

Фотокаталитическая усталость полимерных нанокомпозитов

А. В. Орехов, Ю. М. Артемьев, Г. В. Павилайнен

Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: 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. Вып. 3. С. 390–401. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2022.308>

Обсуждается изменение механических свойств полимерных нанокомпозитов, содержащих фотоактивные компоненты, под воздействием света солнечного диапазона. Механизмы процессов фотодеградации связаны с полупроводниковой природой фотокатализаторов, которая предполагает возможность их перехода в электрон-возбужденное состояние при поглощении квантов света. Выход из такого состояния происходит через окислительно-восстановительные реакции с молекулами-соседями, а эти реакции, в свою очередь, могут вызывать изменения в полимере, которые снижают его механическую прочность. Под «фотокаталитической усталостью» понимается частный случай фотодеградации полимеров, связанный только с изменением прочности полимерных нанокомпозитов, содержащих фотоактивные компоненты. В статье дается обзор немногочисленных литературных источников, в которых описываются эксперименты по облучению светом солнечного диапазона таких полимеров с целью изучения изменения их механических свойств. Сравниваются процессы фотодеградации полимерных нанокомпозитов с фотоактивными компонентами и многоцикловая усталость металлов. Делается предположение, что возможным подходом к математическому моделированию процессов фотодеградации полимерных нанокомпозитов может быть использование уравнений для кривых многоциклового усталости металлов, в которых количество циклов нагружения заменяется на время экспозиции. В качестве базового аналога рассматривается уравнение кривой многоциклового усталости для образцов с концентрациями напряжений. Экспериментальные параметры уравнения «фотокаталитической усталости» полимерных нанокомпозитов, содержащих фотоактивные компоненты, вычисляются при помощи одного из методов Монте-Карло.

Ключевые слова: фотокатализ, полимерные нанокомпозиты, полипропилен, циклическая усталость, диоксид титана, кривая Велера, концентрация напряжений, метод Монте-Карло.

1. Введение. В качестве основной вычислительной схемы будем рассматривать нахождение минимума неотрицательной трансцендентной функции многих переменных. Задачи такого рода, как правило, достаточно сложны, и возможный способ их численного решения — использование одного из методов Монте-Карло [1–3], которые позволяют моделировать случайные величины, оценивать их статистические характеристики, а также включают стохастическую аппроксимацию и случайный поиск [4–6]. Необходимо отметить, что последние две задачи можно решать, применяя и другие методы оптимизации [7–9].

Для моделирования уменьшения прочности органических полимеров, содержа-

щих фотоактивные наночастицы, будем использовать один из видов метода Монте-Карло, основанный на простом алгоритме случайного поиска [4], когда неизвестные параметры математической модели равномерно распределены в некоторой односвязной ограниченной области многомерного евклидова пространства.

Нанокompозиты на основе органических полимеров быстро вытесняют из многих сфер использования традиционные материалы: стали, металлы, дерево, керамику и пр. Более того, им нет равных в таких областях как космонавтика, автомобилестроение, медицина [10, 11]. Введение в объем или на поверхность полимера оксидов металлов в виде низкоразмерных частиц позволяет модулировать его оптические и электрофизические свойства и в результате найти новые области применения. В частности, для отсекаания ультрафиолетовой (УФ) части или отражения инфракрасной (ИК) части солнечного излучения применяются диоксид титана (TiO_2) или титанаты (например, BaTiO_3 , SrTiO_3 и др.) [12]. При этом не всегда учитываются последствия поглощения света частицами оксида в отношении механических свойств материала. Есть представление, что энергия поглощенного солнечного света ближнего УФ-диапазона рассеивается в объеме и на поверхности материала, и этот процесс заметно не влияет на свойства полимеров [13]. Однако такой подход не учитывает полупроводниковую природу оксидов и, следовательно, возможность перехода их при поглощении квантов света в электрон-возбужденное состояние, выход из которого вероятен, в том числе и через окислительно-восстановительные реакции с молекулами-соседями [14]. Последнее ведет к изменениям в полимере: разрыв или образование новых связей в пространственных цепочках, возможное разрыхление материала с последующим его охрупчиванием и т. п., которые сказываются на его механических свойствах.

Вопрос влияния добавок пигментов на фотодеструкцию полимеров затронут в классических трудах [15–17]. Предполагалось, что «многие проблемы фоторазрушения и фотостабилизации полимеров сводятся к проблемам термоокислительной деструкции, инициированной светом, при наличии ряда специфических проблем, относящихся к фотофизике» [17, с. 294]. Приведенные в них неоднозначные выводы основываются на результатах исследований, выполненных в 60–70-х годах XX в. в связи с попытками использования неорганических добавок (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 и др.) для экранирования разрушающего действия УФ-света на полимерные материалы.

Рэнби и Рабек [15] обратили внимание на возможность реализации внутреннего фотоэффекта в полупроводниковом веществе добавок и, как следствие, инициировании фотокаталитических процессов разрушения полимера (эти процессы носят окислительно-восстановительный характер). Обобщая результаты изучения фотоактивированного разрушения нейлона в присутствии диоксида титана, они привели следующие возможные механизмы: 1) свободнорадикальный; 2) образование ответственных за дальнейшие окислительные реакции пероксидных частиц в присутствии влаги и/или кислорода; 3) перенос энергии (заметим, что сами авторы считают такой процесс маловероятным).

