

Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи

© 2021

Валеева Алина Равиловна^{*1,3}, ассистент кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности
Готлиб Елена Михайловна^{2,4}, доктор технических наук,
профессор кафедры технологии синтетического каучука
Ямалева Екатерина Сергеевна^{2,5}, кандидат технических наук,
доцент кафедры медицинской инженерии

¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань (Россия)

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань (Россия)

* E-mail: alina.valeeva@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

Аннотация: Использование эпоксидных антифрикционных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия при сохранении высокой износостойкости. Рассматривается влияние неактивированного и активированного поверхностно-активными веществами силикатного наполнителя – золы рисовой шелухи (ЗРШ) на физико-химические и механические свойства эпоксидных материалов, применяемых в качестве антифрикционных покрытий. Все исследованные образцы ЗРШ, как исходной, так и активированной ПАВ, имеют щелочную природу поверхности. Установлено, что все катионные четвертичные аммонийные соли (ЧАС) снижают pH ЗРШ. В то же время неионогенный ОКСИПАВ повышает этот показатель. Активация поверхности ЗРШ как четвертичными аммонийными солями, так и аminosиланами значительно уменьшает пористость этого силиката. При этом средний диаметр пор несущественно изменяется, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при активации неионогенным ЧАС. Применение ЧАС и аminosиланов в количестве 33 % для активации поверхности исследуемого силикатного наполнителя снижает его модифицирующий эффект в эпоксидных композициях независимо от химического строения применяемых ПАВ, что является нестандартным эффектом. Поэтому можно предположить, что была использована неоптимальная концентрация ЧАС и аminosиланов. Установлено, что оптимальной является концентрация 50 % спиртового раствора КАТАПАВ 14,7–21 %. В этом интервале содержания ЧАС имеет место значительный рост твердости (порядка 40 %), некоторое снижение износа (порядка 10 %) и существенное уменьшение коэффициента статического трения (до 2 раз). Одновременно повышается адгезия к металлу до 3 раз и прочность при изгибе до 25 %. Таким образом, зола рисовой шелухи, активированная оптимальным количеством ЧАС, является эффективным наполнителем эпоксидных покрытий, улучшающим их антифрикционные свойства и повышающим износостойкость, твердость, прочностные и адгезионные характеристики.

Ключевые слова: зола рисовой шелухи (ЗРШ); поверхностно-активные вещества (ПАВ); четвертичные аммонийные соли (ЧАС); аminosиланы; износ; твердость; трение.

Для цитирования: Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Ямалева Е.С. Эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные обработанной поверхностно-активными веществами золой рисовой шелухи // Вектор науки Тольятинского государственного университета. 2021. № 3. С. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.

ВВЕДЕНИЕ

Сложность восстановления вкладышей подшипников скольжения, элементов направляющих, шарниров и других ответственных узлов машин, работающих в широком диапазоне скоростей и температур, в условиях высоких динамических нагрузок и вибраций делает актуальным создание на их поверхности защитных, износостойких и антифрикционных покрытий [1], в том числе на основе эпоксидных смол, модифицированных минеральными кремнийсодержащими наполнителями. Использование эпоксидных тонкослойных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия при сохранении высокой износостойкости [2].

Известно, что при трении по абразиву зависимость изнашивания сетчатых полимеров от давления имеет

линейный характер [2], следовательно, использование эпоксидных олигомеров в качестве тонкослойных покрытий позволяет существенно понизить тепловую напряженность в зоне трения и расширить температурный интервал работы покрытия, сохранив при этом высокую износостойкость.

Температура на поверхности трения зависит от изменения скорости скольжения, которая влияет на изнашивание сетчатых полимеров. При скоростях менее 10^2 м/с и давлении до 0,5 МПа изнашивание приобретает усталостный характер и не зависит от изменения скорости. По мере возрастания скорости повышается тепловыделение в зоне трения, увеличивается температура полимерного тела, износ приобретает сложный многофункциональный характер. В таких условиях проявляется связь между частотой воздействия движущихся жестких микровыступов шероховатой поверхности на

деформируемое вязкоупругое тело, скоростью скольжения, средним шагом выступов и прочностью полимерного материала [3].

Следовательно, основной причиной разрушения сетчатого полимера при трении является температура и ее распределение по его объему. Поэтому отвержденные эпоксидные олигомеры с низкой температурой стеклования характеризуются низкой предельной износостойкостью и значением коэффициента трения от 0,3 до 0,8 в зависимости от их физического состояния и внешних условий.

