

УДК 620.197

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК С ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ**Чупрова Л.В., Ершова О.В.***ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: ovyr_58@mail.ru*

В работе рассматривается одна из актуальных проблем – защита метизной продукции от коррозии. Дано обоснование актуальности исследуемой темы. Проанализированы различные материалы для упаковывания металлопродукции. Показано, что прогрессивным направлением в борьбе с коррозией является использование ингибированных упаковочных материалов, в том числе антикоррозионных полимерных плёнок и бумаг. Рассмотрен механизм действия летучих ингибиторов коррозии, а также совместимость ингибиторов с упаковочными материалами. В практической части показаны результаты исследования защитных свойств полимерных упаковок для метизной продукции. Продемонстрированы положительные и отрицательные стороны исследуемых пленок. По результатам проведенных исследований сделан вывод о том, какие плёнки лучше использовать предприятиям для упаковки металлопродукции. Практическая значимость данных исследований заключается в получении сравнительных результатов различных ингибированных плёнок, которые позволят производителям металлопродукции выбрать упаковочный материал с наилучшими эксплуатационными, защитными и экономическими показателями.

Ключевые слова: коррозия металлов, агрессивная среда, полимерные плёнки, ингибитор коррозии, барьерные свойства

RESEARCH OF OPERATIONAL PROPERTIES OF POLYMERIC FILMS WITH CORROSION INHIBITOR**Chuprova L.V., Ershova O.V.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: ovyr_58@mail.ru*

In work one of urgent problems – protection of hardware products against corrosion is considered. Reasons for relevance of the researched subject are this. Various materials for packing of steel products are analysed. It is shown that the progressive direction in fight against corrosion is use of inhibited packaging materials, including anticorrosive polymeric films and papers. The mechanism of effect of flying inhibitors of corrosion, and also compatibility of inhibitors with packaging materials is considered. In a practical part results of a research of protective properties of plastic packagings for hardware products are shown. Positive and negative sides of the researched films are shown. By results of the conducted researches the conclusion is drawn on what films it is better for entities to use for packaging of steel products. The practical importance of these researches consists in obtaining comparative results of various inhibited films which will allow producers of steel products to choose a packaging material with the best operational, protective and economic indicators.

Keywords: corrosion of metals, hostile environment, polymeric films, corrosion inhibitor, barrier properties

В современном мире коррозия металлов и их защита от коррозии является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем. Особенно остро эта проблема встает при транспортировке и хранении металлопродукции. Часто металлопродукция идет на экспорт морским путем, где металл подвержен атмосферной коррозии в агрессивной среде. Для того чтобы сохранить товарный вид металлопродукции и ее эксплуатационные свойства, необходима эффективная защита от коррозии [2, 7].

Прогрессивным направлением в борьбе с коррозией является использование ингибированных упаковочных материалов, в том числе антикоррозионных полимерных плёнок и бумаг. Преимуществом таких материалов является совмещение функций упаковочного средства и средства консервации, в результате чего отпадает необходимость

в дорогостоящей и трудоёмкой консервации металлоизделий маслами и консистентными смазками [9].

Из комбинированных материалов наиболее распространены в противокоррозионной технике полимерные пленки, склеенные со слоем бумаги. Бумага и картон, покрытые полиэтиленом, доступны, недороги, сочетают паро- и водостойкость, термосвариваемость, термонепроницаемость, светонепроницаемость, эластичность. Защитная способность бумаги заключается не только в изоляции металлоизделия от внешней среды, но и в замедлении коррозионных процессов на металлической поверхности благодаря активному воздействию ингибитора, входящего в состав бумаги.

Для уменьшения проницаемости, повышения прочности и термостойкости в состав пленочных материалов вводят алюминиевую фольгу. Такие материалы

также комбинируют с бумагой. В противокоррозионной технике часто используют материалы: полиэтилен – фольга – полиэтилен – бумага – парафин, полиэтилен – фольга – полиэтилентерефталат.

В качестве протекторных металлических компонентов комбинированных материалов вместо фольги часто используют металлизационные слои. Для повышения прочности полимерные пленки армируют стеклянным волокном в виде нетканых перекрестных сеток, плетеными сетками из капрона.