В этой связи авторы [15] сослались на ряд работ. Но при тщательном рассмотрении приведенного списка оказалось, что только работы Эгертона [18, 19] содержат нужную информацию, относящуюся к рассматриваемым фотоиницированным процессам. В них показано снижение прочности на разрыв при облучении солнечным или имитирующим его светом для волокон хлопка, нейлона 66, вязкого и ацетатного шелка с пленками диоксида титана и оксида цинка. Наиболее заметные эффекты наблюдались при увеличении относительной влажности. Поэтому был сделан вывод о том, что ответственными за разрушение полимеров являются поверхност-

ные реакции, в частности с водой и кислородом, инициируемые фотовозбужденными полупроводниками.

Цель работы — используя логически обоснованный подход оптико-механических аналогий, построить математическую модель изменения прочности полимерных нанокompозитов (содержащих фотокатализаторы) под воздействием солнечного света.

2. Фотодеградация полимерных нанокompозитов и многоцикловая усталость металлов. Сначала представим анализ немногочисленных экспериментальных данных (опубликованных в последние годы) по изучению влияния света солнечного диапазона на механические свойства полимерных нанокompозитов, содержащих фотоактивные полупроводниковые нанокompоненты. Отметим, что процедуры рассматриваемых экспериментов и описания объектов изучения недостаточно представлены для воспроизведения в лабораторных условиях. В частности, в публикациях отсутствуют сведения о применяемых источниках света, их мощности и спектральном распределении. Нет информации о величинах освещенности исследуемых объектов, абсорбции световой энергии. Не всегда находятся сведения о размерах, кристалличности и морфологии частиц вводимых оксидов, их распределении по полимерной матрице [20–22]. Вместе с тем можно принять, что недостаток информации не препятствует тому, чтобы использовать представленные данные, как модельные, для проведения вычислительных экспериментов.

Камраннежад с соавторами [20] провели исследование фотокаталитической деградации нанокompозитных пленок на основе полипропилена с углеродным покрытием и наночастицами TiO_2 . Результаты испытаний на растяжение показали уменьшение величины относительного удлинения при разрыве. Аналогичные результаты для полипропиленовых волокон получены Винер с соавторами [22], которые измеряли их прочность на растяжение при разных экспозициях УФ-облучения. При помощи электронной микроскопии производилась визуализация частиц TiO_2 и оценивалась шероховатость поверхности волокон. Было отмечено, что наночастицы TiO_2 повреждают поверхность волокон полипропилена, наблюдалось увеличение шероховатости поверхности за счет ее локального разложения. Авторы пришли к выводу, что при облучении УФ-свет глубоко проникает в полимерную массу и состав полимера изменяется в результате химической реакции, что вызывает снижение механической прочности волокон [22].

Вопрос математического моделирования изменения механических свойств полимерных нанокompозитов под воздействием фотоэффекта можно считать открытым. Известны только простые математические модели, которые описывают очистку от загрязнений атмосферного воздуха или воды за счет фотодеградации и влияния свойств катализатора на разложение низкомолекулярных органических веществ (см., например, [23, 24]). При этом надо иметь в виду, что процессы фотодеградации разрушают не только загрязняющие вещества, но и сами полимерные нанокompозиты. Значительная часть неорганических наночастиц, как компонентов этих полимерных материалов, являются фотоактивными в солнечном диапазоне. Благодаря их полупроводниковой природе запускаются механизмы окислительно-восстановительных реакций, вызывающих практически полное разрушение материала в окружающей среде за приемлемые промежутки времени. Этот случай широко изучен в научной литературе, поскольку ведет к технологиям уменьшения экологической опасности полимеров (см. [25]). В настоящее время материалы, к свойствам которых не предъявляются сколько-нибудь высокие прочностные и временные требования, в частности упаковочные, целенаправленно создаются с расчетом на осуществление такого механизма

разрушения. Вместе с тем к целям разработок множества полимерных нанокомпози- тов, включающих фотоактивные компоненты, относится улучшение их механиче- ских свойств, и воздействие света является фактором риска, а не средством полного разрушения материала. С этой позиции изменение прочностных характеристик на- нокомпози- тов рассмотрено всего в нескольких публикациях (например, [20]).

Можно сравнить процессы фотодеградации полимерных нанокомпози- тов с фо- тоактивными компонентами и многоцикловую усталость металлов. При этом, с од- ной стороны, для полимерных нанокомпози- тов молекулы фотокатализатора можно изучать как точки возникновения дислокаций, которые порождают концентрацию напряжений. С другой стороны, если взять абстрактный металлический образец, то внутри него всегда присутствуют местные дислокации, из-за которых структура ма- териала искажается. При приложении внешней циклической нагрузки происходит перемещение дислокаций, и при некотором критическом значении касательных на- пряжений появляются новые дислокации и зарождаются первичные микроскопиче- ские трещины. В конце концов в высоконапряженной области образуется усталостная макротрещина, которая постепенно увеличивается, пока материал не разрушится.