Для увеличения физико-механических характеристик терморезистивных эпоксидных материалов – нагрузки, скорости скольжения, сопротивления изнашиванию – в их состав вводят наполнители или различные функциональные добавки. Количество наполнителей варьируется от 10 до 90 % от массы композита. Определение оптимального содержания наполнителей в трибоактопластах является сложной многофакторной задачей, подтверждается такое оптимальное содержание опытным путем.

Помимо традиционных наполнителей (графит, кокс, дисульфид молибдена, металлы и их оксиды, различные волокнистые материалы) в эпоксидные смолы вводят низкомолекулярные эпоксидные олигомеры, полиэтилен, кремнийорганические смолы, двуокись титана и другие специальные добавки, которые значительно повышают твердость, жесткость, нагрузочную способность и износостойкость полимерных композиционных материалов (ПКМ). Из этих материалов изготавливают поршневые кольца компрессоров, работающих без смазки, торцевые уплотнения, подшипники скольжения для узлов сухого трения, лопатки воздушных ротационных насосов.

В качестве покрытия сейчас в промышленности применяется антифрикционный материал на основе эпоксидной диановой смолы, наполненной дисульфидом молибдена, скрытокристаллическим графитом и цирконатом свинца, отверждаемый моноцианэтилдизетилтриамином [4]. Недостатком данной композиции являются низкая твердость, содержание дорогостоящих компонентов (молибдена), относительно невысокие триботехнические характеристики. Кроме того, пастообразная консистенция композиции не позволяет формировать покрытия методом свободной заливки, что требует осуществления дополнительных операций по шлифованию и доводке покрытий, особенно нецелесообразных при восстановлении изношенных поверхностей крупногабаритных деталей.

Несколько лучшими эксплуатационными характеристиками обладает антифрикционное покрытие на основе эпоксидной диановой смолы, модифицированной эпоксидной алифатической смолой, содержащее графит в качестве наполнителя, аминный отвердитель холодного отверждения и дисульфид молибдена как функциональную добавку [5]. Недостатком данной композиции является большая разница между статическим и динамическим коэффициентами трения. Это приводит к неравномерности движения направляющих скольжения.

На срок службы узлов трения машин и механизмов существенное влияние оказывают износостойкость связующего, природа модификаторов на процессы трения и изнашивания эпоксидных композитов. При этом работоспособность эпоксидных материалов зависит в ос-

новном от температуры стеклования полимерной матрицы и от влияния на ее величину состава отвердителей, модификаторов и температурно-временных режимов отверждения [6].

Актуальной задачей является решение проблемы дефицита и дороговизны полимерного сырья, повышение конкурентоспособности отечественных компонентов и производимой на их основе продукции в виде ПКМ, в частности эпоксидных покрытий. В современных условиях производители эпоксидных композиций стремятся к удешевлению рецептур и использованию в их составе отечественных ингредиентов. Одним из направлений решения проблемы импортозамещения является применение в качестве наполнителей отходов промышленного и сельскохозяйственного производства. Особый интерес представляют кремнийсодержащие наполнители аморфной структуры.

С экономической и экологической точек зрения перспективным является применение продуктов переработки отходов сельскохозяйственного производства [7; 8] в качестве наполнителей антифрикционных материалов, в частности золы рисовой шелухи (ЗРШ). Это связано с наличием в составе ЗРШ большого количества активного аморфного диоксида кремния [9; 10].

Для улучшения совместимости силикатных наполнителей с полимерной матрицей [11; 12] перспективно обрабатывать их поверхность ПАВ различного состава, содержащими реакционно-способные группы.

Цель исследования – изучение влияния неактивированного и активированного ПАВ силикатного наполнителя на физико-химические и механические свойства эпоксидных покрытий.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Антифрикционные композиции получали на основе эпоксидно-диановой смолы (ЭД-20) ГОСТ 10587-84: эпоксидное число – 20,2 %, молекулярная масса – 470 г/моль, плотность – 1,19 г/см³. В качестве отвердителя использовался аминофенол АФ-2: динамическая вязкость при 50 °С – не более 1,5 Па·с, массовая доля титруемого азота – 15,66 % (ТУ 2494-052-00205423-2004). Отверждение ЭД-20 и АФ-2 проводилось при комнатной температуре 23–25 °С в течение 7 суток. Количество отвердителя в базовой композиции, согласно рекомендациям, описанным в работе [13], составило 30 мас. ч. АФ-2 на 100 мас. ч. ЭД-20.

В качестве наполнителя применялась зола (ЗРШ), полученная сжиганием рисовой шелухи из Краснодара естественным путем в поле при температуре 500 °С. Содержание ЗРШ в композиции составляло 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20 [14].

