

УДК 544.72

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ ИНГИБИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ И БУМАЖНЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ершова О.В., Чупрова Л.В.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет  
им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: ovyr\_58@mail.ru

В статье рассматривается проблема защиты металлопродукции от коррозии. Дано обоснование актуальности исследуемой темы. Показано, что прогрессивным направлением в борьбе с коррозией является использование ингибированных упаковочных материалов, в том числе антикоррозионных полимерных плёнок и бумаг. Одним из основных преимуществ ингибиторов коррозии является простота использования - поверхность металла не требует специальной подготовки, так как ингибитор мигрирует к поверхности металла и проникает в самые труднодоступные части изделия. Присутствие на поверхности металлического изделия невидимого, мономолекулярного слоя не влияет на свойства металла. В практической части показаны результаты исследования краевого угла смачивания выбранных упаковочных материалов в различных жидкостях. Полученные результаты можно использовать производителям металлопродукции для выбора оптимального упаковочного материала с целью защиты производимой металлической продукции в зависимости от конкретных условий транспортировки и хранения.

**Ключевые слова:** металлоизделия, коррозия, летучий ингибитор коррозии, смачивание, краевой угол смачивания

## DEFINITION OF THE EQUILIBRIUM ANGLE OF WETTING OF INHIBITED POLYMERIC AND PAPER PACKING MATERIALS

Ershova O.V., Chuprova L.V.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: ovyr\_58@mail.ru

In article the problem of protection of steel products against corrosion is considered. Reasons for relevance of the researched subject are this. It is shown that the progressive direction in fight against corrosion is use of inhibited packaging materials, including anticorrosive polymeric films and papers. One of the main benefits of inhibitors of corrosion is usability - the surface of metal doesn't require special preparation as inhibitor migrates to the surface of metal and gets into the most remote parts of a product. Presence on a surface of a metal product of an invisible, monomolecular layer doesn't influence properties of metal. In a practical part results of a research of a regional angle of wetting of the chosen packaging materials in various liquids are shown. Producers of steel products can use the received results for the choice of an optimum packaging material for the purpose of protection of the made metal products depending on specific conditions of transportation and storage.

**Key words:** metal ions, corrosion, flying inhibitor of corrosion, wetting, regional angle of wetting

В настоящее время металлы являются основным конструкционным материалом, из которого изготавливают различные изделия. Основной проблемой при эксплуатации, хранении и транспортировании металлоизделий является их коррозия [5, 8, 10, 12], которая, по словам экспертов, уничтожает большое количество продукции, что актуализирует поиск оптимальных упаковочных материалов для антикоррозионной защиты металлов.

В начале 20 века было выяснено, что некоторые химические соединения могут осаждаться из газовой фазы на поверхность металлов и защищать их от коррозии. Такие соединения были названы летучими ингибиторами коррозии (ЛИК). Это были нитриты, и первое промышленно применяемое соединение - DICHLAN (дициклогексилами на нитрит) - было разработано компанией Shell после второй мировой войны для защиты военной техники [1, 9].

Однако нитриты имеют несколько недостатков: защищают только железо и алюми-

ний; взаимодействуют с медью, цинком и бронзой; канцерогенны и вызывают респираторные заболевания; низкое парциальное давление, слабая защита на начальном этапе; сложно рассчитать точную дозировку для защиты.

В настоящий момент нитриты (в частности, нитрит натрия) широко используются в производстве защитных бумаг. Проблемы с применением нитритов остаются, но они очень дешёвые, поэтому применяются до сих пор.

Некоторое время разработки в области ингибиторов коррозии практически не велись, и только созданная в конце 1960-х годов организация -National Association of Corrosion Engineers (NACE)- стала проводить ежегодные международные симпозиумы, посвященные этой теме, и инициировала создание исследовательских групп, направленных на разработку этой тематики.

Результатом этих исследований стало появление на рынке следующего поколения летучих ингибиторов коррозии, лишённых

недостатков, присущих нитритным ингибиторам, и способных замедлять как анодный, так и катодный процессы коррозии.

Ингибиторы и материалы на их основе увеличивают сроки хранения металлоизделий до пяти раз, в 8-10 раз снижают стоимость консервационных материалов, в 50-60 - трудозатраты на консервацию, как минимум вдвое - количество связанных с ней операций.

Летучие ингибиторы коррозии - один из наиболее перспективных классов ингибиторов коррозии. Испаряясь при температуре окружающей среды, такие ингибиторы в виде паров достигают металла и, адсорбируясь на его поверхности и насыщая конденсированные фазы, обеспечивают надежную защиту изделия. При этом пары ЛИК проникают в щели и зазоры, недоступные контактными ингибиторами, обеспечивают торможение коррозионных процессов под слоями продуктов коррозии и отложений.

