bus nutolusios vienas nuo kito tokiu bangos skaičiaus intervalu:

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{2} x.$$

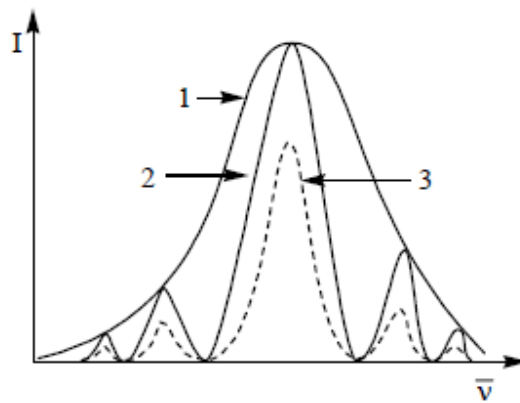
Spinduliuotės šaltinis skleidžia polichromatinę šviesą, kurios intensyvumas pagal dažnius nėra vienodas (9 pav. 1) [16]. Dėl interferencijos šviesos srauto intensyvumo pasiskirstymas pagal dažnius taps panašus į 2 pav., 2 kreivę [16]. Tada minimalus srauto intensyvumas bus lygus nuliui, o maksimalus bus lygus pradinio srauto intensyvumui, kuris yra esant atitinkamam dažniui. Spinduliuotės energija, esant šiai x vertei, bus lygi plotui po kreive [16]. Taigi, minimumų ir maksimumų padėtis keisis, nes keičiasi skenuojančio veidrodžio padėtis, tai yra keičiasi x . Be to, skenuojančiam veidrodžiui tolstant nuo nulinės padėties, tai yra didėjant x , mažės intervalas tarp interferavusios spinduliuotės intensyvumo ekstremumo taškų [16]. Jei x vertės didelės, tai šis intervalas bus labai mažas. Spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo x yra vadinama interferograma [16]. Jeigu interferavusios spinduliuotės srautas bus nukreiptas į tiriamą bandinį, tai srauto intensyvumas sumažės [16]. Dėl to pasikeis interferograma. Tam, kad gauti intensyvumo priklausomybę nuo dažnio, kompiuteriu atliekama Fourier transformaciją, integruojant

spinduliuotės interferogramas ($I(x)$ ir $I_0(x)$):

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

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

Kai žinomos funkcijos nubraižomas spektras. Jis bus lygiai toks pat, kaip ir gautas dispersiniu spektrometru.



10 pav. Spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo dažnio, esant pastoviam x dydžiui.

1 – pradinis srautas, 2 – srautas, kertantis palyginamąją bandinį,

3 - srautas, kertantis tiriamą bandinį [16].

FT spektrometrų privalumai:

a) Trumpas spektro registracijos laikas (trunka tiek, kiek reikia vienam skenuojančio veidrodžio ciklui, tai yra sekundės dalis).

b) Didesnė skiriamoji geba (nereikia atlikti spinduliuotės monochromatizacijos). Didesnė skiriamoji geba pasiekama ir dėl to, kad padidinus skenavimų kiekį n kartų, gaunamas $\sqrt{n}$ kartų didesnis signalo santykis su triukšmu [16]

c) Didelis tikslumas matuojant bangos skaičių (gali būti pamatuota $0,005 \mu\text{m}$ tikslumu, kas atitinka $0,01 \text{ cm}^{-1}$ bangų skaičiaus skalėje). Toks didelis tikslumas šioje skalėje leidžia pastebėti spektruose net labai nedidelius skirtumus tarp bandinių [16].

3.3. Polietileno švitinimas

Pirmuoju ultravioletinių spindulių šaltiniu, kuris skleidžia 360 nm bangos ilgio spindulius, buvo švitinami šeši paruošti polietileno bandiniai padėti 30 cm atstumu nuo lempų apatinio paviršiaus. Švitinimas vyko kambario temperatūroje. Bandiniai buvo švitinami: 24 val., 48 val., 72 val., 96 val., 120 val. Po kiekvieno švitinimo buvo matuojamas IR spektras ir gauti duomenys palyginami su kontroliniu bandiniu, nepaveiktu UV šviesos. Taip dirbant nebuvo aptikta jokių polietileno plėvelės IR spektro pokyčių.

Pasinaudojus Salem ir bendraautorių patirtimi plėvelė buvo termostatuojama [5]. Pakėlus temperatūrą iki 40 °C UV šaltinis buvo įtvirtintas 20 cm atstumu nuo lempų apatinio paviršiaus. Polietileno plėvelė tokiu būdu švitinta 72 ir 96 val. Išmatavus ir gautus duomenis palyginus su kontrolinio bandinio ir švitinto bandinio IR spektrais, neaptikta jokių polietileno plėvelės pokyčių.

Nuspręsta pasinaudoti kitu ultravioletinių spindulių šaltiniu, kurio 90% spinduliuotės sudaro 254 nm bangos ilgio spektrinė energija.