В качестве поверхностно-активных веществ применялись:

1) соединения класса силанов производства ООО «Максимус Групп»:

– 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), молекулярная формула $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ (ТУ 6-02-724-77);

– N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (силан 112), молекулярная формула $(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$ (ТУ 2637-214-40245042-2008);

2) соединения класса четвертичных аммонийных солей (ЧАС) производства ООО НПО «НИИПАВ»:

– 50%-й раствор в изопропанол – АЛКАПАВ 1214С.50 – алкилтриметиламмоний хлорид (ТУ 2482-004-04706205-2005 с изм. 1–5) (алкил 12–14);

– КАТАПАВ 1618С.50 – алкилбензилдиметиламмоний хлорид (ТУ 2482-003-04706205-2004 с изм. 1–5) (алкил 16–18);

– ТАБАХ – триоктилбензиламмоний хлорид (ТУ 2482-015-04706205-2008);

– КАТАПАВ 1214С.50 – бензилдиметиламмоний хлорид (ТУ 2482-003-04706205-2004 с изм. 1–5) (алкил 12–14);

– ОКСИПАВ А1214С.50 – алкилдиметиламинооксид (ТУ 2482-007-04706205-2006).

Испытания на твердость проводились на переносном твердомере по методу Шора ТН210 по шкале D по ГОСТ 24621-91 по отскоку индентора от измеряемой поверхности. Индентором является закаленный стальной стержень диаметром 1,25 мм, заканчивающийся конусом с углом при вершине 30°, радиус острия 0,10 мм. Точность измерения ± 1 ед.

Для оценки трибологических свойств – износостойкости и коэффициента статического трения эпоксидные покрытия наносились на алюминиевый лист толщиной 1 мм и затем шлифовались до $Ra=1,00-1,20$ мкм.

Исследования трибологических свойств образцов проводились на автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик – диск» ASTM G99–959, DIN50324 и ISO 20808. Линейная скорость при испытании составляла 8,94 см/с, частота выборки – 10 Гц, температура – 25 °С, влажность – 20 %.

Образец в виде диска диаметром 50 мм устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился шарик диаметром 6 мм из стали 100Сг₆. С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВГ, закаленной до твердости HRC 60–64. Были приняты следующие режимы испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца $P=1$ МПа, скорость скольжения $V_{ск}=1$ м/с, без смазки. С помощью вертикального оптиметра ИЗВ-1 определено изменение размеров поверхности образцов при изнашивании поверхностного слоя. Погрешность прибора для измерения износа и коэффициента статического трения составляет $\pm 0,001$.

Время гелеобразования (жизнеспособность) определяли по ТУ 2494-511-00203521-94 с погрешностью ± 1 %.

Золь-гель анализ проводился методом экстракции ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 ч при 100 °С (ГОСТ 18694-80), погрешность измерений ± 1 %.

Удельную площадь поверхности пор определяли по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (ВЕТ – метод ISO 9277:2010) на приборе Quantachrome Nova 1200е, дегазация обработанных ПАВ образцов проводилась 5 ч при температуре 50 °С, при давлении в вакууме 2 Па. Погрешность измерений $\pm 0,1$ %.

Распределение пор по размерам и определение пористости наполнителей проводилось с применением ртутной порометрии и газопоглощения. Анализ мезопор и макропор методом газопоглощения (ISO 15901-2:2006) проводился на приборе Quantachrome Nova 1200е. Погрешность измерений $\pm 0,1$ %.

Определение адгезии методом отрыва к стальным тавровым соединениям производилось в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002, MOD) на приборе Shimadzu A650 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Погрешность измерений ± 1 %.

Определение прочности при изгибе проводилось в соответствии с ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) на приборе Shimadzu A650 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Погрешность измерений $\pm 0,5$ %.

Для определения средних значений толщину и длину образца измеряли в центре каждого испытываемого образца с погрешностью ± 1 %.

Скорость испытания 1 мм/мин, допускаемые отклонения ± 20 %, радиус нагружающего наконечника и радиус краев опор должны иметь следующие размеры: $R_1=(5,0\pm 0,2)$ мм; $R_2=(2,0\pm 0,2)$ мм при толщине испытываемого образца до 3 мм ($5,0\pm 0,2$) мм.

pH водных суспензий наполнителей определялся pH-метром марки SevenMulti при 20 °С. Погрешность измерений $\pm 0,001$ %.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение pH водных суспензий золя рисовой шелухи, активированной различными ПАВ, показало, что ее поверхностные свойства зависят от химического строения применяемых поверхностно-активных веществ (таблица 1). Из таблицы 1 установлено, что все исследованные образцы золя, как исходной, так и активированной ПАВ, имеют щелочную природу поверхности.