Одним из основных преимуществ ингибиторов коррозии является простота использования - поверхность металла не требует специальной подготовки, так как ингибитор мигрирует к поверхности металла и проникает в самые труднодоступные части изделия.

Изделие готово к применению сразу же после извлечения из упаковки, не требуется никаких операций по удалению покрытия. Через два-три часа на поверхности изделия не обнаруживаются следы ингибитора.

Присутствие на поверхности металлического изделия невидимого, мономолекулярного слоя не влияет на свойства металла, даже в высокоточных изделиях, например, электронной промышленности, где малейшие изменения проводимости, проницаемости или размерной стабильности может привести к выходу изделия из строя [6].

Ингибиторы коррозии представляют собой саморегулирующиеся системы, т.е. при повышении агрессивности среды (в особенности температуры) скорость испарения увеличивается, ингибитор испаряется и упаковку возможно утилизировать различными способами, как и другие материалы [2, 4, 11].

Многообразие пленочных и бумажных материалов обуславливает множество конструктивно-технологических вариантов их использования в технологиях противокоррозионной защиты. Предпосылкой для промышленного использования полимерных пленок и бумажных материалов, содержащих ингибитор коррозии, в системах противокоррозионной защиты является свойство ингибированных материалов 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 [7].

Наиболее перспективными видами упаковочных материалов для металлопродукции являются многослойные барьерные пленки и бумажные материалы с ингибитором коррозии.

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 [6, 7].

Одной из важных характеристик упаковочных материалов является краевой угол смачивания, значение которого необходимо учитывать для выбора оптимальной упаковки.

Смачивание - это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или с другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом). Степень смачивания количественно характеризуется безразмерной величиной косинуса краевого угла  $\cos \theta$ . Краевой угол смачивания  $\theta$  определяется как угол, образуемый касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, и имеющий вершину в точке соприкосновения трех фаз.

Величина угла смачивания зависит от множества факторов, в числе которых наиболее значимые - состояние поверхности (шероховатость), наличие следов загрязнения веществ, гистерезис смачивания (замедление установления равновесного краевого угла вследствие адсорбции поверхностью исследуемого материала воздуха).

ПАВ адсорбируется на поверхности раздела твердое тело - жидкость таким образом, что полярная часть молекулы ПАВ обращена к полярной фазе, а неполярная - к неполярной. Причем чем больше концентрация ПАВ, тем лучше смачиваемость поверхности, тем меньше угол  $\theta$  [3].

Цель эксперимента заключалась в исследовании смачивания ингибированных пленок «Тангсима» и «Кортек», полипропилена (ПП), антикоррозионной бумаги «Техно-Хим» и антикоррозионной бумаги немецкого производства.

Угол смачивания определяли методом «сидящих капель». Для этого образец исследуемого материала прикрепляли с помощью скотча к подставке. На образец с помощью шприца наносили пять капель исследуемого раствора и оставляли для достижения равновесного значения краевого угла. Время, необходимое для этого возрастало с увеличением концентрации желатина.

По достижении равновесной формы капель с помощью отсчетного микроскопа МИР-2 измеряли параметры профиля капель:  $h$  - высоту сегмента круга;  $l$  - длину хорды. Все измерения проводили при ком-

натной температуре [3].

Краевой угол смачивания определяли по формуле (1):

$$\theta = 2 \arctg (2h/l), \quad (1)$$

где  $h$  – высота сегмента круга;  $l$  - длина хорды;

Далее в таблицах 1-5 приведены значения краевых углов смачивания и их средние значения для исследуемых материалов.

Полученные результаты косинусов краевых углов смачивания различных упаковочных материалов, а также концентрации желатина представлены в Табл. 6.

**Таблица 1**

Зависимость  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (пленка «Тангсима»)

| Пленка «Тангсима» |                                  |       |       |       |        |         |               |
|-------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------------|
| Концентрация, г/л | Краевой угол смачивания $\theta$ |       |       |       |        |         | $\cos \theta$ |
|                   | 1                                | 2     | 3     | 4     | 5      | среднее |               |
| 27,5              | 79,84                            | 79,84 | 79,15 | 84,44 | 85,91  | 81,84   | 0,280         |
| 13,7              | 91,52                            | 87,31 | 84,03 | 87,86 | 87,86  | 87,72   | 0,190         |
| 6,8               | 85,86                            | 85,86 | 83,88 | 83,88 | 83,88  | 84,67   | 0,238         |
| 3,4               | 74,87                            | 97,91 | 85,91 | 85,91 | 83,12  | 84,98   | 0,234         |
| 1,7               | 89,92                            | 83,12 | 87,72 | 87,72 | 104,11 | 90,09   | 0,155         |
| 0,0               | 99,82                            | 94,56 | 94,03 | 93,00 | 94,56  | 95,19   | 0,075         |

