

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЗРАЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ****В.П. Руднев**

Филиал Института природно-технических систем,
РФ, г. Сочи, Курортный проспект, 99/18
E-mail: stc-sochi@mail.ru

Использование прозрачных термопластов в качестве конструкционных материалов предъявляет к ним особые требования, как по прочностным характеристикам, так и по физическим свойствам. Стабильность данных свойств играет важную роль при применении прозрачных термопластов в сложных технических системах, где эти материалы используются в качестве конструкционного материала наружного контура изделия, который подвержен воздействию агрессивных климатических факторов. В данной работе исследовано влияние атмосферных факторов района теплого влажного климата (приморской атмосферы влажных субтропиков) на оптические свойства прозрачных термопластов, что позволило получить важную информацию для оценки работоспособности полимеров данного класса в натуральных климатических условиях.

Ключевые слова: натурные климатические испытания, прозрачные термопласты, полиметилметакрилат, деструкция, светопропускание.

Поступила в редакцию: 20.05.2021. После доработки: 14.07.2021.

Введение. Стабильность свойств при воздействии факторов окружающей среды является одним из основных требований, предъявляемых к прозрачным термопластам, применяемым в качестве конструкционного материала наружного контура сложных технических систем (концентраторы солнечного излучения, самолетное остекление, оптические приборы, полимерные изделия для автомобильной промышленности и др.) [1–7]. Одними из широко применяемых для этих целей прозрачных термопластов являются материалы на основе полиметилметакрилата (ПММА) – органические стекла [5–7]. Однако следует отметить, что при длительных сроках службы изделий из данных термопластов в различных атмосферных условиях могут возникать проблемы с сохранением эксплуатационных свойств [1, 3], приводящих к снижению светопропускания, помутнению, эрозии поверхности, охрупчиванию, росту трещин, физическому старению, изменению формы (короблению) и др.

Надежность и долговечность изделий из прозрачных термопластов непосредственно связана с интенсивностью воздействия внешних агрессивных клима-

тических факторов. Основные воздействующие факторы района теплого влажного климата (смещение термовлажностного комплекса в сторону повышенных температур и влажности, высокие среднегодовые дозовые значения суммарной солнечной радиации и ее УФ-компоненты, а также значительный уровень максимальных показателей интенсивности данных факторов в летний период) [8] обладают ярко выраженной агрессивностью по отношению к полимерным материалам. Это позволяет получить достоверную информацию о климатической стойкости материалов в более короткие сроки по сравнению с районами умеренного климата.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния воздействующих факторов зоны теплого влажного климата на оптические свойства ПММА органических стекол, используемых в технических системах и приборах, которые предназначены для эксплуатации в условиях атмосферы.

Материалы и методы проведения испытаний. Для экспериментальных исследований влияния факторов окружающей среды на оптические свойства прозрачных термопластов были выбраны

органические стекла на основе ПММА в неориентированном и ориентированном (метод плоскостного растяжения [5, 7]) состояниях. Кроме того, оценивалось сохранение оптических свойств данных материалов в процессе старения на образцах с термообработкой [7, 9]. Перечень исследуемых материалов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Перечень исследуемых ПММА органических стекол, прошедших экспозиции в условиях влажных субтропиков

Неориентированные	Ориентированные
СО-120	АО-120
СО-120 т/о	АО-120 т/о

Примечание: т/о – термообработанные материалы

Климатическое старение органических стекол проводилось по ГОСТ 9.708-83 [10] в условиях влажных субтропиков на приморской станции, соответствующей ГОСТ 9.906-83 [11]. Экспозиция образцов осуществлялась на стендах открытой атмосферной площадки под углом 45° к горизонту и под навесом.

Методы оценки показателей. Оптические свойства прозрачных термопластов характеризуются значительным количеством параметров: показатель преломления, коэффициент интегрального светопропускания, коэффициент светорассеяния и др. Как показали исследования ПММА органических стекол [12] интегральный коэффициент светопропускания не дает достаточной информации об изменениях оптических свойств и деструктивных процессов, происходящих в полимере [13]. В связи с этим, в настоящей работе для анализа оптических параметров ПММА стекол был выбран спектральный коэффициент светопропускания и получены пороговые значения пропускания. Для определения спектральных оптических характеристик был использован спектрофотометр «SPECORD UV VIS». В качестве примера на рис. 1 представлено спектральное светопропускание органического стекла СО-120 в диапазоне длин

волн 250–780 нм в исходном состоянии и после старения.