Полимерно-тканевые противокоррозионные упаковочные материалы выпускают в виде многослойных композиций, состоящих из полиэтилена, ткани и металлизированного с одной или двух сторон полиэтилентерефталата [10].

Наиболее перспективным видом упаковочного материала для металлопродукции являются многослойные барьерные пленки с ингибитором коррозии [8].

На барьерные свойства полимерных материалов существенное влияние оказывает:

- степень ориентации полимерного пленочного материала;
- температура окружающей среды;
- толщина полимерного материала [1].

Многообразие пленочных материалов обуславливает множество конструктивно-технологических вариантов их использо-

вания в технологиях противокоррозионной защиты. Предпосылкой для промышленного использования полимерных пленок, содержащих ингибитор коррозии, в системах противокоррозионной защиты является свойство ингибированной пленки обеспечивать одновременно барьерную и ингибиторную защиту металлоизделий. Это позволяет совмещать консервацию и упаковывание изделий в одном технологическом процессе, максимально автоматизировать его, улучшить товарный вид законсервированной продукции, снизить расход упаковочных и консервационных материалов.

Исследование проводилось с целью оценки защитных свойств полимерных ингибированных плёнок и выбора оптимального упаковочного материала, который бы удовлетворял потребителей по своим эксплуатационным и экономическим показателям.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования – полимерные ингибированные пленки для упаковки метизной продукции, представленные в табл. 1.

Проведены исследования по определению состава ингибированных пленок, смачиваемости, паропроницаемости, прочностных свойств, воздействия влажного тепла и соляного тумана (антикоррозионных свойств), а также определение процентного содержания ингибитора в упаковочных материалах.

Для определения вышеперечисленных свойств использовались методики, представленные в табл. 2.

Таблица 1

Исходные данные

Название пленки	Производитель	Нормативный документ
Ткань рулонная ингибиторная полипропиленовая ламинированная «Кортек»	ООО «Саровские полимеры», г. Москва	 ТУ 22 91-001-71344737-2009
Упаковочный материал с летучим ингибитором коррозии, на основе пленки полиэтиленовой «Тангсима»	ООО НПФ «Сигманта», г. Екатеринбург	 ТУ 5453-005-25023746-2006

Таблица 2

Методики эксперимента

Определяемая характеристика	Нормативный документ	Название методики
Состав пленок	ISO 11357 DIN 51006 ASTM E 1131	Дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ
Смачиваемость	ГОСТ 9.507 – 88	Определение равновесного угла смачивания упаковочных материалов
Предел прочности при проколе	ГОСТ 12.4.118-82	Определение стойкости к проколу упаковочных материалов
Масса ингибитора	ГОСТ 16295-93	Определение массы ингибитора методом смыва
Паропроницаемость	ГОСТ 9.507 – 88	Определение проницаемости упаковочных материалов к парам воды
Коррозионная стойкость	ГОСТ 9.905 – 82	Испытание упаковочных материалов при воздействии нейтрального соляного тумана
	ГОСТ 9.719 – 94	Испытания упаковочных материалов при воздействии влажного тепла

Таблица 3

Результаты испытаний полимерных плёнок на прокол

Исследуемый материал	Толщина образца, мм	Усилие прокола F, Н	Предел прочности при проколе, МПа
Пленка «Тангсима»	0,150	6,2	7,90
Пленка «Кортек»	0,154	9,3	11,85
Полипропиленовая пленка	0,124	2,0	2,55

Результаты исследования и их обсуждение

Состав плёнок. С помощью синхронного термического анализа был определён состав полимерных плёнок. Для исследования использовался прибор синхронного термического анализа STA449F3 Jupiter фирмы NETZSCH, который оснащён ТГ-ДСК системой держателя образца с термопарой типа К чувствительностью 0,2 мкВт. Испытания проводились при следующих условиях: температурная программа – нагревание от 30 °С до 600 °С, скорость нагревания – 10 К/мин, тигли – алюминиевые, атмосфера – аргон, 20 мл/мин. Данный метод эффективен при исследовании подобных материалов [13, 14].

