

# Математические модели изменения прочности полимеров под воздействием света солнечного диапазона

А. В. Орехов, Г. В. Павилайнен

*Санкт-Петербургский государственный университет*

Рассматриваются вопросы изменения прочности полимеров при облучении светом солнечного диапазона и производится математическое моделирование этих процессов с учетом фотодеградации полимеров при длительной экспозиции. Проводится аналогия между фотодеградацией полимеров и механической усталостью металлов при циклическом нагружении. Результаты математического моделирования показывают хорошее совпадение с экспериментальными данными и представлены в виде графиков.

**Ключевые слова:** фотодеградация полимеров, фотокаталитическая усталость, начальное упрочнение, математическое моделирование.

## Введение

Полимерные материалы находят все более широкое применение в различных областях техники. Как и другие широко используемые материалы, например металлы, полимеры испытывают различные воздействия в процессе эксплуатации и их механические свойства изменяются. В зависимости от вида материала на начальном этапе деформации происходит изменение его структурных составляющих: поликристаллического конгломерата — для металлов, молекулярных цепей — для полимеров, регулярного строения матрицы волокон — для композитов. На определенной стадии начинаются необратимые усталостные повреждения, которые снижают сопротивление материала, связанные с появлением микротрещин, вызванных локальными концентрациями напряжений [1]. Усталостный процесс в металлах описывается зависимостью между числом циклов нагружения и количественной оценкой накопленных повреждений, графически эта зависимость изображается в виде «кривой усталости» называемой «кривой Вёллера» [2]. Отметим, что усталостные явления для металлических изделий изучаются очень давно, но их физическая природа не может считаться окончательно выясненной [3–5]. Поэтому существуют многочисленные теории усталостного разрушения металлов [6–8].

Механическая усталость полимеров имеет ряд особенностей по сравнению с механической усталостью металлов. При циклическом нагружении полимеров снижение сопротивления связано не только с увеличением механических повреждений внутри образца, но и с наличием химических процессов во всем его объеме. При каждом цикле энергия деформации частично затрачивается на преодоление внутреннего трения, другая ее часть активизирует химические

реакции [9]. Следовательно, кроме механической деформации, в полимерах следует учитывать и химические процессы, в частности снижение прочности полимеров при длительном облучении светом солнечного диапазона.

Спектральный диапазон электромагнитного излучения Солнца очень широк — от радиоволн (солнечные радиовсплески) до рентгеновских лучей, однако максимум его интенсивности приходится на видимую (желто-зеленую) часть спектра. Видимый свет охватывает очень узкий диапазон в спектре электромагнитных волн, от 380 до 780 нм. Излучение меньшей длины волны является ультрафиолетовым, а излучение большей длины волны — инфракрасным. Действие света приводит как к положительным, так и к отрицательным эффектам. Биологический фотосинтез, промышленный фотосинтез безусловно полезны, но имеет место и частичное или полное разрушение полимерных материалов под действием света или потеря ими некоторых ценных свойств, например растрескивание, охрупчивание, обесцвечивание, потеря эластичности. Эти эффекты вызваны фотодеградацией полимеров [10, 11]. Вышеназванные изменения характерны как для чистых полимеров, так и для полимерных композитов с добавлением наночастиц различных фотокатализаторов, к которым относятся диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ), титанаты ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ) и др.

Полимерные композиты с фотокаталитическими добавками являются интересными объектами исследования, поскольку фотокатализаторы могут существенно изменять оптические, электрофизические и механические свойства.

Различным аспектам фотодеградации посвящены работы Рэнби, Рабека [10] и Эгертона [12, 13], в которых зафиксировано, что ответственными за разрушение полимера под действием света являются поверхностные реакции полимера с водой и кислородом.

Допустим, что процессы фотодеградации в определенной степени аналогичны усталостным изменениям, которые происходят в металлах при многоцикловом нагружении. На справедливость такого допущения указывает подобие экспериментальных кривых снижения прочности полимеров при фотодеградации [14, 15] и «кривых Вёллера» многоциклового усталости металлов [8, 16].