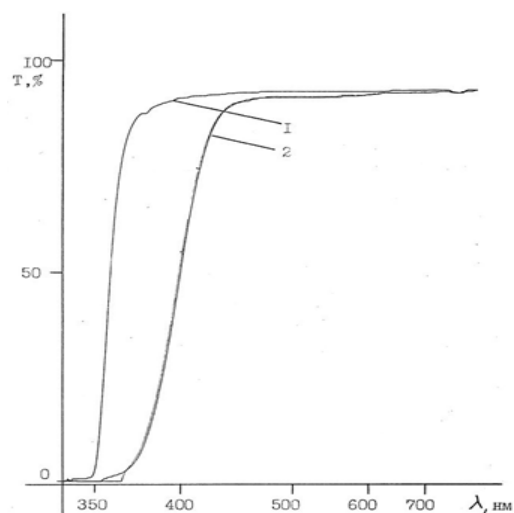


Рис. 1. Спектральное светопропускание (Т) органического стекла СО-120 в исходном состоянии (1) и после 1 года старения (2) на открытой атмосферной площадке

Fig. 1. Spectral light transmission (T) of organic glass SO-120 in the initial state (1) and after 1 year of aging (2) on an open atmospheric site

Для количественной оценки оптической плотности термопластов рассчитывался коэффициент желтизны $K_{ж}$ [7]

$$K_{ж} = \frac{(\tau_{420} - \tau'_{420}) - (\tau_{680} - \tau'_{680})}{\tau_{560}} \cdot 100, \quad (1)$$

где τ – коэффициенты пропускания исходного материала для длин волн 420, 560 и 680 нм; τ' – коэффициенты пропускания состаренного материала для длин волн 420 и 680 нм.

Результаты и их обсуждение. Полученные в результате исследований спектральные зависимости экспонируемых органических стекол позволили определить коэффициенты светопропускания для фиксированных длин волн, а также порог пропускания, его стабильность и рассчитать, в соответствии с выражением (1), коэффициент желтизны $K_{ж}$. Данные показатели представлены в табл. 2.

Анализ оптических параметров органических стекол после различных сроков старения в условиях теплого влажного климата показал (табл. 2), что ухудшение оптических свойств (увеличение ко-

эфициента желтизны $K_{ж}$, смещение порога пропускания $\Delta\lambda'$ и смещение границы пропускания λ' в длинноволновую область) зависит не только от продолжительности старения, но и от условий

экспозиции. Как и следовало ожидать, из-за меньшего уровня солнечной радиации, наблюдаемые эффекты изменения оптических свойств под навесом ослабляются.

Таблица 2. Оптические параметры ПММА органических стекол после различных сроков старения в условиях влажных субтропиков

Марка материала	Условия экспозиции	Срок, год	$\Delta\lambda'$, нм	λ' , нм	Коэффициент пропускания τ для λ , %			$K_{ж}$, %
					420 нм	560 нм	680 нм	
СО-120	исходный	0	-	342	87,7	88,0	89,3	-
	а/п	1	27	369	84,3	86,7	88,7	3
	а/п	3	57	399	43,7	88,3	90,3	51
	навес	3	20	362	85,0	88,4	90,0	4
СО-120 т/о	исходный	0	-	343	88,0	87,3	89,7	-
	а/п	1	25	368	85,3	88,3	91,0	5
	а/п	3	55	398	42,0	86,3	88,3	48
	навес	3	20	363	81,0	87,5	89,0	7
АО-120	исходный	0	-	344	85,3	85,3	88,0	-
	а/п	1	28	372	80,0	86,0	88,3	7
	а/п	3	29	373	83,0	90,5	91,5	7
АО-120 т/о	исходный	0	-	340	91,3	91,6	92,0	-
	а/п	3	34	374	80,0	88,5	90,0	11

Примечание: а/п – открытая атмосферная площадка, $\Delta\lambda'$ – смещение порога пропускания ($\Delta\lambda' = \lambda' - \lambda'_0$), λ' – граница пропускания состаренного материала, λ'_0 – граница пропускания исходного материала, λ – длина волны, τ – коэффициент пропускания, $K_{ж}$ – коэффициент желтизны, т/о – термообработанные материалы

В сильной степени это проявляется по коэффициенту желтизны, как одному из основных свойств, характеризующему кинетику старения органических стекол [14]. Например, для органического стекла СО-120 за 3 года старения в условиях открытой атмосферной площадки $K_{ж}$ возрастает от 0 до 51%, тогда как под навесом всего лишь до 4%. Данная тенденция, но в меньшей степени, наблюдается и для смещения порога пропускания $\Delta\lambda'$. Величина $\Delta\lambda'$ составляет для неориентированных ПММА стекол 55–57 нм на открытой атмосферной площадке и 20 нм при экспозиции под навесом (табл. 2).