Pradžioje buvo naudotas termostatas temperatūrai pakelti. Paruošti šeši bandiniai buvo padėti 2,7 cm atstumu nuo apatinio lempų paviršiaus. Praėjus 24 val. plėvelė išsilydė, nes temperatūra aplinkoje, kurioje buvo sudėti bandiniai pasiekė 100 °C. Tada buvo pašalintas termostatas, ir įdėta kita bandinių partija. Nuspręsta padidinti atstumą iki 8,5 cm nuo lempų apatinio paviršiaus iki bandinių. Praėjus 48 val. iš šešių bandinių du buvo sveiki, o likę keturi sutruko. Švitinimas buvo sustabdytas ir įdėti kiti šeši paruošti bandiniai. Dar kartą atstumas buvo padidintas iki 12,5 cm. Švitinimas vyko 24 val., 48 val., 72 val. Po kiekvieno švitinimo buvo matuojami IR spektrai. Praėjus 84 val. iš šešių bandinių neliko nei vieno sveiko – visi sutruko. Taip galėjo įvykti dėl to, kad plėvelė buvo priklijuota prie kietesnio pagrindo. Veikiant didelio dažnio UV spinduliams vyko deformacijos ir plėvelė pasiekusi kritinę deformaciją trukdavo.

Tada nuspręsta švitinti vientisą polietileno plėvelės pluoštą ilgesnį laiką, kad galima būtų pamatyti cheminius ir fizikinius polietileno plėvelės pokyčius. Bandinys buvo padėtas 12, 5 cm atstumu nuo UV lempų apatinio paviršiaus, nes tokiu atstumu temperatūra siekė 40 °C. Polietileno pluoštas buvo švitinamas 120 val., 168 val., 216 val., 288 val. ir 360 val. Po kiekvieno švitinimo iš vientisos polietileno plėvelės buvo ruošiami trys bandiniai IR spektroskopijos tyrimui.

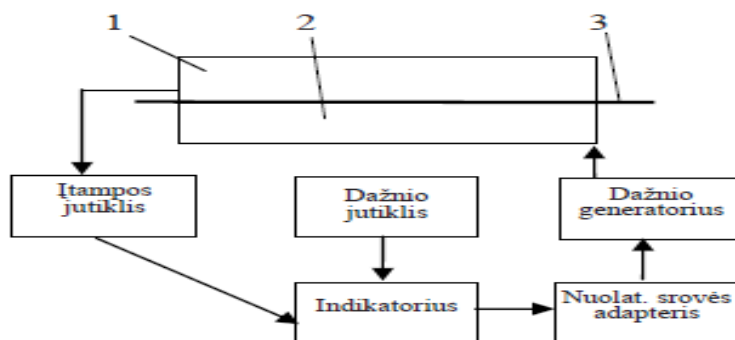
3.4. Mechaninių ir feromagnetinių polietileno savybių tyrimas

Šiuo būdu darant bandymą atsirado pokyčiai IR spektruose ir PE mechaniniai bei feromagnetiniai pokyčiai.

Antrame etape nustatytos feromagnetinės ir mechaninės polietileno savybės.

Pirmiausia tirtos feromagnetinės savybės. Šioje dalyje buvo naudotas prietaisas, kuriuo matuojama elektrinė induktyvių ričių talpa (C) bei induktyvumas (L). Taip pat, buvo matuotas polietileno plėvelės storis. Prietaiso schema 11 pav.

Šio prietaiso veikimas pagrįstas elektromagnetinės indukcijos priklausomybe nuo atstumo tarp induktyvinės ritės ir imtuvo [17].



11 pav. Prietaisas feromagnetinėms savybėms tirti.

1- imtuvas; 2- dažnio generatoriaus induktyvinė ritė;

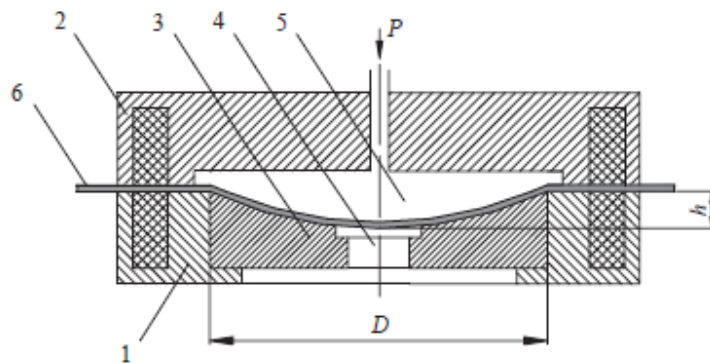
3- tiriamosios medžiagos bandinys [17].

Šiame bandyme buvo naudojama polietileno plėvelė: nešvitinta, švitinta 120 val., 168 val., 216 val., 288 val. Po 360 val. švitinimo polietileno plėvelės suiro, nebuvo galima jų tirti.

Bandymo metu tiriamosios medžiagos bandiniai vienas po kito buvo padėti tarp prietaiso imtuvo (11 pav., 1) ir dažnio generatoriaus induktyvinės ritės (11 pav., 2). Įjungus prietaisą matuoklio indikatoriaus ekrane gaunamos elektrinės talpos (C) vertės.

Tas pats prietaisas buvo naudojamas induktyvumui matuoti. Įjungus prietaisą matuoklio indikatoriaus ekrane gaunamos induktyvumo (L) vertės.

Tiriant mechanines savybes buvo naudojamas pneumatinis sferinio dviašio tempimo prietaisas 12 pav.



12 pav. Pneumatinio prietaiso schema.

1 – rėmas; 2- šerdis; 3- sferinė matrica; 4- jutiklis;
5- pneumatinė kamera; 6- bandinys [17].

