

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ УКРАИНЫ**

**КЕРАМИЧЕСКИЕ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ОГНЕСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ  
НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ГЕЛЕЙ**

*Монография*

**Харьков 2017**

Рекомендовано к печати  
ученым советом НУЦЗ Украины  
Протокол от 20.04. 2017 № 9

**Рецензенты:**

доктор технических наук, профессор С.М. Логвинков  
доктор технических наук, профессор Э.С. Геворкян

УДК 666.762

**Скородумова О.Б.**

**Керамические,** композиционные материалы и огнестойкие покрытия на основе гибридных гелей / Скородумова О.Б., Тарахно Е.В., Олейник Д.Ю., Гончаренко Я.Н., Шуба И.В. – Х.: НУГЗУ, 2017. – 102 с.

В монографии приведено обобщение теоретических и экспериментальных исследований золь-гель перехода в гибридных кремнийорганических золях полифункционального назначения, направленное на получение керамических порошков заданного состава, дисперсности и морфологии частиц, композиционных материалов на их основе, а также эластичных огнестойких покрытий.

Изучена взаимосвязь коллоидно-химической предыстории гелевых прекурсоров и физико-химических и физико-механических свойств композиционных стоматологических материалов.

Приведены результаты исследований влияния коллоидно-химической предыстории гибридных гелей SiO<sub>2</sub> на формирование и физико-химические свойства кремнеземистых эластичных покрытий для огнезащиты костюмов пожарных.

© О. Б. Скородумова, Е. В. Тарахно,  
Д. Ю. Олейник, Я. Н. Гончаренко,  
И. В. Шуба, 2017  
© НУЦЗУ, 2017

ISBN

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	5
Список условных обозначений, символов, сокращений .....	6
<b>Введение</b> .....	7
<b>Раздел 1. Теоретические основы золь-гель технологии получения керамических порошков и покрытий</b> .....	7
1.1 Общая характеристика золь-гель технологии, достоинства и недостатки, области применения .....	7
1.2 Физико-химические процессы перехода золь SiO <sub>2</sub> в гель .....	10
1.2.1 Механизм гидролиза этилсиликата .....	10
1.2.2 Особенности процесса поликонденсации кремниевых кислот.....	13
1.2.3 Физическая природа процесса гелеобразования кремнезоля.....	17
<b>Раздел 2 Синтез керамических порошков заданного состава и морфологии из гибридных гелей SiO<sub>2</sub></b> .....	21
2.1 Методика приготовления гидролизатов этилсиликата.....	22
2.2 Синтез кремнеземистых порошков из кислых гелей этилсиликата....	23
2.3 Получение сферических порошков из основных гелей этилсиликата.....	33
2.4 Получение сферических порошков из гибридных гелей SiO <sub>2</sub> .....	39
2.5 Получение волокнистых порошков из гибридных гелей SiO <sub>2</sub> .....	43
2.6 Исследование влияния вида органического растворителя на морфологические характеристики волокнистого порошка кремнезема .....	49
2.7 Исследование влияния технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золь и морфологические характеристики полученных волокон.....	54
2.8 Выводы .....	57
<b>Раздел 3 Композиционные стоматологические материалы на основе наполнителей, полученных по "золь-гель" методу</b> .....	58
3.1 Требования, предъявляемые к наполнителям.....	59
3.2 Основные типы наполнителей, применяемых в стоматологии, и перспективы использования наполнителей с "золь-гель" предысторией в технологии композиционных материалов.....	60
3.3 Применение ультрадисперсных порошков в качестве наполнителей композиционных стоматологических материалов.....	63
3.4 Исследование влияния предыстории кремнеземсодержащего наполнителя на свойства композиционных материалов для стоматологии .....	70
Свойства композитов .....	75

<b>Раздел 4 Огнестойкие кремнеземистые покрытия на основе гибридных гелей</b> .....	76
4.1 Приготовление экспериментальных золь-гель композиций и защитных покрытий.....	77
4.2 Исследование процессов термодеструкции органо-неорганических гелей SiO <sub>2</sub> .....	78
4.3 Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий.....	81
4.4 Исследование влияния способа нанесения покрытий на процесс формирования их микроструктуры.....	83
4.5 Исследование влияния способа нанесения на физико-механические свойства огнестойких покрытий.....	87
<b>Заключение</b> .....	89
<b>Список используемой литературы</b> .....	90

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие экономики Украины предполагает рост потребительского спроса на отечественные материалы, которые бы отвечали международным стандартам качества и были конкурентно способными на мировом рынке. При этом немаловажным условием остается экономичность технологии производства, что определяет себестоимость материала. Разработка наукоемких производств открывает новые перспективы для решения поставленных задач.