Необходимо отметить, что, хотя усталостные явления для металлов известны и изучаются очень давно, с середины XIX в. [26], физическая природа этого явления не может считаться окончательно исследованной. В настоящее время существуют несколько теорий усталостного разрушения [27–29]. Однако теоретически и экспери- ментально показано, что в любом случае одними из основных факторов, приводящих к возникновению и развитию усталостных трещин, являются локальные concentra- ции напряжений [30]. Процессы, протекающие под воздействием солнечного света в полимерных нанокомпози- тах, содержащих фотоактивные компоненты, в опреде- ленной степени аналогичны усталостным изменениям, которые происходят в метал- лах с концентрациями напряжений при их многоцикловом нагружении. Частный слу- чай фотодеградации таких полимеров, связанный только с изменением их прочности, можно назвать «фотокаталитической усталостью». На справедливость такого опреде- ления указывает подобие экспериментальных кривых для процессов фотодеградации полимеров с фотокаталитическими добавками [20, 22] и «кривых Велера» многоцик- ловой усталости металлов [27–30].

3. Вывод уравнения кривой «фотокаталитической усталости». Не ума- ляя общности, будем рассматривать только симметричное многоцикловое нагруже- ние, т. е. случаи, когда максимальное значение напряжения (σ_{\max}) и минимальное значение напряжения (σ_{\min}) равны по модулю и противоположны по знаку.

В теории усталости металлов и сталей под многоцикловой усталостью понимаются процессы, при которых каждый цикл нагружения проходит в пределах упругого деформирования, т. е. σ_{\max} строго меньше предела текучести. Если положить по определению, что $R = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}}$, то тогда для симметричного нагружения $R = -1$.

Экспериментально установлено: для большинства материалов существует такое значение максимального напряжения, что материал выдерживает неограниченное число циклов нагружения. Данное напряжение называется пределом неограничен- ной выносливости и обозначается σ_R . Пределом ограниченной выносливости назы- вается максимальное напряжение, при котором образец материала выдерживает N циклов нагружения. Для случая симметричного нагружения применяется обозначе- ние предела ограниченной выносливости $(\sigma_{-1})_N$, т. е. образец выдерживает N циклов симметричного нагружения при максимальном напряжении (σ_{-1}) . Еще одной важной величиной является предел ограниченной выносливости для базовой долговечности,

когда число циклов известно заранее (обычно 10^7 циклов). В этом случае для симметричного нагружения используется обозначение σ_{-1} .

Результаты испытаний на многоцикловую усталость принято представлять графически в виде кривой усталости (кривой Велера). Такие кривые аппроксимируют экспериментальные точки, имеющие две координаты на декартовой плоскости: по оси ординат — значения пределов ограниченной выносливости (максимальное напряжение цикла, при котором испытывается образец); по оси абсцисс — число циклов нагружения, которые выдержал образец до разрушения. Обычно для вывода уравнения многоцикловой усталости используется одна из трех моделей: либо одночленная, либо двучленная, либо экспоненциальная. В работе [30] рассматривается уравнение кривой многоцикловой усталости образцов с концентрацией напряжений на основе одночленной модели. Запишем его следующим образом:

$$(\sigma_{-1k})_N = \frac{(\sigma_{-1})_N (C\sqrt{\alpha_\sigma - 1} + \lg^\gamma N)}{\alpha_\sigma \lg^\gamma N + C\sqrt{\alpha_\sigma - 1}}. \quad (1)$$

Здесь $(\sigma_{-1k})_N$ — предел ограниченной выносливости образцов с концентрацией напряжений, $(\sigma_{-1})_N$ — предел ограниченной выносливости «гладких образцов» (без концентрации напряжений), α_σ — теоретический коэффициент концентрации напряжений, C и γ — экспериментальные параметры, N — количество циклов.

Эмпирическое уравнение для «гладких образцов» (без концентрации напряжений) имеет вид

$$(\sigma_{-1})_N = \sigma_{-1}(A + B \lg^{-k} N), \quad (2)$$

где σ_{-1} — предел выносливости «гладких образцов» для базовой долговечности; A, B, k — экспериментальные параметры.

Возможным подходом к математическому моделированию «фотокаталитической усталости» полимерных нанокомпозитов с фотоактивными компонентами может быть использование уравнений (1) и (2), в которых количество циклов нагружения заменяется на время облучения.

Обозначим $S_K(t)$ прочность на разрыв волокна полимерного нанокомпозита фиксированного диаметра (фиксированной толщины для нанопленки) с фотоактивными компонентами при времени экспозиции t и некотором фиксированном значении освещенности E_0 , $S_0(t)$ — прочность на разрыв такого же волокна и при тех же условиях, но без фотоактивных добавок, и через S — его прочность на разрыв в момент времени $t = 0$.

