

УДК 678.046:539.612

В. В. Яценко¹, О. М. Касперович¹, П. С. Епишко¹, И. В. Прокопович²¹Белорусский государственный технологический университет²Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз
Республики Беларусь**ДЕФЕКТЫ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Слоистые полимерные материалы широко используются при получении термоформованных изделий из термопластов. Часто в таких изделиях применяются материалы с добавлением вторичного полимера, а также смесевые полимерные композиции. Это связано с тем, что рост объемов производства пластмассовых изделий обуславливает необходимость утилизации отработанных изделий из них.

В данной работе исследовались такие дефекты, как отслоения и трещины слоистых изделий практического использования, а именно ванн, изготовленных сочетанием методов термоформования листов соэкструдированного АБС-пластика с полиметилметакрилатом и контактного формования путем нанесения на них премикса.

Результаты исследования представленных образцов показали правдивость предположения о том, что в качестве сырья при производстве листов применялись вторичные материалы, что приводило к браку в готовых изделиях в виде расслоения и трещин.

Ключевые слова: слоистый материал, термоформование, контактное формование, вторичный материал, сырье, лист, дефект, отслоение, трещина.

V. V. Yatsenko¹, O. M. Kasperovich¹, P. S. Yepishko¹, I. V. Prokopovich²¹Belarusian State Technological University²Scientific and Practical Center of the State Committee of Forensic Examinations
of the Republic of Belarus**DEFECTS IN LAYERED MATERIALS**

Layered polymeric materials are widely used when receiving thermomoulded articles from thermolayers. Often in such products materials with addition of secondary polymer, and also mixtures polymeric compositions are used. It is connected with that increase in production of plastic products causes need of utilization of the fulfilled products from them.

In this work such defects as peelings and cracks, layered products of practical use, namely bathtubs made by a combination of methods of a thermoforming of sheets of coextruded ABS plastic to polymethyl methacrylate and contact formation by putting premix on them were investigated.

Results of research of the presented samples showed truthfulness of the assumption that as raw materials at production of sheets secondary materials were used that led to defect in finished products in the form of stratification and cracks.

Key words: layered material, thermoformation, contact formation, secondary material, raw materials, leaf, defect, peeling, crack.

Введение. В настоящее время изделия на основе полимеров являются необходимой составляющей во всех отраслях современного производства. Материалы на полимерной основе представляют собой класс конструкционных материалов с высокой прочностью, большими значениями модуля упругости, усталостной выносливостью, вязкоупругими и антифрикционными свойствами, горючестью, тепло- и электропроводностью. Отличительным признаком композитов является возможность сочетания разных технологий, определяемых назначением изделий и свойствами составляющих.

Современная наука позволяет конструировать армированные композиционные пластики, изменяя их состав и структуру, добиваясь

максимально полного удовлетворения предъявляемых к ним требований. Многообразие композиционных материалов определяется тем, что они представляют собой сложные гетерофазные системы, особенностью которых является возможность широкого регулирования деформационно-прочностных характеристик, определяемая подбором компонентов композита [1], а также технологией изготовления изделия.

В последнее время использование термоформованных изделий из многослойных материалов считается перспективным для изготовления изделий различного назначения: от деталей кабин автомобильной, тракторной, дорожно-строительной техники до бытовых ванн.

Термоформование – это изменение формы плоских заготовок (листов или пленок) из термопластичного полимерного материала при повышенных температурах в объемные формованные изделия. Процесс термоформования является экономически выгодным, так как не требует значительных инвестиций в оснастку при изготовлении малых партий деталей. Проблема заключается в особых требованиях к прочности, ударной нагрузке отформованного изделия. Условия эксплуатации и эстетические требования к изделию определяют использование соэкструдированного АБС-пластика с полиметилметакрилатом (ПММА). АБС-пластик обладает необходимой ударной прочностью, а слой ПММА предотвращает старение под действием ультрафиолетового излучения и придает поверхности «зеркальный» блеск [3]. Для придания дополнительной прочности и стойкости к изгибающим и ударным нагрузкам, слоистые материалы на основе АБС-пластика армируют волокнистыми наполнителями, пропитанными терморезактивным связующим, в качестве которого могут использоваться полиэфирные смолы, эпоксидные смолы и др. Таким образом лист имеет глянецовую поверхность со стороны ПММА и упрочнен волокнистым премиксом с обратной стороны.

Основная часть. В данной работе исследовались слоистые материалы, полученные методом контактного формования.

Листовые заготовки двухслойного листа ПММА-АБС-пластик (от разных производителей), полученные методом экструзии, были подвергнуты вакуумформованию, после чего на них методом контактного формования был нанесен премикс, состоящий из ненасыщенной ПЭФ смолы и стеклянного мата.