**Таблица 2**

Зависимость  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (пленка «Кортек»)

| Пленка «Кортек»   |                                  |       |        |        |        |         |               |
|-------------------|----------------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------------|
| Концентрация, г/л | Краевой угол смачивания $\theta$ |       |        |        |        |         | $\cos \theta$ |
|                   | 1                                | 2     | 3      | 4      | 5      | среднее |               |
| 27,5              | 84,03                            | 83,49 | 86,88  | 85,91  | 85,42  | 85,15   | 0,231         |
| 13,7              | 89,24                            | 86,88 | 82,63  | 84,96  | 82,63  | 85,27   | 0,229         |
| 6,8               | 86,88                            | 92,76 | 93,53  | 87,86  | 87,72  | 89,75   | 0,160         |
| 3,4               | 90,55                            | 85,45 | 85,45  | 87,31  | 84,03  | 86,56   | 0,210         |
| 1,7               | 90,85                            | 89,92 | 85,91  | 85,91  | 85,45  | 87,61   | 0,193         |
| 0,0               | 98,79                            | 98,79 | 100,00 | 102,12 | 100,00 | 99,94   | 0,001         |

Таблица 3

Зависимость  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (бумага «Техно-Хим»)

| Бумага «Техно-Хим»   |                                  |       |       |       |       |         |               |
|----------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------|
| Концентрация,<br>г/л | Краевой угол смачивания $\theta$ |       |       |       |       |         | $\cos \theta$ |
|                      | 1                                | 2     | 3     | 4     | 5     | среднее |               |
| 27,5                 | 64,02                            | 72,95 | 69,84 | 66,01 | 64,02 | 67,37   | 0,490         |
| 13,7                 | 74,87                            | 73,12 | 71,45 | 66,10 | 67,55 | 70,62   | 0,445         |
| 6,8                  | 74,87                            | 69,84 | 70,24 | 73,04 | 67,70 | 72,70   | 0,416         |
| 3,4                  | 80,49                            | 78,97 | 73,99 | 78,12 | 65,73 | 77,89   | 0,340         |
| 1,7                  | 77,19                            | 71,72 | 74,02 | 60,33 | 66,10 | 69,87   | 0,456         |
| 0,0                  | 80,41                            | 79,50 | 81,01 | 80,33 | 79,80 | 80,21   | 0,305         |

Таблица 4

Зависимость  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (бумага немецкого производства)

| Бумага немецкого производства |                                  |       |       |       |       |         |               |
|-------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------|
| Концентрация,<br>г/л          | Краевой угол смачивания $\theta$ |       |       |       |       |         | $\cos \theta$ |
|                               | 1                                | 2     | 3     | 4     | 5     | среднее |               |
| 27,5                          | 77,39                            | 85,91 | 79,15 | 78,97 | 71,45 | 76,74   | 0,357         |
| 6,8                           | 81,35                            | 83,49 | 77,19 | 74,02 | 73,33 | 77,88   | 0,341         |
| 3,4                           | 92,99                            | 85,91 | 83,49 | 74,87 | 72,39 | 81,93   | 0,280         |
| 0,0                           | 82,63                            | 81,45 | 82,24 | 87,51 | 83,45 | 83,46   | 0,257         |

Таблица 5

Зависимость  $\cos \theta$  от концентрации ПАВ (полипропиленовая пленка)

| Полипропиленовая пленка |                                  |       |       |       |       |         |               |
|-------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|---------------|
| Концентрация,<br>г/л    | Краевой угол смачивания $\theta$ |       |       |       |       |         | $\cos \theta$ |
|                         | 1                                | 2     | 3     | 4     | 5     | среднее |               |
| 27,5                    | 67,84                            | 64,70 | 64,70 | 64,02 | 62,89 | 64,83   | 0,524         |
| 13,7                    | 74,87                            | 71,84 | 67,14 | 61,55 | 70,24 | 71,02   | 0,440         |
| 6,8                     | 77,28                            | 77,39 | 76,53 | 79,84 | 76,53 | 77,51   | 0,346         |
| 3,4                     | 63,36                            | 65,76 | 65,76 | 66,44 | 62,71 | 64,81   | 0,525         |
| 1,7                     | 65,09                            | 66,44 | 68,81 | 67,14 | 64,70 | 70,09   | 0,453         |
| 0,0                     | 88,10                            | 85,91 | 86,40 | 84,09 | 88,10 | 86,52   | 0,210         |

