УДК 620.169.1:691.175

А.М. СУЛЕЙМАНОВ, д-р техн. наук (sulejmanov@kgasu.ru)
Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1)

Актуальные задачи в прогнозировании долговечности полимерных строительных материалов

Показано, что в настоящее время не существует методологии, методов и стандартов, которые позволяют точно прогнозировать долговечность и гарантированные сроки службы материалов, изделий и конструкций, старение и разрушение которых под воздействием эксплуатационных факторов приносят значительный ущерб экономике. Отмечено, что полимерные строительные материалы существенно отличаются по механизмам старения и разрушения. Для разработки теоретической базы нового поколения стандартов для инженерных методов прогнозирования долговечности и сроков службы полимерных строительных материалов проведен анализ состояния вопроса, структурирована научная проблема и намечены направления дальнейших исследований в этой области.

Ключевые слова: старение и разрушение, прогнозирование сроков службы, полимерные строительные материалы, ускоренные лабораторные испытания.

A.M. SULEYMANOV, Doctor of Sciences (Engineering) (sulejmanov@kgasu.ru)
Kazan State University of Architecture and Engineering (1, Zelenaya Street, Kazan, 420043, Russian Federation)

Actual Tasks in Prediction of Durability of Polymeric Building Materials

It is shown that at present there are no methodology, methods and standards which make it possible to accurately predict the durability and guaranteed time of operation of materials, products and structures, aging and destruction of which under the impact of operational factors, bring significant damage to the economy. It is noted that polymeric building materials vary greatly in mechanisms of aging and destruction. To develop a theoretical base for the new generation of standards for engineering methods for predicting the durability and service time of polymeric building materials the analysis of the issue has been made, the scientific problem has been structured, ways of further investigations in this field have been outlined.

Keywords: aging and destruction, prediction of service time, polymeric building materials, accelerated laboratory testing.

Старение и разрушение материалов под воздействием эксплуатационных (в том числе климатических) факторов приносят значительный ущерб экономике различных стран. При этом, по оценкам японских специалистов, более 60% случаев отказа оборудования связаны с воздействием только климатических факторов [1].

Ежегодные мировые потери от старения и разрушения материалов оцениваются в 2,2 трлн дол. США и в таких странах, как США, Великобритания, Германия, достигают 3% ВВП (см. таблицу, [2, 3]). В зависимости от климатических условий страны и уровня экономического развития эта цифра может достигать 10% [2, 3]. Последняя достоверная оценка потерь от старения и разрушения в нашей стране, приведенная в работе [3], относится к 1969 г. В настоящее время показатели промышленной аварийности в РФ, которые также связаны с процессами старения и разрушения материалов, примерно в 100 раз превышают аналогичные показатели в странах Евросоюза [4].

В настоящее время не существует методологии, методов и стандартов, которые позволили бы точно прогнозировать долговечность и гарантированные сроки службы материалов, изделий и конструкций. Кроме того, такие методы остро необходимы для выбора направлений формирования оптимальных структур и составов новых материалов с заданными свойствами и условиями эксплуатации.

Полимерные строительные материалы (ПСМ) являются особым классом среди других материалов, в частности по механизмам старения и разрушения. В результате длительного воздействия эксплуатационных факторов на ПСМ происходит их деструкция и, как следствие, ухудшение эксплуатационных характеристик. Проблемы прогнозирования долговечности полимерных композитов – одни из самых актуальных в физике и механике полимеров как в практическом, так и в научном плане. Решение этих проблем осложняется необходимостью учета одновременного влияния на долговечность полимеров различных эксплуатационных факторов (УФ-радиации Солнца, температуры, влаги, жидких агрессивных сред, механических напряжений и др.), особенно при их совместном действии, так как эти факторы оказывают неоднозначное влияние на кинетику процесса разрушения. Для ПСМ характерна сложная гетерогенная структура на надмолекулярном уровне, которая зависит от технологических особенностей изготовления и других факторов. Связь предыстории материала и конкретных параметров структуры с процессами разрушения пока исследована недостаточно. Одно из обстоятельств, обусловливающих принципиальные сложности в моделировании и прогнозировании процессов старения и разрушения ПСМ, состоит в том, что эти процессы проходят на различных уровнях структур-

