

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ УСТАЛОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАЧАЛЬНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ**

**А. В. Орехов**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*  
a.orekhov@spbu.ru

**Аннотация.** Основываясь на подобию экспериментальных кривых снижения прочности полимеров с фотоактивными наночастицами при облучении светом и кривых многоциклового усталости металлов, можно предположить, что эти процессы в определённой степени аналогичны. Поэтому под «фотокаталитической усталостью» понимается частный случай фотодеградации полимеров, содержащих фотокатализаторы, связанный только со снижением их механической прочности. Изучается задача математического моделирования изменения механических свойств таких композитов, при условии их кратковременного упрочнения в начале экспозиции. В качестве модельного материала рассматриваются волокна полиамида с наночастицами диоксида титана.

### **Введение**

Явление фотодеградации полимеров связано с их облучением светом солнечного диапазона. Оно вызывает изменения различных свойств полимеров: обесцвечивание, увеличение шероховатости поверхности, охрупчивание материала, снижение прочности при долговременной экспозиции [1, 2]. Описанные изменения характерны как для чистых полимеров (без примесей), так и для полимерных композитов, в том числе и с добавлением фотоактивных наночастиц: диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), титанатов ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ), оксида цинка ( $\text{ZnO}$ ), оксида железа(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и др. Нанокompозиты включающие фотокатализаторы представляют большой интерес для теоретического исследования и практического применения. Введение в объём или на поверхность полимера этих наночастиц позволяет изменять его оптические, электрофизические и механические свойства. При этом необходимо учитывать полупроводниковую природу оксидов и, следовательно, возможность их перехода при поглощении квантов света в электрон-возбуждённое состояние, выход из которого вероятен, в том числе, через окислительно-восстановительные реакции с молекулами-соседями [3]. Последнее ведёт к изменениям в полимере, которые сказываются на его прочности. Из работ Рэнби, Рабека [1] и Эгертона [4] можно сделать вывод, что ответственными за разрушение полимеров под воздействием солнечного света являются поверхностные реакции, в частности, с водой и кислородом, инициируемые фотовозбуждёнными полупроводниками.

Для полимеров молекулы фотокатализатора можно рассматривать как точки возникновения дислокаций, которые порождают концентрации напряжений. С другой стороны, если рассмотреть абстрактный металлический образец, то внутри него всегда присутствуют местные дислокации, из-за которых структура материала искажается. При приложении внешней циклической нагрузки происходит перемещение дислокаций и при некотором критическом значении касательных напряжений появляются новые дислокации и зарождаются первичные микроскопические трещины. В настоящее время существует несколько теорий усталостного разрушения, но эксперименты и теория показывают, что формирование локальных концентрации напряжений является одним из основных факторов, ответственных за образование и расширение усталостных трещин [5]. Учитывая подобие экспериментальных кривых снижения прочности полимеров с фотоактивными наночастицами, под воздействием света солнечного диапазона [6] и кривых Вёлера, можно предположить, что эти процессы в определённой степени аналогичны. Поэтому «фотокаталитической усталостью» полимеров с фотоактивными наночастицами можно назвать частный случай их фотодеградации, связанный только со снижением механической прочности [7, 8].

### **Модель фотокаталитической усталости для нанокompозитов с начальным упрочнением**

В работах [8, 9] была построена и проверена в вычислительных экспериментах математическая модель фотокаталитической усталости для волокон полипропилена и полиэстера с добавлением наночастиц диоксида титана. В качестве прототипа была использована одночленная модель многоциклового усталости для элементов конструкций с концентрацией напряжений, предложенная Степновым и Наумкиным [5]. Для полипропилена и полиэстера с наночастицами фотокатализатора характерно монотонное снижение прочности. Применимость предложенной модели фотокаталитической усталости для данного случая подтверждается примером аппроксимации модельных данных. Погрешность приближения экспериментальных значений прочности для полипропилена с наночастицами  $\text{TiO}_2$  составила менее 1,22%, а для образцов полиэстера — менее 1,99% [9].

Но предложенная модель не является универсальной, так как не охватывает все возможные формы прочностного поведения полимеров с фотоактивными добавками при облучении светом солнечного диапазона. Например, она не применима для аппроксимации изменения прочности образцов на основе хлопка или

полиамида с наночастицами диоксида титана [7, 9], для которых наблюдается кратковременное упрочнение в начальный период экспозиции [6].

