

УДК 678.8

Г.Н. Петрова¹, И.В. Старостина¹, Т.В. Румянцева¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАРКИРОВКИ
ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-11-11

Приведены результаты по исследованию возможности маркировки деталей из термопластичного полимера – поликарбоната. Изучено влияние маркировочного состава на физико-механические характеристики чистого (немодифицированного) и модифицированного фторопластом 42 поликарбоната. Приведены зависимости свойств полимеров от наличия маркировки и вида воздействия (тепловое и тепловлажностное старение).

Установлено, что нанесение маркировочного состава на поликарбонат практически не оказывает влияния на механические свойства материала и не снижает «серебростойкости» чистого и модифицированного поликарбоната.

Показано, что для маркировки деталей из поликарбоната, как чистого, так модифицированного фторопластом 42, могут быть использованы маркировочная краска серии 7010 и маркировочный состав на основе клея ВК-14.

Ключевые слова: термопласт, поликарбонат, фторопласт, модификация, старение, «серебростойкость», маркировочный состав, краска, клей.

Research results on the matter of thermoplastic polymer – polycarbonate parts marking are adduced. Influence of marking composition on the physical and mechanical characteristics of the pure (not modified) and modified by polycarbonate fluoropolymer 42 is studied. The polymers properties dependences on marking presence and kind of influence (thermal and heat – humidity aging) are adduced.

It is found that applying the marking composition on polycarbonate practically does not make impact on mechanical properties of material and does not reduce «silver-resistance» of the pure and modified polycarbonate.

It is shown that the marking paint of 7010 series and marking composition on the basis of VK-14 glue can be used for marking parts of polycarbonate as pure so modified by the fluoropolymer 42.

Keywords: thermoplastic, polycarbonate, fluoropolymer, updating (modified), aging, silver-resistance, marking composition, paint, glue.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных направлений 13.2. «Конструкционные ПКМ» и 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Одним из способов, позволяющих обеспечить изучение свойств деталей и контроль за их поведением при хранении или длительной эксплуатации, является маркировка [4–6]. Маркировка осуществляется путем нанесения определенных знаков или надписей на деталь с целью ее идентификации.

Идентификация представляет собой процедуру, предполагающую маркирование и нанесение этикеток на детали, сборочные единицы или готовую продукцию, с целью прослеживания использования или местонахождения данного объекта для выявления

возможных причин брака изготовленной продукции или дефектов, возникающих при проведении производственных и технологических процессов, т. е.:

– определение места и времени появления дефекта, местонахождения всего объема продукции с выявленным дефектом;

– проведение как систематического анализа, так и анализа причин дефектов, а также выработки корректирующего воздействия;

– учета продукции с целью управления производством [6].

В настоящее время для маркировки изделий, а также для нанесения надписей, знаков и различных изображений широко используются лакокрасочные материалы [4, 5, 7]. Маркируют изделия из самых разных материалов – металлов, дерева, пластмасс, керамики, стекла – как до окраски, так и после завершения окрасочных работ. Разработано большое число разных методов нанесения черно-белых и цветных изображений: цинкография, глубокая офсетная печать, шелкография, ручное и фотохимическое гравирование, посредством трафарета, штемпеля, рейсфедера, пера и других приспособлений. В зависимости от применяемого метода и природы подложки используют соответствующие виды маркировочных красок.

К краскам для нанесения изображений предъявляется ряд общих требований: изображение должно быть четким, нерасплывчатым, легко читаемым и сохраняться при обработке, сборке и эксплуатации изделий. Более предпочтительны те краски, которые быстрее высыхают, нетоксичны, пожаробезопасны и удобны в работе.

В большинстве случаев требуются маркировочные краски с широкой цветовой гаммой. В практических условиях нашли применение маркировочные краски на основе различных пленкообразователей. Широкое распространение получили краски масляные (МА-514) и алкидно-меламиновые (МЛ-5119) разных цветов, которые можно наносить многими методами на металлы, керамику и лакокрасочные покрытия. Для маркировки пластмассовых изделий, никелированной и кадмированной стали способами цинкографии, штепсельным и с помощью пера используют полиуретановые эмали марки УР. К маркировочным краскам относятся также некоторые масляные и алкидные краски, применяемые в полиграфической промышленности и жестепечатном производстве, марок: 10815 (белая), 10250 (красная), 10072 (черная) и др. Они пригодны для нанесения способами офсетной печати, цинкографии, а также штепсельным.