Как показали исследования, термообработка не оказывает существенного влияния на изменение смещения порога пропускания $\Delta\lambda'$ для экспонируемых органических стекол.

Наиболее заметное влияние на сохранение оптических свойств ПММА стекол оказала ориентация, приводящая к более высокой упорядоченности структурных элементов и перераспределению связей, ответственных за сопротивление к разрушению [7, 15, 16]. Для ориентированных полимеров (АО-120) коэффициент желтизны достигает лишь величины 7–11% после трехлетней экспозиции на открытой атмосферной площадке, что, по всей вероятности, свиде-

тельствует о менее интенсивном протекании процессов фотостарения [17] в ориентированных материалах. Для неориентированных стекол этот показатель за тот же период испытаний имеет значения 48–51%.

Следует отметить, что согласно техническим условиям и стандартам на материалы, в исследуемые марки стекла в качестве УФ-абсорбера вводится фенилсалицилат [5, 18], который обеспечивает сдвиг границы пропускания стекла с 290 до 340 нм [13, 18]. Таким образом, это практически предотвращает проникновение УФ-спектра солнечного излучения как в глубинные слои материала, так и во внутренние объемы изделий и измерительных устройств, в которых применяются данные материалы. В нашем случае исследования показали, что атмосферное старение материалов не вызывает смещения порога пропускания стекол в коротковолновую область (табл. 2).

Заключение. Проведенные исследования прозрачных термопластов в условиях агрессивного климата теплой влажной зоны позволили получить важную информацию об изменении их оптических свойств. Наименьшие изменения произошли у ориентированных ПММА органических стекол, что свидетельствует об их высокой климатической стойкости. Тем не менее, при использовании органических стекол в качестве оптических деталей в технических изделиях и высокоточных приборах, эксплуатация которых происходит в условиях непосредственного воздействия факторов окружающей среды, следует учитывать снижение оптических параметров исследуемых материалов. Уменьшение светопропускания, смещение порога пропускания, изменение границы пропускания и оптической плотности могут значительно повлиять на эксплуатационные характеристики технических устройств.

Полученные в работе данные представляют несомненный интерес для специалистов, связанных с созданием и эксплуатацией оптических приборов и технических систем, где исследуемые оптические показатели являются важными физическими параметрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *David C. Miller, Lynn M. Gedvilas, Bobby To, Cheryl E. Kennedy, and Sarah R. Kurtz* Durability of Poly(Methyl Methacrylate) Lenses Used in Concentrating Photovoltaic Modules // Conference Paper NREL/CP-520-47604 To be presented at SPIE 2010 Optics and Photonics Conference San Diego, California. 2010. 12 p.
2. *Xie W.T., Dai Y.J., Wang R.Z., Sumathy K.* Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011. Vol. 15. Issue 6. P. 2588–2606.
3. *David C. Miller, Hussameldin I. Khonkar, Rebeca Herrero, Ignacio Antón, David K. Johnson, Thorsten Hornung, Tobias Schmid-Schirling, Todd B. Vinzant, Steve Deutch, Bobby To, Gabriel Sala and Sarah R. Kurtz.* An end of service life assessment of PMMA lenses from veteran concentrator photovoltaic systems // Submitted to *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2017. Vol. 167. P. 7–21.
4. *Wang H., Chen L., Bao X.* Salinity Concentration Sensing Based on a Tapered Dual-Core As₂Se₃-PMMA Hybrid Fiber // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2021. Vol. 33. Issue 4. P. 181–184.
5. *Авиационные материалы*. Справочник. Т. 8. Термопластичные, декоративно-отделочные материалы и пенопласты / под ред. Е.Н. Каблова. М.: изд-во ФГУП «ВИАМ», 2002. 140 с.
6. Исследование физико-механических и оптических свойств ПММА при введении вторичного полимера / Е.М. Борисовская, О.В. Карманова, М.С. Щербакова и др. // *Вестник ВГУИТ*. 2017. Т. 79. № 1. С. 264–270.
7. *Гудимов М.М., Перов Б.В.* Органическое стекло. М.: Химия, 1981. 216 с.
8. *ГОСТ 16350-80 ЕСЗКС Климат СССР*. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей. М.: Изд-во стандартов, 1981.
9. *Starsev O.V., Rudnev V.P., Perov B.V.* Reversible moisture effects in the climatic aging of organic glass // *Polymer Degradation and Stability*. 1993. Vol. 39. № 3. P. 373–379.