Известно, что чистота исходных материалов и их однородное смешение способствуют получению материалов на их основе с повышенными физико-механическими свойствами. В свою очередь, исходные материалы высокой чистоты можно получить химическими методами, такими как соосаждение из растворов и золь-гель метод.

Значительный вклад в теорию золь-гель процесса и его использования при разработке адсорбентов сделан украинскими учеными под руководством проф. Неймарка И. Е.

Фундаментальные исследования в области низкотемпературного синтеза бескислородных соединений при использовании золь-гель метода выполнены в НТУ "ХПИ" под руководством проф. Семченко Г. Д.

Монография посвящена изучению взаимосвязи коллоидно-химической предыстории гелевых прекурсоров, фазового и дисперсного состава полученных из них кремнеземистых порошков и физико-механических и структурных характеристик керамических и композиционных материалов на их основе.

В монографии приведено обобщение теоретических и экспериментальных результатов исследований золь-гель перехода в гибридных композициях на основе кремнийорганических соединений, совместно выполненных авторами.

Авторы благодарны рецензентам за конструктивные замечания и выражают глубокую признательность своим коллегам за помощь и поддержку.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, СОКРАЩЕНИЙ

$d_1$  – ширина полосы поглощения на инфракрасном спектре

$h_1$  – высота полосы поглощения на инфракрасном спектре

$I$  – высота дифракционного максимума

$I_0$  – максимальная высота дифракционного максимума

$I/I_0$  – интенсивность дифракционных максимумов в относительных единицах

$N_g, N_p$  – оптические показатели преломления

ДТА – дифференциально-термический анализ

ИКС – инфракрасная спектроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭТС – этилсиликат

ТЭОС – тетраэтоксисилан

МТЭОС – метилтриэтоксисилан

Е50 – этилсиликат-32, содержащий ~50% мономера

Е70 – этилсиликат-32, содержащий ~70% мономера

Е40 – этилсиликат- 40

80/Е50 – гель, содержащий 80 мас. % этилсиликата марки 32

50/Е40 – гель, содержащий 50 мас. % этилсиликата марки 40

## **ВВЕДЕНИЕ**

Получение керамических материалов заданного состава, структуры и физико-механических свойств является одной из важнейших задач современного материаловедения.

Передовые технологические решения последних лет, связанные с созданием конструкционной и композиционной керамики, основаны на изучении взаимосвязи «состав – структура – свойства». Использование в качестве исходных материалов ультратонких порошков, полученных по золь-гель технологии, приводит к необходимости расширения указанной взаимосвязи и дополнительного изучения влияния химической предыстории порошка на свойства керамики из него.

Золь-гель технология позволяет получать порошки высокой чистоты с равномерным распределением фаз и высокой дисперсностью при значительно более низких температурах и кратковременных помоллах по сравнению с традиционными технологиями, что обеспечивает значительную экономию энергоресурсов.

Определенную сложность в таких исследованиях составляет управление золь-гель процессом, предполагающее соблюдение кинетических параметров проведения основных стадий золь-гель перехода.

Решение этой проблемы возможно осуществить путем выявления основных закономерностей взаимосвязи коллоидно-химической предыстории гелевых прекурсоров, фазового и дисперсного состава полученных из них порошков и физико-механических и структурных характеристик керамических материалов на их основе, что является актуальным направлением исследований.

### **РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ**

#### **1.1 Общая характеристика золь-гель технологии, достоинства и недостатки, области применения**

Золь-гель метод позволяет получать порошки при относительно низких температурах. Порошки обладают высокой чистотой, однородным гранулометрическим составом, а при содержании нескольких фаз - равномерным их распределением [1, 2].

Первый патент на процесс, названный впоследствии "золь-гель технологией", был получен в 1939 г. Этот процесс нашел широкое применение с 1959 г. при получении тонких пленок [3, 4].

Современная золь-гель технология – это способ получения многокомпонентного геля высокой однородности и чистоты и последующего его превращения в покрытия, волокна, субмикронные порошки с кон-

тролируемой морфологией и размерами, плотные и пористые изделия с контролируемой пористостью [3 - 6].

