

Е.М. Готлиб¹, Т.Н.Ф. Ха¹, А.Р. Хасанова², Э.Р. Галимов²

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет
(г. Казань, Россия)*

² *Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия)*

Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита

Природный волластонит является эффективным наполнителем эпоксидных клеев и покрытий за счет микроармирующего действия, обусловленного игольчатой формой его частиц. В то же время природные запасы его недостаточны для обеспечения потребностей промышленности в мировом масштабе. Это делает актуальными исследования по получению синтетического волластонита, особенно на базе ежегодно возобновляемого растительного сырья, в частности золы рисовой шелухи, богатой кремнием.

На основе этой золы и известняка синтезированы образцы волластонита с различным соотношением исходных компонентов. Изучено их модифицирующее действие в отвержденных аминами эпоксидных композициях в сравнении с природным волластонитом. Полученные результаты свидетельствуют о том, что как природный, так и синтетический волластонит повышает износостойкость и твердость эпоксидных покрытий. Эти эффекты зависят от соотношения оксида кремния и карбоната кальция в синтезированном наполнителе и выше при наибольшем содержании в нем β-волластонита, имеющего игольчатую форму частиц, что достигается при молярном отношении CaCO_3 и SiO_2 1,2 : 1, которое является оптимальным.

Ключевые слова: *природный волластонит, синтетический волластонит, эпоксидная композиция, степень адсорбции, износостойкость, твердость.*

Введение

Природный волластонит является эффективным наполнителем эпоксидных клеев и покрытий благодаря его микроармирующему действию, обусловленному игольчатой формой частиц [1, 2].

Этот минерал обладает целым комплексом ценных свойств: отсутствием токсичности, низкими значениями коэффициента водопоглощения, диэлектрической постоянной и вязкости, высокими твердостью, износо- и термостойкостью [3].

В то же его время природные запасы недостаточны для обеспечения потребностей промышленности в мировом масштабе [4]. Это делает актуальными исследования по получению синтетического волластонита, особенно на базе ежегодно возобновляемого растительного сырья, тем более отходов сельского хозяйства. В частности, интересно получать волластонит

из дешевых, имеющихся в избытке известняка и золы рисовой шелухи, богатой диоксидом кремния [5]. Последняя очень перспективна в качестве сырья, так как имеются данные [6], что ее зола, полученная при термообработке при 700°C увеличивает износ- и трещиностойкость, а также ударную вязкость эпоксидных покрытий, по сравнению с немодифицированными материалами.

Методика эксперимента

Эпоксидные композиции получали на основе диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587–84). В качестве сшивающего агента для холодного отверждения применялся аминоалкилфенол (АФ-2; ТУ 2494-052-00205423–2004). Дозировка отвердителя определялась, исходя из эквимолярного соотношения эпоксидных и аминных групп.

Как наполнитель использовался природный волластонит марки Миволл 10-97-метасиликат кальция (CaSiO_3 ; ТУ 577-006-40705684–2003).

Синтетический волластонит был получен [5] на основе золы рисовой шелухи из дельты Красной реки Вьетнама и известняка, выпускаемого компанией Yen Bai Mineral Industry Ltd. в этой стране, при молярных отношениях CaCO_3 и SiO_2 : 1,2:1, 1:1 и 1:1,2 соответственно. Синтез проводился при 1100°C в течение 3 ч. Содержание наполнителя составляло 10 мас. частей на 100 мас. частей ЭД-20.

Износостойкость эпоксидных материалов измерялась на вертикальном оптиметре ИЗВ-1 при следующем режиме испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца 1 МПа, скорость скольжения 1 м/с, без смазки. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60–64.

Твердость определялась по методу Барколя в модификации ТПБа путем внедрения на образец твердосплавного стержня с углом 26° при вершине и минимальным диаметром 0,157 мм (ГОСТ 9013–59, ASTM B648–2000, ASTM D-2583).