Введем два новых термина: *фотостимулированная усталость* для процесса фотодеградации чистых полимеров (без фотоактивных добавок) и *фотокаталитическая усталость* для описания фотодеградации полимерных нанокомпозитов.

Для описания фотодеградации построим три математически модели: первую модель для фотостимулированной усталости, вторую модель для фотокаталитической усталости и третью модель для полимеров с начальным периодом упрочнения перед последующей деградацией. Третья модель подходит для анализа как чистых полимеров, так и нанокомпозитов с фотокатализаторами. Вторая модель подробно рассмотрена в предыдущих публикациях авторов [17–19].

## Модель фотостимулированной усталости чистых полимеров

Для построения математической модели воспользуемся результатами [8], где предложена двучленная модель многоциклового усталости металлов для «гладких» образцов. Модель имеет вид

$$(\sigma_{-1})_N = \sigma_{-1} (a + blg^{-k}(N)), \quad (1)$$

где  $(\sigma_{-1})$  — предел выносливости «гладких» образцов для базовой долговечности,  $a, b, k$  — экспериментальные параметры,  $N$  — количество циклов нагружения до разрушения.

Для описания фотостимулированной усталости заменим число циклов  $N$  на время экспозиции (время облучения), подобрав удобным образом масштаб пересчета, поскольку процесс деградации у полимеров происходит гораздо быстрее, чем у металлов. К примеру, значение аргумента логарифма в соотношении (1) равно  $10^5 - 10^7$  и является безразмерной величиной, а время экспозиции полимера до разрушения не превосходит  $10^4$  мин.

С учетом этого замечания преобразуем (1) к виду (2)

$$S_0(t) = S(a + blg^{-k}(t_0+t)). \quad (2)$$

Здесь  $S_0(t)$  — прочность на разрыв волокна чистого полимера без фотоактивных добавок при времени экспозиции  $t$  и постоянной фиксированной освещенности, а  $S$  — прочность на разрыв при  $t = 0$ .

В качестве модельных данных рассмотрим численные результаты эксперимента по изменению прочности под воздействием солнечного света для чистого полипропилена (без фотоактивных нанодобавок) из работы Винер с соавторами [14]. Оцифрованные данные содержат 21 значение предельной прочности в ньютонах, начиная с 0-й мин до 600-й с шагом 30 мин, и изображены точками на рис. 1. График аппроксимирующей эти значения кривой (2) также приведен на том же рисунке сплошной линией. При аккуратном подборе параметров, а именно  $k = 4, t_0 = 420, a = 0.2, b = 42, S = 24.55$ , отклонение экспериментальных данных от расчетных составляет менее 3%. Подбор осуществляется с помощью специальной ЭВМ-программы с применением метода Монте Карло.

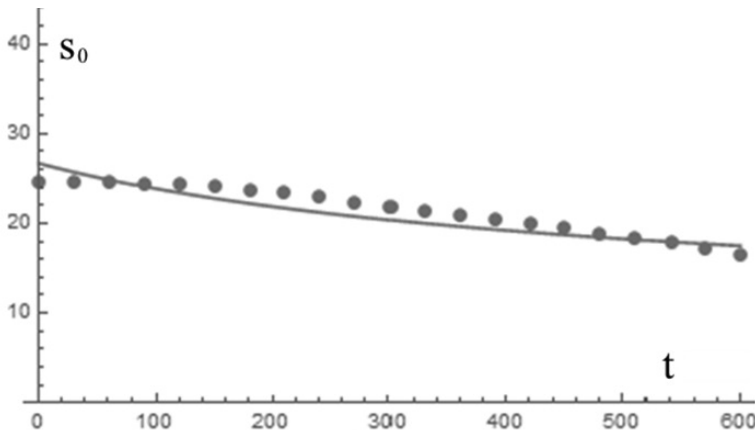


Рис. 1. Фотостимулированная усталость полипропилена, изменение прочности во времени

Рассмотрим влияние используемых в (2) параметров на вид аппроксимирующей кривой. Фиксируем все параметры, кроме  $t_0$  на левом рис. 2 и  $k$  на правом рис. 2.