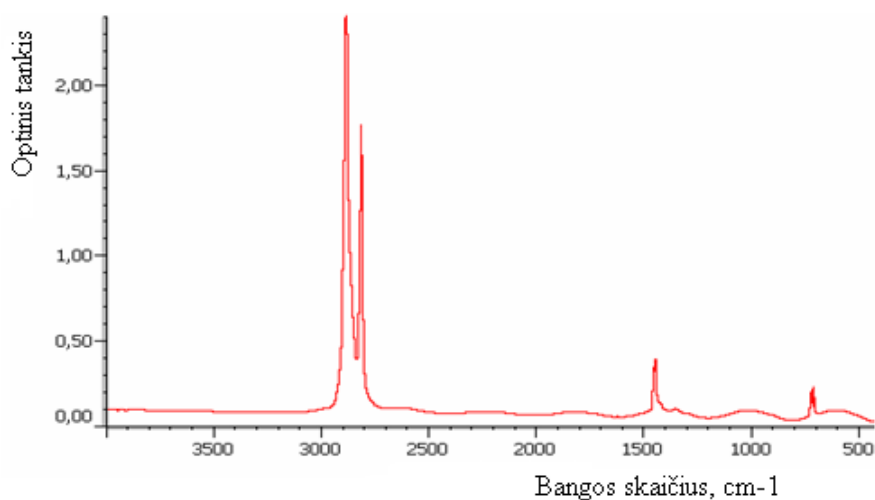
Šiame bandyme buvo naudojama polietileno plėvelė: nešvitinta, švitinta 120 val., 168 val., 216 val. Likusios plėvelės nebuvo tinkamos naudoti bandyme.

Šiuo metodu buvo matuotas polietileno plėvelės slankumas, išreikštas slėgiu, reikalingu pasiekti 2,6 santykinį pailgėjimą [17]. Tiriamosios medžiagos bandiniai buvo padėti tarp sferinės matricos (12 pav., 3) ir pneumatinės kameros (12 pav., 5). Įjungus prietaisą slankumo slėgis registruojamas slėgio matuoklyje.

4. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

UV spindulių poveikis polietileno plėvelių savybėms buvo tiriamas matuojant infraraudonuosius absorbcijos spektrus.

Polietileno plėvelės IR spektre, išmatuotame 4000 cm^{-1} – 500 cm^{-1} bangos skaičiaus intervale, yra keturios sugerties juostos (13 pav.): ties 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} bei 720 cm^{-1} . Smailė ties 2920 cm^{-1} atitinka CH_3 grupių valentinius simetrinius virpesius [13]. Smailė ties 2850 cm^{-1} atitinka metileno (CH_2) grupių valentinius simetrinius virpesius. Vidutinio intensyvumo smailė ties 1460 cm^{-1} atitinka deformacinius žirklinius metileno grupių virpesius. Smailė ties 720 cm^{-1} atitinka deformacinius švytuoklinius $(\text{CH}_2)_n$ svyravimus. Didėjant grandinės ilgiui ši juosta pasislenka mažesnių dažnių kryptimi.



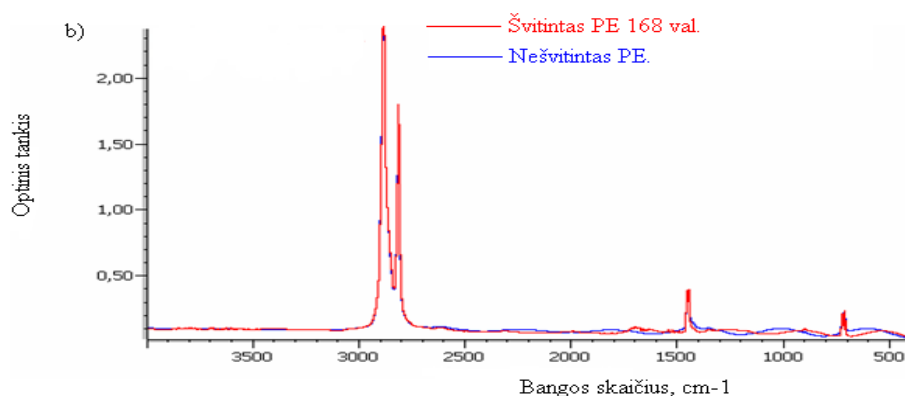
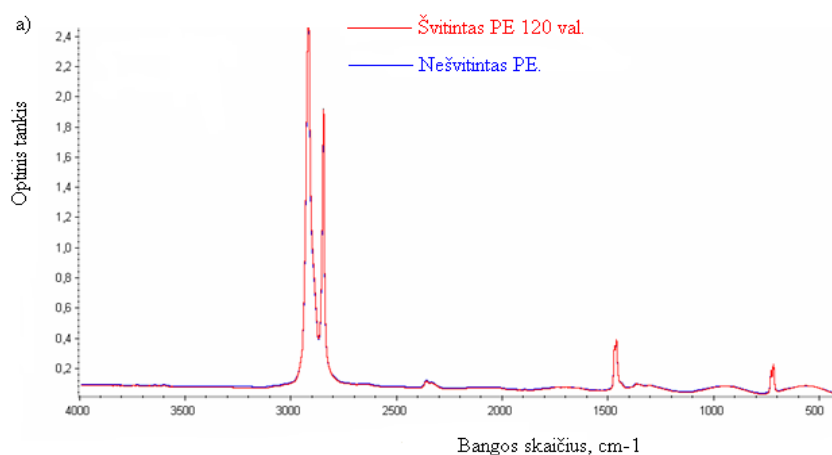
13 pav. PE plėvelės IR spektras.