Заметим, что при моделировании многоцикловой усталости металлов и сталей значение аргумента десятичного логарифма в уравнениях (1) и (2) изменяется в пределах 10^3 – 10^7 , а в рассматриваемом случае максимальное значение времени экспозиции не превосходит 600 мин. Поэтому необходимо ввести еще один экспериментальный параметр t_0 , который добавляется к аргументу десятичного логарифма. С учетом данного замечания и по аналогии с (1) выпишем для полимерных нанокомпозитов с фотоактивными нанокомпонентами уравнение «фотокаталитической усталости»

$$S_K(t) = \frac{S_0(t)(c\sqrt{\alpha - 1} + \lg^\gamma(t_0 + t))}{\alpha \lg^\gamma(t_0 + t) + c\sqrt{\alpha - 1}}. \quad (3)$$

По аналогии с (2) уравнение изменения прочности для этого же полимера при тех же параметрах облучения, но без фотоактивных наночастиц будет иметь вид

$$S_0(t) = S(a + b \lg^{-k}(t_0 + t)). \quad (4)$$

Подставляя второй сомножитель правой части (4) в (3), получим уравнение

$$S_K(t) = \frac{\widehat{S}(a + b \lg^{-k}(t_0 + t))(c\sqrt{\alpha - 1} + \lg^\gamma(t_0 + t))}{\alpha \lg^\gamma(t_0 + t) + c\sqrt{\alpha - 1}}, \quad (5)$$

в котором α — коэффициент концентрации напряжений, порождаемый фотоактивными компонентами; a, b, c, k, γ — экспериментальные параметры, характеризующие конкретный тип полимера. Отметим, что в этой формуле $\widehat{S} = \overline{S} + \frac{|S - \overline{S}|}{2}$, где \overline{S} — прочность на разрыв полимера с фотоактивными наночастицами в момент времени $t = 0$.

4. Вычисление экспериментальных параметров для модельных данных. Проверка адекватности математической модели «фотокаталитической усталости» возможна при сравнении результатов численного моделирования и реальных фотофизических экспериментов. В качестве модельных данных рассмотрим оцифрованные графики (таблица) уменьшения прочности на разрыв полипропилена с наночастицами TiO_2 и без них, взятых из работы [22].

Таблица. Значение прочности при растяжении полипропиленовых волокон, как функции от времени облучения

Время облучения, мин	Макс. нагрузка без TiO_2 , Н	Макс. нагрузка с TiO_2 , Н
0	24.55	25.00
30	24.55	24.77
60	24.50	24.53
90	24.45	24.30
120	24.30	23.82
150	24.05	23.34
180	23.80	22.87
210	23.45	22.39
240	22.90	21.91
270	22.35	21.41
300	21.80	20.96
330	21.33	20.47
360	20.86	20.00
390	20.39	19.70
420	19.92	19.40
450	19.45	19.10
480	18.92	18.80
510	18.40	18.50
540	17.85	18.20
570	17.20	17.90
600	16.60	17.60

Для определения экспериментальных параметров уравнения (5) применим метод Монте-Карло. В качестве критерия точности аппроксимации экспериментальных значений прочности будем использовать относительное среднеквадратичное отклонение (случайную ошибку модели)

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m \left(\frac{\sigma_i^e - \sigma_i^c}{\sigma_i^e} \right)^2},$$

где m — число экспериментов; σ_i^e — экспериментальные значения прочности; σ_i^c — расчетные значения прочности [30].

Используя табличные данные для полипропиленовых волокон без TiO_2 и уравнение (4), определим экспериментальные параметры a, b, k и t_0 . Значения k и t_0 вычисляются как натуральные числа, а параметры a и b — как рациональные с точностью до четвертого знака в дробной части. При каждом эксперименте метода статистических испытаний параметры a, b, k и t_0 задаются с помощью генератора псевдослучайных чисел.

На первом этапе проведения стохастических испытаний производится последовательное уменьшение случайной ошибки модели δ . При этом происходит стабилизация параметров $k = 4$ и $t_0 = 38$.

По мере дальнейшего уменьшения случайной ошибки модели она достигает своего минимально возможного значения $\delta = 0.0387$. Результаты испытаний в этом случае дают незначительные вариации параметров a и b . После многократного проведения стохастических испытаний (50 раз) средние значения параметров соответственно равны: $a = 0.1212$ и $b = 5.8923$. Кривая, аппроксимирующая модельную прочность полипропилена без TiO_2 , при указанных выше параметрах a, b, k и t_0 приведена на рис. 1.

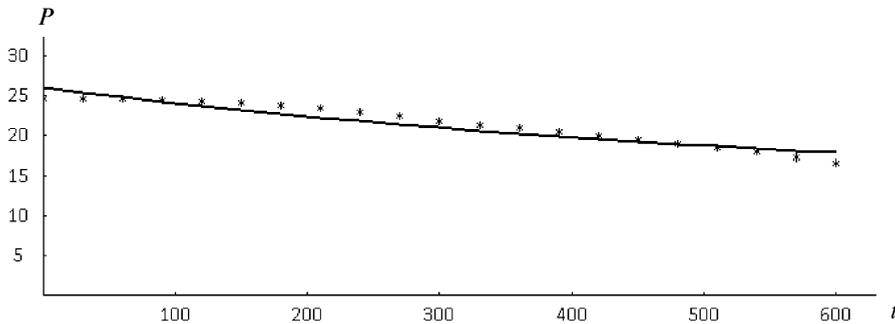


Рис. 1. Прочность (ось ординат) при растяжении полипропиленовых волокон без TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс)

Звездочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (4), коэффициенты которого получены методом Монте-Карло.