На основе полученных данных установили, что образец пленки «Тангсима» состоит из полиэтилена низкой плотности ($T_{пл} = 103 - 110\text{ °C}$; $\rho = 0,917 - 0,92\text{ г/см}^3$) и полипропилена ($T_{пл} = 160 - 170\text{ °C}$; $\rho = 0,90\text{ г/см}^3$); образец пленки «Кортек» состоит из полиэтилена высокой плотности ($T_{пл} = 129 - 135\text{ °C}$; $\rho = 0,95 - 0,96\text{ г/см}^3$) и полипропилена, что соответствует техническим условиям на данные пленки.

Предел прочности при проколе. За показатель сопротивления проколу принято нормальное растягивающее напряжение в момент разрушения материала. Полученные данные представлены в табл. 3.

Определение массы ингибитора. Массу ингибитора в массе бумаги площадью 1 м² в граммах определяли по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 10^4}{S},$$

где m_1 – масса образца бумаги до вымачивания, кг;

m_2 – масса промытого и высушенного образца бумаги, кг;

S – площадь образца бумаги, равная 0,01 м².

Полученные данные представлены в табл. 4.

Результаты исследования по содержанию ингибитора в пленке соответствуют техническим условиям на данные пленки [11, 12].

Определение паропроницаемости. Проницаемость упаковочных материалов определялась по количеству паров воды, проникающих через 1 м² поверхности материала за 24 часа при определенной температуре и относительной влажности [3].

Таблица 4

Процентное содержание ингибитора в пленке

Образец исследуемого материала	Масса 1 м ² пленки m, г	Масса ингибитора X, г	Содержание ингибитора в пленке, %
Пленка «Тангсима»	111,575	10,15	9,10
Пленка «Кортек»	95,407	12,3	12,89

Таблица 5

Средние значения паропроницаемости

Исследуемый материал	Пленка «Тангсима»	Пленка «Кортек»	ПП	ПЭ
Паропроницаемость, г/м ² ·сут	9,00287	8,40366	0,26279	1,09643

Перед испытанием образцы проб, содержащие летучий ингибитор коррозии, выдерживали в вытяжном шкафу при температуре $(30 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 2–5 суток.

Продолжительность испытаний в камере тепла – 24 часа. Первое взвешивание металлических стаканов с образцами провели через восемь часов, второе – в конце испытания. Средние значения паропроницаемости полимерных плёнок приведены в табл. 5.

Наименьшей паропроницаемостью обладает пленка «Кортек», что соответствует техническим условиям на эту плёнку.

Определение коррозионной устойчивости под воздействием нейтрального соляного тумана. Для оценки стойкости к коррозии исследуемых упаковочных материалов были проведены испытания при воздействии нейтрального соляного тумана по ГОСТ 9.905-82 [5]. Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса введением в атмосферу 3% раствора хлорида натрия.

Для проведения испытания нарезанную проволоку разных диаметров, а также гвозди упаковывали в исследуемые материалы, так, чтобы на них не попадала влага. Образцы размещали в камере таким образом, чтобы воздействие тумана на их поверхность было равномерным и капли раствора не стекали на расположенные ниже образцы. Испытуемые образцы должны занимать не более 15% объема камеры. Помещали образцы в камеру соляного тумана. Испытания проводились в течение 18 дней. За это время прогнали 700 мл 3% хлорида натрия.

В результате испытаний установили, что образцы оцинкованной проволоки не были подвержены коррозии, а гвозди прокорродировали. Наиболее сильно подвергся коррозии образец, упакованный в полипропиленовую пленку. Образцы пленок «Тангсима» и «Кортек» показали сходные результаты.

Следует отметить, что на образце оцинкованной проволоки, помещенной в камеру без упаковки хорошо видны следы коррозии. Степень поражения коррозией зависит также от герметичности упаковки.

Определение полимерных плёнок на воздействие влажного тепла. Испытание антикоррозионных свойств упаковочных материалов проводили в соответствии с ГОСТ 9.719 – 94 [4].

Подготовленные образцы оцинкованной проволоки и гвозди упаковывали в исследуемые материалы, часть из которых закрывали герметично, а другую – негерметично. Образцы помещали в климатическую камеру СМ – 60/75 – ХХТВХ.