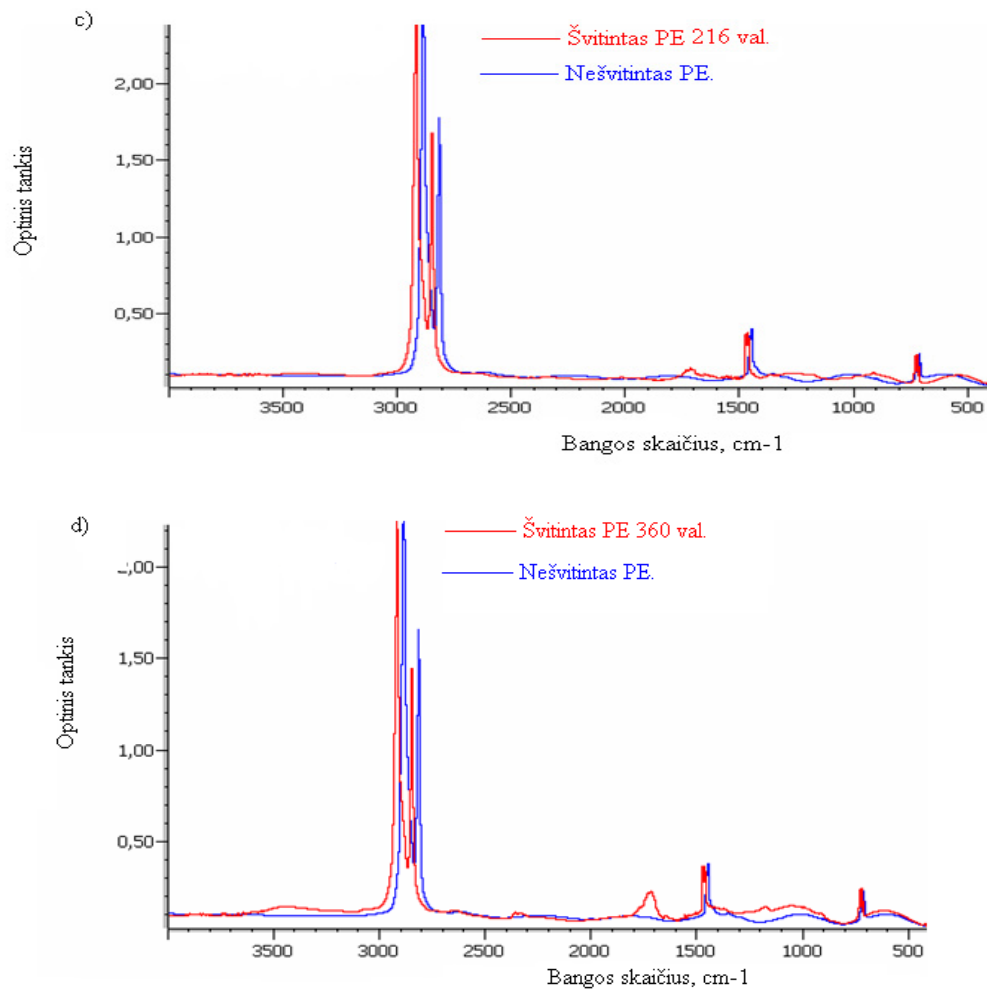
Bandymą atlikus pirmuoju UV šaltiniu (360 nm bangos ilgio spinduliuotė) neaptikta jokių IR spektro pokyčių net po 120 val. švitinimo. Šio bangos ilgio vieno fotono energija yra lygi 330 kJ/mol. Norint nutraukti ryšį tarp anglies atomų (C-C) reikalinga 347 kJ/mol. energija. Tam, kad būtų nutrauktas ryšys tarp anglies ir vandenilio atomų (C-H) reikalinga 413 kJ/mol. fotonų energija. Taigi, 360 nm bangos ilgio UV spindulių energijos nepakanka sukelti fotooksidaciją polietileno plėvelėje.

Tuo tikslu buvo panaudotas kitas ultravioletinės spinduliuotės šaltinis, spinduliuojantis 254 nm bangos ilgio šviesą, kurio srauto energija yra lygi 470 kJ/mol. Ši energija yra didesnė už C-C ir C-H jungčių energijas.

254 nm bangos ilgio šaltiniu polietileno plėvelės buvo švitinamos: 120 val., 168., 216 val., 288 val. ir 360 val.

Po 120 val. dar nematyti skirtumo IR spektruose (14 pav., a). Po 168 val. (14 pav., b) šiek tiek padidėja smailė ties 1716 cm^{-1} . Ji rodo karbonilo (CO) grupę. Iš to, galima manyti, jog polietileno plėvelė pradeda oksiduotis. Po 216 val. (14 pav., c) švitinimo ši smailė padidėja. Galiausiai po 360 val. (14 pav., d) švitinimo CO grupė padidėja daugiausiai, be to, atsiranda nedidelė sugertis ties 3420 cm^{-1} , sąlygota hidroksilo (OH) grupių virpesių.