После подстановки полученных значений параметров a, b, k, t_0 в формулу (5) она примет следующий вид:

$$S_K(t) = \frac{\hat{S}(0.1212 + 5.8923 \lg^{-4}(38 + t))(c\sqrt{\alpha - 1} + \lg^{\gamma}(38 + t))}{\alpha \lg^{\gamma}(38 + t) + c\sqrt{\alpha - 1}}. \quad (6)$$

На втором этапе проведения стохастических испытаний можно перейти к определению окончательного вида уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для полипропиленовых волокон с наночастицами фотокатализатора TiO_2 . Снова используем генератор псевдослучайных чисел для задания экспериментальных параметров c, γ и коэффициента концентрации напряжений α . Значение γ вычисляется как натуральное число, а параметры c и α — как рациональные дроби с точностью до четвертого знака после запятой.

При последовательном уменьшении случайной ошибки модели δ происходит стабилизация показателя степени $\gamma = 1$.

Дальнейшие статистические испытания проводятся при фиксированном $\gamma = 1$ и последовательном уменьшении случайной ошибки модели до $\delta = 0.0121$. При этом вычислительные эксперименты дают незначительные вариации параметра c и коэффи-

циента концентрации напряжений α . При многократном проведении стохастических испытаний (50 раз) средние значения этих величин соответственно равны: $c = 25.3581$ и $\alpha = 1.2696$. Подставив их в формулу (6), получим окончательный вид уравнения кривой «фотокаталитической усталости» для модельных значений прочности полипропиленовых волокон с наночастицами фотокатализатора TiO_2 :

$$S_K(t) = \frac{\widehat{S}(0.1212 + 5.8923 \lg^{-4}(38 + t))(13.1667 + \lg(38 + t))}{1.2696 \lg(38 + t) + 13.1667}. \quad (7)$$

Кривая, аппроксимирующая модельную прочность полипропилена с наночастицами фотокатализатора TiO_2 [22], при указанных выше значениях экспериментальных параметров приведена на рис. 2.

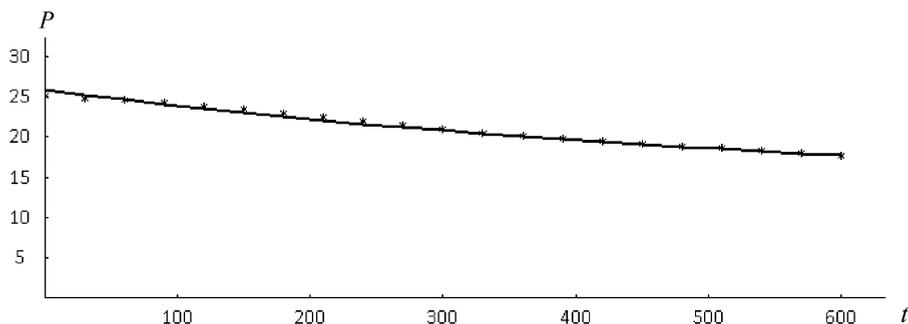


Рис. 2. Прочность (ось ординат) при растяжении полипропиленовых волокон с наночастицами фотокатализатора TiO_2 как функция времени облучения (ось абсцисс) Звездочки на графике — модельные данные, кривая линия — результаты аппроксимации модельных данных уравнением (7), коэффициенты которого получены методом Монте-Карло.

5. Заключение. В статье предложена математическая модель, позволяющая аппроксимировать изменение механических свойств полимерных нанокомпозитов, содержащих фотоактивные компоненты, под воздействием солнечного света. Механизмы процессов фотодеградации связаны с полупроводниковой природой фотокатализаторов, которая предполагает возможность их перехода в электрон-возбужденное состояние при поглощении квантов света. Выход из такого состояния происходит через окислительно-восстановительные реакции, которые могут вызывать изменения в полимере, снижающие его механическую прочность.

В качестве модельных рассмотрены эксперименты на растяжение одномерных волокон полипропилена с добавлением фотокаталитических наночастиц TiO_2 [22] и тонких пленок на основе полипропилена с углеродным покрытием, содержащим те же наночастицы TiO_2 [20].

Полимеры являются структурой, состоящей из длинных молекул, во многих случаях возможна их строгая ориентация, которая проявляется в анизотропных свойствах материала. В случае тонкой нити анизотропия не определяет механические свойства композитного нанополимера. При исследовании же тонких полимерных пленок с фотокаталитическим напылением анизотропия будет иметь существенное значение при определении механических характеристик. В данном случае следует ориентироваться на прочностные параметры «слабого» направления, т. е. направления с наименьшим значением модуля Юнга. В строгой постановке вопрос о двумерном рас-

тяжении тонких образцов представляет сложную экспериментальную задачу, но для металлов такие работы известны (см., например, [31]).

Применимость модели «фотокаталитической усталости» полимерных нанокомпозитов с фотоактивными наночастицами подтверждается на примере аппроксимации модельных данных с монотонным снижением прочности. Для образцов полипропилена погрешность аппроксимации экспериментальных значений составила 1.21 %. Предлагаемый метод позволяет экстраполировать изменения механических свойств нанополимеров при создании конструкционных материалов с известной долговечностью и потребительских полимеров с прогнозируемым периодом разложения под воздействием внешней среды.