Основными стадиями процесса являются: смешение истинных растворов, образование и желатинизация золя и превращение геля в керамический материал [7, 8].

Исходными материалами для проведения золь-гель процесса служат водорастворимые соли, оксисоли и алкоксиды металлов.

Технология порошков предусматривает контроль плотности, чистоты и постоянства состава на всех стадиях проведения золь-гель процесса [9]. Точное соблюдение условий проведения процесса необходимо, поскольку золь-гель процесс не является термодинамически равновесным [10].

Основными недостатками золь-гель технологии является длительность технологического процесса и значительная усадка при синерезисе и термообработке [11]. Перспективность использования золь-гель метода заключается в ее простоте, поэтому применение золь-гель технологии в технике непрерывно возрастает [12]. По сведениям [13] каждый год проводятся международные конференции по основным направлениям золь-гель технологии и расширению области ее применения.

При использовании золь-гель метода обеспечивается высокая степень однородности смеси, возможность управления размером частиц и химическим составом порошка, отсутствует необходимость измельчения, что повышает чистоту продукта [14, 15]. Высокая поверхностная энергия гелей способствует значительному снижению температуры спекания.

Золь-гель процесс может протекать [16] в системах двух типов: водной, содержащей соли металлов, и спиртовой, содержащей алкоксиды металлов.

В первой системе переход золь-гель осуществляют в два этапа: 1) гидролитическая реакция в водном растворе с образованием водных коллоидных дисперсий (золей) гидроксидов и 2) переход в гель с помощью реакций поликонденсации и дегидратации.

Первый метод широко используют в промышленности для получения тонкодисперсных смесей [17, 18]. В работе [19] на примере синтеза  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  показано, что получение порошков по указанному методу осуществляется в несколько стадий, различающихся по своей природе и кинетике: образование комплексов и зародышей, рост отдельно образовавшихся частиц и их агрегирование. Показано влияние величины pH среды и вида анионов на процессы образования комплексов и зародышей частиц, а также характеристики частиц оксидов [19]. В работе [5] предлагается использовать микроэмульсии, позволяющие вводить водорастворимые соли высокой концентрации.

Второй метод, в котором в качестве исходных реагентов используются алкоколяты металлов, также включает два этапа [17]: гидролиз алкококсидов и последующую поликонденсацию. При этом существенными факторами являются рН среды, температура и продолжительность желатинизации и старения, концентрация и молярное соотношение воды и алкоколята [20].

Различают несколько вариантов получения ультрадисперсных порошков из алкоколятов металлов: 1) распылением гелей [21], 2) контролируемым гидролизом алкоколятов [22, 23], 3) эмульсионным гидролизом [24], 4) аэрозольным гидролизом.

Распылением геля в реакционной камере в работе [21] получают муллитовый порошок. Капли смеси геля кремнезема с хлоридом алюминия и растворителя (воды или спирта), распыленные в печи в окислительной атмосфере, подвергаются пиролизу с образованием частиц муллита размером 5 - 100 мкм.

Эмульсионный гидролиз заключается в гидролизе капель алкоколята, диспергированных в масляной фазе, в водной или водно-спиртовой среде [24].

Контролируемым гидролизом авторами работы [25] получены порошки  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  как чистые, так и с добавками, а также комплексные порошки  $Al_2O_3 + ZrO_2$  с неагрегированными частицами сферической формы. Преобладающая дисперсность порошков составляла 0,04 мкм.

Сообщается [13], что слишком высокая скорость гидролиза алкоколятов ведет к осаждению без образования геля. Для улучшения растворимости и снижения скорости гидролиза алкококсидов предпочтительнее подбирать алкильные группы со значительным количеством атомов углерода или замещать алкококсильные группы, обрабатывая алкококсиды органическими соединениями, содержащими активный водород – гликолями, карбоновыми кислотами, дикетонами, алконаламинами. Однородности многокомпонентных систем можно достичь путем последовательного гидролиза алкококсидов с разными скоростями реакций или использования двойных алкококсидов.

Установлено [26], что основным фактором, определяющим размер частиц зольей, является массовая доля дисперсной фазы. На примере зольей оксидов алюминия, кремния и титана показано, что рост массовой доли оксида вызывает уменьшение размеров частиц золя.

В работе [27] представлены результаты исследований по получению ультрадисперсных порошков карбида кремния с применением вместо алкоколятов металлов спиртовых смесей фенилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата. Преобладающая дисперсность составляла 0,6 – 0,8 мкм.