Испытания основаны на воздействии на образцы конденсата влаги и постоянной температуры. Испытания проводили при температуре 40°C и влажности 95%.

Образцы подвергались испытанию в течение месяца. В результате осмотра на образцах не обнаружено следов коррозии.

Это свидетельствует о том, что при герметичной упаковке изделия, упакованные в исследуемые пленки, можно транспортировать во влажном климате в течение как минимум одного месяца.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что образцы пленок «Тангсима» и «Кортек» по всем показателям удовлетворяют нормативным требованиям. Однако пленка «Кортек» имеет лучшие прочностные характеристики, такие как предел прочности при проколе. При меньшей массе пленка имеет большую толщину, что свидетельствует о более высокой прочности по сравнению с пленкой «Тангсима». Преимуществом меньшей массы является легкость и простота упаковки. Пленка «Кортек» в меньшей

степени подвержена воздействию паров воды, о чем свидетельствует меньшая паропроницаемость. Смачиваемость пленок незначительная и характеризуется сходными значениями углов смачивания. Процентное содержание ингибитора в пленке «Кортек» выше, чем в пленке «Тангсима», что позволяет сделать вывод о лучших антикоррозионных свойствах.

С экономической точки зрения лучшей является ингибированная пленка «Кортек», т.к. ее цена ниже, чем цена пленки «Тангсима».

Учитывая эксплуатационные, защитные и экономические характеристики ингибированных пленок, рекомендуем производителям металлопродукции (оцинкованной проволоки) использовать в качестве упаковки ингибированную пленку «Кортек».

Список литературы

1. Беляев В.С. Барьерные свойства полимерных материалов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.valmapak.ru/article/23/>.
2. Беттхер Г.Д. Коррозионное поведение оцинкованных стальных конструкций / Атмосферная коррозия в промышленном и гражданском строительстве: сб. докладов / перевод с нем. / Ю.С. Рускола, В.Ф. Горева. – М.: Металлургия, 1981 – С. 40–49. – Библиогр.: С. 49.
3. ГОСТ 9.507 – 88. ЕСЗКС. Материалы герметизирующие. Методы испытаний – Взамен ГОСТ 9.038-74; введ. 19.02.1988. – Минск: Изд-во стандартов, 1988.
4. ГОСТ 9.719-94. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы испытаний на старение при воздействии влажного тепла водяного и соляного тумана [Текст] – Введ. – 01.01.1997; URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200015014>.
5. ГОСТ 9.905-82. Методы коррозионных испытаний. Общие требования [Текст] – Введ. – 01.07.83; URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200007237>.
6. ГОСТ 12.4.118-82 Пленочные полимерные материалы и искусственные кожи для средств защиты рук. Метод определения стойкости к проколу [Текст] – Введ. 01.01.1984; URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200018589>.
7. Коррозия стали и антикоррозионные свойства цинковых покрытий [Электронный ресурс]: статья. – 2010. – Режим доступа: <http://www.newmet.ru/>.
8. Малахов Е.В. Полимерные пленки с ЛИК для защиты металлоизделий при хранении [Текст] / Е.В. Малахов, В.А. Карпов, Т.О. Якубовская // Коррозия: материалы, защита: Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН. – М.: ЗАО «МостНИК». – 2004. – № 8. – С. 12–18.
9. Пинчук Л.С., Неверов А.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии [Текст] / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. – М.: Наука, 1985. – 280 с.
10. Современные способы защиты металлоизделий от коррозии многослойными комбинированными материалами [Текст] // Пакет. – 2006. – № 2. – С. 44–47.
11. ТУ 5453-005-25023746-2006. Упаковочные материалы с летучими ингибиторами коррозии [Текст] – Введ. 01.03.2006. – Екатеринбург, 2006.
12. 22 91-001-71344737-2009. Ткань рулонная ингибиторная полипропиленовая ламинированная [Текст] – Введ. 01.06.2009. – М., 2009.
13. DIN 51006. Термический анализ. Термогравиметрия. Основы [Текст] – Взамен DIN 51006:1990-10; введ. 01.07.2005 (перевод с нем.).
14. ISO 11357. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия [Текст] – (перевод с англ.).