Для дальнейшего уточнения математической модели «фотокаталитической усталости» необходимо проведение собственных фотофизических экспериментов на конкретных образцах полимерных нанокомпозитов с различными видами фотокаталитических добавок. Ее развитие также предполагает, что формулу, аппроксимирующую экспериментальные значения прочности, можно рассматривать как функцию $S(t, d, E)$, зависящую не только от времени, но и от диаметра волокна (толщины пленки) и освещенности.

Литература

1. *Fishman G.S.* Monte Carlo: concepts, algorithms and applications. New York, USA: Springer, 1996. 698 p.
2. *Asmussen S., Glynn P.W.* Stochastic simulation: algorithms and analysis. New York, USA: Springer, 2007. 476 p.
3. *Kroese D.P., Taimre T., Botev Z.I.* Handbook of Monte Carlo methods. New York, USA: John Wiley & Sons, 2011. 772 p.
4. *Ермаков С.М.* Метод Монте-Карло и смежные вопросы. М.: Наука, 1975. 472 с.
5. *Ермаков С.М., Жигляевский А.А.* Математическая теория оптимального эксперимента. М.: Наука, 1987. 320 с.
6. *Жигляевский А.А.* Математическая теория глобального случайного поиска. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1985. 296 с.
7. *Nocedal J., Wright S.* Numerical optimization. New York, USA: Springer, 2006. 664 p.
8. *Васильев Ф.П.* Методы оптимизации. М.: Изд-во Моск. центра непрерывного математического образования, 2011. 434 с.
9. *Малозёмов В.Н., Тамасян Г.Ш.* О направлении наискорейшего спуска // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2019. Т. 15. Вып. 4. С. 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406>
10. *Hanemann T., Szabo D.V.* Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications // Materials. 2010. Vol. 3. P. 3468–3517. <https://doi.org/10.3390/ma3063468>
11. *Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A.* Polymer-based composites: An indispensable material for present and future applications // Intern. Journal of Polymer Science. 2020. Article ID 8834518. 12 p. <https://doi.org/10.1155/2020/8834518>
12. *Zepeng M., Zhangbin Y., Jun Zh.* SrTiO₃ as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites // Ceramics International. 2019. Vol. 45. Iss. 13. P. 16078–16087. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.124>
13. *Shuang Shi, Dongya Sh., Tao Xu, Yuqing Zh.* Thermal, optical, interfacial and mechanical properties of titanium dioxide/shape memory polyurethane nanocomposites // Composites Science and Technology. 2018. Vol. 164. N 18. P. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.022>
14. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* Фотоэлектрохимия полупроводников / пер. с англ. М.: Наука, 1983. 312 с. (*Pleskov Yu. V., Gurevich Yu. Ya.* Semiconductor photoelectrochemistry.)
15. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / пер. с англ. В. Б. Иванова; под ред. Н. М. Эмануэля. М.: Мир, 1978. 676 с. (*Ranby B.J., Rabek J.F.* Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers.)
16. *Klemchuk P.P.* Influence of pigments on the light stability of polymers: A critical review // Polymer Photochemistry. 1983. Vol. 3. Iss. 1. P. 1–27. [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(83\)90042-8](https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90042-8)

17. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 388 с.
18. Egerton G. S. Photosensitizing properties of dyes and white pigments // *Nature*. 1964. Vol. 204. P. 1153–1155. <https://doi.org/10.1038/2041153a0>
19. Egerton G. S., Shah K. M. The effect of temperature on the photochemical degradation of textile materials. Pt I. Degradation sensitized by titanium dioxide // *Textile Research Journal*. 1968. Vol. 38. Iss. 2. P. 130–135. <https://doi.org/10.1177/004051756803800204>
20. Kamrannejad M. M., Hasanzadeha A., Nosoudi N., Mai L., Babaluo A. A. Photocatalytic degradation of polypropylene/TiO₂ nano-composites materials // *Research-Ibero-American Journal of Materials*. 2014. Vol. 17. Iss. 4. P. 1039–1046. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.267214>
21. Mavric Z., Tomsic B., Simoncic B. Recent advances in the ultraviolet protection finishing of textiles // *Tekstilec*. 2018. Vol. 61(3). P. 201–220. <https://doi.org/10.14502/Tekstilec2018.61.201-220>
22. 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-TiO₂ padding // *Autex Research Journal*. 2017. Vol. 17(4). P. 370–378. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2017-0002>
23. Chang H. T., Wu N. M., Zhu F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin film TiO₂ catalyst // *Water Research*. 2000. Vol. 34(2). P. 407–416. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00247-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00247-X)
24. Sanongraj W., Chen Y., Crittenden J. C., Destailats H., Hand D. W., Perram D. L., Taylor R. Mathematical model for photocatalytic destruction of organic contaminants in air // *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2007. Vol. 57. Iss. 9. P. 1112–1122. Publ. online: February 24, 2012. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1112>
25. Lee Q. Y., Li H. Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review // *Micromachines*. 2021. Vol. 12. P. 907. <https://doi.org/10.3390/mi12080907>
26. Wöhler A. Über die festigkeitsversuche mit eisen und stahl // *Zeitschrift für Bauwesen*. 1870. Vol. 20. P. 73–106.
27. Rozumek D. The development of fatigue cracks in metals // *Materials Research Proceedings*. 2019. Vol. 12. P. 124–130. <https://doi.org/10.21741/9781644900215-18>
28. Schijve J. *Fatigue of structures and materials*. Berlin; Heidelberg, Germany: Springer, 2009. 622 p.
29. Kim H. S. *Mechanics of solids and fracture*. 3rd ed. London, UK: Bookboon, 2018. 223 p.
30. 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. Т. 41(1). С. 34–38.
31. Kulawinski D., Nagel K., Henkel S., Hubner P., Fischer H., Kuna M., Biermann H. Characterization of stress-strain behavior of a cast TRIP steel under different biaxial planar load ratios // *Engineering Fracture Mechanics*. 2011. Vol. 78. Iss. 8. P. 1684–1695. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.02.021>