10. *ГОСТ 9.708-83 ЕСЗКС Пластмассы. Методы испытания на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов.* М.: Изд-во стандартов, 1984.

11. *ГОСТ 9.906-83 ЕСЗКС Станции климатические испытательные. Общие требования.* М.: Стандартинформ, 2018.

12. *Атмосферостойкость авиационных органических стекол / И.В. Мекалина, Е.Г. Сентюрин, И.В. Орлова и др. // Климат–2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы: материалы V Всерос. науч.-техн. конф. (г. Москва, 10-11 сентября 2020 г.). [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ, 2020. С. 22–36.*

13. *Теплостойкость и атмосферостойкость сополимерных органических стекол / Ю.П. Горелов, И.А. Шалагинова, Ю.В. Волосова и др. // Пластические массы. 2019. № 7–8. С. 20–22.*

14. *Кинетика изменения эксплуатационных характеристик элементов остекления из новых модифицированных органических стекол частично сши-*

той структуры в процессе экспозиции в условиях умеренно теплого климата / И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина, Е.Г. Сентюрин и др. // Пластические массы. 2015. № 5-6. С. 14–16.

15. *Авиационные ориентированные органические стекла АО-120 и АО-120А / Е.Г. Сентюрин, И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина и др. // Пластические массы. 2019. № 5-6. С. 60–62.*

16. *Особенности термической релаксации ориентированных органических стекол частично сшитой и линейной структуры / И.В. Мекалина, И.В. Орлова, Д.Д. Кричевский и др. // Пластические массы. 2021. № 3-4. С. 10–12.*

17. *Рэнби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.

18. *Химическое модифицирование прозрачных акрилатных полимеров для повышения эксплуатационных свойств деталей авиационного остекления / Ю.П. Горелов, И.В. Мекалина, Т.С. Тригуб и др. // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 79–84.*

STUDY OF THE INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE OPTICAL PARAMETERS OF TRANSPARENT THERMOPLASTS

V.P. Rudnev

Branch of Institute of Natural and Technical Systems
RF, Sochi, Kurortny Av., 99/18

The use of transparent thermoplastics as construction materials imposes special requirements on them, both in terms of strength characteristics and physical properties. The stability of these properties plays an important role in the use of transparent thermoplastics in complex technical systems, where these materials are used as a structural material for the outer contour of the product, which is exposed to aggressive climatic factors. In this work, the influence of atmospheric factors in the warm humid climate zone (the coastal atmosphere of humid subtropics) on the optical properties of transparent thermoplastics was investigated, which made it possible to obtain important information for assessing the performance of polymers of this class in natural climatic conditions.

Keywords: full-scale climatic tests, transparent thermoplastics, polymethylmethacrylate, destruction, light transmission.

REFERENCES

1. *David C. Miller, Lynn M. Gedvilas, Bobby To, Cheryl E. Kennedy, and Sarah R. Kurtz* Durability of Poly(Methyl Methacrylate) lenses used in concentrating photovoltaic modules. *Conference Paper NREL/CP-520-47604 To be presented at SPIE 2010 Optics and Photonics Conference San Diego, California, 2010, 12 p.*

