

# Hodnocení vlivu působení UV záření na chemickou strukturu a termické vlastnosti PE a PE/HNT

Petr Kadlec

Katedra technologií a měření  
Fakulta elektrotechnická  
Západočeská univerzita v Plzni  
kadlec6@ket.zcu.cz

## Influence of UV Radiation on Chemical Structure and Thermal Properties of PE and PE/HNT

**Abstract** – This paper deals with the degradation of two type of polyethylene (PE) and composites (PE/HNT) which composed of the specific type of polyethylene as a matrix and of the halloysite nanotubes as an innovative clay filler. Attention is paid specifically to the degradation of tested materials in the oxidation atmosphere under ultraviolet (UV) radiation with defined emission spectrum. The laboratory experiment of material degradation based on significant photo-oxidation processes is carried out. This experiment simulates a significantly accelerated degradation of the materials, which is exposed to sunlight, to some degree. The evaluation of changes in the chemical structure of tested materials is performed via infrared spectroscopy with Fourier transform. Subsequently, thermal analyses are used to determine the influence of the UV radiation exposure on the thermo-oxidative stability (thermal properties) of tested materials. The main aim is to verify the influence of the presence of clay filler on the photo-oxidation of polyethylene.

**Keywords** – Composite; Halloysite Nanotubes; Infrared Spectroscopy; Photo-oxidation; Polyethylene; Simultaneous Thermal Analysis; Ultraviolet Radiation.

### I. ÚVOD

Při plánování aplikace polymeru či kompozitu s polymerní matricí v technické praxi je mnohdy nezbytné nejen zjišťovat a vyhodnocovat chemickou strukturu a související materiálové vlastnosti v dodaném stavu, ale též je velmi důležité uvažovat životnost daného materiálu. Životnost materiálů obecně ovlivňují degradační procesy vyvolané působením okolního prostředí. Mechanismy probíhající degradace se liší v závislosti na typu atmosféry, přítomnosti chemicky reaktivních látek, teplotě okolí a v neposlední řadě též na charakteru elektromagnetického záření, kterému je materiál vystaven. Při řešení degradace polymerních materiálů je možné za jedno z nejnebezpečnějších záření považovat záření s intenzivními spektrálními pásy v ultrafialové oblasti, která je běžně vymezena vlnovými délkami 200 nm a 400 nm [1]. Intervalu vlnových délek UV záření odpovídá interval energií, ve kterém se nachází energie shodné s vazebnými energiemi nejběžnějších chemických vazeb v polymerech. Dodáním energie shodující se s energií vazby v polymeru může dojít k rozrušení této vazby, k postupné změně chemické struktury polymeru a ztrátě užitečných vlastností. UV záření je složkou slunečního záření a jeho působení je třeba uvažovat při vystavení polymerů běžným klimatickým vlivům.

V případě umístění polymerního materiálu v oxidující atmosféře začne probíhat řetězová radikálová reakce, kterou popisuje např. [2]. Tato radikálová reakce může být následně urychlována dalšími faktory, mezi které patří právě i působení záření. Při

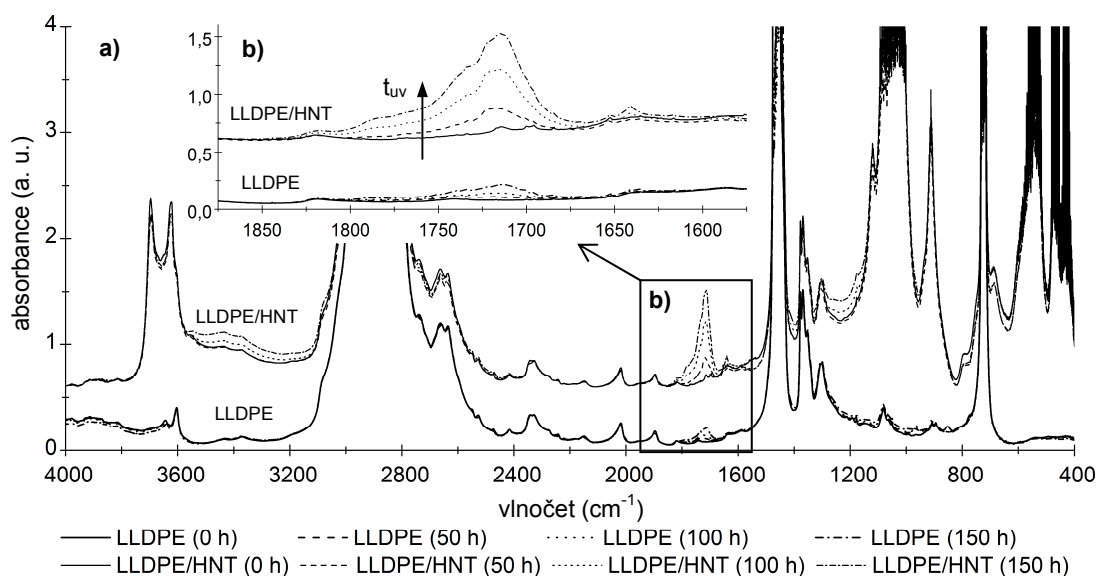
působení UV (případně slunečního) záření dochází k tzv. foto-oxidaci. Pokud se místo záření stane dalším klíčovým faktorem degradace vysoká teplota, tak lze hovořit o tzv. termo-oxidaci. Mechanismy zmíněných oxidačních procesů jsou již pro běžné polymery podrobně popsány. Jejich popis se však výrazně komplikuje po přidání aditiv, mezi které patří i v tomto článku zmiňované jílové plnivo. Chemické reakce probíhající při foto-oxidaci PE uvádí [3] a o vlivu přidání jílového plniva na oxidaci PE pojednává [4].