Монодисперсные субмикронные порошки  $Al_2O_3$  со сферическими частицами получали в процессе управляемого гидролиза алкоколята

алюминия в разбавленном растворе, содержащем октанол и ацетонитрил [22]. Показано, что добавление ацетонитрила и октанола влияет на размер частиц, их морфологические характеристики и агломерацию, предотвращает процесс гелеобразования на стадии гидролиза. Для предотвращения агломерации в процессе зародышеобразования и роста кристаллов использовали диспергант – гидроксопропилцеллюлозу.

Авторы [1] исследовали возможность применения гетерометаллических алкоксидов в качестве сырья для получения оксидных керамических порошков.

В работе [28] описаны особенности получения модифицированных гелей с применением органозамещенных эфиров кремния на стадии поликонденсации, а также рассмотрен процесс агрегирования коллоидных частиц.

Эффективный и рентабельный вариант золь-гель синтеза многокомпонентных керамических нанопорошков предложен в работе [29]. Для синтеза порошков сподумена и муллита вместо алкоксидов использовали формиаты металлов, а в качестве растворителя – воду вместо спирта. Средний размер частиц полученных порошков составляет нанометры, при этом порошок имеет узкое распределение по размерам. Разработанный метод технически прост для создания однородных реактивных наноразмерных многокомпонентных керамических порошков.

Таким образом, основными факторами, влияющими на получение порошка субмикронной дисперсности, являются вид и концентрация исходных реагентов, а также наличие растворителя или модификатора, корректирующих кинетические параметры проведения гидролиза и поликонденсации каждого из компонентов реакционной смеси.

## **1.2 Физико-химические процессы перехода золь SiO<sub>2</sub> в гель**

### **1.2.1 Механизм гидролиза этилсиликата**

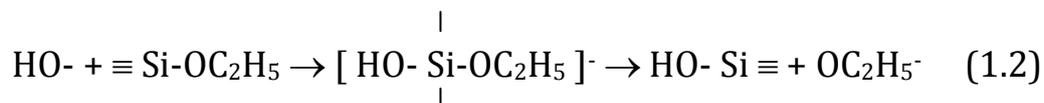
Взаимодействие алкоксисиланов с водой – сложный процесс, включающий в себя гидролиз алкоксигрупп и одновременную конденсацию образовавшихся неустойчивых силанолов с получением силоксанов [32]. Этилсиликат представляет собой смесь различных по молекулярному весу и строению молекул – производных эфиров ортокремниевой кислоты, содержащих линейные, циклолинейные и разветвленные фрагменты [33], что еще больше осложняет процесс гидролиза.

Технологические факторы проведения реакции гидролиза этилсиликата, такие как: соотношение исходных компонентов, концентрация и природа катализатора определяют механизм гидролитической поликонденсации, и, следовательно, физико-химические свойства полученных гидролизатов.

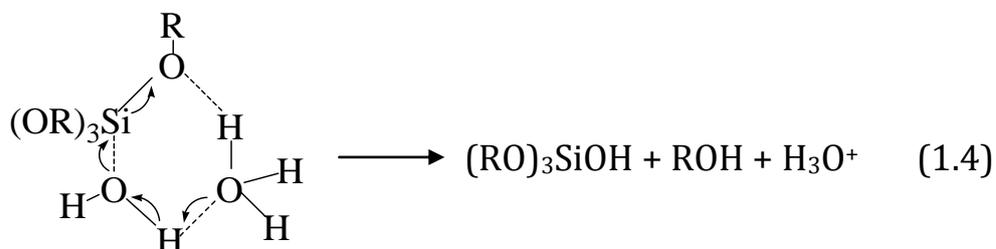
Известно, что прохождение полного гидролиза этилсиликата при значительном избытке воды (по данным работы [34] – 90 – 95 % воды на 5 – 10 % ЭТС-40) ведет к получению кремниевой кислоты. Однако эксперименты показывают, что даже при проведении гидролиза большим количеством воды в гидролизате присутствуют этоксильные группы [35]. Авторы [34] объясняют это тем, что выделившаяся в процессе гидролиза кремниевая кислота способствует формированию на границе раздела фаз структурированных полислоев  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , замедляющих процесс гидролиза. На этой стадии гидролиз идет преимущественно в органической фазе (ЭТС), что обуславливает получение в системах с высоким содержанием этилсиликата полиэтоксисилоксанов и объясняет зависимость степени гидролиза и состава образующихся продуктов от соотношения ЭТС / вода. Изучая кинетику процесса гидролиза тетраэтоксисилана, авторы [36] пришли к выводу, что увеличение содержания тетраэтоксисилана в системе приводит к снижению энергии активации процесса гидролитической поликонденсации.

