

## Увеличение устойчивости к УФ-излучению промышленных изделий из стеклопластика

### Increasing the stability to UV radiation of industrial products from fiberglass

*A.B. ОЖОГИН, М.А. ЛЕНСКИЙ, Д.В. КОРАБЕЛЬНИКОВ, А.Н. НОВИЦКИЙ*

*A.V. OZHOGIN<sup>1</sup>, M.A. LENSKIY, D.V. KORABEL'NIKOV, A.N. NOVITSKIY*

Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО "АлтГТУ им. И.И. Ползунова", Бийск  
6452696@mail.ru

В статье приведены результаты практических опытных испытаний по увеличению устойчивости к УФ-излучению промышленных изделий из стеклопластика на основе эпоксиангидридного связующего, модифицированного добавками полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты и светостабилизаторами на основе бензофенона и бензотриазола. Отражены особенности применения указанных добавок в производстве. Показаны результаты ускоренных испытаний по старению полученных образцов в везерометре.

The results of practical experimental data on increasing the resistance to UV radiation of industrial fiberglass reinforced plastic products based on epoxy anhydride binder modified with additives of polymethylene esters of phenols and boric acid and light stabilizers based on benzophenone and benzotriazole are presents in the article. The specifics of the application of these additives in production are reflected. The results of accelerated aging tests of the obtained samples in weathering tester are shown.

**Ключевые слова:** стеклопластик, производство, модификация, свойства, бороганические олигомеры, УФ-стабилизатор, УФ-устойчивость.  
**Keywords:** fiberglass, manufacturing, modification, properties, organoboron compounds, UV stabilizer, UV-stability

Стеклопластики являются перспективными конструкционными материалами. Сочетание высокой прочности и небольшого веса, диэлектрических свойств, низкой теплопроводности и т.д. позволяют занять стеклопластикам разнообразные области использования. Получение относительно недорогих стеклопластиков, устойчивых к УФ-излучению, позволяет существенно расширить области их использования. Для получения наибольшего экономического эффекта от внедрения нового материала необходимо максимально использовать его преимущества. Так, высокая прочность и небольшая масса изделия позволяют существенно сэкономить на транспортировке и монтаже, что приобретает существенно большее значение в труднодоступных условиях крайнего севера, тайги, горной местности и т.д., где для транспортировки используются тяжелые вездеходы и вертолеты.

Примером такого изделия, используемого в отмеченных условиях, является стеклопластиковая опора для высоковольтных линий электропередачи. Изделие представляет собой конструкцию, собираемую из 5 конусных труб, общей высотой до 50 м, наружный диаметр нижней части модуля №1 1100 мм, модуля №5 – 340 мм соответственно.

Изготовление опор из стеклопластика позволяет получить изделия, обладающие как достоинствами (перечислены выше), так и недостатками данного материала, такими как горючесть и подверженность воздействию атмосферы.

Данная работа посвящена вопросу увеличения стойкости стеклопластиковых опор к воздействию ультрафиолетовой части спектра солнечного света.

Модули, из которых состоит опора, производятся методом мокрой косослойной продольно-поперечной намотки на оправку. Процесс намотки хорошо освоен в промышленности и насчитывает несколько десятилетий использования. Однако перед внедрением новых или модифицированных связующих в промышленность необходимо получить серию опытных изделий на их основе.

Как правило, в лабораторных условиях осуществление точных измерений температуры, вязкости и т.д., а также создание специальных условий, например, исключение доступа влаги, воздуха и т.д. является значительно менее сложным, чем при промышленном производстве. Так, применяемое в

лаборатории дополнительное перемешивание связующего для предотвращения седиментации частиц в условиях производства требует внедрения специального перемешивающего оборудования, а применение легковоспламеняющихся жидкостей требует использования высокоеффективной вентиляции, организацию помещений для хранения и разрешительную документацию. Поэтому весьма важным при внедрении новых рецептур является сохранение технологического процесса неизменным, либо изменения должны быть минимальными.