## II. EXPERIMENT

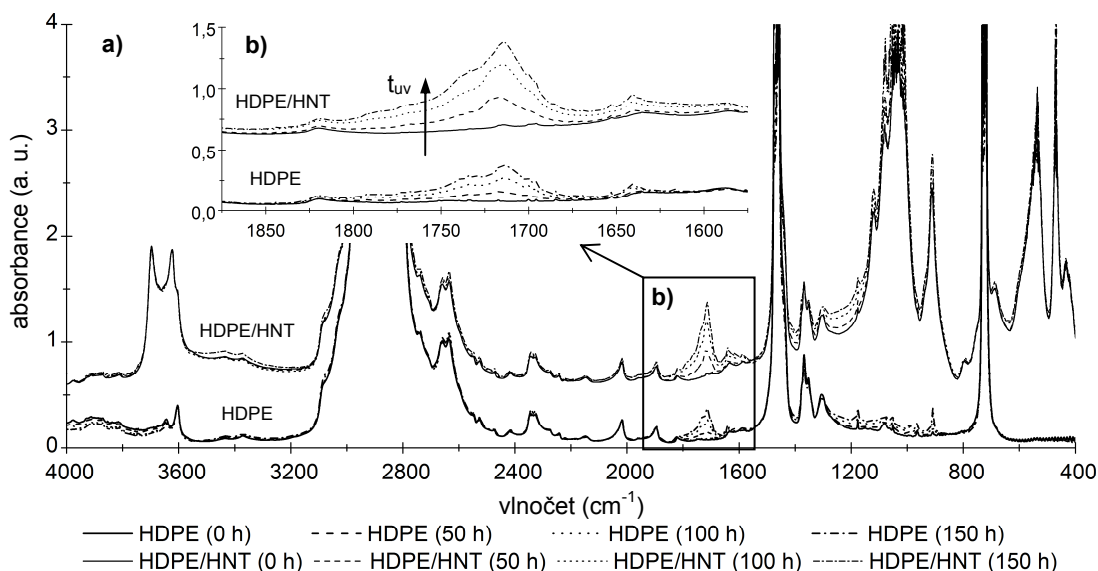
V rámci experimentu byly testovány celkem čtyři odlišné materiály. Dva materiály představují čisté polyetyleny, kdy první je lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE) s hustotou  $926 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  připravený kopolymerací etylenu s 1-hexenem a druhý je vysokohustotní polyetylen (HDPE) s hustotou  $956 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  vyráběný polymerací v plynné fázi jako homopolymer se základní stabilizací. Zbývající testované materiály reprezentují kompozity. Prvním kompozitem je LLDPE se 7% hmotnostním podílem jílového plniva a druhým kompozitem je HDPE se shodným hmotnostním podílem jílového plniva. Použité jílové plnivo s obchodním názvem Dragonite HP je těženo společností Applied Minerals v USA. Toto plnivo tvoří především halloysit v tubulární formě (halloysite nanotubes – HNT). Základní útvary HNT představují nanotrubičky tvořené stočenou aluminosilikátovou vrstvou s meziprostorem, v kterém se mohou vyskytovat molekuly vody. Chemický vzorec HNT je  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  [5]. Testované materiály byly zpracovány extruzí do podoby fólií o tloušťce  $0,30\pm 0,05 \text{ mm}$ .

Všechny testované materiály byly vystaveny působení UV záření, jehož zdrojem je trojice v jedné rovině umístěných fluorescenčních trubcových lamp (TL20W/12 RS SLV/25, výrobce Philips) generující UV záření především v rozsahu vlnových délek od 290 nm do 320 nm s výkonovým maximem při 302 nm. Ozařované fólie čtvercového tvaru s délkou hrany 35 mm byly umístěny v rovině rovnoběžné s rovinou trubcových lamp ve vzdálenosti menší než 10 cm. K ozařování vzorků docházelo ve třech navazujících (s přestávkou pro provedení měření) časových intervalech trvajících 50 h.