Для изделий, не допускающих нагрева, рекомендуются быстросохнущие маркировочные краски марок ФЛ-59, ГФ-57 и БКС (на основе бакелитового лака). Такие краски наносят пером, рейсфедером и штемпелем. Маркировочные знаки на древесину наносят красками ПФ-115, НЦ-11 и НЦ-25, на кожу – БМК-М-50, а на изделия из поливинилхлорида – краской, получаемой растворением поливинилхлорида в циклогексаноне с добавлением красителей; электропровода маркируют красками типа ХС-5103 [4, 6].

Данная работа посвящена исследованию возможности маркировки деталей из термопластичного полимера – поликарбоната. Выбор материала обусловлен тем, что современный уровень развития авиационной техники требует применения для деталей конструкционного и декоративно-конструкционного назначения полимерных материалов, которые бы отвечали требованиям «Норм летной годности», являлись технологичными, легкими, прочными, имели хороший декоративный вид [8–29].

Материалом, наиболее полно отвечающим этим требованиям, является поликарбонат, отличающийся удачным сочетанием физико-механических свойств, хорошей размерной стабильностью, высокой точностью при литье и хорошим декоративным видом. Все эти свойства делают поликарбонат особенно ценным для приборной техники, где применение его взамен металла позволяет снизить массу деталей и трудоемкость их изготовления, а также для аддитивных технологий, где для печатания на 3D-принтерах используют нити из поликарбоната [8, 15, 28–34].

Материалы и методы

Для проведения исследований использованы немодифицированный поликарбонат (ТУ6-05-1668) и поликарбонат, модифицированный фторопластом 42 (ТУ6-05-211-985).

Для маркировки опробованы:

- маркировочные краски серии 7010 (белого, красного и черного цветов);
- маркировочный состав на основе клея ВК-14.

Маркировку наносили на гладкую нерабочую поверхность в месте, легко доступном для контроля и имеющем достаточную площадь для нанесения информации без переносов.

Механические свойства материалов оценивали при испытании на растяжение образцов (лопатки – тип 2), полученных способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией марки ARBURG 320C 500-170 (Германия).

Оценку механических свойств осуществляли по стандартным методикам в соответствии со следующей нормативной документацией:

- предел текучести при разрыве, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве – по ГОСТ 11262–80;
- ударную вязкость на образцах без надреза – по ГОСТ 14235–69.

Адгезию определяли методом треугольного надреза в соответствии с ГОСТ 15140–78.

«Серебростойкость» поликарбоната оценивали при воздействии поверхностно-активной среды CCl_4 : образцы погружали в CCl_4 на 30 с, извлекали и осматривали с помощью лупы при увеличении $\times 2,5$.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований использовали немодифицированный поликарбонат и поликарбонат, модифицированный фторопластом 42. Поликарбонаты привлекательны высокой прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам, стабильностью свойств и размеров в широком диапазоне температур (морозостойкость – ниже $-100^\circ C$), тепло- и химстойкостью. Они стойки к УФ и ионизирующим излучениям, являются хорошими диэлектриками.

Полимер имеет молекулярную массу $M=35-100$ тыс., регулярное строение макромолекул обеспечивает степень кристалличности – до 10–40%. Поликарбонат кристаллизуется очень медленно и при переработке остается практически аморфным и прозрачным. Это слабополярный полимер с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия, обусловленным полярностью карбоксильных групп, поэтому он имеет высокие температуры стеклования ($141-149^\circ C$) и плавления ($220-230^\circ C$), температура деструкции составляет $380^\circ C$.

Несмотря на высокую вязкость, поликарбонат перерабатывается литьем под давлением, экструзией, пневмоформованием. Тонкие пленки и волокна получают литьем из раствора, они хорошо склеиваются и свариваются. Данный материал применяется для изготовления прецизионных, оптически прозрачных, ударостойких изделий как в авиационной, так и в электротехнической, медицинской промышленности, в приборостроении и т. д.

Серийно выпускаемый поликарбонат в условиях повышенных напряжений и влажности обладает способностью к растрескиванию, в результате чего детали при эксплуатации часто выходят из строя. Наибольшую опасность для деталей из поликарбоната, особенно при наличии внутренних напряжений, представляет тепловлажностное воздействие.

Модифицированный фторопластом 42 поликарбонат в отличие от немодифицированного материала обладает меньшей склонностью к растрескиванию, способен длитель-

ное время без существенного изменения своих свойств выдерживать тепловлажностное воздействие. Однако необходимо отметить, что для создания качественных деталей из поликарбоната необходимо тщательно соблюдать условия технологического процесса.

С целью оценки влияния маркировочного состава на свойства деталей из поликарбоната маркированные образцы выдерживали в условиях повышенных напряжений и влажности.

