

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:(539.3+539.4):(535-31+53.096)

DOI 10.26456/vtchem2024.1.1

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ УФ ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Е.К. Мельник¹, С.В. Бронников²

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», г. Санкт-Петербург

²ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН»,
г. Санкт-Петербург

Исследованы механические свойства пленок полиэтилена низкой плотности в зависимости от длительности их УФ облучения и температуры. Результаты механических испытаний сопоставлены с результатами исследования облученных пленок методом ИК спектроскопии. Установлено, что изменение механических свойств в ходе их УФ облучения обусловлено протеканием фотоокислительных реакций деструкции.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, механические свойства, ИК спектроскопия.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – один наиболее широко используемых полимерных материалов для производства контейнеров, пленок, труб и покрытий благодаря своим высоким механическим свойствам, высокой хемостойкости, низкой стоимости, хорошей перерабатываемости в изделия [1]. При эксплуатации на открытом воздухе полимерных изделий они подвергаются воздействию атмосферных факторов, таких как солнечное излучение, влажность, окисление кислородом воздуха, перепаду температур и механическим воздействиям, которые вызывают необратимые изменения свойств изделий. Среди перечисленных факторов УФ излучение играет ключевую роль в деструкции полимеров.

Долговечность, т.е. сохранение исходных характеристик полимерных изделий в процессе их использования, является ключевым фактором их надежной эксплуатации. Среди важнейших характеристик промышленных полимеров являются их механические свойства. Для изучения изменения механических свойств полимеров в процессе их эксплуатации их подвергают искусственному старению под действием УФ облучения при повышенных температурах. Процессы, происходящие при этом, подобны тем, что происходят в полимерном изделии в ходе его эксплуатации на открытом воздухе [2].

Известно, что в ходе УФ облучения полимеров происходят фотохимические реакции, которые вызывают разрыв цепей макромолекул и снижение молекулярной массы полимера. Изменение химического строения влияет на механические свойства полимеров. На начальном этапе фотоокислительной деструкции может происходить увеличение прочности полимера [3] за счет взаимодействия свободных радикалов, образующих пространственные структуры. На последующих этапах деструкции происходит снижение молекулярной массы полимера, что приводит к уменьшению эластичности, снижению его прочности и предела текучести полимера [4].

В связи с вышесказанным, изучение влияния продолжительности УФ облучения при повышенных температурах на механические свойства полимеров является актуальным как с научной, так и с практической точек зрения.

В настоящей работе представлены результаты исследования механических свойств пленок ПЭНП, подвергнутых длительному воздействию УФ излучения, в том числе, при повышенных температурах. Для объяснения изменения механических свойств облученных пленок результаты механических испытаний сопоставлены с результатами их исследования методом ИК спектроскопии.

Экспериментальная часть

Пленки ПЭНП толщиной 32 мкм были получены путем экструзии расплава ПЭНП коммерческой марки 15303-003 (производитель – «Сибур»). По данным производителя, температура стеклования данной марки ПЭНП – -21°C , температура плавления – 105°C . Перед испытаниями образцы пленок хранились в атмосферном воздухе при 20°C при относительной влажности 60%.

Пленки подвергались непрерывному УФ облучению в течение 20, 40 и 60 сут. с использованием УФ излучателя ОУФБ-04 («Солнышко», Нижний Новгород), спектральный диапазон излучения 180-275 нм, Мощность УФ излучения лампы ДКБУ-9 на расстоянии 0.5 м от поверхности образцов составляла 1.4 кВт/м^2 . Температура поверхности, на которой располагались пленки в ходе УФ излучения, составляла 20, 40 и 60°C .

Механические свойства пленок определяли с использованием Универсальной испытательной машины 2166 Р-5 («Точприбор», Иваново) при скорости растяжения 50 мм/мин. Ширина образцов для испытаний составляла 5.0 ± 0.2 мм, длина измерительной базы – 50 мм.

Из кривых напряжение–деформация определяли предел текучести σ_{T} , модуль Юнга E , предел прочности σ_{p} и удлинение при разрыве ε . С учетом изменения площади поперечного сечения пленок при растяжении оценивали истинный предел прочности как $\sigma_{\text{p}} = \sigma_{\text{p3}}(1 + \varepsilon)$, а истинное удлинение при разрыве как $\varepsilon = (1 + \varepsilon_3)$, где σ_{p3} – экспериментально

определенное значение предела прочности, а ε_3 – экспериментально определенное значение удлинения при разрыве [5]. Погрешность измерений не превышала 5%. Среднее значение механических характеристик определяли по результатам не менее 10 испытаний.

