

*Д-р техн. наук О. Б. Скородумова<sup>1</sup>, Д. Ю. Олейник<sup>1</sup>, Д. И. Шило<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук Я. Н. Гончаренко<sup>1</sup>, Т. Б. Гонтар<sup>1</sup>,  
канд. техн. наук И. В. Шуба<sup>2</sup>*

*(<sup>1</sup>Украинская инженерно-педагогическая академия,  
г. Харьков, Украина;*

*<sup>2</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Исследование влияния предыстории волокнообразующих золь-гелей этилсиликата на морфологические характеристики кремнеземистого волокна**

### **Введение**

Разработка наукоемких технологий композиционных материалов на основе полимерных матриц и керамических наполнителей для использования в медицинской практике для целей восстановительной стоматологии является перспективным направлением и представляет большой научный и социальный интерес [1].

Введение керамического наполнителя в полимерную матрицу приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств получаемых композиционных материалов, что обусловлено взаимодействием полимеров с поверхностью наполнителя, а также влиянием наполнителей на химическое строение и структуру полимеров [2; 3]. Выбор наполнителя, размер его частиц, соотношение наполнителя и полимерной матрицы принципиально важны, так как определяют физико-механические характеристики композита, такие как модуль эластичности, твердость, усадку, водопоглощение и термическое расширение, которые оказывают непосредственное влияние на клинические показатели композитов [4].

Наиболее перспективно использование в качестве наполнителей порошков с игольчатой или волокнистой формой частиц, полученных по золь-гель технологии [5; 6], поэтому исследования, посвященные изучению влияния предыстории волокнообразующих золь-гелей этилсиликата на морфологические характеристики волокна, являются актуальными.

Предварительные исследования показали перспективность использования в качестве органического растворителя этилацетата при получении кремнеземистых волокон [7]. Были уточнены технологические параметры вытягивания волокна на центробежной установке, однако оставалась невыясненной степень влияния кинетических параметров получения волокнообразующего золь этилсиликата на морфологические характеристики волокон. В связи с этим представляется целесообразным изучить процессы, происходящие в индукционном периоде созревания золь, и их влияние на морфологические характеристики кремнеземистого волокна после обжига.

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали гидролизаты этилсиликата марки ЭТС-40, полученные в присутствии кислотного катализатора при соотношении  $\text{HCl}/\text{TЭОС} = 0,01$ . В качестве растворителя применяли этилацетат. Соотношение ЭТС/растворитель составляло 2/1 (табл. 1).

Таблица 1

Составы и способы приготовления экспериментальных золь

№	Состав, мас. %				Способ получения золь	
	ЭТС-40	H <sub>2</sub> O	HCl	Этилацетат	Гидролиз	Выпарка, ч
1	61,26	7,96	0,11	30,67	Холодный, в открытом сосуде	—
2	61,26	7,96	0,11	30,67	Холодный, в открытом сосуде	3
3	61,26	7,96	0,11	30,67	Холодный, открытый — 1,5 ч, закрытый — 2 ч	3
4	61,26	7,96	0,11	30,67	Холодный, в закрытом сосуде — 3 ч	3
5	61,26	7,96	0,11	30,67	Горячий, в открытом сосуде — 2 ч	3

Полученные гели и волокна из них исследовали с помощью дифференциально-термического (дериватограф ОД-103), рентгенофазового (рентгеновский дифрактометр ДРОН-3,  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение), микроскопического (оптический микроскоп МБС-9) методов анализа, а также инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27).

Известно, что реакции гидролиза и поликонденсации этилсиликата являются параллельно-последовательными [7]. Продолжительность реакции гидролиза существенно сказывается

на скорости и характере процесса поликонденсации волокнообразующих зелей, полученных горячим гидролизом этилсиликата с использованием в качестве растворителя этилацетата [8]. В связи с этим изменяли кинетические условия протекания этих реакций путем регулирования удаления побочных продуктов гидролиза из реакционной среды, для чего проводили гидролиз в открытом и закрытом объемах, варьировали продолжительность этих стадий, а также изменяли время выпаривания готового гидролизата до проявления волокнообразующих свойств золя (табл. 1).