14 pav. Polietileno IR spektrai po kiekvieno švitinimo.

Iš IR spektrų (14 pav., a – d) matyti, kad po kiekvienos švitinimo trukmės didėja smailė ties 1716 cm^{-1} , kuri atitinka karbonilo (CO) grupės absorbciją.

Tam, kad būtų galima įvertinti oksidacijos laipsnį skaičiuojamas santykis tarp karbonilo grupių smailių optinio tankio (1716 cm^{-1}) ir metileninių grupių smailių optinio tankio (1455 cm^{-1}):

$$KAIN = \frac{D_{1716}}{D_{1455}}.$$

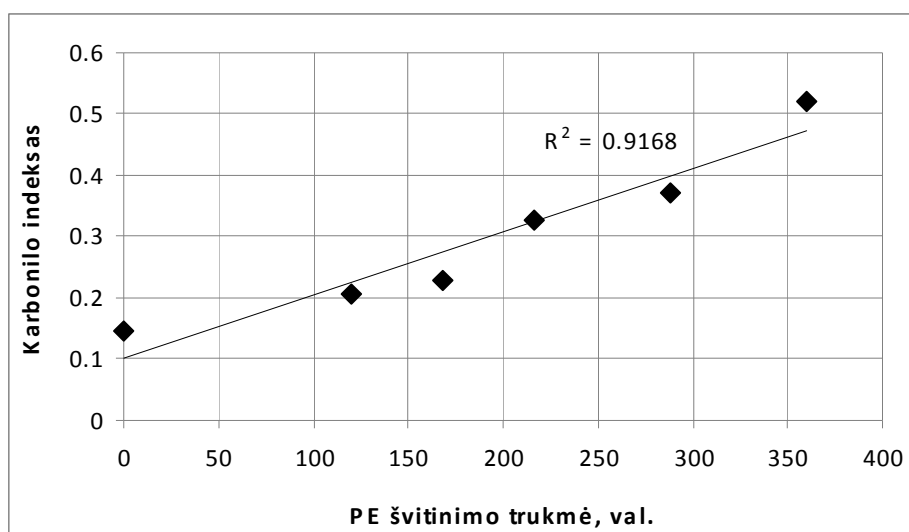
1716 cm^{-1} - viršūnė atitinka karbonilo grupės absorbciją, 1455 cm^{-1} - gretima

intensyvi smailė. Karbonilo indekso (KAIN) duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Optinis tankis ir karbonilo indeksas.

Švitinimo laikas, val.	D vid. ₁₇₁₆	D vid. ₁₄₅₅	Karbonilo indeksas (KAIN)
0	0.054	0.377	0.145
120	0.075	0.364	0.205
168	0.083	0.368	0.227
216	0.114	0.349	0.327
288	0.138	0.374	0.370
360	0.181	0.346	0.521

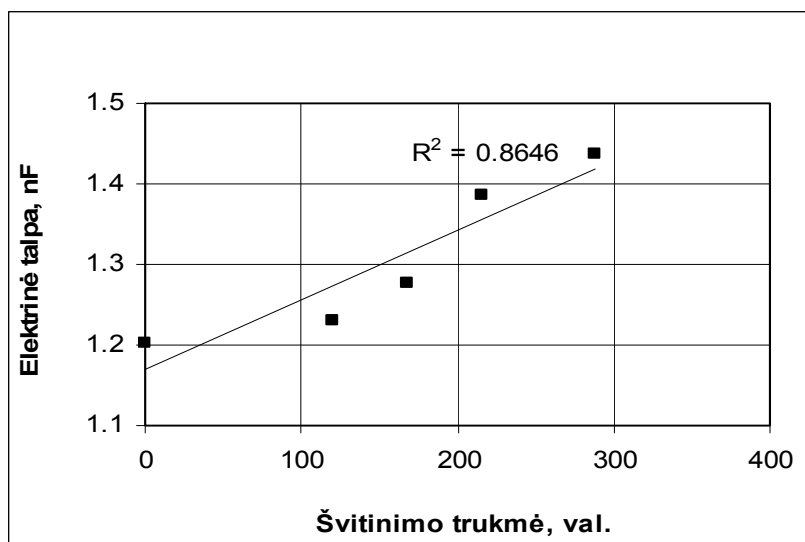
Apskaičiuota karbonilo indekso (KAIN) vidutinė standartinė paklaida 0,04. Taigi, iš 1 lentelės ir 15 pav. matyti, kad karbonilo indeksas (KAIN) didėja ilgėjant švitinimo trukmei. Šis indeksas padidėjo 3,5 karto, ir tai rodo, kad plėvelėje dėl UV spindulių poveikio molekulių lygyje vyksta fotocheminės oksidacijos reakcijos, kurių metu susidaro C=O grupės.



15 pav. Karbonilo indekso priklausomybė nuo švitinimo trukmės.