Активация поверхности золя как четвертичными аммонийными солями, так и аминсиланами значительно уменьшает пористость этого силиката (таблица 2). Этот эффект проявляется в большей степени при применении катионных ЧАС, чем неионогенного ОКСИПАВ. Наибольшее снижение общего объема пор наблюдается при активации ЗРШ ТАБАХ.

При этом средний диаметр пор несущественно изменяется, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при активации неионогенным ЧАС. Применение ЧАС и аминсиланов для активации поверхности силикатного наполнителя снижает его модифицирующий эффект в эпоксидных композициях, независимо от химического строения применяемых ПАВ (таблица 3). Действительно, растет износ и коэффициент статического трения, снижается твердость.

Жизнеспособность эпоксидных композиций при наполнении их активированной ЧАС золой уменьшается, причем в большей степени при обработке КАТАПАВ, т. е. имеет место эффект ускорения процесса отверждения (таблица 4).

Снижение модифицирующего эффекта силикатного наполнителя при активации его поверхности ЧАС и аминсиланами является нестандартным проявлением

Таблица 1. pH активированной поверхностно-активными веществами золы рисовой шелухи
Table 1. pH of activated by surfactants rice husk ash

№	Тип ПАВ	pH
1	Неактивированная ЗРШ	9,95
2	КАТАПАВ 1618С.50	9,51
3	ОКСИПАВ А1214С.50	10,09
4	ТАБАХ	8,71
5	КАТАПАВ 1214С.50	9,38
6	АЛКАПАВ 1214С.50	9,38
7	АГМ-9	9,80
8	Силан 112	10,04

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

Таблица 2. Сравнительные характеристики пористости золы рисовой шелухи, обработанной поверхностно-активными веществами
Table 2. Comparative characteristics of porosity of activated by surfactants rice husk ash

№	Тип ПАВ	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр пор по ВЖН, нм	Удельная поверхность по ВЖН, м ² /г
1	Неактивированная ЗРШ	24,846	0,071	3,546	26,084
2	КАТАПАВ 1618С.50	5,944	0,013	4,351	4,504
3	АЛКАПАВ 1214С.50	9,924	0,029	4,107	9,229
4	КАТАПАВ 1214С.50	12,191	0,031	4,109	12,063
5	ТАБАХ	8,635	0,017	3,474	5,358
6	ОКСИПАВ А1214С.50	18,212	0,063	4,065	20,630
7	АГМ-9	22,945	0,063	4,038	20,198
8	Силан 112	4,057	0,009	3,300	2,954

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

влияния ПАВ на свойства наполненных полимерных композиций [15], что позволяет предположить, что поверхностно-активные вещества были введены нами в неоптимальных количествах. Поэтому на дальнейшем этапе наших исследований на примере КАТАПАВ 1618С.50 было изучено влияние концентрации ПАВ на свойства эпоксидных материалов, наполненных активированной ими золой рисовой шелухи (таблица 5, таблица 6).

Установлено, что оптимальной является концентрация 50 % спиртового раствора КАТАПАВ 14,7–21 %. В этом интервале содержания ЧАС отмечается значительный рост твердости (порядка 40 %), некоторое снижение износа (порядка 10 %) и существенное уменьшение коэффициента статического трения (до 2 раз) (таблица 5). При этом достигается повышение адгезии

к металлу до 3 раз и прочности при изгибе до 25 % (таблица 6).

Таким образом, при обработке поверхности силикатного наполнителя ЧАС оптимальной концентрации достигается значительный рост эксплуатационных характеристик эпоксидных антифрикционных покрытий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что все катионные ЧАС, у которых поверхностная активность при растворении в воде обуславливается катионами, содержащими длинноцепочечные гидрофобные радикалы [16], снижают pH ЗРШ (таблица 1). В большей степени этот эффект проявляется при применении ТАБАХ, имеющего небольшую длину алкильной цепи относительно других ЧАС с C₁₂-C₁₈,

Таблица 3. Физико-механические свойства эпоксидных покрытий, наполненных активированной золой рисовой шелухи
Table 3. Physicomechanical properties of epoxy coatings filled with activated rice husk ash

№	Тип ПАВ	Износ, ·10 ⁻⁶ м	Твердость, HSD, ед.	Коэффициент статического трения
1	Неактивированная ЗРШ	12,2	50,16	0,12
2	КАТАПАВ 1618С.50	12,2	43	0,11
3	АЛКАПАВ 1214С.50	16	46,47	0,21
4	КАТАПАВ 1214С.50	13,1	40,6	0,17
5	ТАБАХ	13,8	40,01	0,26
6	ОКСИПАВ А1214С.50	14,2	43,9	0,18
7	АГМ-9	15,2	41,95	0,19
8	Силан 112	14,2	42,33	0,28