Волокна из экспериментальных зелей вытягивали вручную. Гели и волокна обжигали при температурах 700, 800 и 900 °С со скоростью подъема температуры 4 °С/мин с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

### Результаты и их обсуждение

ДТА-кривые гелей, полученных холодным гидролизом, приведены на рис. 1. Кривые подобны, имеют 1 эндотермический эффект и 2 экзотермических эффекта различной интенсивности. Эндозэффект является суммирующим эффектом двух процессов, протекающих при 150

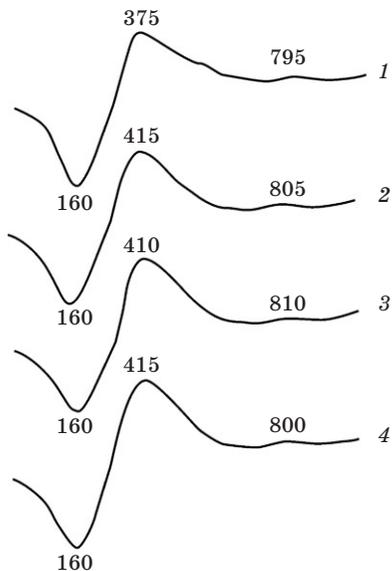


Рис. 1. Термограммы исследуемых гелей

и 220 °С и сопровождающих выделение свободных воды, спирта и этилацетата и частичную термодеструкцию геля соответственно. Потери массы в точке эндозэффекта составляют 6,5—9 %, что объясняется влиянием технологии получения зелей (табл. 2): при гидролизе в открытом объеме выделяющийся этанол свободно испаряется (потери 6—7 мас. %), при гидролизе в закрытом объеме основная масса этанола остается в золе, поэтому потери массы в интервале 150—220 °С увеличиваются.

Наиболее активно разлагаются гели в температурном интервале, соответствующем

первому экзоэффекту (375—415 °С). В этом интервале наблюдается протекание термоокислительной деструкции, сопровождающейся разрушением макрорешетки геля, выделением из внутриглобульного пространства воды и этанола, конденсацией поверхностных силанольных групп на глобулах геля с образованием новых пространственных структур, а также частичного разрушения этих структур до аморфного SiO<sub>2</sub> (табл. 2). При этом принципиально важна технология получения геля. При преждевременном удалении растворителя этилацетата и одного из продуктов гидролиза этанола происходит замедление реакции гидролиза и активизация поликонденсации, что приводит к образованию клатратов спирта и воды в структуре геля и снижению дополнительных потерь массы в точке экзоэффекта в области 400 °С.

Таблица 2

Обработка результатов дифференциально-термического и микроскопического анализа экспериментальных гелей

№	Температура пика, °С	Потери массы в точке пика		Диаметр волокна
		Общие потери, %	Прирост потерь, %	
1	160	8,56	0	56 мкм — 56 % 43 мкм — 44 %
	410	19,18	10,62	
	810	23,63	4,45	
2	160	6,51	0	16 мкм — 10 % 40 мкм — 10 % 80 мкм — 20 % 120 мкм — 20 %
	410	19,52	13,01	
	810	24,38	4,86	
3	160	9,32	0	28 мкм — 43 % 56 мкм — 29 % 70 мкм — 14 % 98 мкм — 14 %
	410	20,21	10,89	
	810	25,34	5,14	
4	160	7,19	0	14 мкм — 20 % 28 мкм — 20 % 42 мкм — 20 % 140 мкм — 40 %
	410	19,52	12,33	
	810	24,66	5,14	

В случае сохранения максимально возможного количества растворителя в процессе приготовления золя (холодный гидролиз в закрытом объеме) гидролиз протекает наиболее полно, а поликонденсация сдерживается присутствием растворителя вплоть до стадии выпаривания. При этом формируется тонкодисперсная структура макрорешетки геля, которая достаточно

легко разлагается в процессе термоокислительной деструкции с образованием аморфного  $\text{SiO}_2$ , а прирост потерь массы в точке экзоэффекта увеличивается.

Тонкодисперсная структура геля обеспечивает получение большого количества тонких волокон с ровной, гладкой поверхностью, без корольков и посечек (табл. 2, рис. 2). После термообработки диаметр волокон уменьшается приблизительно вдвое.