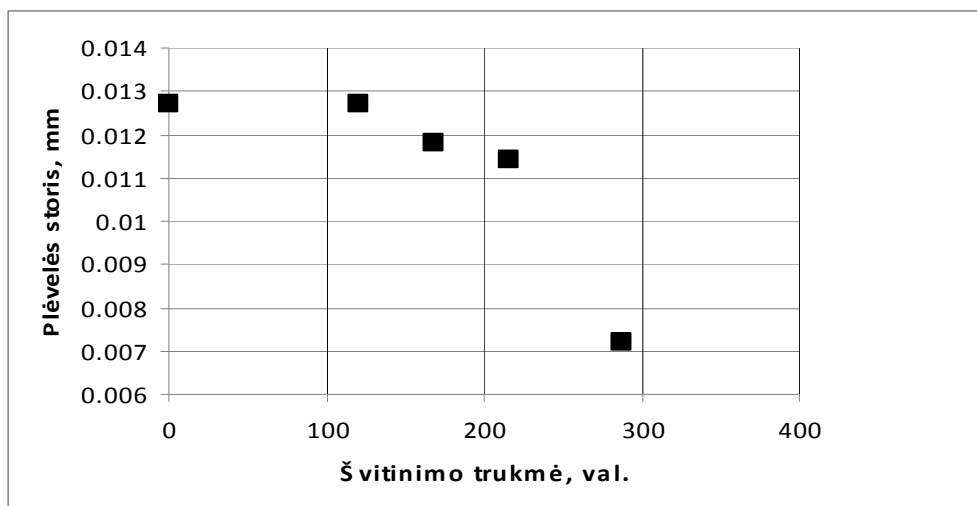
Kad būtų galima pamatyti, kaip polietileno oksidacija keičia jo elektrines savybes lygiagrečiai buvo atlikti polietileno plėvelės elektrinės talpos matavimai. Gauti duomenys pateikti 16 pav. Elektrinė talpa išmatuota su standartinė paklaida 0,04 nF. Ilgėjant švitinimo trukmei

plėvelės elektrinė talpa didėja proporcingai. Todėl galima daryti prielaidą, jog vykstant polietileno plėvelės oksidacijai ir susidarant polinėms karbonilo grupėms didėja polietileno plėvelės santykinė dielektrinė skvarba (ϵ).



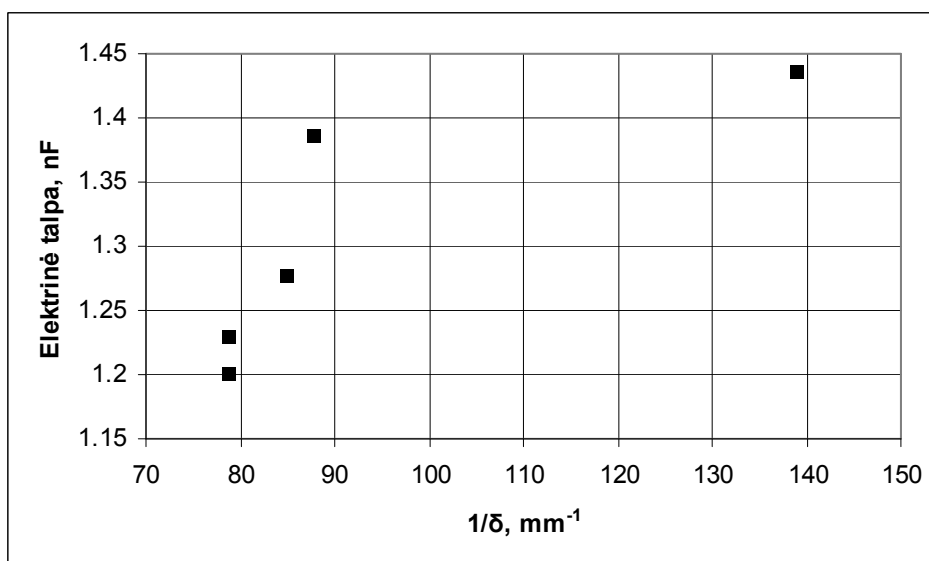
16 pav. Elektrinės talpos priklausomybė nuo švitinimo trukmės.

Bandymų metu buvo pamatuotas plėvelės storis (δ) su standartine paklaida 0,002 mm. Iš 17 pav. matyti, jog laiko intervale 0-120 val. plėvelės storis (δ) nepasikeičia. 120-168 ir 168-216 val. plėvelės storis (δ) šiek tiek sumažėja. 216-288 val. plėvelės storis (δ) smarkiai sumažėja. To priežastimi gali būti tai, kad pasikeičia polietileno plėvelės struktūra, dėl jos oksidacijos ir tikėtina, dėl kristalizacijos.



17 pav. Plėvelės storio priklausomybė nuo švitinimo trukmės.