В значительной степени кинетика и механизм прохождения реакции гидролиза зависят от pH среды, определяемого щелочными и кислотными катализаторами.

В щелочной среде скорость реакции гидролиза тетраэтоксисилана находится в прямой зависимости от концентрации щелочи и  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [31,37]. Щелочной гидролиз тетраэтоксисилана представляют [37] как реакцию нуклеофильного замещения, идущую по схеме:



Предполагают [31, 37], что гидролиз тетраэтоксисилана в кислой среде осуществляется через шестичленные циклические переходные комплексы, включающих ион гидроксония:



Скорость реакции гидролиза в кислой среде в значительной степени зависит от концентрации и вида катализатора. Повышение концентрации катализатора в растворе гидролизата способствует быстрому

прохождению реакции гидролитической поликонденсации, заключающейся в последовательных и параллельных реакциях гидролиза и поликонденсации. При этом лимитирующей стадией является процесс конденсации, а не гидролиза. Поэтому проведение быстрого гидролиза способствует получению крупных полимерных частиц, тогда как медленный гидролиз приводит к образованию менее конденсированных полимеров, после сушки полученные таким образом гели имеют тонкую структуру [38].

Механизм гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана определяется также окислительными свойствами кислоты, основностью и геометрией ее молекулы. Прохождение неполного гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии соляной кислоты авторы [39] связывают с различной геометрией катализатора и образующихся в результате реакции соединений.

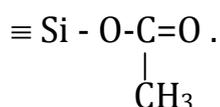
Азотная кислота как сильный окислитель замедляет поликонденсацию продуктов гидролиза и образование пространственных структур. Предполагают [36], что азотная кислота может также взаимодействовать с выделяющимся спиртом и продуктами гидролиза с образованием полимеров:



Группы Si-O-NO<sub>2</sub> не конденсируют с группами ≡Si-OH, препятствуя росту молекулярной массы полимеров.

В работе [36] предложен механизм гидролиза тетраэтоксисилана в присутствии азотной, ортофосфорной и уксусной кислоты, согласно которому протонированный ион водорода взаимодействует с атомом кислорода силанольной группы. Вследствие оттягивания электронной плотности от соседнего атома кремния происходит разрыв силоксановой цепи. Отмечают [36], что характер кислотообразующего элемента оказывает существенное влияние на реакцию гидролиза связи ≡ Si - O - Э = O (табл.1.1).

Так, использование в качестве катализатора слабой уксусной кислоты приводит к блокированию концевых гидроксильных групп и снижению концентрации полимера из-за сложности реакции гидролиза связи:



Многоосновность ортофосфорной кислоты способствует образованию объемных полимеров, гидролиз в которых также затруднен. Однако

установлено [36], что в присутствии ортофосфорной кислоты образуются соединения с высокой степенью диссоциации, тем самым повышается концентрация свободных ионов, следовательно, ускоряются процессы гидролиза и конденсации.

Таблица 1.1 – Влияние вида кислотного катализатора на получение золя  $\text{SiO}_2$

Кислота	Степень активности	Процесс воздействия	Структура геля
$\text{HNO}_3$	сильная	– при старении образуется пространственная сетка из молекул, поперечно сшитых связями $\text{Si-O-Si}$ [40]; – замедляет процесс поликонденсации продуктов гидролиза за счет образования полимеров типа $\text{Si-O-NO}_2$ , которые не конденсируются с группой $\equiv\text{Si-OH}$ [41, 42].	тонкодисперсная
$\text{HCl}$	сильная	– при старении образуется пространственная сетка из молекул, поперечно сшитых связями $\text{Si-O-Si}$ [41].	тонкодисперсная
$\text{H}_3\text{PO}_4$	слабая	– при старении происходит удлинение цепи [42, 43].	“рыхлая” упаковка
$\text{CH}_3\text{COOH}$	слабая	– приводит к обрыву полимерной цепи за счет блокирования концевых гидроксильных групп [44, 45].	цепочечная

Таким образом, реакция гидролиза этокси групп этилсиликата идет последовательно и параллельно с реакцией поликонденсации силанолов с образованием силоксановых связей. Кинетика и механизм процесса, и, следовательно, структура и свойства гидролизатов и конечных продуктов, определяются величиной pH, видом катализатора и соотношением исходных компонентов.