Поскольку основным фактором, инициирующим разрушение стеклопластика в атмосферных условиях, является воздействие УФ-излучения [1–3], то для решения проблемы атмосферостойкости стеклопластиковых опор на основании проведенных предварительных исследований [4, 5] были предложены рецептуры связующих (таблица 1) и наработана опытная партия изделий на их основе.

**Табл. 1. Рецептуры модифицированного эпоксиангидридного связующего для изготовления опытных промышленных изделий.**

Содержание компонентов, в.ч.	Номер рецептуры				
	1	2	3	4	5
Эпоксидная смола ЭД - 22	100				
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	75				
Тридеметиламинометилфенол (УП-606/2)	1,5				
2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон	1,0	1,0			
2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил) бензотриазол		0,5	0,5		
Толуол			0,5		
Полиметилен- <i>n</i> -трифениловый эфир борной кислоты				5,3	
Полиметилентриэфир резорцина фенола и борной кислоты					5,3

Для изучения промышленных образцов, исходя из условий экономии, для намотки был выбран малогабаритный модуль №5 (внутренний диаметр основания 445,6 мм, внутренний диаметр верхнего сечения 302,6 мм, длина 6500 мм, толщина стенки 10 мм). Поскольку изделие формируется намоткой в три слоя (3 прохода), то модифицированное связующее использовали только для формирования последнего (3-го) слоя изделия, что является экономически целесообразным.

В ходе намотки рецептуры № 2 с добавкой абсорбера, растворенных в толуоле, установлено, что в результате снижения вязкости связующего процесс намотки изделия, с точки зрения технологических режимов, не отличается от рецептуры №1 (таблица 1). Низкая вязкость связующего позволяет обеспечить качественную пропитку ровинга. Однако после отверждения на поверхности изделия обнаружены вспучивания и трещины поверхностного слоя глубиной до 1 мм, вызванные испарением растворителя и изменением свойств связующего. Испарение растворителя во время формования и отверждения изделия потребовало дополнительных мер вентиляции воздуха в цеху, т.к. отмечались жалобы работников цеха на тошноту и головную боль. С учетом указанных недостатков, данная рецептура не была рекомендована для производства.

Для устранения описанных выше недостатков было предложено исключить растворитель из рецептуры №2: абсорберы вводились напрямую в связующее (рецептура № 3) при интенсивном нагреве и перемешивании. При работе с полученным связующим было обнаружено, что при охлаждении ниже 30–35 °C в течение некоторого времени наблюдается выпадение кристаллов абсорбера и их седиментация на дно емкости. При этом повторное растворение кристаллов также требует длительного перемешивания и интенсивного нагрева. Для получения качественного изделия требуется постоянное термостатирование модифицированного связующего до его применения при температуре 50–60°C. Исходя из этого связующее с добавкой УФ-абсорбера необходимо готовить непосредственно перед намоткой. Важно отметить, что в зависимости от партии смолы и отвердителя время растворения абсорбера в связующем значительно отличается и составляет от 8 до 24 часов.

Для приготовления рецептур №4 и №5 использовали растворы полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты в изометилтетрагидрофталевом ангидриде (ИМТГФА), расчетное количество которых добавляли в рецептуру №1. Такое введение модификатора позволяет значительно упростить процесс его введения в связующее и сохранить технологию производства стеклопластика неизменной. Кроме того, модификатор способен храниться длительное время. Так, при хранении более 12 месяцев при температуре 15–20 °C не наблюдается выпадения осадка и расслоения. Незначительное изменение вязкости связующего не повлияло на качество пропитки ровинга, и степень наполнения стеклопластика не отличалась от рецептуры №1 (таблица 1). Отверженное изделие не имело вспучиваний и каких-либо включений. Наблюдалось небольшое изменение цвета отверженного изделия в зависимости от рецептуры.

Изделия, полученные на основе рецептур №3, №4 и №5, не имели посторонних включений и дефектов в стенках. На поперечном срезе стенки изделия в свете ультрафиолетовой лампы достаточно четко выделялся слой (был темнее по отношению к остальной части стенки) модифицированного связующего. Граница слоя нечеткая, что свидетельствует о диффузии абсорбера, толщина слоя около 3 мм.