Адсорбция ЭД-20 на поверхности волластонита определялась методом экстракции в течение 6 ч при 100°C.

Обсуждение результатов

Срок службы эпоксидных покрытий существенно зависит от износостойкости связующего, на которую значительное влияние оказывает тип применяемого наполнителя [7]: его химический состав, а также размер и форма частиц.

Для природного волластонита с игольчатой структурой характерны модификации с триклинной сингонией, соответственно, целевым компонентом в синтезированных образцах является так называемый β -волластонит, который образуется в температурном интервале до 1150°C [8].

Максимальное содержание целевого компонента обнаружено в образце синтетического волластонита с молярным соотношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1 [5].

Анализ полученных нами экспериментальных данных показал, что изнашивание эпоксидных композитов при наполнении их как природным, так и синтетическим волластонитом уменьшается (табл. 1). Это связано с анизодиаметричной формой частиц этих коротковолокнистых наполнителей, оказывающих, согласно литературным данным [9], общее усиливающее действие, особенно влияющее на усталостные свойства материалов.

Таблица 1

Износостойкость наполненных эпоксидных материалов

Тип наполнителя	Износ, $\times 10^{-6}$, м
Ненаполненный полимер	19
Природный волластонит (Миволл 10-97)	12
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	12
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	14
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	13

Можно считать, что изнашивание эпоксидных пространственно-сшитых материалов подчиняется усталостной концепции износа и его интенсивность определяется как характеристиками сетчатой структуры, так и фрикционными связями, возникающими на поверхности контакта полимера и контртела [10].

Считается, что увеличение гибкости и подвижности межузловых фрагментов сетки приводит к снижению износа эпоксидных композиций, так как способствует повышению скорости релаксации контактных напряжений [9]. Этот эффект имеет место при наполнении как природным, так и синтезированным на основе золы рисовой шелухи волластонитом за счет селективной сорбции поверхностью наполнителей компонентов эпоксидной композиции.

Полученные нами экспериментальные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что адсорбция эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 на поверхности наполнителя больше для синтетического волластонита по сравнению с природным минералом. Этот эффект имеет место для образцов волластонита на основе золы рисовой шелухи с разным молярным соотношением оксида цинка и карбоната кальция.

Таблица 2

Степень адсорбции ЭД-20 на поверхности волластонита

Тип наполнителя	Степень адсорбции, %
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	6,66
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	5,88
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	6,55
Природный волластонит (Миволл 10-97)	4,66

Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями характеризуется образованием водородных связей (рис. 1), поскольку ЭД-20 содержит значительное количество ОН-групп и мостиковых атомов кислорода.

Аналогичные реакции могут происходить, очевидно, и в исследуемых композициях.

Большее взаимодействие наполнителя и полимера имеет место для синтетического волластонита, имеющего структуру, наиболее близкую к природному наполнителю [5]. Этот образец с наибольшим содержанием β -волластонита характеризуется и большей маслосемкостью [Там же].

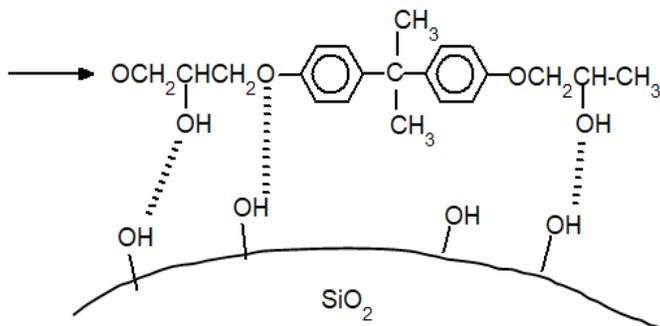


Рис. 1. Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями

Полученные результаты можно объяснить тем, что оксид кремния из рисовой шелухи является аморфным, обладает относительно высокой пористостью и имеет размер частиц в несколько микрометров, поэтому площадь контакта его с полимерной матрицей достаточно большая. Из-за вышеуказанных характеристик оксид кремния в составе синтетического волластонита очень активен [11].