Образцы для испытаний были взяты из готовых бытовых ванн, которые имели дефекты в виде расслоения и трещин. На рисунке представлены фотографии дефектов.

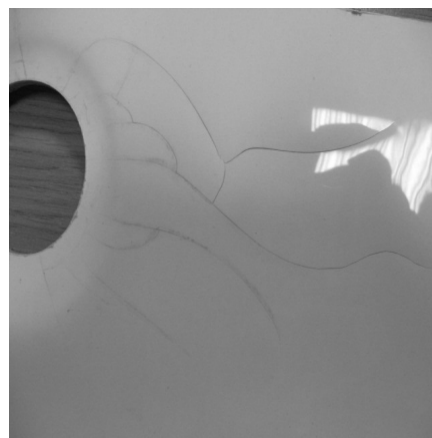
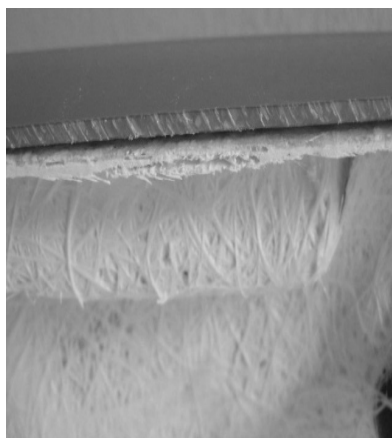
Для испытаний было взято два образца: № 1 – российского производства и № 2 – китайского производства.

При испытаниях на растяжение листы вели себя по-разному. Образец № 2 расслаивался при значениях прочности при растяжении 13,6 МПа. Лист № 1 не расслоился и имел прочность при растяжении 68,2 МПа. Таким образом, лист № 1 образует высокую адгезионную прочность с полиэфирным премиксом.

Для проверки изменения характеристик листа при экструзии и термоформовании измерялась величина термоусадки листов в соответствии с ГОСТ 18616–80. Оказалось, что листы от производителя № 1 имеют усадку 2,8%, а № 2 – 3,4%. Такая величина усадки, по-видимому, определяется скоростью экструзии листа, а также составом материала. Так как величина усадки отличается в образцах незначительно, мы предположили, что прочность связи между слоями определяется качеством АБС-пластика.

В настоящее время при производстве многих изделий методом экструзии используются в качестве сырья вторичные материалы, имеющие эксплуатационную совместимость с исходными. Такими материалами могут быть вторичный АБС, полистирол и его сополимеры. При наличии относительно приемлемых физико-механических характеристик подобных материалов их адгезионные свойства могут быть недостаточными.

Для оценки адгезионных характеристик поверхности листа нами определялся краевой угол смачивания листа со стороны АБС пластика полиэфирной смолой. Для этого с помощью стеклянной палочки наносились капли полиэфирной смолы на поверхность АБС с высоты 10 мм. Для образца № 1 наблюдался угол 32°, в то время как для образца № 2 – 58°, что свидетельствует о плохой смачиваемости и адгезии полиэфирного связующего к поверхности АБС листа.



Виды дефектов

Повышение угла смачивания для образца № 2 свидетельствует о том, что на его поверхности присутствуют компоненты с малой адгезией к полярным веществам. Для подтверждения этого предположения использовали метод ИК спектроскопии. Для этого отбирались образцы с помощью микроскальпеля и препаровальной иглы в поле зрения микроскопа и помещались на окно алмазной кюветы. Спектры были измерены на ИК-Фурье спектрофотометре VERTEX 70 фирмы BRUKER с приставкой для алмазной кюветы 6x beam condenser фирмы Pike с разрешением 4 см^{-1} после усреднения накопленной спектрограммы, содержащей 32 сканирования. Спектры были записаны в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при использовании RT-DLaTGS-детектора.

Спектральные данные материалов разных производителей доказывают неидентичность их составов. Спектры образцов № 1 и № 2 отличались тем, что во втором образце наблюдалось появление полос поглощения в области 2238 и 2361 см^{-1} , что свидетельствует о том, что образец № 2 содержит инородные включения, природа которых оказывает существенное влияние на его свойства.

Наличие примесей в АБС-пластике или переработка смесей на основе АБС является причиной возникновения внутренних напряжений в процессе экструзии и вакуумформования. Использование производителем механического воздействия на изделия, например при формировании сливных отверстий ванн и душевых поддонов, приводит к образованию микроповреждений, к появлению и росту трещин, характерных для напряженных полимерных материалов.