Страна	Прямые потери от коррозии, млрд дол. США	Прямые потери от коррозии, % ВВП	Год оценки
США	5,5	2,1	1949
США	82	4,2	1975
США	296	3,1	1998
США	468	3	2011
Индия	0,32	–	1960
Швеция	0,06–0,08	–	1960
Финляндия	0,05–0,06	–	1965
ФРГ	6	3	1967
Великобритания	2,1	3,5	1970
Япония	9,2	1,8	1974
Австралия	0,55	1,5	1973
Кувейт	1	5,2	1987
СССР	6,7	2	1969

ной организации с проявлением различных причинно-следственных связей. В настоящее время нет общей теории старения и разрушения материалов на основе полимеров, а качественные переходы в развитии этих процессов ограничивают использование каких-либо единых физических концепций и математических зависимостей при сквозном описании процесса. Ситуация усугубляется также многомерностью и многокритериальностью этих процессов.

Экспериментальное исследование и прогнозирование долговечности, надежности и сроков службы ПСМ в основном осуществляется на базе двух методов:

– *первый метод* – натурные испытания на специализированных климатических станциях (например, на сегодняшний день только в США – 150, а в Китае – 220 станций);

– *второй метод* – ускоренные лабораторные испытания по разработанным режимам.

Первый метод позволяет учитывать все факторы, воздействующие на изделия при их эксплуатации, однако длительность самих испытаний соизмерима со сроками службы этих изделий. К тому же возникают трудности в сопоставимости результатов исследований, возникающие вследствие изменчивости климатических параметров из года в год. *Второй метод* позволяет в десятки раз сократить время испытаний и проводить исследования в строго регламентируемых условиях. К основному недостатку этого метода можно отнести возможные изменения механизма старения и разрушения материалов в условиях ускоренных испытаний, что зачастую приводит к ошибкам в прогнозе. Поэтому также используют комбинированный метод, сочетающий натурные и ускоренные испытания, где на начальном этапе образцы изделий экспонируются в натурных условиях и таким образом инициируются инкубационные процессы в материалах в условиях эксплуатации; далее они ускоряются в лабораторных условиях.

Суммарное время экспонирования и аддитивность воздействия факторов определяют по формуле:

$$\omega_1(t_1) + \omega_2(t_2) = 1,$$

где ω, t – поврежденность и время старения материала соответственно в натурных (1) и лабораторных (2) условиях.

Существуют также методы ускоренных испытаний в натурных условиях климатических испытаний с применением специального оборудования.

Независимо от того, какой метод используется при прогнозировании долговечности, надежности и сроков службы материалов и изделий, главным звеном является корректное *моделирование условий эксплуатации.*

Актуальной является разработка нового поколения методов ускоренных лабораторных испытаний, поскольку по существующим и разработанным в основном в 1960–1980-х гг. стандартам невозможно сделать (по причинам, которые будут указаны далее) сколько-нибудь достоверный прогноз долговечности ПСМ за разумный промежуток времени.

В основе методов ускоренных лабораторных испытаний лежит принцип *трансформации энергетических значений эксплуатационных факторов,* ответственных за старение и разрушение материалов и изделий, в адекватные лабораторные режимы испытаний. При этом необходимо соблюдать два противоречащих друг другу условия:

– максимальное сокращение времени испытания (увеличение коэффициента ускорения $\kappa = \tau_{экспл}/\tau_{уск}$);

– обеспечение единства механизма процессов старения и разрушения в лабораторных и натурных условиях.