2. Xie W.T., Dai Y.J., Wang R.Z., and Sumathy K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses. *A review Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, Vol. 15, Issue 6, pp. 2588–2606.
3. David C. Miller, Hussameldin I. Khonkar, Rebeca Herrero, Ignacio Antón, David K. Johnson, Thorsten Hornung, Tobias Schmid-Schirling, Todd B. Vinzant, Steve Deutch, Bobby To, Gabriel Sala, and Sarah R. Kurtz. An end of service life assessment of PMMA lenses from veteran concentrator photovoltaic systems. *Submitted to Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, Vol. 167, pp. 7–21.
4. Wang H., Chen L., and Bao X. Salinity concentration sensing based on a tapered dual-core As₂Se₃-PMMA hybrid fiber. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2021, Vol. 33, Issue 4, pp. 181–184.
5. *Aviacionnyye materialy*. Spravochnik. Vol. 8. Termoplastichnyye, dekorativno-otdelochnyye materialy i penoplasty (Aviation materials. Directory. Vol. 8. Thermoplastic, decorative and finishing materials and foam plastics). Moscow: Izdatel'stvo FGUP "VIAM", 2002, 140 p.
6. Borisovskaya E.M., Karmanova O.V., Shcherbakova M.S., and Kalmykov V.V. Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh i opticheskikh svoystv PMMA pri vvedenii vtorichnogo polimera (Investigation of the physicochemical and optical properties of PMMA with the introduction of a secondary polymer). *Vestnik VGUIT*, 2017, Vol. 79, No. 1, pp. 264–270.
7. Gudimov M.M. and Perov B.V. *Organicheskoe steklo (Organic glass)*, Moscow: Khimiya, 1981, 216 p.
8. *GOST 16350-80 ESZKS Klimat SSSR. Rajonirovanie i statisticheskie parametry klimaticheskikh faktorov dlya tekhnicheskikh celej (Climate of the USSR. Zoning and statistical parameters of climatic factors for technical purposes)*, Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1981.
9. Starsev O.V., Rudnev V.P., and Perov B.V. Reversible moisture effects in the climatic aging of organic glass. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, Vol. 39, No. 3, pp. 373–379.
10. *GOST 9.708-83 ESZKS Plastmassy. Metody ispytaniya na starenie pri vozdeystvii estestvennykh i iskusstvennykh klimaticheskikh faktorov (Plastics. Aging test methods for natural and artificial climatic factors)*, Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1984.
11. *GOST 9.906-83 ESZKS Stancii klimaticheskie ispytatel'nye. Obshchie trebovaniya (Climatic test stations. General requirements)*, Moscow: Standartinform, 2018.
12. Mekalina I.V., Sentyurin E.G., Orlova I.V., and Krichevskij D.D. Atmosferostojkost' aviacionnykh organicheskikh stekol (Weatherability of aviation organic glasses). Materialy V Sserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya "Klimat–2020: sovremennyye podkhody k ocnke vozdeystviya vneshnikh faktorov na materialy i slozhnyye tekhnicheskije sistemy" (Materials of the V All-Russian Scientific and Technical Conference "Climate-2020: Modern Approaches to Assessing the Impact of External Factors on Materials and Complex Technical Systems", Moskva, 10-11 September 2020). [Ehlektronnyj resurs]. FGUP "VIAM", Moscow: VIAM, 2020, pp. 22–36.
13. Gorelov YU.P., Shalaginova I.A., Volosova YU.V., Kornienko P.V., and Shirshin K.V. Teplostojkost' i atmosferostojkost' sopolimernykh organicheskikh stekol (Heat resistance and weather resistance of copolymer organic glasses). *Plasticheskie massy*, 2019, No. 7–8, pp. 20–22.
14. Mekalina I.V., Ajzatulina M.K., Sentyurin E.G., and Bogatov V.A. Kinetika izmeneniya ehkspluatacionnykh kharakteristik ehlementov ostekleniya iz novykh modifitsirovannykh organicheskikh stekol chastichno sshitoj struktury v processe ehkspozicii v usloviyakh umerenno teplogo klimata (The kinetics of changes in the operational characteristics of glazing elements made of new modified organic glasses with a partially crosslinked structure during exposure in a moderately warm climate). *Plasticheskie massy*, 2015, No. 5-6, pp. 14–16.
15. Sentyurin E.G., Mekalina I.V., Ajzatulina M.K., and Orlova I.V. Aviacionnyye orientirovannyye organicheskije stekla AO-120 i AO-120A (Aviation oriented organic glass AO-120 and AO-120A). *Plasticheskie massy*, 2019, No. 5-6, pp. 60–62.
16. Mekalina I.V., Orlova I.V., Krichevskij D.D., and Popov A.A. Osobennosti termicheskoy relaksacii orientirovannykh organicheskikh stekol chastichno sshitoj i linejnoy struktury (Features of thermal relaxation of oriented organic glasses with a partially crosslinked and linear structure). *Plasticheskie massy*, 2021, No. 3-4, pp. 10–12.
17. Ranby B. and Rabek J.F. Fotodestrukciya, fotookislenie, fotostabilizaciya polimerov (Photodestruction, photooxidation, photostabilization of polymers.), Moscow: Mir, 1978, 675 p.
18. Gorelov YU.P., Mekalina I.V., Trigub T.S., Shalaginova I.A., Sentyurin E.G., Bogatov V.A., and Ajzatulina M.K. Khimicheskoe modifitsirovanie prozrachnykh akrilatnykh polimerov dlya povysheniya ehkspluatacionnykh svoystv detalej aviacionnogo ostekleniya (Chemical modification of transparent acrylate polymers to improve the operational properties of aircraft glazing parts). *Rossiyskij khimicheskij zhurnal*, 2010, Vol. LIV, No. 1, pp. 79–84.