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2021 г.

Статья принята к печати 21 июня 2022 г.

Контактная информация:

Орехов Андрей Владимирович — ст. преп.; a_v_orehov@mail.ru

Артемьев Юрий Михайлович — канд. хим. наук, доц.; yurim54@yandex.ru

Павилайнен Галина Вольдемаровна — канд. физ.-мат. наук, доц.; g_v_pavilaynen@mail.ru

Photocatalytic fatigue of the polymer nanocomposites

A. V. Orekhov, Yu. M. Artem'ev, G. V. Pavilaynen

St Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Orekhov A. V., Artem'ev Yu. M., Pavilaynen G. V. Photocatalytic fatigue of the polymer nanocomposites. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2022, vol. 18, iss. 3, pp. 390–401.

<https://doi.org/10.21638/11701/spbu10.2022.308> (In Russian)

We discuss the change in mechanical properties of polymeric nanocomposites with photoactive components caused by solar range lighting. Given degradation photoassisted processes are related with the semiconductor nature of component photoactive particles as photocatalysts. Semiconductor particles can be transferred into electron-excited states due to light quanta absorption. One possible way out from these states is through redox electrochemical reactions with neighbor molecules. The redox reactions can produce transformations of polymer structure and composition, decreasing its mechanical strength. The term “photocatalytic fatigue” denotes a special case of the photo-degradation of polymers resulted only in a change in the strength value of the material. We review not numerous published data on investigations of changes in mechanical properties of polymeric nanocomposite, and mainly in the strength value, arisen from solar range light irradiation. We compare the degradation processes of polymeric nanocomposites containing photoactive components and of the high-cycle fatigue in metals. Likewise, we propose the use of equations of metal high-cycle fatigue curves as a possible approach to mathematical modeling of the processes of polymeric nanocomposites photodegradation. In this, the number of cycles is substitution with exposure time. Especially, the high-cycle fatigue curve equation for the samples with stress concentrations is considered. The experimental parameters of the “photocatalytic fatigue” equation for polymer nanocomposites containing photoactive components are calculated using the Monte Carlo method.

Keywords: photocatalysis, polymer nanocomposites, polypropylene, cyclic fatigue, titanium dioxide, Wohler curve, stress concentration, Monte Carlo method.

References

1. Fishman G.S. *Monte Carlo: concepts, algorithms and applications*. New York, USA, Springer Publ., 1996, 698 p.
2. Asmussen S., Glynn P.W. *Stochastic simulation: algorithms and analysis*. New York, USA, Springer Publ., 2007, 476 p.
3. Kroese D.P., Taimre T., Botev Z.I. *Handbook of Monte Carlo methods*. New York, USA, John Wiley & Sons Publ., 2011, 772 p.
4. Ermakov S.M. *Metod Monte Karlo i smezhnyye voprosy [Monte-Carlo method and related issues]*. Moscow, Nauka Publ., 1975, 472 p. (In Russian)
5. Ermakov S.M., Zhiglyavsky A.A. *Matematicheskaya teoriya optimal'nogo eksperimenta [Mathematical theory of optimal experiment]*. Moscow, Nauka Publ., 1987, 320 p. (In Russian)
6. Zhiglyavsky A.A. *Matematicheskaya teoriya global'nogo sluchaynogo poiska [Mathematical theory of global random search]*. Leningrad, Publishing House of Leningrad State University, 1985, 296 p. (In Russian)
7. Nocedal J., Wright S. *Numerical optimization*. New York, USA, Springer Publ., 2006, 664 p.
8. Vasiliev F.P. *Metody optimizatsii [Optimization methods]*. Moscow, Publishing House of the Moscow Center for Continuous Mathematical Education, 2011, 434 p. (In Russian)
9. Malozemov V.N., Tamasyan G.Sh. O napravlenii naiskoreyshego spuska [On the direction of the steepest descent]. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2019, vol. 15, iss. 4, pp. 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406> (In Russian)
10. Hanemann T., Szabo D.V. Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications. *Materials*, 2010, vol. 3, pp. 3468–3517. <https://doi.org/10.3390/ma3063468>
11. Oladele I.O., Omotosho T.F., Adediran A.A. Polymer-based composites: An indispensable material for present and future applications. *Intern. Journal of Polymer Science*, 2020, Article ID 8834518, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2020/8834518>
12. Zepeng M., Zhangbin Y., Jun Zh. SrTiO₃ as a new solar reflective pigment on the cooling property of PMMA-ceramic composites. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, iss. 13, pp. 16078–16087. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.124>
13. Shuang Shi, Dongya Sh., Tao Xu, Yuqing Zh. Thermal, optical, interfacial and mechanical properties of titanium dioxide/shape memory polyurethane nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 164, no. 18, pp. 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.022>