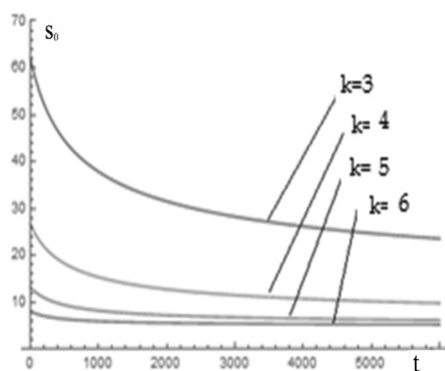
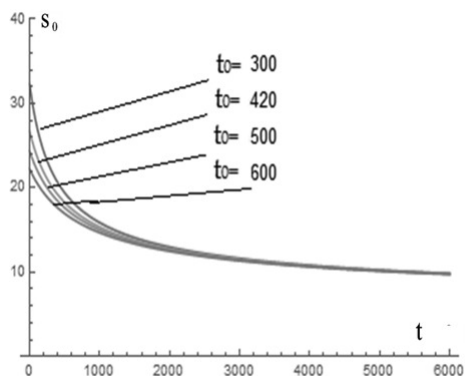


Рис. 2. Влияние значений параметров  $t_0$  и  $k$  на график зависимости (2)

Анализ графиков кривой (2) показывает, что значение  $t_0$  существенно только на первом этапе исследования, а влияние коэффициента  $k$  очень существенно при аппроксимации экспериментальных данных. Аналогичные расчеты для параметров  $a$  и  $b$  приведены на левом и правом рис. 3 соответственно.

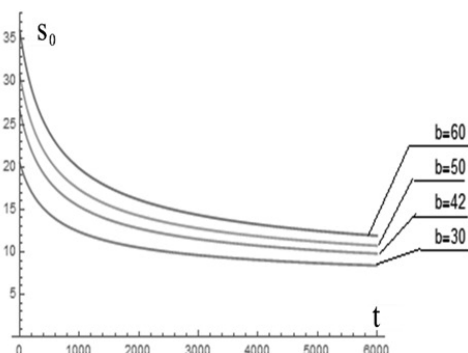
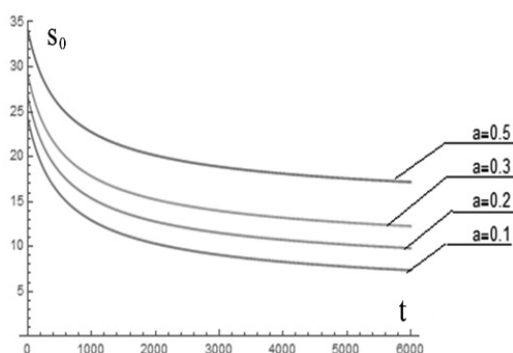


Рис. 3. Влияние значения параметров  $a$ ,  $b$  на динамику деградации полимера

## Модель снижения прочности полимеров с начальным упрочнением

Рассмотрим фотокаталитическую усталость нанокомпозита на основе полиамида с добавлением наночастиц оксида титана. Для построения математической модели деградации используем двучленную модель, представляющую собой разность непрерывных функций во времени, одна из которых возрастает, а другая убывает с разными скоростями, но имеющими на бесконечности одинаковые пределы равные единице.

$$S_k(t) = S \left( \frac{1 + bat + (at)^k}{1 + (at)^k} - (1 - e^{-at}) \right). \quad (3)$$

Здесь, как и в предыдущем случае,  $S_k(t)$  — прочность композита на разрыв в момент времени  $t$ ,  $S$  — прочность на разрыв при  $t = 0$ , параметры  $a$ ,  $b$ ,  $k$  подбираются численно с помощью специальной ЭВМ-программы, результат сопоставляется с экспериментальными данными из уже цитированной работы [14]. Результаты эксперимента изображены точками на рис. 4, результаты численной аппроксимации — сплошной кривой.

При значениях  $S_0 = 3.45 N$ ,  $a = 0.0027$ ,  $b = 1.65$ ,  $k = 1.975$  достигается минимальная погрешность менее 1.5%. По аналогии с предыдущим случаем рассмотрим влияние параметров на вид аппроксимационной кривой. Фиксируем все параметры, кроме исследуемого.