Несовместимы также требования производителей (конечно же, тех, которые заинтересованы в повышении долговечности и конкурентоспособности своей продукции) и потребителей строительной продукции с возможностями испытательных лабораторий. Производители и потребители строительной продукции хотят за короткий срок получить информацию о долговечности и даже календарных сроках службы продукции, а лаборатории, используя действующие в настоящее время методики и стандарты, не могут им предоставить такую информацию за требуемое время.

Какие основные проблемы возникают при разработке методов ускоренных лабораторных испытаний?

Алгоритм разработки этих методов условно можно разделить на три этапа:

– разработка карты эксплуатации и выявление энергетических значений факторов, ответственных за старение и разрушение;

– трансформация энергетических значений эксплуатационных факторов в усиленные искусственные лабораторные факторы;

– разработка лабораторных режимов испытаний.

Рассмотрим отдельно проблемы, возникающие на каждом этапе.

Первый этап разработки методов ускоренных лабораторных испытаний в свою очередь подразделяется на три раздела:

– выявление основных факторов, ответственных за старение и разрушение материалов и изделий;

– оценка энергетического значения и характера воздействия эксплуатационных факторов;

– непосредственно составление карты эксплуатации.

Только понимание механизма старения и разрушения материала позволяет выявить основные факторы, определяющие срок его службы. При разработке карты эксплуатации ПСМ и изделий из них достаточно часто данные, приведенные в нормах по строительной климатологии СП 131.13330.2012 «Строительная климатология. Актуализированная редакция СНиП 23-01–99*», механически (напрямую) переводят в лабораторные режимы испытаний. В результате не учитываются такие существенные аспекты, как реакция материала (энергия активации) и инертность реакции конструкции на воздействие эксплуатационных факторов. Здесь необходимо выявлять энергетические значения факторов, которые возникают в отдельных узлах конструкций в результате различных проектных решений.

Таким образом, точность определения срока службы в значительной мере определяется тем, насколько точно заданы условия эксплуатации материала в изделии, конструкции. В этом направлении, которое является самостоятельной научной задачей в прогнозировании долговечности материалов, изделий и конструкций, значительные успехи достигнуты ранее [5–8].

Второй этап. При разработке ускоренных методов лабораторных испытаний на этапе трансформации энергетических значений эксплуатационных факторов в лабораторные режимы и описании процессов старения и разрушения пользуются широко известными сейчас соотношениями, среди них:

– уравнение Аррениуса – для расчета температуры лабораторных испытаний:

$$\lg \frac{\tau_л}{\tau_0} = \frac{E_I}{R}\left(\frac{1}{T_л} - \frac{1}{T_э}\right),$$

при этом нестационарность воздействия температуры в условиях эксплуатации трансформируется в лабораторные режимы так называемой эквивалентной температурой – $T_э$; соотношение Гойхмана – Смехунова:

$$T_э = -\frac{E_I}{R}\left\{\ln\left[\frac{1}{\tau_0}\sum_{j=1}^{n}\Delta\tau \cdot \exp\left(-\frac{E_I}{RT_j}\right)\right]\right\}^{-1};$$

– долговечность твердых тел в поле механических сил описывается уравнениями Журкова (для жестких

материалов) или Бартенева–Брюхановой (для высокоэластических материалов):

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{(U_0 - \gamma_c \cdot \sigma)}{kT}\right];$$

$$\tau = c \cdot \sigma^{-b} \exp\left(\frac{(U_0)}{kT}\right),$$

где: $\tau_Л$ – продолжительность условного года в лабораторном масштабе времени; $T_Л$ – температура в лабораторных испытаниях, которая на отрезке времени адекватна эксплуатационным температурным воздействиям на отрезке времени; R – универсальная газовая постоянная, равная $1{,}98710^{-3}$ ккал/моль; τ_0 – интервал времени, на котором определена эквивалентная температура $T_э$; E_I – коэффициент, характеризующий зависимость скорости изменения показателей свойств материалов от температуры при старении, ккал/моль; n – число интервалов со средней температурой на рассматриваемом отрезке времени;

