



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **768225** **A**

(5D) 4 C 08 L 23/06, C 08 K 9/00, 5/16

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2712091/23-05
(25) 2726362/23-05
(22) 05.12.78.
(46) 23.11.86. Бюл. № 43
(71) Специальное конструкторско-технологическое бюро аналитического приборостроения и Институт механики металлополимерных систем АН Белорусской ССР
(72) В.А. Гольдаде, Я.М. Золотовицкий, А.С. Неверов, Л.С. Пинчук и В.С. Усс
(53) 678.742.2.04(088.8)
(56) Патент ФРГ № 1278806, кл. 48 C 11/02, опублик. 1968.
Патент США № 3462329, кл. 156-190, опублик. 1969.
Патент Японии № 49-21223, кл. 12 A 82, опублик. 1974.
Заявка Великобритании № 1263553, кл. B 65 B, опублик. 1972.
Авторское свидетельство СССР № 352065, кл. F 16 J 15/20, 1970.

(54) (57) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ для получения антикоррозионного материала, содержащая полиэтилен, углеводородное масло и добавку, отличающаяся тем, что, с целью улучшения антикоррозионных свойств, в качестве добавки она содержит сульфированное и (или) нитрованное масло или продукты их нейтрализации щелочью, или продукт конденсации синтетических жирных кислот с $C_{20}-C_{30}$ с триэтаноламином при следующем соотношении компонентов, мас. %

Полиэтилен	40-60
Добавка	30-50
Углеводородное масло	Остальное

(19) **SU** (11) **768225** **A**

Изобретение относится к созданию средств антикоррозионной защиты металлических изделий с помощью ингибированных химически стойких материалов.

Совмещение процессов консервации и барьерной упаковки в одном технологическом процессе привело к созданию съёмных ингибированных покрытий на основе целлюлозы и ее производных "Platama" и "Гузано" (ФРГ), "Плиофильм" и "Стрилтикот" (США), "Канелак" (Япония), "Сиэл-Пил" и "Пластхок" (Франция) и др. Их недостатком является нетехнологичность и ограниченность номенклатуры защищаемых изделий. Затем были созданы рулонные антикоррозионные материалы. Это многослойные полимерные пленки, состоящие из пленки-основы, покрытой с одной стороны слоем, содержащим летучий ингибитор, например упаковочный материал фирмы Daubert Chemical (США), в котором в качестве основы использована ацетатцеллюлозная, полиэтиленовая, полиэфирная и другие сваривающиеся или склеивающиеся пленки, которые покрывают слоем на основе олефинов или амидов, содержащих до 20% летучего ингибитора атмосферной коррозии: бензойную, толуоловую или алифатическую кислоту. Известен аналогичный материал, отличающийся применением смеси нитрата амина и аммониевой соли алифатической карбоновой кислоты. Их общим недостатком является сложность изготовления и высокая стоимость.

Второй тип ингибированных пленок представляет собой однослойную пленку, содержащую в своем объеме определенное количество ингибитора. Известен материал на основе полиэтилена и смеси летучих ингибиторов коррозии - неорганических солей α -дициклогексиламина, нитрит- β -циклогексиламмония, нитрозодициклогексиламина, который перерабатывают в пленку методом экструзии. Известны также полимерные пленочные материалы с накатанным твердым мелкодисперсным ингибитором коррозии. Такие материалы применяются для защиты металлических изделий от атмосферной коррозии, но они теряют защитные свойства при попадании агрессивных жидкостей в полость между пленкой и изделием. Прототипом изобретения служит плас-

тигель - композиция на основе полиэтилена и углеводородного минерального масла. Его недостатком является ограниченный диапазон применения, поскольку материал обеспечивает лишь механическую защиту изделий, не оказывая влияния на процессы электрохимической коррозии.

Целью изобретения является улучшение антикоррозионных свойств композиции.

