

## ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ УСТАЛОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Артемов Ю.М., Орехов А.В., Павилайнен Г.В.  
Санкт-Петербургский госуниверситет, Россия,  
email: G\_V\_Pavilaynen@mail.ru

В работе обсуждается математическое моделирование процессов фотодеградации полимерных нанокомпозитов, содержащих фотоактивные добавки. В качестве математической основы использованы статистические вероятностные методы Монте-Карло [1]. Основное внимание уделено описанию экспериментально установленного факта снижения прочности полимерных нанокомпозитов с фотоактивными добавками при световом воздействии ультрафиолетового диапазона. Эффект снижения механической прочности полимерных нанокомпозитов, содержащих фотокатализаторы, назван «фотокаталитической усталостью» в связи с физико-механической аналогией процесса и хорошо разработанной теории усталостного накопления повреждений в металлах при многоцикловом нагружении.

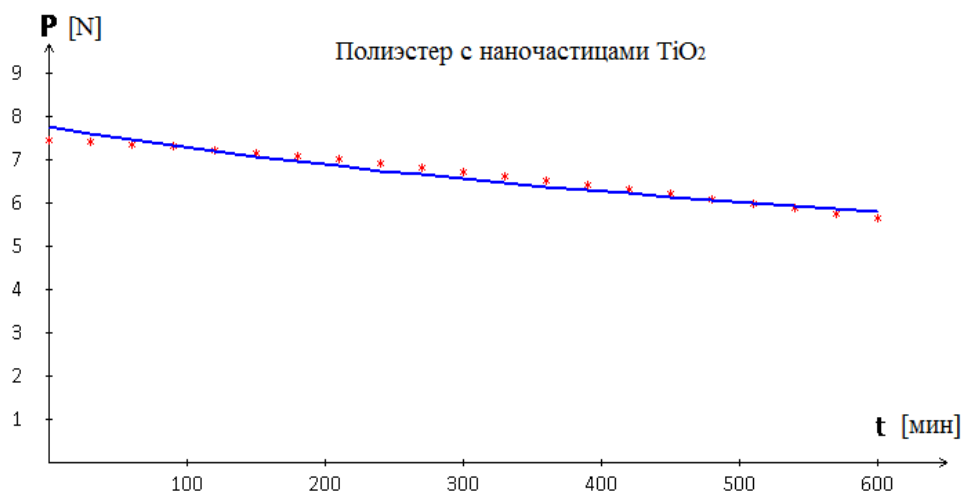
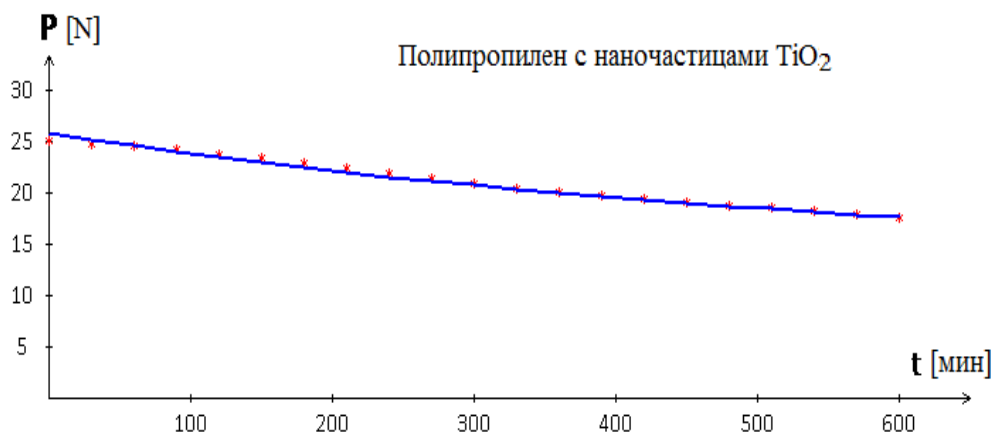
В металлах одной из основных причин возникновения усталостных трещин являются концентрации напряжений вокруг дислокаций и деклинаций и процесс хорошо описывается теорией «кривых Вёлера» [2].

В полимерных материалах фотокатализаторы, к которым относятся, в частности, оксиды титана, провоцируют возникновение концентрации напряжений при облучении солнечным светом [3-6]. Поэтому при исследовании этого эффекта используются аналоги «кривых Вёлера». Делается предположение, что возможным подходом к математическому моделированию процессов фотодеградации полимерных композитов и численной оценки их остаточной прочности может быть использовано уравнение кривых многоциклового усталости для образцов с концентраций напряжений [7], в которых количество циклов нагружения заменяется на время экспозиции с соответствующим пересчётом масштабов.