Данные табл. 1 указывают, что синтезированный наполнитель с большим содержанием β -волластонита (с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2 : 1) обеспечивает износостойкость эпоксидных материалов на уровне природного минерала. Она выше, чем при наполнении другими образцами синтетического волластонита. При этом степень износа наполненных эпоксидных материалов коррелирует в определенной мере с величиной адсорбции эпоксидной смолы на твердой поверхности, т.е. с эффективностью взаимодействия на межфазной границе полимерной матрицы и наполнителя.

Как природный, так и синтетический волластонит на базе золы рисовой шелухи повышают твердость эпоксидных покрытий (табл. 3).

Таблица 3

Твердость эпоксидных материалов, наполненных 10 мас. частями волластонита

Тип наполнителя	Твердость, НВ
Ненаполненный	30,8
Природный волластонит (Миволл 10-97)	41,7
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1,2:1	38
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1	35
Синтетический волластонит с молярным отношением CaCO_3 и SiO_2 1:1,2	37

Этот эффект выше при применении природного метилсиликата кальция. Однако и в этом случае синтетический волластонит со структурой, наиболее близкой к природному минералу, обеспечивает больший рост твердости эпоксидных покрытий.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что как природный, так и синтезированный на основе золы рисовой шелухи волластонит повышает износостойкость и твердость эпоксидных покрытий. Эти эффекты зависят от соотношения оксида кремния и карбоната кальция в синтезированном наполнителе и выше при наибольшем содержании в нем β -волластонита, имеющего игольчатую форму частиц.

Литература

1. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р. Влияние поверхностной обработки волластонита на свойства эпоксидных материалов для машиностроения // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2017. № 2 (74). С. 107–112.
2. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Ямалева Е.С. Волластонит – эффективный наполнитель резин и композиционных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2017. 161 с.
3. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М. : Руда и металлы, 2003. 144 с.
4. Обзор рынка волластонита в СНГ. 4-е изд., доп. и перераб. М., 2011. 99 с.
5. Готлиб Е.М., Рахматуллина А.П., Ань Нгуен, Чан Х.Т., Фьонг Ха. Отходы сельскохозяйственного производства – перспективное сырье для химической промышленности. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 209 с.
6. Azadi M., Bahrololoom M.E., Heidar F. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product // Journal of Coatings Technology and Research. 2011. V. 8, is. 1. P. 117–123.
7. Muslim N., Hamzah A., Al-Kawaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite // Int. Journal of Mech. Engin. and Technology. 2018. V. 9, is. 8. P. 669–677.
8. Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T., Ramesh K.P., Rao J.L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 95. P. 169–175.
9. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Лапицкий А.В., Сычев А.П., Яковлев В.Б. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т. 6, № 1. С. 5–10.
10. Каримов Н.К., Ганиев И.Н., Олимов Н.С. Исследование влияния основных факторов на физико-химические свойства композиционных эпоксидных материалов, применяемых в качестве антифрикционных и антикоррозионных покрытий // Композиционные материалы : доклады академии наук Республики Таджикистан. 2008. Т. 51, № 9. С. 685–689.
11. Angelova D. et al. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks // Chemical Engineering Journal. 2011. VI. 172 (1). P. 306–311.