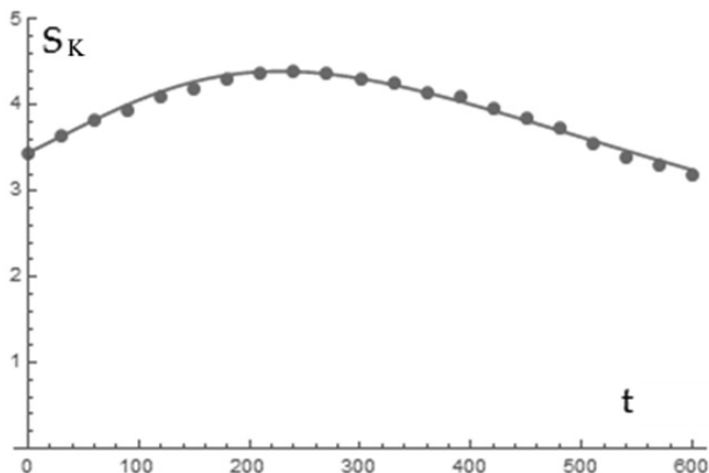


Рис. 4. Фотокаталитическая усталость нанокompозита — полиамид с  $TiO_2$

На рис. 5 приведен график при варьировании  $k$ , на рис. 6 — графики при варьировании  $a$  и  $b$  соответственно.

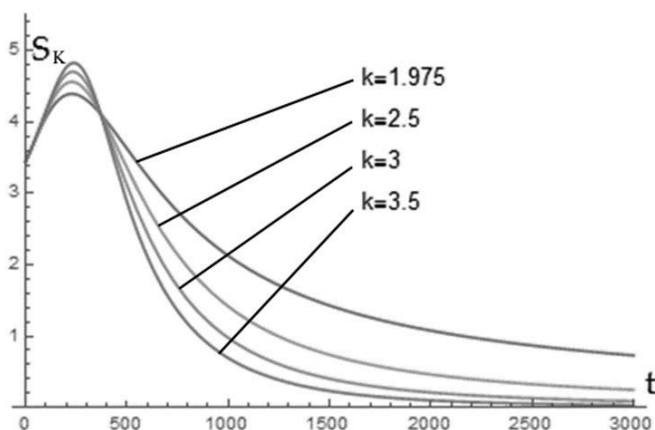


Рис. 5. Влияние коэффициента  $k$  на амплитуду упрочнения полимера при фотодеградации

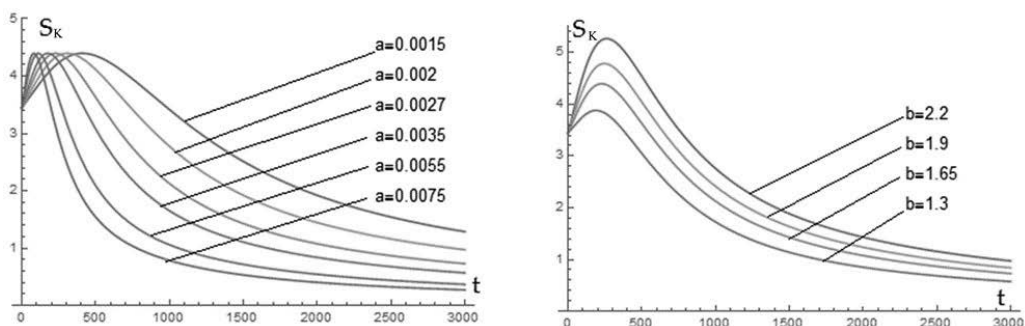


Рис. 6. Влияние значений параметров на динамику графика функции (3)

Анализ показывает, что увеличение значения параметра  $k$  существенно увеличивает амплитуду упрочнения.

Параметр  $a$  можно интерпретировать как коэффициент продолжительности начального упрочнения, а параметр  $b$  приводит к более быстрому снижению значений функции  $S$ , поэтому его можно интерпретировать как коэффициент скорости фотодеградации полимеров с начальным упрочнением.