Všechny vzorky byly v dodaném stavu (v *Obrázcích* označeno 0 h) a následně po skončení jednotlivých časových intervalů ozařování (50 h, 100 h a 150 h) podrobeny infračervené spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR) pomocí spektrometru Nicolet 380 výrobce Thermo Scientific. Měření bylo realizováno v transmisním režimu s rozlišením  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Získané spektrogramy jsou uvedeny na *Obrázcích I. a II.*



**Obrázek I. Infračervená spektra pro materiály tvořené LLDPE:**  
**a) celková spektra, b) detail oblasti s projevy foto-oxidace (od  $1900 \text{ cm}^{-1}$  do  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ).**

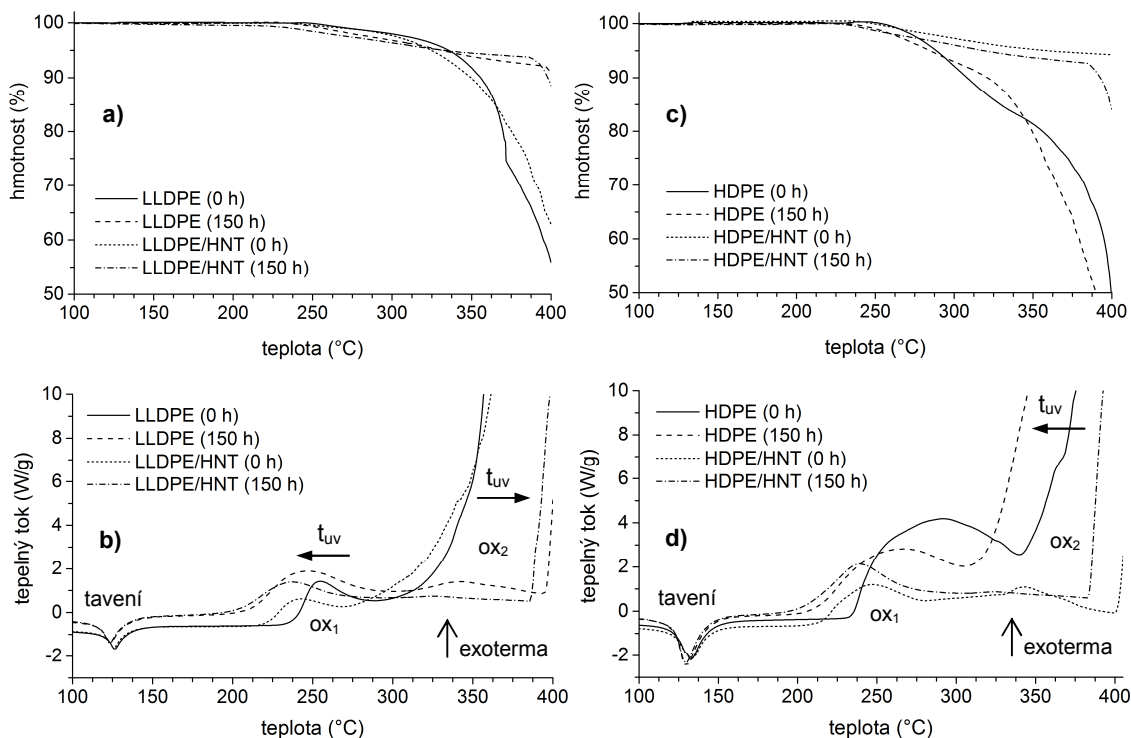


**Obrázek II. Infračervená spektra pro materiály tvořené HDPE:**

**a) celková spektra, b) detail oblasti s projevy foto-oxidace (od 1900 cm<sup>-1</sup> do 1500 cm<sup>-1</sup>).**

Základní spektrogramy jsou doplněny o detail oblasti pro vlnočty od 1900 cm<sup>-1</sup> do 1500 cm<sup>-1</sup>, v které jsou hodnoceny projevy degradace. Minimální projevy zaznamenané při jiných vlnočtech jsou v tomto textu zanedbány. Měření pomocí FTIR byla pro jeden materiál provedena vždy na shodném vzorku shodně umístěném v měřicím přípravku.