Рассмотрим задачу аппроксимации изменения прочности нанокompозита на основе полиамида с добавлением  $\text{TiO}_2$ . Для её решения используем двучленную модель, представляющую из себя разность непрерывных функций от времени, имеющих на бесконечности одинаковые пределы, равные единице.

$$f(t) = C \left( \frac{1 + bat + (at)^k}{1 + (at)^k} - (1 - e^{-at}) \right). \quad (1)$$

При положительных значениях коэффициентов (экспериментальных параметров модели):  $a, b, k, C$  эта функция сначала монотонно возрастает до максимального значения, а затем монотонно убывает, имеет точку перегиба и выпукло вниз асимптотически стремится к нулю.

В качестве модельных данных используется оцифрованный график изменения значений прочности волокон полиамида с наночастицами  $\text{TiO}_2$ , под воздействием солнечного света из работы Винер с соавторами [6].

Оцифрованные данные представлены в виде кортежа  $X$ , содержащего 21 значение предельной прочности волокон полиамида в ньютонах, начиная с 0-й минуты до 600-й с шагом 30 минут,  $X = \{3.45, 3.65, 3.825, 3.95, 4.1, 4.2, 4.3, 4.375, 4.4, 4.375, 4.3, 4.25, 4.15, 4.1, 3.975, 3.85, 3.725, 3.55, 3.4, 3.3, 3.2\}$ . Коэффициент  $C$  соответствует начальному значению прочности, поэтому  $C=3.45$ . Если остальные экспериментальные параметры модели принять равными:  $a=0.0027, b=1.65, k=1.975$  то картина аппроксимации числовых значений компонент кортежа  $X$  будет иметь следующий вид (рис. 1).

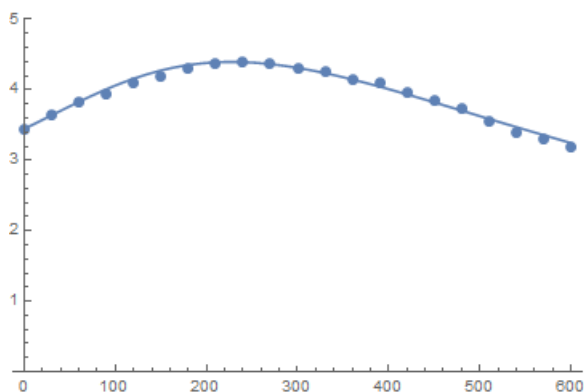


Рис. 1. Предельная прочность в ньютонах (ось ординат) при растяжении волокон полиамида с наночастицами  $\text{TiO}_2$  как функция времени облучения в минутах (ось абсцисс). Точки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (1) при  $C=3.45, a=0.0027, b=1.65, k=1.975$ .

Рассмотрим деформацию графика функции (1) при фиксированных значениях параметров:  $C=3.45, a=0.0027, b=1.65$  и монотонном росте показателя степени  $k$ . Возрастание  $k$  увеличивает скорость изменения функции (1) и числовое значение максимума, одновременно незначительно сдвигает вправо аргумент максимума, при этом точка перегиба графика остаётся неподвижной (рис. 2),  $k$  — степень скорости процесса фотокаталитической усталости.

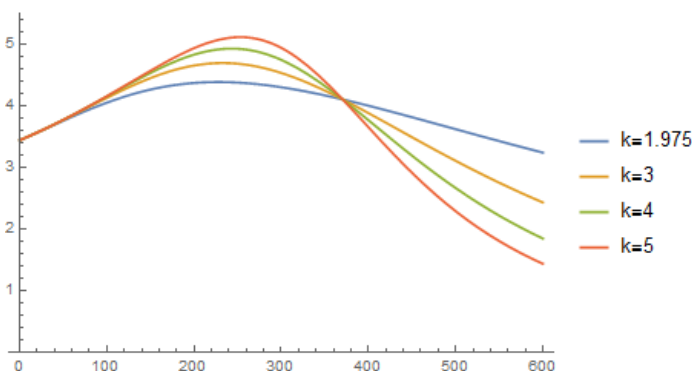


Рис. 2. Деформация графика функции (1) при увеличении показателя степени  $k$ .

При постоянных значениях параметров:  $C=3.45, k=1.975, b=1.65$  увеличение коэффициента  $a$  вызывает сдвиг аргументов максимума и точки перегиба функции (1) влево, и наоборот, при уменьшении этого коэффициента соответствующие аргументы сдвигаются вправо, числовое значение максимума функции при этом остаётся постоянным (рис. 3),  $a$  — коэффициент продолжительности начального упрочнения.