Исследование исходных и УФ облученных пленок методом ИК спектроскопии осуществляли с использованием Фурье-ИК спектрометра IR Prestige («Shimadzu», Япония) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне от 500 до 4100 см^{-1} .

Обработку экспериментальных данных осуществляли с использованием программы OriginPro 8.6.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а в качестве примера приведены полные кривые напряжение–деформация, исходной пленки ПЭНП и пленки ПЭНП, подвергнутой УФ облучению в течение 60 сут. при температуре 20°C, а на рис. 1б – начальные участки кривых. Обнаруживается существенное охрупчивание облученных пленок и снижение их предела прочности.

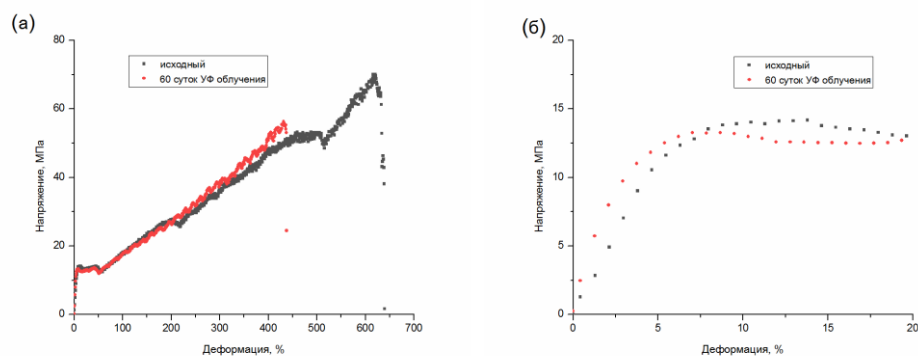


Рис. 1. Полные (а) и начальные участки (б) кривых напряжение–деформация исходной пленки ПЭНП и пленки ПЭНП, подвергнутой УФ облучению в течение 60 сут, при температуре 20 °С

Сводные результаты механических испытаний пленок ПЭНП, подвергнутых УФ излучению в течение 0, 20, 40 и 60 сут. при температурах 20, 40 и 60 °С приведены на гистограммах, представленных на рис. 2.

Видно, что при каждой температуре происходит закономерное (предположительно – линейное) увеличение модуля Юнга и предела текучести с увеличением продолжительности УФ облучения. В то же время, предел прочности и удлинение при разрыве закономерно уменьшаются с возрастанием длительности УФ облучения. Влияние температуры для образцов, подвергнутых УФ облучению в течение различного времени, проявляется в снижении значений модуля Юнга, предела текучести и предела прочности, в то время как удлинение при

разрыве демонстрирует обратную тенденцию: возрастание с ростом температуры.

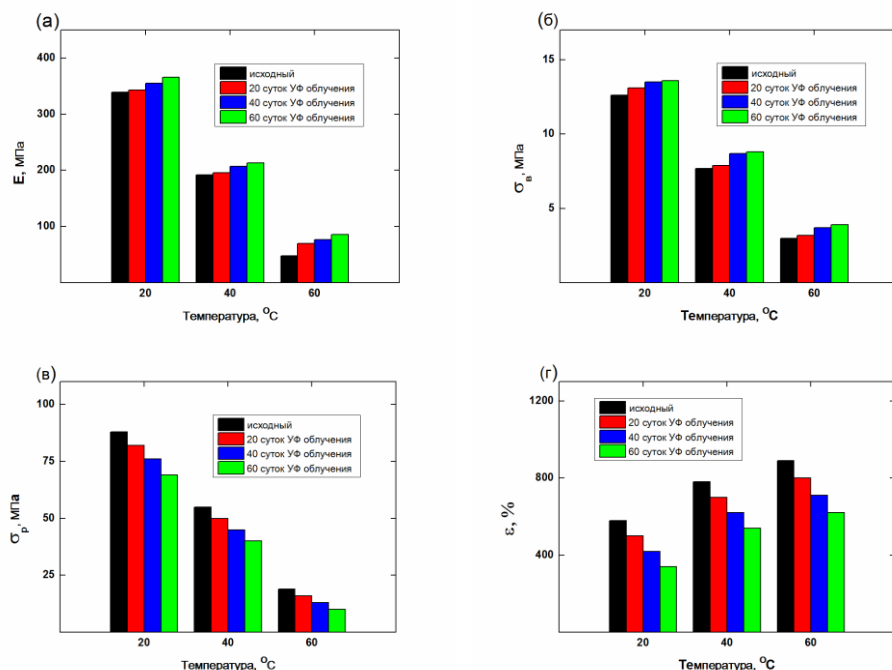


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга (а), предела текучести (б), предела прочности (в) и удлинения при разрыве пленок ПЭНП от продолжительности УФ облучения и температуры

Влияние продолжительности УФ облучения на химическое строение ПЭНП обнаруживается на ИК спектрах исходной пленки ПЭНП и пленок, подвергнутых УФ облучению в течение 20, 40 и 60 сут., представленных на рис. 3.