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

Таблица 4. Технологические и структурные характеристики эпоксидных композиций
Table 4. Processing and structural characteristics of epoxy compositions

№	Тип ПАВ	Жизнеспособность, мин	Содержание геля, %
1	Контроль	32	84,58
2	Неактивированная ЗРШ	28	92,22
3	КАТАПАВ 1618С.50	38	68,87
4	АЛКАПАВ 1214С.50	34	72,50
5	КАТАПАВ 1214С.50	20	74,47
6	ТАБАХ	35	72,60
7	ОКСИПАВ А1214С.50	37	71,38
8	АГМ-9	28	71,88
9	Силан 112	33	73,54

Примечание: содержание 50 % раствора ПАВ – 33 %.

и наличии трех объемных заместителей. Исключением является использование неионогенного ОКСИПАВ А1214С.50, не диссоциирующего в водных растворах на ионы и повышающего показатель рН.

АГМ-9 и силан 112 содержат в своем составе аминную группу, которая может взаимодействовать с эпоксидным кольцом смолы. При этом первый из них незначительно снижает рН поверхности золы рисовой шелухи, а второй несколько повышает (таблица 1). Это может быть связано с их различной функциональностью по амину и, следовательно, реакционной способностью.

Снижение пористости, которое наблюдается при использовании ПАВ (таблица 2), связано с размерами их молекул, которые позволяют им проникать в поровое про-

странство силикатных наполнителей. Самое значительное снижение пористости наблюдается при использовании в качестве ПАВ силана 112 (таблица 2), что, возможно, связано с большими размерами молекулы этого ПАВ.

При этом стоит обратить внимание на то, что средний диаметр пор ЗРШ незначительно изменяется в результате активации, а их удельная поверхность значительно падает, в меньшей степени при применении неионогенных ЧАС.

Из таблицы 4 следует, что модифицированная четвертичными аммонийными солями и аminosиланами ЗРШ способствует уменьшению содержания гелевой фракции эпоксидных композиций, по сравнению с не-наполненным полимером и применением в качестве

Таблица 5. Эксплуатационные свойства эпоксидных композиций, наполненных золой рисовой шелухи, активированной различными количествами КАТАПАВ
Table 5. Performance characteristics of epoxy compositions filled with rice husk ash activated by different amounts of КАТАПАВ

№	Содержание КАТАПАВ 1618С (50 % раствор), %	Износ, $\times 10^{-6}$ м	Твердость, HSD, ед.	Коэффициент статического трения
1	Контроль	19	46,01	0,39
2	Неактивированная ЗРШ	12,2	50,16	0,12
3	5,2	13	27,10	0,16
4	9,8	119	59,71	0,15
5	14,7	11,2	64,85	0,14
6	17	11,1	73,21	0,07
7	21	10,9	69,57	0,11
8	24	10,9	69,29	0,12
9	33	12,2	43,20	0,17

Таблица 6. Прочность при отрыве и при изгибе эпоксидных покрытий, наполненных активированной КАТАПАВ золой
Table 6. Peeling and bending strength of epoxy coatings filled with КАТАПАВ activated ash

№	Концентрация КАТАПАВ 1618С (50 % раствор)	Прочность при отрыве, МПа	Прочность при изгибе, МПа
1	Контроль	1,01	53,78
2	Неактивированная ЗРШ	1,03	52,74
3	5,2	2,57	61,21
4	9,8	2,97	68,02
5	14,7	2,68	46,45
6	17	2,31	31,11
7	21	2,27	36,38
8	24	2,44	38,69
9	33	2,65	49,59

наполнителя неактивированной ПАВ золы. Это указывает на уменьшение густоты пространственной сетки полимера и коррелирует со снижением модифицирующего эффекта силикатного наполнителя.

Монофункциональные аминосодержащие ПАВ могут играть роль катализаторов отверждения эпоксидных смол, о чем имеются упоминания в литературе [13]. Они могут способствовать обрыву полимерных цепей и образованию дефектов сетчатой структуры типа «хвост», что и приводит к уменьшению содержания гель-фракции (таблица 4) [16].

Только активация ЗРШ катионным КАТАПАВ уменьшает коэффициент статического трения наполненных эпоксидных композиций, следовательно, улучшает антифрикционные свойства.

Согласно литературным данным [17; 18], один из главных вопросов эффективной модификации ПАВ – это определение их оптимального количества. Оно зависит от многих факторов, например эффективности межфазного взаимодействия, размеров обрабатываемой поверхности.