– трансформация времени облучения УФ-радиацией соотношением:

$$\tau_{уф} = \frac{Q}{I},$$

где Q – доза УФ-радиации на период эксплуатации, Вт·ч/м^2; I – интенсивность лабораторного источника УФ-радиации, Вт/м^2;

– суммирование нарушений, возникающих в ходе старения, называемое также принципом суперпозиции, описывается при помощи уравнения Бейли:

$$\int_0^{\tau} \frac{dt}{\tau_0(x(t))} = 1,$$

где $\tau_0(x)$ – функция, характеризующая связь между сроком службы материала и условиями эксплуатации при постоянном X; $\tau_0(x(t))$ – та же функция, в которую в качестве аргумента поставлена изменяющаяся во времени характеристика условий эксплуатации $x(t)$;

– процесс диффузии агрессивной жидкости и распределение концентрации в толще материала описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2},$$

где D – коэффициент диффузии; c – концентрация; t – время; x – направление движения потока вещества.

Разумеется, в каждом конкретном случае для определенного материала и условий эксплуатации их необходимо преобразовывать в соотношения для инженерных методов расчета, а также строить формулы, учитывающие совместное воздействие факторов.

Главной проблемой на этапе трансформации является большая вероятность *изменения механизма старения и разрушения* материалов в лабораторных условиях, которое, в свою очередь, происходит в результате различия, в натурных и лабораторных условиях:

– скоростей релаксационных процессов в материале на всех структурных уровнях;

– скоростей конкуренции различных элементарных реакций, составляющих механизм старения (изменение условий может направить процесс старения по другому пути);

– синергизма воздействия факторов.

На ***третьем этапе*** определяются интенсивность и время воздействия моделируемых факторов, их совместность и очередность, рассчитываются циклы и общее время лабораторных испытаний, которое приводится к эквивалентному периоду эксплуатации материалов в заданных условиях, как правило, так называемому «условному году».

В последнюю очередь назначаются требования к испытательному оборудованию. При этом необходимо учитывать, что существующие отечественные климатические камеры серийного выпуска, а также зарубежные аналоги от фирм ATLAS, WEISS Umwelttechnik GmbH и др., не воспроизводят механических нагрузок, характерных для условий эксплуатации материалов и изделий. Тогда как поле механических нагрузок, в зависимости от характера их воздействия, может на несколько порядков увеличить скорость климатического старения материалов и изделий. Поэтому для моделирования условий эксплуатации многих композиционных материалов и изделий необходимо модернизировать стандартные климатические камеры путем введения узлов силонагружения различного характера (статических и динамических), а для некоторых изделий – проектировать и изготавливать климатические камеры нового типа.

Качественное подобие факторов в натурных и лабораторных условиях – одно из основных условий моделирования эксплуатационных условий. Тем не менее достаточно часто можно встретить публикации по климатической стойкости полимерных материалов, где эксперименты проводятся в очень далеких от реальных условиях. Например, в качестве источника УФ-радиации до сих пор используются излучатели типа ДРТ, ПРК. Спектр излучения этих источников УФ-излучения далек от солнечного спектра у поверхности Земли.

Важнейшим элементом в исследовании старения и разрушения материалов и изделий является выбор *показателей старения*. Казалось бы, является очевидным, что главными показателями должны быть те параметры исследуемых материалов и изделий, которые определяют их работоспособность в заданных условиях эксплуатации. Однако существенное изменение этих показателей (в основном механических) наступает только на очень длительных этапах испытания материалов и изделий как в лабораторных, так и в натурных условиях. К тому же кинетика изменения механических характеристик имеет, как правило, нелинейный и немонотонный вид, что в свою очередь усложняет задачу экстраполяции экспериментальных данных.