ИК спектры ПЭНП характеризуются наличием трех характерных дублетов, соответствующих поглощению метиленовых (CH_2) групп: 730 и 718 см^{-1} , 1472 и 1460 см^{-1} , 2822 и 2810 см^{-1} . Полоса поглощения 1387 см^{-1} приписана к колебаниям метильных ($-\text{CH}_3$) групп. Другие характерные пики включают полосы поглощения винильных групп ($-\text{C}=\text{C}$) в области $1000\text{-}900 \text{ см}^{-1}$, карбонильных групп ($-\text{C}=\text{O}$) в области $1800\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ и гидроксильных групп ($-\text{OH}$) в области $3600\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$ [6]. Увеличение интенсивности полос поглощения, характеризующих метильные, винильные и гидроксильные группы, с возрастанием времени УФ облучения свидетельствует об интенсификации процессов фотоокислительной деструкции, происходящих в исследуемом полимере.

Таким образом, в результате выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С возрастанием длительности УФ облучения значения модуля Юнга и предела текучести пленок ПЭНП возрастают, в то время как значения предела прочности и удлинения уменьшаются.

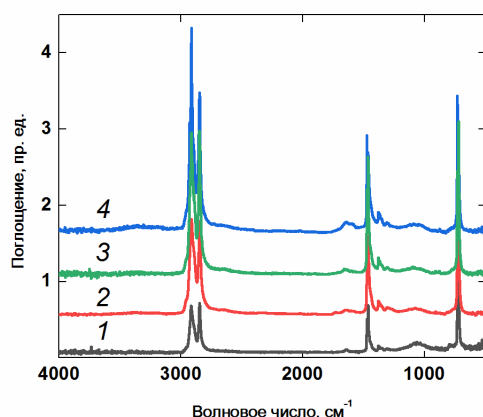


Рис. 3. ИК спектры исходной пленки ПЭНП (1) и пленок ПЭНП, подвергнутых УФ облучению в течение 20 (2), 40 (3) и 60 (4) сут.

2. Увеличение температуры образцов, подвергнутых УФ облучению, приводит к снижению значений модуля Юнга, предела текучести и предела прочности, в то время как значения удлинения при разрыве возрастают с ростом температуры.

3. Обнаруженные закономерности изменения механических свойств пленок ПЭНП обусловлены протеканием фотоокислительных реакций деструкции, продукты которых обнаружены в ИК спектрах пленок ПЭНП.

Список литературы

1. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
2. F. Carrasco, P. Pages, S. Pascual, X. Colom // Eur. Polym. J. 2001, V.37 (7) P.1457–1464.
3. A.K. Rodriguez, B. Mansoor, G. Ayoub, X. Colin, A.A. Benzerga // Polym. Degrad. Stabil. 2020, V.180, Paper 109185.
4. B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu // Polym. Degrad. Stabil. 2007, V.92 (2), P. 231–238.
5. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин. – М.: Химия, 1985. – 208 с.
6. A. Fairbrother, H.-C. Hsueh, J.H. Kim, D. Jacobs, L. Perry, D. Goodwin, C. White, S. Watson, L.-P. Sung // Polym. Degrad. Stabil. 2019, V.165, P. 153–160.

Об авторах:

МЕЛЬНИК Егор Кириллович – студент кафедры наземных транспортно-технологических машин, автомобильно-дорожный факультет ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» (190005, г. Санкт-Петербург, 2-ая Красноармейская ул., д. 4); e-mail: yegorkinmelnik@gmail.com.

БРОННИКОВ Сергей Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (199004, г. Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова, д. 31); e-mail: sergebronnikov@gmail.com.

EFFECT OF UV IRRADIATION DURATION AND TEMPERATURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE

E.K. Melnik¹, S.V. Bronnikov²

¹Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering,
St. Petersburg

² Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds,
St. Petersburg

Mechanical properties of the low density polyethylene films were investigated as a function of their UV irradiation duration and temperature. The results obtained were compared with the results of IR spectroscopy investigations. Variation in the mechanical properties in the course of UV irradiation was shown to depend on ongoing photo-oxidative destructive reactions.

Keywords: *low density polyethylene, mechanical properties at tension, IR spectroscopy, temperature.*

Дата поступления в редакцию: 15.02.2024.

Дата принятия в печать: 22.02.2024.