Недостаточное количество ПАВ не приведет к желаемому эффекту, а их избыток может ухудшить механические свойства материала [19]. Как правило, оптимальное количество ПАВ определяется чисто эмпирически, отдельно для каждого конкретного случая [18–20].

Установлено, что при модификации поверхности золы рисовой шелухи аминосиланами и ПАВ класса четвертичных аммонийных солей для максимального увеличения прочности при отрыве и прочности при

изгибе эпоксидных композиций оптимальная массовая доля ПАВ составляет 9,8 %. Для максимального увеличения твердости, износостойкости и уменьшения коэффициента трения эпоксидных композиций оптимальная массовая доля ПАВ составляет 17 %.

Таким образом, концентрация ЧАС оказывает существенное влияние на модифицирующий эффект силикатных наполнителей вследствие изменения взаимодействия на межфазной границе с эпоксидной матрицей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Активация поверхности золы рисовой шелухи ПАВ классов четвертичных аммонийных солей и аминосиланов влияет на ее кислотно-основной баланс и значительно снижает пористость этого силиката.

2. При обработке поверхности ЗРШ катионактивным КАТАПАВ 1618С.50 оптимальной концентрации (14,7–21 %) имеет место значительный рост твердости, некоторое снижение износа и существенное уменьшение коэффициента статического трения наполненных ей эпоксидных антифрикционных материалов. Одновременно растет их прочность при изгибе и равномерном отрыве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов А.В., Бахарева В.Е., Никитина И.В., Савелов А.С. Полимерные композиты в узлах трения машин и механизмов северного исполнения // Вопросы материаловедения. 2017. № 3. С. 83–100.
- Кулагина Г.С., Коробова А.В., Ильичев А.В., Железина Г.Ф. Физические и физико-механические свойства антифрикционного органопластика на основе комбинированного тканого наполнителя и эпоксидного связующего // Труды ВИАМ. 2017. № 10. С. 69–77.
- Колесников В.И., Авилов В.В., Савенкова М.А., Воляник С.А., Сычев А.П. Пути повышения износостойкости тяжелонагруженных узлов трения // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2018. № 2. С. 8–15.
- Черненко Д.Н., Черненко Н.М., Щербакова Т.С., Грудин И.Г., Назаров А.И., Солдатов М.М. Антифрикционная композиция и способ её получения: патент РФ № 2751337, 2021.
- Прудников М.И. Антифрикционные твердосмазочные покрытия – современная альтернатива резьбовым пастам для сборки обсадных труб // Сфера. Нефть и газ. 2016. № 4. С. 38–40.
- Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р., Черезова Е.Н., Шакирова А.К., Ямалева Е.С. Динамические механические свойства эпоксидных материалов, наполненных волластонитом // Вестник технологического университета. 2018. Т. 21. № 1. С. 5–9.
- Ахметзянов Р.Р., Вагизов Т.Н., Галимов Э.Р. Разработка составов и технологии изготовления дисперсно наполненных композиционных материалов для узлов трения // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2019. Т. 75. № 2. С. 61–65.
- Tong K.T., Vinai R., Soutsos M.N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 201. P. 272–286. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025).
- Rohani A.B., Rosiyah Y., Seng N.G. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 19. P. 189–195. DOI: [10.1016/j.proche.2016.03.092](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092).
- Geraldo R.H., Fernandes L.F.R., Camarini G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 149. P. 146–155. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.02.076](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.076).
- Kumar T.V., Chandradekaran M., Mohanraj P., Balasubramanian R., Muraliraja R., Shaisundaram V.S. Fillers preparation for polymer composite and its properties – a review // International Journal of Engineering & Technology. 2018. Vol. 7. № 2. P. 212–217.
- Xu C., Zheng Z., Wu W., Wang Z., Fu L. Dynamically vulcanized PP/EPDM blends with balanced stiffness and toughness via in-situ compatibilization of MAA and excess ZnO nanoparticles: Preparation, structure and properties // Composites Part B: Engineering. 2019. Vol. 160. P. 147–157. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.10.014](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.014).
- Hafez A.I. Synthesis of Silica and Silica Compounds Based on Rice Husk Ash: Article Review // Water, Energy, Food and Environment Journal. 2020. Vol. 1. № 2. P. 37–45.
- Zabolotnykh S.A., Shcherban M.G., Solovyev A.D. Effect of the hydrochloric acid concentration on the surface-active and functional characteristics of linear alkylbenzenesulfonic acid // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2020. № 3. P. 72–79. DOI: [10.31489/2020Ch3/72-79](https://doi.org/10.31489/2020Ch3/72-79).
- Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Целикин В.В., Долгополов С.С., Сорокин А.Е. Полимерный композиционный материал с интегрированным вибропоглощающим слоем: патент РФ № 2687938, 2019.
- Готлиб Е.М., Хасанова А.Р., Галимов Э.Р., Соколова А.Г. Эпоксидные антифрикционные материалы с волластонитом // Вестник МГСУ. 2019. Т. 14. № 3. С. 311–321.
- Fedoseev M.S., Shcherban M.G., Derzhavinskaya L.F. Improving adhesion between epoxy adhesive compositions and aluminum using epoxy-and aminoalkoxysilane promoters // Polymer science - Series D. 2020. Vol. 13. № 4. P. 401–406.
- Ye Q., Yuan Q., Huang F. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites // High Performance Polymers. 2021. Vol. 33. № 3. P. 264–276. DOI: [10.1177/0954008320954523](https://doi.org/10.1177/0954008320954523).
- Chan J.X., Wong J.F., Petru M., Hassan A., Nirmal U., Othman N., Ilyas R.A. Effect of Nanofillers on Tribological Properties of Polymer Nanocomposites: A Review on Recent Development // Polymers. 2021. Vol. 13. № 17. Article number 2867. DOI: [10.3390/polym13172867](https://doi.org/10.3390/polym13172867).
- Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Yusriah L. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites // Polymer Composites. 2018. Vol. 39. № 1. P. 274–287.