14. Pleskov Yu. V., Gurevich Yu. Ya. *Semiconductor photoelectrochemistry*. Consultants Bureau, trans. ed. P. N. Bartlett. New York, Springer Publ., 1986, XXV + 422 p. (Rus. ed.: Gurevich Yu. Ya., Pleskov Yu. V. *Fotoelektrokhimiia poluprovodnikov*. Moscow, Nauka Publ., 1983, 312 p.)
15. Ranby B. J., Rabek J. F. *Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers*. London, UK, Wiley Publ., 1975, 652 p. (Rus. ed.: Ranby B. J., Rabek J. F. *Fotodestruktsiia, fotookislenie, fotostabilizatsiia polimerov*. Moscow, Mir Publ., 1978, 676 p.)
16. Klemchuk P. P. Influence of pigments on the light stability of polymers: A critical review. *Polymer Photochemistry*, 1983, vol. 3, iss. 1, pp. 1–27. [https://doi.org/10.1016/0144-2880\(83\)90042-8](https://doi.org/10.1016/0144-2880(83)90042-8)
17. Emanue'l N. M., Buchachenko A. L. *Khimicheskaya fizika molekulyarnogo razrusheniya i stabilizatsii polimerov* [The chemical physics of the molecular decomposition and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 388 p. (In Russian)
18. Egerton G. S. Photosensitizing properties of dyes and white pigments. *Nature*, 1964, vol. 204, pp. 1153–1155. <https://doi.org/10.1038/2041153a0>
19. Egerton G. S., Shah K. M. The effect of temperature on the photochemical degradation of textile materials. Pt I. Degradation sensitized by titanium dioxide. *Textile Research Journal*, 1968, vol. 38, iss. 2, pp. 130–135. <https://doi.org/10.1177/004051756803800204>
20. Kamrannejad M. M., Hasanzadeha A., Nosoudi N., Mai L., Babaluo A. A. Photocatalytic degradation of polypropylene/TiO₂ nano-composites materials. *Research-Ibero-American Journal of Materials*, 2014, vol. 17, iss. 4, pp. 1039–1046. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.267214>
21. Mavric Z., Tomsic B., Simoncic B. Recent advances in the ultraviolet protection finishing of textiles. *Tekstilec*, 2018, vol. 61(3), pp. 201–220. <https://doi.org/10.14502/Tekstilec2018.61.201-220>
22. 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-TiO₂ padding. *Autex Research Journal*, 2017, vol. 17(4), pp. 370–378. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2017-0002>
23. Chang H. T., Wu N. M., Zhu F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin film TiO₂ catalyst. *Water Research*, 2000, vol. 34(2), pp. 407–416. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00247-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00247-X)
24. Sanongraj W., Chen Y., Crittenden J. C., Destailats H., Hand D. W., Perram D. L., Taylor R. Mathematical model for photocatalytic destruction of organic contaminants in air. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, vol. 57, iss. 9, pp. 1112–1122. Publ. online: February 24, 2012. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1112>
25. Lee Q. Y., Li H. Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review. *Micromachines*, 2021, vol. 12, p. 907. <https://doi.org/10.3390/mi12080907>
26. Wöhler A. Über die festigkeitsversuche mit eisen und stahl. *Zeitschrift für Bauwesen*, 1870, vol. 20, pp. 73–106.
27. Rozumek D. The development of fatigue cracks in metals. *Materials Research Proceedings*, 2019, vol. 12, pp. 124–130. <https://doi.org/10.21741/9781644900215-18>
28. Schijve J. *Fatigue of structures and materials*. Berlin, Heidelberg, Germany, Springer Publ., 2009, 622 p.
29. Kim H. S. *Mechanics of solids and fracture*. 3rd ed. London, UK, Bookboon Publ., 2018, 223 p.
30. Stepnov M. N., Naumkin A. C. Raschetno-eksperimental'nyi metod postroyeniia krivyykh mnogotsiklovoi ustalosti dlia elementov konstruksii s kontsentratsiei napryazhenii [A computational and experimental method for plotting multicycle fatigue curves for structural]. *Journal of machinery manufacture and reliability*, 2012, vol. 41(1), pp. 34–38. (In Russian)
31. Kulawinski D., Nagel K., Henkel S., Hubnerb P., Fischer H., Kuna M., Biermann H. Characterization of stress-strain behavior of a cast TRIP steel under different biaxial planar load ratios. *Engineering Fracture Mechanics*, 2011, vol. 78, iss. 8, pp. 1684–1695. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2011.02.021>

Received: February 20, 2021.

Accepted: June 21, 2022.

Authors' information:

Andrey V. Orekhov — Senior Lecturer; a_v_orehov@mail.ru

Yurii M. Artem'ev — PhD in Chemistry, Associate Professor; yuriiim54@yandex.ru

Galina V. Pavilaynen — PhD in Physics and Mathematics, Associate Professor;
g_v_pavilaynen@mail.ru