В качестве маркировочных материалов опробовали:

- маркировочные краски серии 7010 (белого, красного и черного цветов);
- маркировочный состав на основе клея ВК-14.

В связи с тем что наиболее чувствительными характеристиками, которые реагируют при воздействии различных факторов на поликарбонат, являются удлинение при разрыве и предел текучести при растяжении, то при оценке влияния маркировочного состава на свойства полимера проводили исследования образцов на растяжение и ударную вязкость.

Маркировочная краска серии 7010 представляет собой раствор эпоксидной смолы с добавками бензофенона и смолы Е-62. Краска двухкомпонентная, ее жизнеспособность составляет 48 ч, а сушка осуществляется при температуре 60°C в течение 15 мин. Маркировочную краску наносили методом сеткографии, штампом и офсетным способом.

Метод печати через трафарет (сеткография) получил широкое распространение для нанесения защитных рисунков, что позволяет применять самые разнообразные краски и составы на основе полимерных смол с высокими защитными свойствами. При печати данным способом защитная краска с помощью ракеля продавливается на изделие через открытые ячейки металлической или капроновой сетки трафарета и создает на изделии необходимый рисунок.

Печать штампом – самая простейшая маркировка, осуществляемая на поверхности изделия ударом штампа на механическом прессе. Штамп имеет зеркальное изображение букв или цифр необходимого размера, при этом на детали получается прямое изображение.

Офсетная печать – технология печати, предусматривающая перенос краски с печатной формы на запечатываемый материал не напрямую, а через промежуточный офсетный цилиндр. Соответственно, в отличие от прочих методов печати, изображение на печатной форме делается не зеркальным, а прямым.

Офсетная печать обеспечивает наилучшее качество печати, что и подтверждено полученными результатами: наиболее четкое и точное изображение получено при нанесении краски офсетным способом.

Одновременно исследовали механические характеристики немодифицированного и модифицированного фторопластом 42 поликарбоната – до и после нанесения маркировки.

Установлено, что в исходном состоянии немодифицированный поликарбонат имеет прочность при растяжении 63,5 МПа, относительное удлинение при разрыве 80%, предел текучести при растяжении 61 МПа, ударную вязкость 100 кДж/м². Модифицированный фторопластом поликарбонат обладает прочностью при растяжении 48,5 МПа, относительным удлинением при разрыве 70%, пределом текучести при растяжении 54,0 МПа и ударной вязкостью 100 кДж/м².

После нанесения маркировки на поверхность изделий уровень механических свойств исследуемых материалов остался без изменения.

Для проверки стойкости оцифровки проведены контрольные испытания:

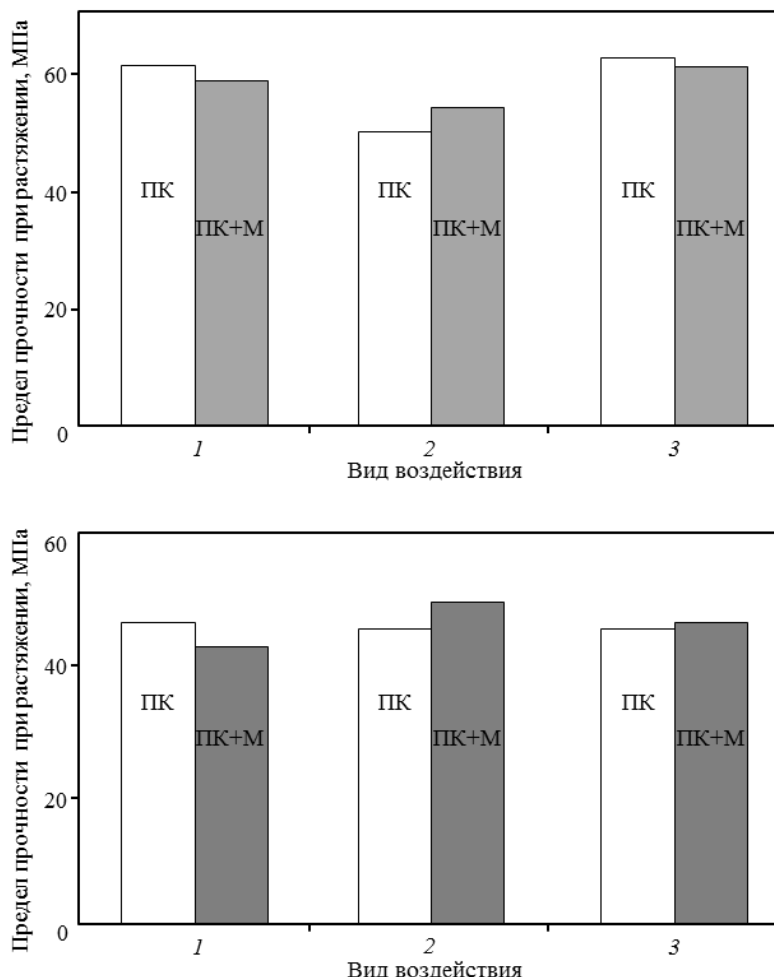
- в камере влажности при температуре 40°C и относительной влажности 98% в течение 30 сут;
- при циклическом перепаде температур -60÷+60°C в течение 16 циклов (режим одного цикла: 1 ч при -60°C+3 ч при 60°C+1 ч при -60°C+3 ч при 60°C+16 ч при 20°C и φ=98%).