Цель достигается тем, что полимерная композиция, предназначенная для получения антикоррозионного материала, содержащая полиэтилен, углеводородное масло и добавку, в качестве последней содержит сульфированное и (или) нитрованное масло или продукты их нейтрализации щелочью, или продукты конденсации синтетических жирных кислот с C_{20} - C_{30} с триэтаноламином (Б-1) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полиэтилен	40-60
Добавка	30-50
Углеводородное масло	Остальное

Используемый в материале ингибитор коррозии Б-1 представляет собой продукт конденсации с триэтаноламином дешевого, недефицитного кубового остатка, получаемого при производстве синтетических жирных кислот. Возможно также использование композиции на основе раствора ингибитора Б-1 в углеводородном масле: ЖБК, ЖБК - ИПК-132, ИПК-139. Сочетание компонентов выбирают таким образом, чтобы после студнеобразования обеспечить 20-30%-ное растворение ингибитора в масле. Б-1 - эффективный ингибитор коррозии черных металлов, сочетающий катодное действие (аминогруппа) с общим экранирующим эффектом (жирные кислоты).

Предложенная трехкомпонентная композиция сочетает барьерные свойства, присущие полимерам, и способность активно тормозить электрохимические реакции, свойственные ингибиторам коррозии. Это обеспечивается благодаря созданию в материале структуры, характерной для полимерных студней. Основой материала является полиэтиленовая матрица, имеющая систему сообщающихся пор диаметром до 30 мкм. Поры заполнения жидкой фазой, которая представляет

собой масляный раствор ингибиторов коррозии.

Технологическая особенность формирования материала заключается в следующем. Количество минерального масла, которое вводится в состав композиции

$$Q = Q_1 + Q_2,$$

где Q_1 — масса масла, иммобилизуемого полиэтиленом при переходе в студнеобразное состояние;

Q_2 — масса масла, требуемого для образования 20–30%–ного раствора ингибитора коррозии, используемого в композиции.

Такая конструкция масляного раствора ингибитора считается оптимальной.

При эксплуатации жидкая среда отделяется от материала в результате синерезиса, поэтому поверхность металлических изделий, контактирующих с деталями из предложенного материала, покрыта пленкой, содержащей ингибиторы коррозии. Выполнение жидкости, содержащей нефтепродукты, существенно снижает адгезию материала к металлам и служит предпосылкой для его использования в виде снимающихся покрытий, обеспечивающих консервацию машиностроительной продукции. Материал химически устойчив в кислых и щелочных водных растворах. Ограниченно устойчив в органических растворителях.

Примеры 1–7. Готовят семь смесей, содержащие в качестве ингибитора коррозии (И) защитную смазку К-17, включающую до 20 вес.% сульфонатов и окисленных углеводов (И), остальное углеводородное масло (М). Содержание ПЭ в смесях равно, вес.%: 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65; содержание М меняют таким образом, чтобы охватить интервал, соответствующий переходу ПЭ в студнеобразное состояние; содержание И дополняет состав до 100%, а в области студнеобразования отвечает требованию оптимальной концентрации ингибитора в жидкой фазе студня.

Примеры 8–13. Готовят шесть смесей в состав которых входят полиэтилен (ПЭ) высокой плотности

(20606–012, ГОСТ 16338–70, плотность 0,95 кг/м³, молекулярный вес 100000–140000), углеводородное масло (индустриальное – 20 (М)) и продукты конденсации синтетических жирных кислот с углеводородной цепью 20–30 с триэтаноламином (И).

Из каждой смеси 1–13 формуют образцы методом горячего прессования при 150°С. Характеристики прочностных и антикоррозионных свойств образцов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, изменяя состав материала, можно регулировать его физико-механические свойства от значений, близких к прочности ПЭ ($\sigma_{ст}$ 4,5, $\sigma_{раст}$ 2,5 кг/мм²), до значений, приближающихся к свойствам жидкой фазы (комп. № 1,8). По защитной способности описываемый материал превосходит прототип: скорость коррозии стальной пластины в контакте с образцом из композиции на основе ПЭ и масла "Индустриальное-20" (соотношение 1:1) в условиях, аналогичных приведенным в табл. 2, 1,4–1,9 г/м²·ч; в контакте с образцом из ПЭ – 2,3 – 2,8 г/м²·ч.

В табл. 2 приведены показатели эксплуатационных свойств материала (комп. № 3,4) в сравнении с прототипом.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что предложенный материал относится к классу конструкционных и по важнейшим эксплуатационным показателям соответствует предъявляемым требованиям.

Пример 14. Готовят смесь на основе ПЭ (50%), М (5%) и защитной смазки НГ-207 (45%). Смесь перерабатывают методом экструзии при температуре 150–180°С и формируют пленку рукавным методом с использованием стандартного оборудования.

Пленку применяют для консервации точного машиностроительного инструмента путем чехления и сварки.