Использование такой аналогии позволяет по экспериментальным дискретным данным снижения прочности полимера определить параметры феноменологического уравнения, провести их статистическую «очистку» при помощи метода Монте-Карло, основанного на алгоритме простого случайного поиска.

Вычислительная схема заключается в решении экстремальной задачи нахождения минимума неотрицательной трансцендентной функции семи переменных, которая является относительным среднеквадратичным отклонением расчётных значений прочности полимерного нанокомпозита от соответствующих экспериментальных значений.

В качестве примеров применения предлагаемого подхода в статье приводятся зависимости фотокаталитической усталости полипропилена с наночастицами диоксида титана и для полиэстера с нанодобавками и без них [8]. Проводится анализ влияния процесса фотодеградации на прочностные свойства полимеров и на оценку долговременности их существования до разрушения. На рисунках ниже сопоставлены экспериментальные и теоретические результаты зависимости прочности на разрыв ( $P$ ) от времени ( $t$ ) полипропилена и полиэстера с наночастицами диоксида титана. Экспериментальные точки обозначены красными звездочками, теория - синей линией. Точность аппроксимации в пределах 2%.



Следует принять, что процесс фотокаталитической деградации связан не только с накоплением механических повреждений в полимере, но и с процессом термического разрушения за счёт фототермического процесса превращения поглощённого света введёнными в полимер наночастицами в тепловую энергию. Данный вопрос в настоящее время находится в стадии экспериментальных исследований [9-11] и не затрагивается в предложенной авторами модели фотокаталитической усталости, хотя авторы точно уверены в том, что корректное и полное физическое описание процесса фотодegradации и математическое моделирование этого процесса позволят решить две важные задачи в создании и использовании новых материалов, а именно, задачу создания стабильных конструкционных материалов длительного использования и обратную задачу – создания легко разрушаемых полимеров под влиянием естественных факторов. Первая задача непосредственно связана с техническими решениями для конструкций, находящихся под интенсивным солнечным воздействием в безвоздушной среде, а вторая непосредственно связана с решениями задач экологии и утилизации бытовых полимерных отходов.

Совершенствование предложенного авторами подхода может идти по пути увеличения количества исследуемых параметров, в частности, введение в рассмотрение законов термоупругости и термопластичности, а также теории старения материала с учетом скорости деформирования. С точки зрения фотокаталитических процессов это означает введение в математическую модель зависимости скорости фотохимических процессов в материале от температуры реакции и скорости накопления повреждений от интенсивности излучения.

Отдельно рассматривается вопрос исследования феномена кратковременного упрочнения полиамида при солнечном облучении с последующим процессом его деградации, т.е. снижения его механической прочности [8]. Показано, что применение построенной авторами математической модели для исследования полиамида,

обладающего заметным начальным упрочнением, дает погрешность аппроксимации экспериментальных данных до 10%. Как уже было сказано выше это означает продолжение работ по совершенствованию предложенной математической модели фотокаталитической усталости полимеров с нановключениями.

**Работа была частично поддержана Санкт-Петербургским Государственным университетом посредством исследовательского гранта ID 91696387.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков С.М. Метод Монте-Карло и смежные вопросы. М.: Наука. 1975. 472 с.
2. Wöhler A. Über die Festigkeitsversuche mit Eisen und Stahl. Zeitschrift für Bauwesen. 1870. 20: pp. 73–106.
3. Zepeng Mao, Zhangbin Yanga, Jun Zhang SrTiO<sub>3</sub> as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites // *Ceramics International* Volume 45, Issue 13, September 2019, pp. 16078-16087 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.124>.
4. Shuang Shi, Dongya Shen, Tao Xu, Yuqing Zhang Thermal, optical, interfacial and mechanical properties of titanium dioxide/shape memory polyurethane nanocomposites // *Composites Science and Technology* Volume 164, 18 August 2018, pp. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.022>.
5. Serpone N., Emeline A.V. Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 5, 673–677 Publication Date: March 1, 2012 <https://doi.org/10.1021/jz300071j>.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 676 с.
7. 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.
8. 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. 17(4), pp. 370–378 DOI:<http://dx.doi.org/10.1515/aut-2017-0002>.
9. Klemchuk P.P. Influence of pigments on the light stability of polymers: A critical review *Polymer Photochemistry* Volume 3, Issue 1, January 1983, pp. 1-27. DOI:10.1016/0144-2880(83)90042-8.
10. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988, 368 с. DOI:10.1016/0144-2880(83)90042-8.
11. Egerton G.S., Shah K.M. The Effect of Temperature on the Photochemical Degradation of Textile Materials Part I: Degradation Sensitized by Titanium Dioxide. *Textile Research Journal.* 1968. Volume: 38 Issue: 2 pp. 130-135. <https://doi.org/10.1177/004051756803800204>.