Оценку качества покрытия производили по величине адгезии маркировочного состава к поликарбонату и по качеству его внешнего вида. Установлено, что краска серии 7010 исследуемых цветов имеет хорошую адгезию к поликарбонату (2–3 балла) и хороший внешний вид. Однако необходимо отметить, что контрастность маркировочной краски белого цвета недостаточна.

Основой маркировочного клеевого состава служит клей ВК-14 (100 мас. ч.). Состав (1 мас. ч.) содержит гидролизный спирт, мигразин жирорастворимый и краситель (в данном случае – синий). Клей ВК-14 предназначен для склеивания деталей из поликарбоната, не допускающих появления «серебра».

Использование маркировочного клеевого состава значительно упрощает процедуру маркировки и позволяет значительно повысить адгезию маркировки к поверхности полимерного изделия. Маркировочный клеевой состав имеет жидкую консистенцию, поэтому наносится на образцы канцелярским пером и с помощью штампа.

Промаркированные образцы из чистого (немодифицированного) и модифицированного поликарбоната подвергали тепловому и тепловлажностному старению. Тепловое старение проводили в термошкафу при температуре 100°C в течение 70 ч; тепловлажностное старение осуществляли в камере влажности в течение 100 ч при температуре 40°C и относительной влажности $\phi=98\%$.



Влияние маркировочного состава (М) и старения на прочностные характеристики чистого поликарбоната – ПК (а) и модифицированного фторопластом (б):

1 – исходное состояние; 2 – тепловое старение при 100°C в течение 70 ч; 3 – камера влажности при 40°C в течение 100 ч и $\phi=98\%$

На рисунке приведены данные по влиянию маркировочного состава и различного вида старения на прочностные характеристики поликарбоната немодифицированного и модифицированного фторопластом 42. Видно, что при введении фторопласта 42 прочность при растяжении у поликарбоната в исходном состоянии уменьшается на 23–26%. Нанесение маркировки на поликарбонат (ПК+М) приводит к незначительному снижению прочности в исходном состоянии: на 5% у чистого полимера и на 7% – у модифицированного, в то время как после тепловлажностного старения происходит повышение данной характеристики на 1,5–4,7%.

В табл. 1 и 2 показана зависимость прочностных, деформационных и ударных характеристик двух марок поликарбоната от наличия маркировочного состава и условий ускоренного теплового и тепловлажностного старения.

Таблица 1

Влияние маркировки на свойства поликарбоната

Вид воздействия	Состояние образцов	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Исходное состояние	Без маркировки	63,5	80	61,0	100
	С маркировкой	60,5	90	60,0	90
Тепловое старение при 100°С в течение 70 ч	Без маркировки	52,5	45	70,5	120
	С маркировкой	56,5	65	72,0	120
Камера влажности при 40°С в течение 100 ч и φ=98%	Без маркировки	64,5	95	62,0	100
	С маркировкой	63,5	95	62,5	105

Таблица 2

Влияние маркировки на свойства поликарбоната, модифицированного фторопластом 42

Вид воздействия	Состояние образцов	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Предел текучести при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Исходное состояние	Без маркировки	48,5	70	54	100
	С маркировкой	45,0	50	53	100
Тепловое старение при 100°С в течение 70 ч	Без маркировки	47,5	17	64	100
	С маркировкой	52,0	18	65	105
Камера влажности при 40°С в течение 100 ч и φ=98%	Без маркировки	47,5	60	56	100
	С маркировкой	48,5	40	59	100

Установлено, что нанесение маркировочного состава на поликарбонат практически не оказывает влияния на механические свойства материала.

Одновременно проведены исследования по изучению влияния маркировочного состава на «серебростойкость» поликарбоната в четыреххлористом углероде. Результаты исследований показали – маркировочный состав не снижает «серебростойкости» чистого и модифицированного поликарбоната.