### 1.2.2 Особенности процесса поликонденсации кремниевых кислот

Вопросам полимеризации кремниевых кислот посвящено множество работ, и существует несколько гипотез и теорий, объясняющих механизм процесса превращения золя кремниевой кислоты из жидкого состояния в твердое.

Начальная стадия полимеризации кремнеземистых гелей характеризуется формированием первичных частиц кремнезема за счет реакции конденсации силанольных групп с образованием силоксановой связи:



Согласно литературным источникам способность кремниевой кислоты к полимеризации объясняется особенностью строения атома кремния [46 - 51]. В подавляющем большинстве своих соединений атом кремния четырехвалентен и образует  $sp^3$   $\sigma$ -связи [46].

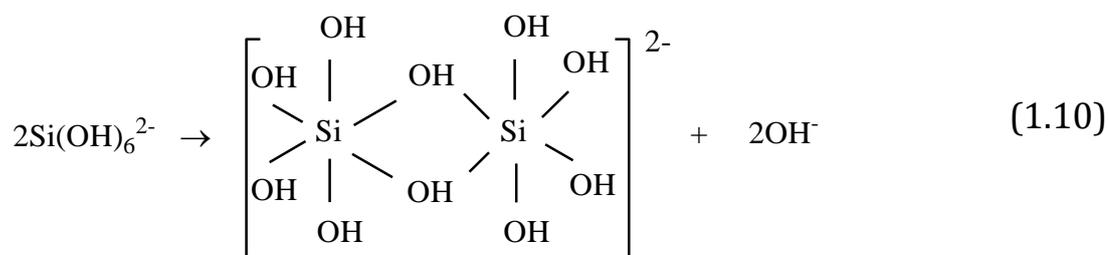
Однако установлено, что связи кремния с атомами кислорода, галогенов, азота и др. обладают частичной двоевязностью, благодаря образованию дополнительной донорно-акцепторной  $p_\pi - d_\pi$  связи за счет перекрывания вакантной  $3d$ -орбитали кремния (атом-акцептор) и  $2p$ -орбитали атома-донора. Подтверждением такого типа взаимодействия может служить уменьшение длины соответствующих химических связей до величины, меньшей суммы ковалентных радиусов, и большие углы  $\text{Si-O-Si}$  связей ( $120 - 150^\circ$ ) [46 - 51].

Силоксановая связь является диполем  $\text{Si}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$ , в котором как электрофильный ( $\text{Si}^{\delta+}$ ), так и нуклеофильный ( $\text{O}^{\delta-}$ ) центры легко подвергаются атакам соответствующими реагентами. Нуклеофильной атаке на атом кремния способствует его большой атомный радиус ( $1,17 \text{ \AA}$ ), низкая электроотрицательность ( $1,80 - 1,89$ ) и наличие вакантных  $3d$ -орбиталей [48]. Степень  $p_\pi - d_\pi$ -взаимодействия между атомами  $\text{Si}$  и  $\text{O}$  определяется электроакцепторными свойствами атома кремния, которые зависят от соединенных с ним заместителей [49].

Принимают [50, 51], что в силанольных группах  $\equiv \text{Si-OH}$  только одна пара  $p$ -электронов атома кремнезема участвует в  $p_\pi - d_\pi$ -связывании, вторая пара остается свободной и определяет донорную способность кремниевых кислот. Доказательством донорных свойств является тот факт, что гидроксильные группы поликремниевых кислот и силанолов вступают между собой в водородные связи. Кислород связи  $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$  проявляет слабые донорные свойства вследствие значительного  $p_\pi - d_\pi$ -связывания его обеих электронных пар [50, 51].

Способность кремния к образованию как донорных, так и акцепторных связей, и, следовательно, к комплексообразованию и определяет механизм полимеризации кремниевых кислот [50 - 53].