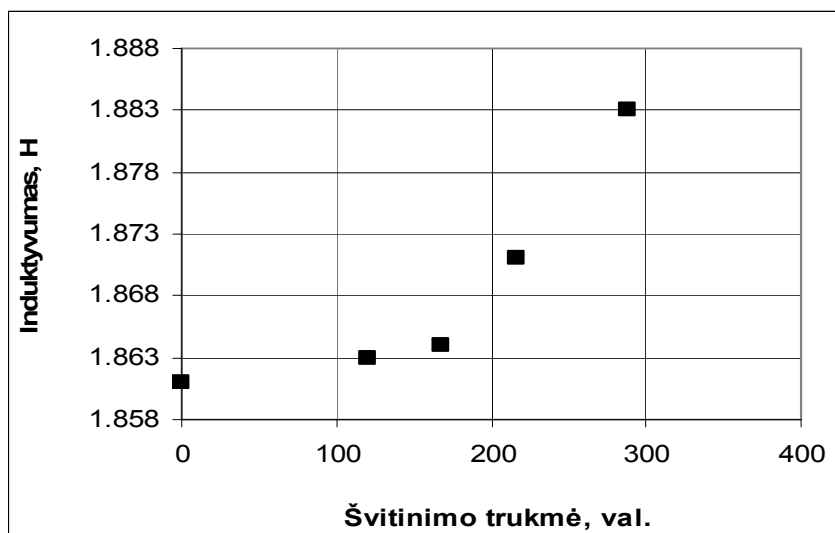
Iš 18 pav. matyti, kad nėra tiesinės priklausomybės polietileno plėvelės elektrinės talpos (C) nuo plėvelės storio ($1/\delta$). Tikėtina, kad didesnę įtaką elektrinės talpos (C) kitimui turi medžiagos santykinė dielektrinė skvarba (ϵ).



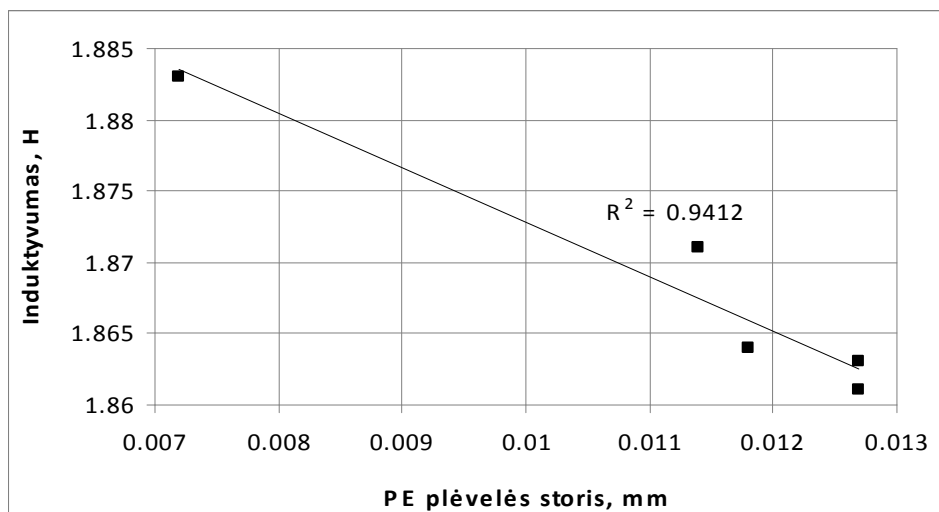
18 pav. Elektrinės talpos priklausomybė nuo plėvelės storio.

Polietileno plėvelės induktyvumo tyrimai parodė, kad švitinant polietileno plėvelę iki 288 val. jos induktyvumas padidėjo nuo 1,861 iki 1,883 H (19 pav.), kai standartinė paklaida 0,04 H. Švitinimo ultravioletiniais spinduliais eigoje plėvelės storis mažėja, o induktyvumas auga (20 pav.).

Nors koreliacijos koeficientas nėra didelis ($R^2=0,9412$), tikėtina, kad vykstant fotooksidacijai induktyvumas priklausė tik nuo polietileno plėvelės storio, bet ne nuo medžiagos santykinės magnetinės skvarbos (μ) pokyčio.



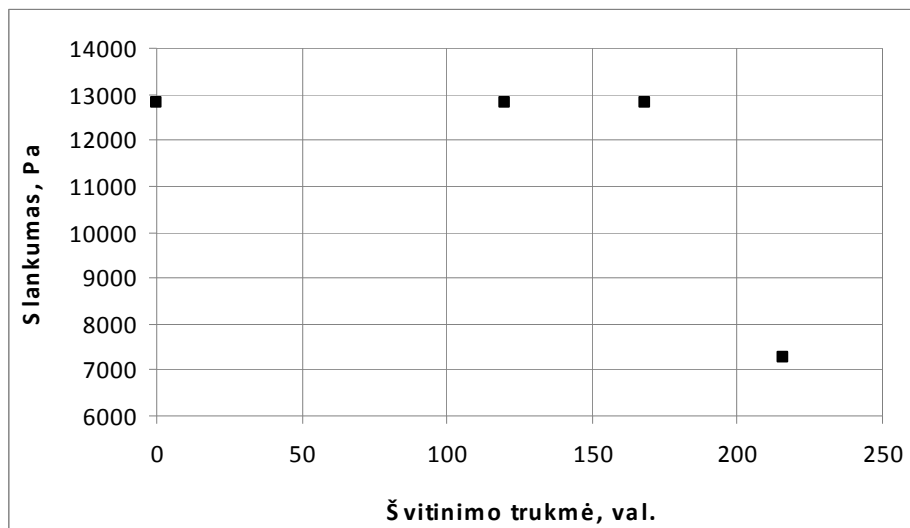
19 pav. Induktyvumo priklausomybė nuo švitinimo trukmės.



20 pav. Induktyvumo priklausomybė nuo plėvelės storio.

Tokios mechaninės savybės, kaip polietileno slankumas (21 pav.) iki 168 val. švitinimo trukmės nesikeičia. Ženklus pokytis įvyksta tik, kai polietileno plėvelė yra švitinta 216 val. Šiuo

atveju slankumas staigiai sumažėja nuo 12800 (Pa) iki 7250 (Pa). Polietileno slankumas sumažėjo 1,8 karto švitinimo trukmę pailginus 48 valandomis.