На рисунке приведены фрагменты изделий из АБС с трещинами, полученными вследствие механического воздействия – сверления технологических отверстий. Оказалось, что трещины образовались по всей толщине АБС-пластика. Возможной причиной внутренних напряжений и падения прочности является малая толщина листа, а также напряжения, обусловленные вытяжкой листа, поскольку лист имеет различную степень вытяжки по периметру и толщина поддона колеблется от $2,5 \text{ мм}$ до $1,05 \text{ мм}$ в районе сливного отверстия. Кроме того, внутренние напряжения в экструзионных изделиях определяются в значительной степени «каландровым эффектом», величина которого

зависит от технологических параметров процесса, а также от состава материала, разветвленности и длины макромолекул. Нами были проведены испытания образцов в кипящей воде, которые также показали значительную усадку представленных образцов. Усадка происходила по слою АБС-пластика, что свидетельствует о напряженности используемого листа, которая может быть вызвана отклонениями в технологии получения листа, его термоформования, а также отсутствием стадии термообработки для слоистого материала в процессе его получения.

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- использование для изготовления многослойных листов смесевых композиций, а также вторичного сырья приводит к значительной потере прочности от $68,2$ до $13,6 \text{ МПа}$ за счет присутствия примесей, влияющих на структуру и морфологию материала;

- в результате термоформования и эксплуатации таких материалов может происходить расслаивание листа, вследствие низкого адгезионного взаимодействия отформованного листа с полиэфирным премиксом, а также напряженности используемого листа, которая может быть вызвана отклонениями в технологии получения листа, его термоформования, а также отсутствием стадии термообработки для слоистого материала в процессе его получения;

- свойства вакуумформованных изделий из высокопрочных полимерных материалов зависят от марки материала и его состава;

- адгезионная прочность АБС-пластика к полиэфирным композиционным материалам определяется качеством АБС-пластика, наличием и природой добавок в материале;

- спектральные данные материалов разных производителей доказывают неидентичность их составов. Наличие примесей в АБС-пластике или переработка смесей на основе АБС является причиной возникновения внутренних напряжений в процессе экструзии и вакуумформования. Использование производителем механического воздействия на изделия приводит к образованию микроповреждений, приводящих к появлению и росту трещин, характерных для полимерных материалов.

Литература

1. Шайерс Дж. Рециклинг пластмасс: наука, технологии, практика. СПб.: Научные основы и технологии, 2012. 640 с.
2. Шварцманн П. Термоформование. Практическое руководство / под ред. А. Иллига. СПб.: Профессия, 2007. 288 с.
3. Макаров В. Г. Промышленные термопласты: Справочник. М.: Химия, 2003. 300 с.

4. Ф. Ла Мантия. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. 400 с.

References

1. Scheirs J. *Polymer Recycling: Science, technology and applications*. Chichester, John Wiley & Sons, Inc., 2001. 610 p. (Russ. ed.: Shayers Dzh. *Ретсиклинг пластмасс: наука, технология, практика*. St. Petersburg, Nauchnye osnovy i tekhnologii Publ., 2012. 640 p.).
2. Schwarzmann P. *Termoforming. A Practical Guide*. Munich, Carl Hanser Verlag, 2001. 288 p. (Russ. ed.: Shvartsman P. *Термоформованије. Практическоје руководство*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 288 p.).
3. Makarov V. G. *Promyshlennye termoplasty: Spravochnik* [Industrial thermoplastics: Reference book]. Moscow, Khimiya Publ., 2003. 300 p.
4. Francesco La Mantia. *Handbook of Plastics Recycling*. Shawbury (United Kingdom), Rapra Technology Limited, 2002. 400 p. (Russ. ed.: F. La Mantia. *Вторичная переработка пластмасс*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2006. 400 p.).

Информация об авторах

Яценко Валентина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Yatsenko@belstu.by

Касперович Ольга Михайловна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kasperovich_olga@icloud.com

Епишко Павел Сергеевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Прокопович Ирина Владимировна – старший научный сотрудник. Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь (220073, г. Минск, ул. Кальварийская, 43, Республика Беларусь). E-mail: sudexpertiza@telegraf.by

Information about the authors

Yatsenko Valentina Vladimirovna – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yatsenko@belstu.by

Kasperovich Olga Mikhailovna – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kasperovich_olga@icloud.com

Epishko Pavel Sergeevich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Prokopovich Irina Vladimirovna – senior researcher. Scientific and Practical Center of the State Committee of Judicial Examinations of Republic of Belarus (43, Kal'variyskaya str., 220073, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sudexpertiza@telegraf.by

Поступила 23.02.2015