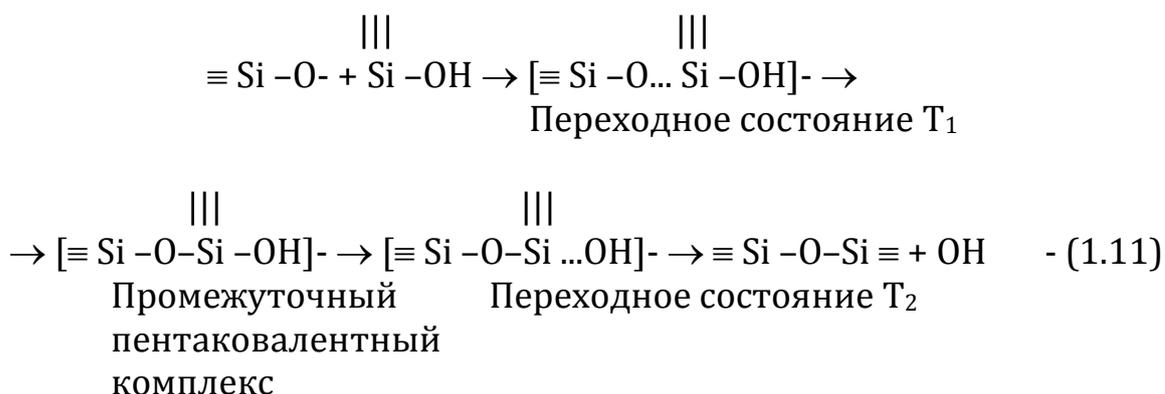
Комплексообразование кремниевых кислот сопровождается процессом оляции, т.е. процессом образования оловых соединений, в котором атомы  $\text{Si}$  связаны между собой посредством мостиковых оловых  $\text{OH}$ -групп [54]:



Ол-группа в отличие от гидроксогруппы является координационно насыщенной в отношении кислорода, два координационных места которого заняты центральными ионами кремния обоих комплексных ядер, а третье – ионом  $\text{H}^+$ . Оляция сопровождается реакцией оксоляции – отщепляющийся от каждой олово́й группы протон превращает ее в мостиковую оксогруппу [55].

Согласно [53], процесс конденсационной полимеризации кремниевых кислот идет по ионному механизму, поэтому скорость полимеризации зависит от рН среды. Она минимальна при рН 2 (изоэлектрическая точка кремнезема), в области ниже рН 2 – пропорциональна концентрации ионов водорода, способного формировать активный катионный комплекс, и выше рН 2 (слабо кислая и щелочная среда) катализатором процесса полимеризации служит ион гидроксила, образующий анионную форму кремнезема. Поэтому различают [50] два механизма полимеризации кремниевых кислот: для сильноокислых растворов, а также слабоокислых и щелочных.

В области рН > 2 - 3 образование силоксановой связи можно представить как результат нуклеофильного замещения гидроксила неионизированной силанольной группы  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$  ионом  $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ :



Отщепляющийся ион  $\text{OH}^-$ , являющийся катализатором реакции в этой области рН, нейтрализует один протон неионизированной силанольной группы, образуя силикатный ион и т.д. Дальнейшее увеличение молекулярного веса приводит к затруднению атаки мономерного силикатного иона на кремний поликремниевых кислот вследствие большого объема заместителей и слабой акцепторной способности кремния в си-

локсановых цепочках, вызванной  $p_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействием. Нуклеофильным реагентом выступает преимущественно полисиликатный ион, атакующий кремний мономерной ортокремниевой кислоты [50].

Автор [50] предполагает, что в области pH ниже 2 количество образующихся силикатных ионов является недостаточным для поддержания заметной скорости реакции (1.11); выше pH 9 - 10 процесс замедляется из-за отсутствия неионизированной ортокремниевой кислоты. Приведенная выше схема (1.11) характеризует полимеризацию кремниевой кислоты в интервале pH ~ 2 - 10.

Образование силоксановой связи в сильно кислом растворе представляют как реакцию, идущую по донорно-акцепторному тримолекулярному механизму (переходный комплекс состоит из трех молекул) [50]. Известно [53], что при pH < 2 частицы поликремниевой кислоты заряжены положительно за счет присоединившегося к гидроксильной группе кремниевой кислоты протона, тем самым повышается положительный заряд атома кремния, т.е. возрастают его электрофильные способности.  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , обладающий донорными свойствами, предпринимает нуклеофильную атаку на кремний в протонированной кремниевой кислоте [50]:



При дальнейшем увеличении молекулярного веса, как и в случае щелочной среды, нуклеофильным агентом может быть только молекула, содержащая ди- или полисилоксановую связь, а атакуемой молекулой – протонированная ортокремниевая кислота [50].