Таким образом, получены опытные изделия из стеклопластика на основе связующего ЭДИ (рецептура №1), а также с использованием модифицированных рецептур (№3, №4, №5). В ходе испытаний была доработана рецептура № 2 (исключен растворитель). Рецептуры № 4 и 5 рекомендованы к производству стеклопластика без изменения технологии.

Для внедрения предложенных ранее рецептур в промышленность необходима оценка прочности полученных на их

основе изделий. Испытание натурных изделий является весьма сложной задачей, влекущей за собой удорожание исследований. Поэтому для испытаний из стенок полученных модулей в продольном направлении были вырезаны образцы размером 10×10×70 мм и испытаны по ГОСТ 25.604-82 на трехточечный изгиб, что имитирует деформацию модуля под действием ветровой нагрузки. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

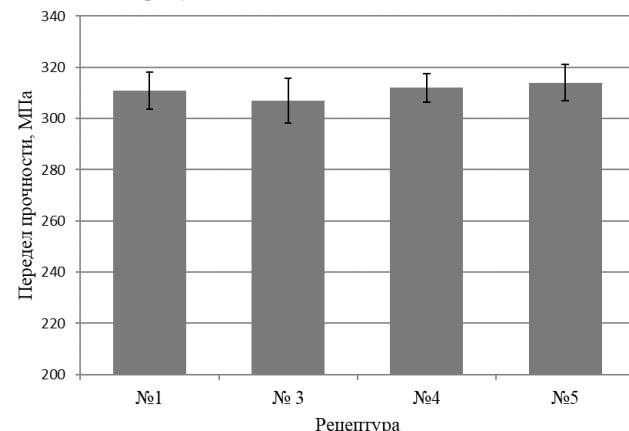


Рис. 1. Диаграмма предела прочности образцов стеклопластиков, полученных в промышленности (номера рецептур в соответствии с таблицей 1).

Как видно из данных диаграммы, изменение предела прочности образцов №1, №3, №4, №5 незначительно и лежит в пределах погрешности и несколько отличается от данных, полученных ранее на лабораторных образцах однонаправленного стеклопластика [5], поскольку модификаторы введены только в 1/3 толщины стенки образца, что существенно не влияет на итоговую прочность отверженного стеклополимера. Следует также отметить, что при испытаниях образцов на трехточечный изгиб не происходило расслаивания между модифицированной и конструкционной частью материала, что свидетельствует о хорошей изотропности всего стеклополимера вне зависимости от слоя. На основании проведенной оценки рецептуры №3, 4, 5 были предложены для дальнейших серийных испытаний на устойчивость к ультрафиолетовому излучению.

Из стенок полученных промышленных изделий были вырезаны образцы в продольном направлении (по отношению к оси вращения трубы). Боковые и внутренняя поверхности (не защищенные модификатором) образцов были покрыты бронирующим составом, предотвращающим воздействие УФ-излучения. Далее образцы были подвергнуты облучению ультрафиолетом, по ГОСТ 28202-89 (метод С) в везерометре Q-Sun Xe-1 S при воздействии части спектра УФ-излучения в диапазоне 280–400 нм интенсивностью 68 вт/м<sup>2</sup> при температуре 40°C и испытаны на трехточечный изгиб. Графики зависимости предела прочности образцов от времени облучения представлены на рисунке 2.

Как видно из данных рисунка 2, наблюдается снижение прочности базовой рецептуры (график 1) после 1500 часов облучения на 9 %. При увеличении времени облучения до 2500 часов кривая выходит на "плато", т.к. проникновение УФ-излучения вглубь материала ограничивается весьма тонким слоем. Следует отметить, что в условиях реальной эксплуатации под воздействием влажности, знакопеременных температур и нагрузок будет происходить интенсивное разрушение наружного слоя композита и "оголение" последующих слоев.

Введение УФ-абсорбера в поверхность изделия (график 3, рисунок 2) приводит к незначительному увеличению стой-

кости материала к ультрафиолетовому излучению по отношению к базовому образцу (график 1, рисунок 2).