REFERENCES

- Anisimov A.V., Bakhareva V.E., Nikitina I.V., Savelov A.S. Antifriction polymeric composites for friction units operating in conditions of the far north. *Voprosy materialovedeniya*, 2017, no. 3, pp. 83–100.
- Kulagina G.S., Korobova A.V., Ilichev A.V., Zhelezina G.F. Physical and physico-mechanical properties of antifriction organoplastics based on combined fabric filler and epoxy binder. *Trudy VIAM*, 2017, no. 10, pp. 69–77.
- Kolesnikov V.I., Avilov V.V., Savenkova M.A., Volyanik S.A., Sychev A.P. Ways of increase in wear resistance of heavy-duty frictional units. *Vestnik Rostovskogo gosudarstvennogo universiteta putey soobshcheniya*, 2018, no. 2, pp. 8–15.
- Chernenko D.N., Chernenko N.M., Shcherbakova T.S., Grudin I.G., Nazarov A.I., Soldatov M.M. *Antifriktsionnaya kompozitsiya i sposob ee polucheniya* [Antifriction composition and the way of its production], patent RF no. 2751337, 2021.
- Prudnikov M.I. Antifriction solid-lubricating coatings – a modern alternative of threading pastes for casing pipes assembly. *Sfera. Neft i gaz*, 2016, no. 4, pp. 38–40.
- Gotlib E.M., Galimov E.R., Khasanova A.R., Cherezo-va E.N., Shakirova A.K., Yamaleeva E.S. Dynamic mechanical properties of epoxy materials filled with wollastonite. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2018, vol. 21, no. 1, pp. 5–9.
- Akhmetzyanov R.R., Vagizov T.N., Galimov E.R. The development of compositions and technology of production of the dispersion-filled composite materials for friction units. *Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. A.N. Tupoleva*, 2019, vol. 75, no. 2, pp. 61–65.
- Tong K.T., Vinai R., Soutsos M.N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 201, pp. 272–286. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.08.025](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025).
- Rohani A.B., Rosiyah Y., Seng N.G. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 189–195. DOI: [10.1016/j.proche.2016.03.092](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092).
- Geraldo R.H., Fernandes L.F.R., Camarini G. Water treatment sludge and rice husk ash to sustainable geopolymer production. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 149, pp. 146–155. DOI: [10.1016/j.jclepro.2017.02.076](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.076).
- Kumar T.V., Chandradekaran M., Mohanraj P., Balasubramanian R., Muraliraja R., Shaisundaram V.S. Fillers preparation for polymer composite and its properties – a review. *International Journal of Engineering & Technology*, 2018, vol. 7, no. 2, pp. 212–217.
- Xu C., Zheng Z., Wu W., Wang Z., Fu L. Dynamically vulcanized PP/EPDM blends with balanced stiffness and toughness via in-situ compatibilization of MAA and excess ZnO nanoparticles: Preparation, structure and properties. *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 160, pp. 147–157. DOI: [10.1016/j.compositesb.2018.10.014](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.014).
- Hafez A.I. Synthesis of Silica and Silica Compounds Based on Rice Husk Ash: Article Review. *Water, Energy, Food and Environment Journal*, 2020, vol. 1, no. 2, pp. 37–45.
- Zabolotnykh S.A., Shcherban M.G., Solovyev A.D. Effect of the hydrochloric acid concentration on the surface-active and functional characteristics of linear alkylbenzenesulfonic acid. Bulletin of the Karaganda university. *Chemistry series*, 2020, no. 3, pp. 72–79. DOI: [10.31489/2020Ch3/72-79](https://doi.org/10.31489/2020Ch3/72-79).
- Kablov E.N., Sagomonova V.A., Tselikin V.V., Dolgoplov S.S., Sorokin A.E. *Polimernyy kompozitsionnyy material s integrirovannym vibropogloshchayushchim sloem* [Polymeric composite material with integrated vibration-absorbing layer], patent RF no. 2687938, 2019.
- Gotlib E.M., Khasanova A.R., Galimov E.R., Sokolova A.G. Epoxy antifriction wollastonite-filled materials. *Vestnik MGSU*, 2019, vol. 14, no. 3, pp. 311–321.
- Fedoseev M.S., Shcherban M.G., Derzhavinskaya L.F. Improving adhesion between epoxy adhesive compositions and aluminum using epoxy-and amino-alkoxysilane promoters. *Polymer science - Series D*, 2020, vol. 13, no. 4, pp. 401–406.
- Ye Q., Yuan Q., Huang F. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites. *High Performance Polymers*, 2021, vol. 33, no. 3, pp. 264–276. DOI: [10.1177/0954008320954523](https://doi.org/10.1177/0954008320954523).
- Chan J.X., Wong J.F., Petru M., Hassan A., Nirmal U., Othman N., Ilyas R.A. Effect of Nanofillers on Tribological Properties of Polymer Nanocomposites: A Review on Recent Development. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17, article number 2867. DOI: [10.3390/polym13172867](https://doi.org/10.3390/polym13172867).
- Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Yusriah L. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites. *Polymer Composites*, 2018, vol. 39, no. 1, pp. 274–287.