Před a po vystavení vzorků UV záření po dobu 150 h bylo realizováno měření pomocí simultánní termické analýzy provedené přístrojem SDT Q600 výrobce TA Instruments. Měření proběhla se vzorky o hmotnosti 9,0±0,1 mg ve vzduchu (průtok 100 ml/min), při rychlosti ohřevu 10 °C/min a v teplotním rozsahu od teploty přibližně 21 °C do 600 °C. Na *Obrázku III.* jsou uvedeny průběhy vývoje hmotnosti (křivky TGA) a tepelného toku (křivky DSC) v omezeném teplotním rozsahu. Tento teplotní rozsah je zvolen tak, aby bylo zobrazeno tavení a viditelné změny počátečních projevů



**Obrázek III. Detaily záznamů simultánních termických analýz pro oblast tavení, první zaznamenané oxidace (ox<sub>1</sub>) a začátku hlavní oxidace (ox<sub>2</sub>) použitého PE:**

**a) TGA a b) DSC pro materiály s LLDPE, c) TGA a d) DSC pro materiály s HDPE.**

termo-oxidace (termo-oxidační stability), které způsobilo vystavení vzorků UV záření. V nezobrazené oblasti teplot nad 400 °C probíhá úplná dekompozici polyetylenů, dohořívání sazí a při teplotě nad 530 °C je hmotnostní reziduum nulové. U kompozitů dochází v oblasti teplot nad 400 °C navíc k dehydroxylaci plniva a hmotnostní reziduum při teplotě 600 °C činí cca 85 % hmotnosti plniva přidaného do polymeru při výrobě.

### III. ZHODNOCENÍ EXPERIMENTU

Z výsledků FTIR měření je patrný nárůst výskytu určitých chemických skupin v chemické struktuře materiálů zapříčiněný postupným ozařováním testovaných vzorků, který se shoduje s teoretickými předpoklady. Vliv délky časového intervalu ozařování ( $t_{uv}$ ) na průběhy záznamů na *Obrázcích* vizuálně znázorňuje plná šipka. Spektrogramy uvedené na *Obrázcích Ib. a Iib.* dokazují především zvyšování výskytu karbonylových, karboxylových či esterových skupin a peroxykyselin ozařováním [3]. Nejvýraznější je zvýšení intenzity spektrálního pásu s centrálním vlnočtem 1715  $\text{cm}^{-1}$ , který souvisí s karbonylovou skupinou umístěnou mezi dvojicí methylenových skupin [3]. Vliv foto-oxidační degradace na chemickou strukturu LLDPE je méně výrazný než u HDPE. V případě přidání jílového plniva však dochází k výraznému urychlení tvorby produktů degradace UV zářením, což může souviset s tvorbou volných radikálů, jejichž vznik je iniciován interakcí polymeru a plniva [4]. Výsledky simultánních termických analýz ukazují relativně výraznou změnu chování materiálů vystavených působení UV záření po dobu 150 h oproti neozařeným materiálům při řízeném teplotním namáhání. Tato změna chování se projevuje u všech materiálů mírným poklesem teploty tavení (jednotky °C) a větším poklesem teploty (v řádu desítek °C) počátku prvního zjištěného oxidačního děje ( $ox_1$ ), který je nejvýraznější u HDPE. V případě HDPE/HNT a HDPE je zjištěn očekávaný posun počátku hlavní oxidace ( $ox_2$ ) do nižších teplot. Velmi zajímavé je však zjištění, že u LLDPE/HNT a LLDPE dochází po ozáření k posunu počátku hlavního oxidačního děje do vyšších teplot. Tato skutečnost může souviset s výraznějším síťováním daného typu PE vlivem UV záření a bude předmětem dalšího výzkumu. Aktuálně byl však splněn cíl článku prokázat vliv plniva na foto-oxidaci PE.

### PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl s podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR v rámci projektu RICE – Nové technologie a koncepce pro inteligentní systémy, číslo projektu LO1607. Dále byl podpořen grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2015-020 „Technologické a materiálové systémy v elektrotechnice” a grantem na podporu studentských vědeckých konferencí SVK-2017-008.

### LITERATURA

- [1] KITSINELIS, Spiros. "Light Sources: Basics of Lighting Technologies and Applications". Boca Raton: CRC Press, 2015. ISBN: 978-1-4822-4369-7.
- [2] ZWEIFEL, Hans. "Stabilization of Polymeric Materials". Berlin: Springer-Verlag, 1998. ISBN: 978-3-642-80307-9.
- [3] DOLEŽEL, Břetislav. "Odolnost plastů a pryží". Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981. 710 s. Makromolekulární látky, svazek 32.
- [4] LOMAKIN, Sergei Modestovich, NOVOKSHONOVA, Lyudmila, BREVNOV, Peter a SHCHEGOLIKHIN, Alexander. "Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization". Journal of Materials Science. 2008, ročník 43, č. 4, s. 1340-1353. DOI: 10.1007/s10853-007-2295-1.
- [5] ANNABI-BERGAYA, Faïza, THENG, Benny K. G. a LAGALY, Gerhard. "Handbook of Clay Science". Amsterdam: Elsevier, 2006. 1248 s. ISBN: 978-0-08-044183-2.