Пример 15. Готовят смесь на основе ПЭ (45%), М (45%) и присадки АКОР (10%). Смесь загружают в цилиндр литейного пресса и методом литья под давлением формируют уплотнительные кольца. Параметры переработки: температура 190°С, давление 900 кг/см². Кольца используют для уплотнения штоков руля морских катеров.

Пример 16. Из смеси: из (40%), ала к водным растворам солей и кислот.
консервационная смазка К-17 (52%),
М (8%) экструдируют стержень сече-
нием 20x20 мм. Стержень обматывают
капроновой оболочкой (ТУ 61-БССР-39-
-74) и используют для набивки саль-
никовых уплотнений штока погружных
насосов при перекачке пластовых вод
из нефтяных скважин.

На основании опытно-промышленной
проверки предложенного материала в
уплотнениях нефтегазового оборудова-
ния можно ожидать повышения ресурса
узлов герметизации насосно-компрес-
сорных труб, штоков и валов насосов
в 1,5-2 раза за счет снижения щеле-
вой коррозии металла. Исследованиями
показана высокая устойчивость матери-

Испытания предложенного материала
в течение 6 мес в 0,01 н. растворе
NaOH и HCl не показали существен-
ного изменения механических характе-
ристик. Применение материала в виде
снимающихся покрытий и защитных пле-
нок вместо жидких и консистентных сма-
зок при консервации продукции позво-
лит увеличить надежность консервации
и повысить технологичность антикор-
розионной защиты. Технология перера-
ботки предложенного материала прак-
тически не меняется по сравнению с
промышленной технологией переработки
термопластов.

Т а б л и ц а 1

Состав и основные свойства композиций

№ компо- зиций	Содержание компонентов, вес. %			Предел прочности, кг/мм ²		Скорость коррозии сталь- ной (Ст2) пластины (V9), прижатой давлением 1 гс/см ² к пленке из предложенного материала в 1 н. р-ре HCl при 20 °C, г/м ² · ч
	ПЭ	М	И	на сжатие	на растя- жение	
1.	5	53	12	1,0	0,7	(6,9-5,0) · 10 ⁻²
2.	40	49	17	1,6	1,2	(8,1-7,2) · 10 ⁻²
3.	45	45	10	1,8	1,3	(2,5-0,8) · 10 ⁻¹
4.	50	41	9	1,9	1,3	(3,0-1,7) · 10 ⁻¹
5.	55	37	8	2,0	1,4	(3,2-2,5) · 10 ⁻¹
6.	60	33	7	2,0	1,4	(8,0-5,5) · 10 ⁻¹
7.	65	29	6	3,0	1,7	1,5-1,8
8.	30	59	11	0,5	0,3	(7,9-7,0) · 10 ⁻²
9.	35	54	11	1,0	0,7	(7,1-6,0) · 10 ⁻²
10.	40	50	10	1,5	1,0	(7,0-6,2) · 10 ⁻²
11.	50	41	9	1,8	1,2	(2,1-0,9) · 10 ⁻¹
12.	60	33	7	2,0	1,2	(5,0-4,8) · 10 ⁻¹
13.	65	29	6	3,0	1,5	1,2-1,4

Основные эксплуатационные свойства материала

Исследуемый параметр, ед.измер.	Метод исследования, оборудование	Результаты измерений				Условия проведения эксперимента
		Авт.св.№ 352065		Предлагаемый материал		
		ПЭ-45%	ПЭ-50%	комп. № 3	комп. № 4	
Адгезия, кг/см	ГОСТ 15140/-69, разр. машина	0,02	0,02	0,02	0,02	Отслаивание покрытий толщиной 200 мкм от алюминиевой фольги
Эластичность, мм	ГОСТ 5628-51, пресс типа "Э"	5,6	5,8	5,4	5,6	Покрытие толщиной 200 мкм на А1
Ударная прочность, см	ГОСТ 4765-59, прибор У-1А	16	20	15	21	Пленка толщиной 200 мкм
Микротвердость, кг/мм²	ПМТ-2	1,5	2,9	2,0	3,6	То же
Водопоглощение, %	ГОСТ 9030-74	0	0	0	0	Выдержка в дистиллированной воде в течение 24 ч при 20°С

Редактор А. Спиридонова Составитель А. Кулакова
 Техред И. Попович Корректор И. Муска

Заказ 6499/3

Тираж 470

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4