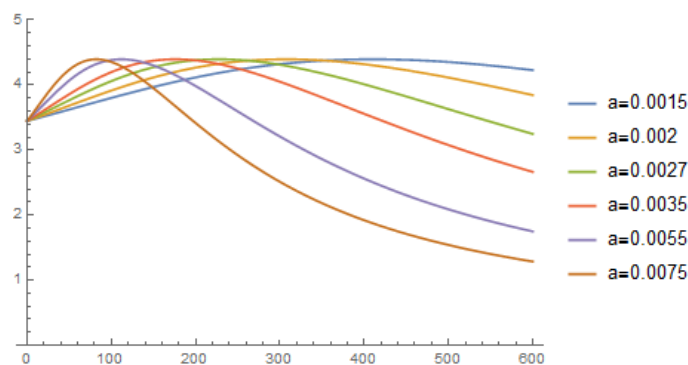


Рис. 3. Деформация графика функции (1) при изменении коэффициента  $a$ .

При постоянных значениях параметров:  $C=3.45$ ,  $k=1.975$ ,  $a=0.0027$  увеличение коэффициента  $b$  вызывает возрастание числового значения максимума функции (1) и замедляет скорость уменьшения прочности полимера, сдвигая аргумент точки перегиба вправо (рис. 4),  $b$  — коэффициент скорости фотокаталитической усталости.

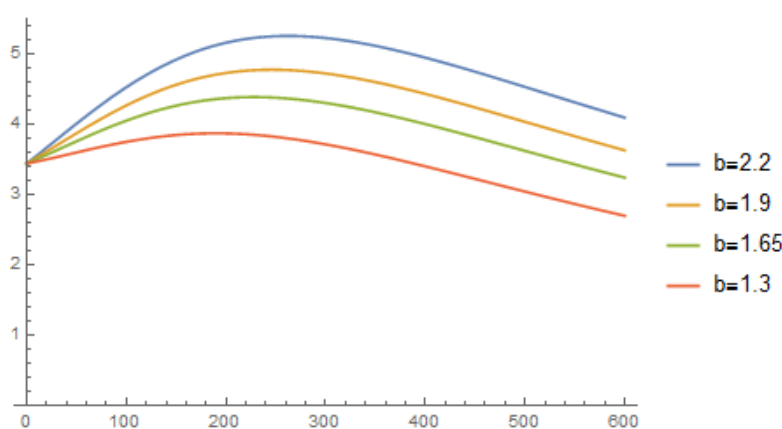


Рис. 4. Деформация графика функции (1) при изменении коэффициента  $b$ .

### Заключение

Предложенная модель фотокаталитической усталости позволяет экстраполировать значения прочности нанокompозитных полимеров с фотоактивными частицами при проектировании конструкционных материалов с известной долговечностью и потребительских полимеров с прогнозируемым периодом разложения под воздействием внешней среды. Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $k$  как экспериментальные параметры можно использовать для интерпретации теоретических и практических результатов с физико-химической точки зрения.

### Литература

1. Б. Рэнби, Я. Рабек // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. 1978. 676 с.
2. Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко // Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. 1988. 388 с.
3. Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков // Фотоэлектрохимия полупроводников. 1983. 312 с.
4. G. S. Egerton // Photosensitizing Properties of Dyes and White Pigments. Nature. 1964. 204, pp. 1153–1155
5. М. Н. Степнов, А.С. Наумкин // Расчетно экспериментальный метод построения кривых многоциклового усталости для элементов конструкций с концентрацией напряжений. Проблемы машиностроения и надежности машин. 1 2012. 44–49
6. J. Wiener, A. Chladova, Sh. Shahidi, L. Peterova // Effect of UV Irradiation On Mechanical and Morphological Properties of Natural and Synthetic Fabric Before and After Nano-TiO<sub>2</sub> Padding. Autex Research Journal. 17:4 2017. 370–378
7. A. V. Orekhov, Y. M. Artemev, G. V. Pavilaynen, // The Mathematical Simulation for the Photocatalytic Fatigue of Polymer Nanocomposites Using the Monte Carlo Methods. Mathematics. 10 2022. 1613
8. А. В. Орехов, Ю. М. Артемьев, Г. В. Павилайнен // Фотокаталитическая усталость полимерных нанокompозитов. Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 18:3 2022. 390–401
9. Ю. М. Артемьев, А. В. Орехов, Г. В. Павилайнен // Фотокаталитическая усталость полимерных композитов с наночастицами диоксида титана. В книге: Актуальные проблемы прочности. 2022. 258–273.