## Заключение

Предложенные математические модели для описания фотостимулированной и фотокаталитической усталости позволяют изучать механические свойства как чистых полимеров, так и полимеров с добавлением наночастиц фотокатализаторов. Это позволяет расширить диапазон применяемых материалов при проектировании новых композитов с заранее заданными свойствами и требованием большой долговечности, а также полимеров для потребительских нужд, например упаковки с прогнозируемым периодом разложения под действием внешней среды.

## Литература

1. Степнов М. Н., Наумкин А. С. Расчетно-экспериментальный метод построения кривых многоциклового усталости для элементов конструкций с концентрацией напряжений. // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2012. № 1. С. 44–49.
2. Серенсен С. В. Сопротивление материалов усталостному и хрупкому разрушению. М.: Атомиздат, 1975. 192 с.
3. Wöhler A. Über die Festigkeitsversuche mit Eisen und Stahl // Zeitschrift für Bauwesen. 1870. Nr 20. S. 73–106.
4. Форрест П. Усталость металлов. М.: Машиностроение, 1968. 352 с.
5. Kim H. S. Mechanics of Solids and Fracture. 3<sup>rd</sup> ed. London: Bookboon, 2018. 223 p.
6. Rozumek D. The Development of Fatigue Cracks in Metals // Mater. Res. Proc. 2019. No. 12. P. 124–130.
7. Schijve J. Fatigue of Structures and Materials. Berlin: Springer, 2009. 622 p.
8. Draper J. Modern Metal Fatigue Analysis. Brussel: EMAS, 2008. 290 p.
9. Козлов Н. А., Митрофанов А. Д. Физика полимеров: учеб. пособие. Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2001. 345 с.

10. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / пер. с англ. В. Б. Иванова; под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1978. 676 с.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1988. 388 с.
12. Egerton G. S. Photosensitizing properties of dyes and white pigments // *Nature*. 1964. Vol. 204. P. 1153–1155. <https://doi.org/10.1038/2041153a0>.
13. Egerton G. S., Shah K. M. The Effect of Temperature on the Photochemical Degradation of Textile Materials Part I: Degradation Sensitized by Titanium Dioxide // *Text. Res. J.* 1968. No. 38. P. 130–135.
14. Wiener J., Chladova A., Shahidi Sh., Peterova L. 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*. 2017. Vol. 17 (4). P. 370-378. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2017-0002/>
15. Kamrannejad M. M., Hasanzadeha A., Nosoudi N., Mai L., Babaluo A. A. Photocatalytic Degradation of Polypropylene / TiO<sub>2</sub> Nano-composites Materials // *Mater. Res.* 2014. No. 17. P. 1039–1046.
16. Elements of Metallurgy and Engineering Alloys / ed. by F. C. Campbell. ASM International, 2008, 656 p.
17. Orekhov A.V., Artemev Y.M., Pavilaynen G.V. The Mathematical Simulation for the Photocatalytic Fatigue of Polymer Nanocomposites Using the Monte Carlo Methods. // *Mathematics*, 2022, 10(9), p.1613. <http://doi.org/10.3390/math10091613>.
18. Орехов А. В., Артемьев Ю. М., Павилайнен Г. В. Фотокаталитическая усталость полимерных нанокомпозитов // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления*. 2022. Т. 18, № 3. С. 390–401. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2022.308>.
19. Артемьев Ю. М., Орехов А. В., Павилайнен Г. В. Фотокаталитическая усталость полимерных композитов с наночастицами диоксида титана // *Актуальные проблемы прочности*. Минск: Институт технической акустики НАН, 2022. С. 258–273.

## Mathematical models of changes in polymer strength with the influence of solar light

A. V. Orekhov, G. V. Pavilaynen

*Saint Petersburg State University*

**Abstract.** In the proposed article, the issues of changing the strength of polymers under the influence of sunlight are considered and mathematical modeling of these processes is carried out with the photodegradation of polymers under prolonged illumination. The article draws an analogy between the photodegradation of polymers and the mechanical fatigue of metals under prolonged cyclic loading. The results of mathematical modeling show a good agreement with experimental data and are presented in the form of graphs.

**Key words:** polymer photodegradation, photocatalytic fatigue, initial hardening, mathematical modeling.