Таблица 6

Результаты косинусов краевых углов смачивания различных упаковочных материалов

| Концентрация желатина, г/л | cos $\theta$ |          |       |          |                               |
|----------------------------|--------------|----------|-------|----------|-------------------------------|
|                            | «Тангсима»   | «Кортек» | ПП    | ТехноХим | Бумага немецкого производства |
| 27,5                       | 0,280        | 0,231    | 0,524 | 0,490    | 0,357                         |
| 13,7                       | 0,190        | 0,229    | 0,440 | 0,445    | -                             |
| 6,8                        | 0,238        | 0,160    | 0,346 | 0,416    | 0,341                         |
| 3,4                        | 0,234        | 0,210    | 0,525 | 0,340    | 0,280                         |
| 1,7                        | 0,155        | 0,193    | 0,453 | 0,456    | -                             |
| 0,0                        | 0,075        | 0,001    | 0,210 | 0,305    | 0,257                         |

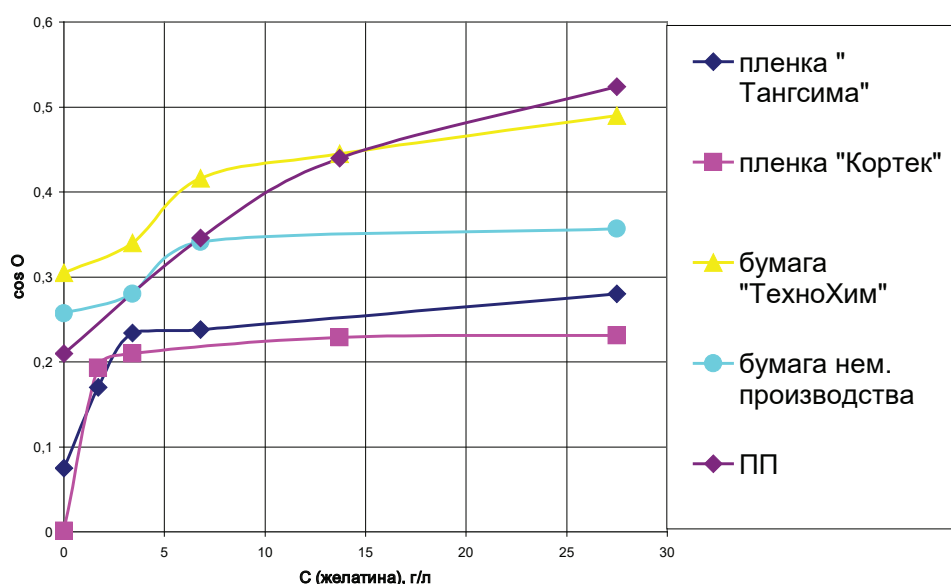


Рис. 1. Изотермы смачивания различных упаковочных материалов растворами желатина при комнатной температуре

На основе полученных данных построили изотермы смачивания  $\cos \theta = f(C)$ , где  $C$  - концентрация ПАВ, г/л (Рис. 1).

Анализ полученных изотерм позволяет сделать вывод о том, что пленка «Тангсима» обладает лучшей смачиваемостью по сравнению с пленкой «Кортек»; в свою очередь бумага производства «Техно-Хим» обладает лучшей смачиваемостью по сравнению с бумагой немецкого производства. Материал, обладающий наибольшей смачиваемостью

— бумага производства «Техно-Хим».

Таким образом, в работе определены равновесные углы смачивания различных ингибированных полимерных и бумажных упаковочных материалов. Полученные результаты можно использовать производителям металлопродукции при выборе оптимального упаковочного материала для защиты металлической продукции в зависимости от конкретных условий транспортировки и хранения.

## Список литературы

1. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов / Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. – Киев: Техніка, 1981. – 183 с.
2. Беляев, В. С. Барьерные свойства полимерных материалов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.valmarak.ru/article/23/>.
3. Ершова, О.В. Определение равновесного угла смачивания полимерных пленок различными жидкостями [Текст] // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития: Межвуз. сб. науч. тр. / Магнитогорск: МГТУ, 2005. – С. 52-56.
4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2. – С. 26
5. Коррозия стали и антикоррозийные свойства цинковых покрытий [Электронный ресурс]: статья. – 2010. – Режим доступа: <http://www.newmet.ru/>.
6. 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.
7. Пинчук, Л.С., Неверов, А.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии [Текст] / Л.С.Пинчук, А.С. Неверов. – М.: Наука, 1985. – 280 с.
8. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И.Л. Розенфельд, В.П. Персианцева. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
10. Рогова А.Н. Современные способы защиты металлоизделий от коррозии многослойными комбинированными материалами / А.Н. Рогова, А.В. Разумков // Тара и упаковка. – 2002. – №6. – С. 44-47.
11. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 212
12. Якубовская, Т.О., Окулов, В.В. Новые методы защиты металлопродукции на период транспортировки и хранения [Текст] / Т. Якубовская, В.В.Окулов // Материалы в автомобилестроении: сб. докладов 2-ой международной научно-практической конференции. – Тольятти, 2004. – С. 52 – 54.