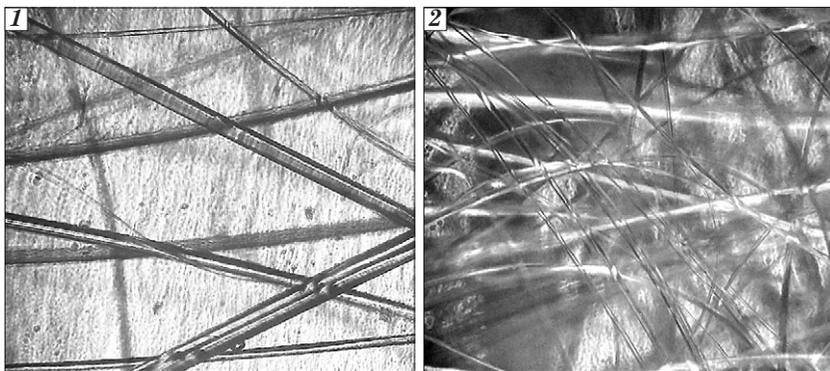


Рис. 2. Микроструктура волокон, полученных из экспериментальных гелей № 1 и 3

Полученные результаты согласуются с результатами ИК-спектроскопии: в наиболее однородных гелях (№ 3, 4) отношение интенсивности полосы при  $1080 \text{ см}^{-1}$  к ее ширине значительно ниже, чем в гелях № 1 и 2, что говорит о преимущественно линейной поликонденсации в первом случае и образовании сетчатых структур во втором. Образование пространственных силоксановых сеток приводит к образованию клатратов воды.

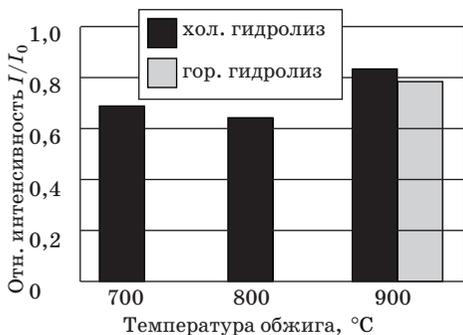


Рис. 3. Кристаллизация кристобалита при термообработке гелей

При термообработке это приводит к образованию опаловидной стеклофазы и задерживает кристаллизацию кристобалита. Термообработка гелей с повышенной степенью однородности приводит к активизации кристаллизации кристобалита, что подтверждается рентгенофазовым методом анализа (рис. 3).

## Заклучение

Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние предистории гелей этилсиликата на форму и дисперсность волокнистого кремнеземистого порошка. Установлено, что режим гидролиза этилсиликата в присутствии органического растворителя существенно влияет на механизм термоокислительной деструкции при термообработке. Показано, что образование тонкодисперсной структуры геля способствует получению тонких гладких волокон без посечек, благодаря чему они не разрушаются при термообработке.

## Библиографический список

1. *Корубо Т.* Керамические биоматериалы / Т. Корубо // Химия. — 1988. — Т. 43, № 1. — С. 66—67.
2. *Брык М. Т.* Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык. — М. : Химия, 1989. — 192 с.
3. *Dickerson W.G.* The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge / W. G. Dickerson, P. Rmaldi // Pract. Periodont. Aestet. Dent. — 1996. — Vol. 7. — P. 1—4.
4. Новое в композитных технологиях для стоматологии / [Почерняев А. И., Шевченко В. К., Москаленко В. С., Медведовский А. А.] // Стоматолог. — 1998. — № 3. — С. 46—52.
5. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы / [Скородумова О. Б., Городничева И. В., Качоманова М. П., Гончаренко Я. Н.] // Вестник НТУ «ХПИ». — X. : НТУ «ХПИ», 2005. — № 27. — С. 37—42.
6. Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии / [Скородумова О. Б., Качоманова М. П., Городничева И. В., Гончаренко Я. Н.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — X. : Каравела, 2005. — № 105. — С. 150—157.
7. *Скородумова О. Б.* Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золь этилсиликата методом ДТА / О. Б. Скородумова, И. Е. Кухарева, И. В. Шуба // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 6. — С. 148—150.
8. Влияние технологических параметров получения золя этилсиликата на его волокнообразующие свойства и морфологию частиц кремнеземистых порошков / Д. Ю. Олейник, А. Ю. Лозовской, Д. И. Шило [и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». — X. : НТУ «ХПИ», 2012. — № 59. — С. 97—101.

*Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.*