21 pav. Slankumo priklausomybė nuo švitinimo trukmės.

Galima daryti išvadą, kad švitinant ultravioletine spinduliuote ilgiau nei 168 val. dėl fotooksidacijos polimero grandinės smarkiai sutrumpėja ir prasideda kristalizacija, keičianti medžiagos slankumą ir polietileno plėvelės storį (δ).

IŠVADOS

1. Nagrinėtas ultravioletinės spinduliuotės ($\lambda=360$ nm bei $\lambda=254$ nm) poveikis mažo tankio polietileno plėvelei. IR spektroskopijos metodu ir medžiagos mechaninių bei feromagnetinių tyrimų metodais buvo lyginami švitintų (120 val., 168 val., 216 val., 288 val., 360 val.) ir nešvitintų polietileno plėvelės bandinių infraraudonieji spektrai, elektrinė talpa, induktyvumas, slankumas bei polietileno plėvelės soris.

2. Polietileno oksidaciją sukelia 254 nm bangos ilgio UV spinduliai. Susidaro karbonilinės (C=O) grupės, kurių kiekis didėja proporcingai švitinimo trukmei.

3. Polietileno plėvelės elektrinė talpa koreliuoja su oksidacijos laipsnio didėjimu.

4. Polietileno plėvelės induktyvumas ilgėjant švitinimo trukmei didėja ir koreliuoja su polietileno plėvelės storio kitimu.

5. Polietileno plėvelės slankumas nesikeičia iki 216 val. švitinimo trukmės. Pailginus švitinimo trukmę polietileno plėvelės slankumas staigiai sumažėja, tikėtina dėl kristalizacijos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Bareišis, J., Tričys, V. *Polimerų ir kompozitų mechanika*. ŠU leidykla. 2003. p. 27 – 28.
2. Višniakov, N. *Polimerinės medžiagos ir jų jungimas*. Vilnius. Technika. 2005. p. 6 – 17.
3. Corrales, T., Atalina, F., Peinado, C., Allen, N. S., Fontan, E. *Photooxidative and Thermal Degradation of Polyethylenes: Interrelationship by Chemiluminescence, Thermal Gravimetric Analysis and FTIR Data*. Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry. 2002. p. 213 – 224.
4. Martin L. K. , Yang C. Q. *Infrared Spectroscopy Studies of the Photooxidation of a Polyethylene Nonwoven Fabric*. J. of Environ. Polym. Degradation. 1994. Vol. 2, No 2. p. 153-160.
5. Salem M. A., Farouk H., Kashif I. *Physicochemical Changes in UV- Exposed Low Density Polyethylene Films*. Macromolecular Research. 2002. Vol. 10, No. 3. p. 168-173.
6. Salem M. A. *Mecahnical Properties of UV – Irradiated Low – Density Polyethylene Films Formulated With Carbon Black and Titanium Dioxide*. Egypt. J. Sol. Vol. (24). (2). 2001. p. 141–150.
7. Andrady A.L., Pegram J. E., Tropsha Y. *Changes in Carbonyl Index and Average Molecular Weight on Embrittlement of Enhanced- Photodegradable Polyethylenes*. J. of Environ. Polym. Degradation. 1993. Vol. 1, No. 3. p.171-179.
8. Reddy M. M., Gupta R. K., Gupta R. K., Bhattacharya S. N., Parthasarathy R. *Abiotic Oxidation Studies of Oxo- biodegradable Polyethylene*. J. Polym. Environ. 2008. p. 27-34.
9. Bereišaitė, R., Ragelienė, L. *Audinių, pagamintų iš vilnos ir vilnos/poliesterio mišinio, atsparumas aplinkos poveikiui*. Cheminė technologija. 2010. Nr. 3-4 (56). p. 25-29.
10. Žiriakovas, V. *Organinė chemija*. Vilnius. Mintis. 1968. p. 311 –312.
11. Žemaitaitis, A. *Polimerų fizika ir chemija*. Kaunas. Technologija. 2001. p. 482 –487.
12. Čitokienė, I., Labanauskas, L., Žilinskas, A. *Organinių junginių spektrinė analizė*. Vilnius. Vilniaus universiteto leidykla. 2008. p. 27, 47 – 50.
13. Makuška, R., Buika, G., Budrienė, S., Vareikis, A. ir kt. *Polimerų sintezė ir tyrimas*. Vilnius. Vilniaus universiteto leidykla. 2006. p. 214, 220 – 233, 236 – 237, 241, 303 –307, 311 – 312.

14. Snively, D. L., Dubsky, J. *Near – IR Spectra of Polyethylene, Polyethylene Glycol, and Polyvinylethyl Ether*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. Vol. 34. 1996. p. 2575 – 2579.
15. Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. USA. 2000.
16. Buika G., Getautis V., Martynaitis V., Rutkauskas K. *Organinių junginių spektroskopija*. 2004. p. 66-69.
17. Kazanavičius K., Tričys V. *Aprangos medžiagų fizikinių savybių nustatymo naujų galimybių tyrimas*. Jaunųjų mokslininkų darbai. Nr. 3 (28). 2010. p. 61-64.