Поэтому необходима разработка математического аппарата, позволяющего установить корреляционные зависимости, латентные связи между чувствительными структурными изменениями на ранних стадиях старения и потребительскими свойствами ПСМ во всем диапазоне их эксплуатации. В этом направлении, которое также является самостоятельной научной задачей, сегодня ведутся работы в [9–11].

Прогноз срока службы материалов и изделий – актуальнейшая задача сегодняшнего дня. Вместе с тем необходимо понимать, что это и сложнейшая, дорогостоящая задача, даже с учетом накопленного опыта и современных прогностических технологий.

По мнению автора, исследования в этой области должны вестись в двух направлениях:

– разработка методов определения долговечности материалов и изделий;

– разработка методов определения сроков их службы.

Часто эти термины принимаются как синонимы, хотя в стандартах между ними есть четкое различие.

Долговечность – свойство элемента или системы длительно сохранять работоспособность до наступления предельного состояния при определенных условиях эксплуатации.

Срок службы – период времени от начала эксплуатации элемента или системы до достижения им предельного состояния.

Следовательно, и задачи этих двух направлений должны исходить из их определения.

Например, испытанием на морозостойкость можно прекрасно охарактеризовать эксплуатационные свойства строительных материалов. Но никто по количеству

циклов морозостойкости не пытается сделать прогноз о сроке службы материала в годах. Все же и в методах первого направления, при лабораторных испытаниях необходимо моделировать такие условия, которые должны «провоцировать» изменения в структуре материала, качественно подобные натурным. Такие методы позволяют оперативно проводить *сравнительные испытания* по принципу «лучше–хуже».

Выводы. Для разработки теоретической базы нового поколения стандартов для инженерных методов прогнозирования долговечности и сроков службы ПСМ на основании проведенного анализа можно структурировать проблему (не претендуя на всеобщий охват всей проблемы) следующим образом и наметить направления дальнейших исследований в этой области.

1. Разработка нового поколения стандартов должна вестись в двух направлениях:

– в области стандартов по определению долговечности материалов и изделий;

– в области стандартов по определению срока службы материалов и изделий.

2. Разработка математического аппарата, позволяющего установить корреляционные зависимости, латентные связи между чувствительными структурными изменениями на ранних стадиях старения и потребительскими свойствами ПСМ во всем диапазоне их эксплуатации.

3. Классификация механизмов старения основных классов полимеров для ПСМ.

4. Формирование банка синергетических эффектов воздействия различных эксплуатационных факторов на ПСМ.

5. Выработка четких требований к аппаратуре для испытания ПСМ и изделий на климатическую устойчивость.

Список литературы

1. Yoshinori Kin, Yasuko Sasaki. What is Environmental Testing? // Espec Technology Report. № 1, pp. 2–15. http://www.espec.co.jp/english/tech-info/tech_info/pdf/a1/e_1.pdf (дата обращения 23.04.2015).
2. Günter Schmitt, Michael Schütze, George F. Hays, Wayne Burns, En-Hou Han, Antoine Pourbaix, Gretchen Jacobson. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control. The World Corrosion Organization. 2009. 44 p. http://www.corrosion.org/wco_media/whitepaper.pdf (дата обращения 23.04.2015).
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь.* 2012. № 11. http://www.nkj.ru/archive/articles/21322/ (дата обращения 23.04.2015).
4. Еремин К.И., Алексеева Е.Л., Матвеюшкин С.А., Березкина Ю.В. Экспертиза, мониторинг, электронная паспортизация зданий и сооружений // *ЭНИ «Единая стройэкспертиза».* http://www.expertiza-kazan.ru/partners/weld/?id=20 (дата обращения 23.04.2015).
5. Куприянов В.Н., Иванцов А.И. К вопросу о долговечности многослойных ограждающих конструкций // *Известия КазГАСУ.* 2011. № 3 (17). С. 63–70.
6. Иванцов А.И., Куприянов В.Н., Сафин И.Ш. Натурные исследования эксплуатационных воздействий на фасадные системы с различными видами эффективных утеплителей // *Жилищное строительство.* 2013. № 7. С. 29–32.
7. Куприянов В.Н., Иванцов А.И. К определению оптимальной долговечности ограждающих конструкций жилых зданий массовой застройки // *Известия КазГАСУ.* 2013. № 2 (24). С. 118–125.
8. Куприянов В.Н., Сафин И.Ш., Шамсутдинова М.Р. Влияние конструкции ограждения на конденсацию парообразной влаги // *Жилищное строительство.* 2012. № 6. С. 29–31.
9. Сулейманов А.М., Померанцев А.Л., Родионова О.Е. Прогнозирование долговечности материалов проекционными математическими методами // *Известия КазГАСУ.* 2009. № 2 (12). С. 274–278.
10. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Rodionova O.Ye., Pomerantsev A.L. Application of nonlinear pcr for optimization of hybrid binder used in construction materials // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2009. Vol. 97. No. 1, pp. 46–51.
11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // *Все материалы. Энциклопедический справочник с приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам».* 2012. № 10. С. 2–9.