Epoxy antifriction coatings filled with the rice husks ash treated with surfactants

© 2021

Alina R. Valeeva*^{1,3}, assistant of Chair of Materials Science, Welding and Industrial SafetyElena M. Gotlib^{2,4}, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair of Synthetic Rubber TechnologyEkaterina S. Yamaleeva^{2,5}, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Medical Engineering¹A.N. Tupolev Kazan National Research Technical University – KAI, Kazan (Russia)²Kazan National Research Technological University, Kazan (Russia)

* E-mail: alina.valeevaa@yandex.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9159-7863>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2318-7333>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5754-205X>

Abstract: The use of epoxy antifriction coatings can significantly reduce thermal stress in the friction zone and expand the coating working temperature interval while keeping high wear resistance. The paper considers the effect of non-activated and activated by surfactants silicate filler – rice husk ash on the physicochemical and mechanical properties of epoxy materials applied as antifriction coatings. All studied samples of rice husk ash, both initial and activated with surfactants, have an alkaline surface nature. The study identified that all cationic quaternary ammonium salts (QAS) reduce the pH of rice husk ash. At the same time, nonionic OXIPAV increases this indicator. Activation of the rice husk ash surface, both by the quaternary ammonium salts and aminosilanes, significantly reduces the porosity of this silicate. In this case, the average pore diameter does not change significantly, and their specific surface area decreases significantly, to a lesser extent, when activated by nonionic quaternary ammonium salts. The application of quaternary ammonium salts and aminosilanes in the amount of 33 % for activation of the surface of the investigated silicate filler reduces its modifying effect in epoxy compositions, regardless of the chemical structure of the surfactants used, which is not a typical effect. Therefore, the authors assumed that the suboptimal concentration of quaternary ammonium salts and aminosilanes was used. The study identified that the optimal concentration of 50 % alcohol solution of KATAPAV is 14.7–21 %. In this range of the QAS content, there is a significant increase in hardness (about 40 %), a slight decrease in wear (about 10 %), and a significant decrease in the coefficient of static friction (up to 2 times). At the same time, the authors observed an increase in adhesion to metal up to 3 times and bending strength up to 25 %. Thus, rice husk ash activated with an optimal amount of quaternary ammonium salts is an effective modifier of epoxy coatings, which improves their antifriction properties and increases wear resistance, hardness, strength, and adhesion characteristics.

Keywords: rice husk ash (RHA); surfactants; quaternary ammonium salts (QAS); ammonia silanes; wear; hardness; friction.

For citation: Valeeva A.R., Gotlib E.M., Yamaleeva E.S. Epoxy antifriction coatings filled with the rice husks ash treated with surfactants. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2021, no. 3, pp. 28–36. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-3-28-36.