Заключение

Таким образом, исследована возможность маркировки деталей из термопластичного полимера – поликарбоната.

Исследовано влияние маркировки на физико-механические характеристики чистого (немодифицированного) и модифицированного фторопластом 42 поликарбоната в

исходном состоянии, после теплового (при температуре 100°C в течение 70 ч) и тепловлажностного старения (в камере влажности в течение 100 ч при температуре 40°C и относительной влажности $\varphi=98\%$).

Результаты проведенных исследований показали, что маркировочная краска серии 7010 и маркировочный состав на основе клея ВК-14 могут быть использованы для маркировки деталей из поликарбоната как чистого, так модифицированного фторопластом 42.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру Н.М. Абакумовой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
4. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1981. 352 с.
5. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 294 с.
6. ОСТ1 90210–85. Специальные маркировочные краски для приборов и электроагрегатов. Общие технические требования. Выбор маркировочных красок. М.: ВИАМ, 1986. 27 с.
7. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.
8. Петрова Г.Н., Абакумова Н.М., Румянцева Т.В. и др. Пожаробезопасные литевые термопласты // *Пластические массы*. 2005. №1. С. 45–46.
9. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
10. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литевые термопласты для изделий авиационной техники // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №7. С. 21–29.
11. Сорокин А.Е., Краснов А.П., Зюзина Г.Ф. и др. Строение и свойства высокомолекулярного литьевого полиарилата // *Пластические массы*. 2012. №1. С. 8–12.
12. Petrova G.N., Beider E.Ya. Construction materials based on reinforced thermoplastics Chemistry and Materials Science // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 1001–1007.
13. Брандштеттер Ф. Тенденции и перспективы развития полимерных материалов // *Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии*. 2005. №5. С. 2–4.
14. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Повышение огнестойкости полибутилентерефталата (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 58–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-58-64.
15. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №6. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2016).
16. Орехов Н.Г., Старостина И.В. Анализ качества литой прутковой (шихтовой) заготовки из жаропрочных сплавов производства ФГУП «ВИАМ» // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-23-30.
17. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 431–439.
18. Нестерова Т.А., Зуев А.В., Платонов М.М. Теплоизоляционный материал на основе органического волокна для систем кондиционирования воздуха самолетов // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 32–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-32-38.

19. Петрова Г.Н. Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литевых и композиционных материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2011. С. 10–27.
20. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Вибропоглощающие материалы на основе термоэластопластов // Труды ВИАМ электрон. науч.-технич. журн. 2013. №3. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.07.2016).
21. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // Полимерные материалы. 2005. №4. С. 29–32.
22. Хазова Т.Н. Состояние рынка в производстве поликарбоната // Международные новости мира пластмасс. 2005. №1–2. С. 35–39.
23. Назаров В.Г., Столяров В.П., Петрова Г.Н., Грязнов В.И., Бузник В.М. Особенности поверхностного фторирования термоэластопластов на основе полиуретана и его влияние на свойства полимера // Перспективные материалы. 2016. №2. С. 52–60.
24. Семенова Л.В., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Нефедов Н.И. Электроизоляционные свойства полимерных покрытий // Труды ВИАМ электрон. науч.-технич. журн. 2014. №8. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.03.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-7-7.
25. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения // Полимерные материалы. 2011. №8. С. 32–34.
26. Petrova G.N., Zhuravleva P.L., Iskhodzhanova I.V., Beider E.Ya. Influence of Carbon Fillers on Properties and Structure of Polyethylene-Based Polymer Composites // Nanotechnologies in Russia. 2014. Vol. 9. No. 5–6. P. 305–310.
27. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 472 с.
28. Петрова Г.Н., Барботько С.Л., Бейдер Э.Я. и др. Пожаробезопасные литевые термопласты // Пластические массы. 2006. №1. С. 46–48.
29. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
30. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 29–30.
31. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Успехи в химии и химической технологии 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.
32. Петрова Г.Н., Платонов М.М., Большаков В.А., Пономаренко С.А. Исследование комплекса характеристик базовых материалов для FDM-технологии аддитивного синтеза. Физико-механические и теплофизические свойства // Пластические массы. 2016. №5–6 (в печати).
33. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Новый термопластичный материал с пониженной пожароопасностью для FDM-технологии // Аддитивные технологии: настоящее и будущее: матер. II Междунар. конф. М.: ВИАМ, 2016. Ст. 05.
34. Сударушкин Ю.К., Гудимов М.М., Романов Д.С., Соколов М.Ю. Применение литевых поликарбонатов в авиаприборостроении // Авиационная промышленность. 2003. №2. С. 48–52.