Информация об авторах:

Готлиб Елена Михайловна, доктор технических наук, профессор кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: egotlib@yandex.ru

Ха Тхи Нья Фьонг, аспирант кафедры технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета (г. Казань, Россия). E-mail: phuonghtn@vui.edu.vn

Хасанова Альмира Рамазановна, ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технологического университета им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия). E-mail: miracle543543@mail.ru

Галимов Энгель Рафикович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технологического университета им. А. Н. Туполева (г. Казань, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 13–19. DOI: 10.17223/24135542/13/2

Е.М. Gotlib¹, Phuong Ha¹, A.R. Hasanova², E.R. Galimov²

¹ *Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia)*

² *Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia)*

**Comparison of natural and synthetic wollastonite modifying action
in epoxy polymers**

Natural wollastonite is an effective filler of epoxy adhesives and coatings, due to its micro-reinforcing action caused by the needle shape of particles. At the same time, its natural reserves are not enough to meet the needs of industry on a global scale. This makes relevant research on the production of synthetic wollastonite, especially based on annually renewable, vegetable raw materials, for instance rice husk ash, rich by silicon dioxide.

Based on rice husk ash and limestone, wollastonite samples were synthesized with a different ratio of initial components. Their modifying effect in amine-cured epoxy compositions has been studied in comparison with natural wollastonite. The obtained results suggest that both natural and synthetic wollastonite increase wear resistance and hardness of epoxy coatings. These effects depend on the ratio of silicon oxide and calcium carbonate in the synthesized fillers and higher with the highest content of β wollastonite, having a needle-like particle shape. This is achieved with the molar ratio of CaCO_3 and SiO_2 of 1.2 : 1, which has been found to be optimal.

Key words: *natural wollastonite, synthetic wollastonite, epoxy composition, degree of adsorption, wear resistance, hardness.*

References

1. Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R. The effect of surface treatment of wollastonite on the properties of epoxy materials for mechanical engineering. *Bulletin of KSTU named after A.N. Tupolev*. 2017, 2 (74), 107–112.
2. Gotlib E.M., Kozhevnikov R.V., Sadykova D.F., Khasanova A.R., Galimov E.R., Yamaleeva E.S. Wollastonite - An effective filler of rubbers and composite materials based on linear and cross-linked polymers: monograph. Lambert Publishing, 2017, 161 p.
3. Tyulnin V.A., Tkach V.R., Eirich V.I. Wollastonite - a unique mineral raw materials for multipurpose use. M.: Ore and Metals, 2003, 144 p.

4. Overview of the market of wollastonite in the CIS. Ed. 4th add. and reslave. M.: 2011, 99 p.
5. Gotlib E.M., Rakhmatullina A.P., An Nguyen, Chan H.T, Phuong Ha. Agricultural waste is a promising raw material for the chemical industry. Lambert Academic Publishing, 2019, 209 p.
6. Azadi M., Bahrololoom M.E., Heidar F. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011, 8(1), 117–123.
7. Muslim N., Hamzah A., Al-kawaz A. Study of mechanical properties of wollastonite filled epoxy functionally graded composite. *Int. Journal of Mech. Engin. and Technology*. 2018, 9(8), 669–677.
8. Sreekanth Chakradhar R.P., Nagabhushana B.M., Chandrappa G.T., Ramesh K.P. and Rao J.L. Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 95, 169–175.
9. Kolesnikov V.I., Bardushkin V.V., Lapitsky A.V., Sychev A.P., Yakovlev V.B. Effective elastic characteristics of epoxy-based antifriction composites. *Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2010, 6(1), 5–10.
10. Karimov N.K., Ganiev I.N., Olimov N.S. Investigation of the influence of the main factors on the physicochemical properties of composite epoxy materials used as antifriction and anticorrosion coatings. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan "Composite Materials"*. 2008, 9, 685–689.
11. Angelova D. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 172 (1), 306–311.

Information about the authors:

Gotlib Elena, Doctor of Engineering, Professor, Professor of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: egotlib@yandex.ru

Ha Phuong, postgraduate of the chair of artificial rubber technology, Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia). E-mail: phuonghtn@vui.edu.vn

Hasanova Almira, Assistant, Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia). E-mail: miracle543543@mail.ru

Galimov Enge, Professor, head of the Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University named after A. N. Tupolev (Kazan, Russia).