References

1. Yoshinori Kin, Yasuko Sasaki. What is Environmental Testing? Espec Technology Report. No. 1, pp. 2–15. http://www.espec.co.jp/english/tech-info/tech_info/pdf/a1/e_1.pdf (date of access 23.04.2015).
2. Günter Schmitt, Michael Schütze, George F. Hays, Wayne Burns, En-Hou Han, Antoine Pourbaix, Gretchen Jacobson. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control. World Corrosion Organization. 2009. 44 p. http://www.corrosion.org/wco_media/whitepaper.pdf (date of access 23.04.2015).
3. Kablov Ye.N. Corrosion or life. *Nauka i zhizn'.* 2012. No. 11. http://www.nkj.ru/archive/articles/21322/ (date of access 23.04.2015). (In Russian).
4. Eremin K.I., Alekseeva Ye.L., Matveyushkin S.A., Berezkina Yu.V. Expertise, monitoring, electronic certification of buildings and structures. *ENI «Edinaya stroi-ekspertiza»* http://www.expertiza-kazan.ru/partners/weld/?id=20 (date of access 23.04.2015). (In Russian).
5. Kupriyanov V.N., Ivantsov A.I. To the question of durability of multilayer enclosing structures. *Izvestiya KazGASU.* 2011. No. 3 (17), pp. 63–70. (In Russian).
6. Ivantsov A.I., Kupriyanov V.N., Safin I.Sh. Natural researches operational impacts on the facade systems with different types of effective insulation. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2013. No. 7, pp. 29–32. (In Russian).
7. Kupriyanov V.N., Ivantsov A.I. To the determination of optimal longevity of mass housing's enclosing structures. *Izvestiya KazGASU.* 2013. No. 2 (24), pp. 118–125. (In Russian).
8. Kupriyanov V.N., Safin I.Sh., Shamsutdinova M.R. Influence of construction fence on the condensation of moisture vapor. *Zhilishchnoe Stroitel'stvo* [Housing Construction]. 2012. No. 6, pp. 29–31. (In Russian).
9. Suleymanov A.M., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. Prediction durability of materials by projective mathematical methods // *Izvestiya KazGASU.* 2009. No. 2 (12), pp. 274–278. (In Russian).
10. Starovoitova I.A., Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Rodionova O.Ye., Pomerantsev A.L. Application of nonlinear pcr for optimization of hybrid binder used in construction materials. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2009. Vol. 97. No. 1, pp. 46–51.
11. Kablov Ye.N., Startsev O.V., Deev I.S., Nikishin Ye.F. Properties of polymer composite materials after exposure to the open space in Earth orbits. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik s Prilozheniem «Kommentarii k standartam, TU, sertifikatam».* No. 10. 2012, pp. 2–9. (In Russian).