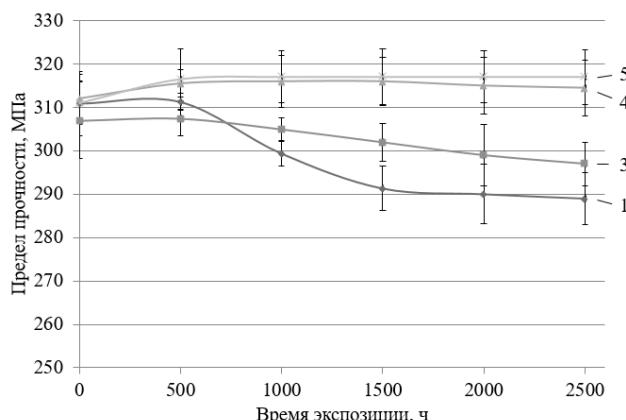


Рис. 2. Зависимость предела прочности образцов стеклопластиков, полученных в промышленных условиях, от времени облучения ультрафиолетом (графики пронумерованы в соответствии с таблицей 1).

Наибольшей устойчивостью к ультрафиолетовому излучению обладают образцы с добавкой полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты (график 4, рисунок 2) и полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты соответственно (график 5, рисунок 2). При испытаниях наблюдается незначительное увеличение прочности в ходе 500 часов облучения. Вероятно, это вызвано доотверждением связующего в конструкционном слое, который защищен верхним модифицированным слоем, исключающим процесс деструкции под действием УФ-излучения. При дальнейшем облучении наблюдается выход графиков на "плато", и прочность образцов не снижается при облучении в течение 2500 часов.

В ходе проведенных исследований была установлена пригодность рецептур №3, 4 и 5 (таблица 1) для получения стеклопластиков, обладающих повышенной устойчивостью к УФ-излучению. При этом стабилизирующий эффект рецептуры №3 несколько ниже, чем рецептуры №4 и 5, что сокращает срок эксплуатации готового изделия.

Применение растворов полиметилен-*n*-трифенилового эфира фенола и борной кислоты, а также полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты в отвердителе ИМТГФА для модификации стеклопластиков в условиях производства выявило следующие важные преимущества по сравнению с низкомолекулярными УФ-абсорберами и пигментами:

- полученные изделия обладают повышенной устойчивостью к УФ-излучению;
- режимы взаимодействия предложенных добавок с эпоксидной смолой (140–150°C, 30 минут) совместимы с режимами отверждения стеклопластиковых изделий;
- прочность стеклопластика увеличивается на 12–15 %, при этом введение промышленных низкомолекулярных абсорбиров вызывает снижение прочности около 5 %;
- образование трехмерной "шивки" между эпоксидной смолой и модификатором позволяет исключить "выпотевание" последнего на поверхность изделия во время изготовления и эксплуатации;
- удобная форма введения в виде раствора не требует изменения технологических режимов приготовления связующего;
- во время изготовления изделия не наблюдается осаждения модификатора в пропиточной ванне;
- для производства полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты используются доступные отечественные компоненты, что позволяет снизить зависимость ценообразования от внешних экономических условий.

### Литература

1. Dubois, C. Degradation of an epoxy-glass-fibre laminate under photo-oxidation/leaching complementary constraints / C. Dubois, L. Monney, N. Bonnet, A. Chambaudet // J. Composites: Part A. 1999. - vol. 30. - P. 361-368.
2. Иванов, Н.С. Естественное старение полимерных стеклопластиков в атмосферных условиях, морской воде, топливе и масле / Н.С. Иванов, В.С. Новикова, Г.И. Шмелева // Свойства судостроительных стеклопластиков и методы их контроля. - 1974. - Вып. 3. - С. 49-60.
3. Доос, А.В. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков / А.В. Доос. - М.: Наука, 1967. - 234 с.
4. Ожогин, А.В. Исследование бороганических олигомеров в качестве модификаторов прочности стеклопластиков / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, Ю.Ю. Свирина // Пластические массы. - 2014. - №5-6. - С. 33-36.
5. Ожогин, А.В. Бороганические олигомеры в качестве УФ-стабилизаторов стеклопластиков / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, А.Н. Новицкий // Пластические массы. - 2018. - №11-12. - С. 58-60.