Поликонденсация силанольных групп может протекать в направлении удлинения, разветвления и образования циклов кремнекислородных цепей. По мнению [35], наиболее вероятно образование именно циклических молекул, рост которых ведет к образованию мицелл поликремниевой кислоты. Частицы золя кремнезема принимают шарообразную форму с наименьшей поверхностной энергией.

Таким образом, в результате реакции поликонденсации образуется макромолекулярная кремниевая кислота, при дальнейшем росте превращающаяся в «элементарную» коллоидную частицу сферической формы. Многие исследователи отмечают [30,31] аморфное строение первичных частиц кремнезоля, состоящих из неправильно упакованных тетраэдров, поверхностный слой которых состоит из гидроксильных групп. Однако более поздние исследования дают основания утверждать [56,57], что в процессе полимеризации O-Si-O-цепочек происходит образование трехмерного ядра, состоящего из плотноупакованных тетраэдров SiO<sub>4</sub> с трехмерной структурой типа кристобалита, при этом часть O-Si-O-цепочек и лент (периферийные структуры) остается на поверхности сферической частицы [58,59].

### **1.2.3 Физическая природа процесса гелеобразования кремнезоля**

Приводимые в литературе представления о механизме процесса гелеобразования кремнезоля достаточно противоречивы. Многие авторы придерживаются мнения, что определяющую роль в процессах образования и перестройки первичных частиц кремнезема играют реакции полимеризации с образованием новых связей Si - O и деполимеризации, т.е. расщепления силоксановых связей [54, 60, 61].

В настоящее время признанным считается тот факт, что процессы гелеобразования и поликонденсации имеют различную природу и, следовательно, различные закономерности, что подтверждается несоответствием максимумов на кривых зависимости скорости поликонденсации и гелеобразования от pH среды. Так, скорость процесса поликонденсации растет вплоть до высоких значений pH и максимальна при pH 9, скорость же гелеобразования достигает наибольшего значения при pH ~ 5,5 [62]. Отмечают [63], что в основе гелеобразования лежит взаимодействие частиц за счет поверхностных сил, тогда как поликонденсация представляет собой химическую реакцию взаимодействия силанольных групп, что подтверждается результатами работы [64]. Авторы [64] обнаружили, что значение энергии активации процесса поликонденсации, равное 55 кДж/моль, значительно больше, чем величина энергии активации процесса самопроизвольной усадки гидрогеля поликремниевой кислоты в ходе синерезиса (21 кДж/моль). Это позволило сделать вывод,

что на начальной стадии синерезиса элементарным актом, лимитирующим скорость усадки геля, является не химическая реакция, а возникновение и разрушение коагуляционных контактов между элементами структуры.

Возникновение частиц приводит к появлению в системе избыточной поверхностной энергии, т.е. к образованию термодинамической неустойчивой дисперсной системы [65]. Образовавшаяся новая фаза стремится к уменьшению своей поверхностной энергии, как за счет реакции поликонденсации, так и путем коагуляции частиц, т. е. при полимеризации кремниевой кислоты одновременно с химическими реакциями, идущими, главным образом, внутри частиц, протекают и неразделимо связанные с ними физические процессы.

Известно, что скорость коагуляции частиц в гидрозоле кремнезема определяется соотношением между силами притяжения Ван-дер-Ваальса и силами отталкивания. Следовательно, процесс коагуляции с одной стороны, зависит от числа, размера и формы частиц, а с другой – от наличия на поверхности этих частиц заряда и молекулярных слоев воды, удерживаемых несконденсированными силанольными группами за счет водородных, диполь-дипольных и других взаимодействий, а также наличия двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц кремнезема [66, 67].

Авторы [68] считают, что закономерности образования коагуляционных контактов в гидрозолях кремнезема могут быть объяснены с помощью физической теории агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека - теория ДЛФО), предусматривающей возможность коагуляции частиц в ближней и дальней потенциальной яме с учетом молекулярной, электростатической и структурной составляющей расклинивающего давления.

Первичные частицы кремнезема характеризуются малым размером и способны коагулировать при непосредственном контакте [69]. Определенные в работе [65] небольшие величины энергий активации (41 — 46 кДж/моль) при  $pH < 5,5$  указывают на то, что коагуляционные контакты возникают за счет взаимодействий частиц на ближних расстояниях в результате преодоления потенциального барьера отталкивания. В данной области  $pH$  возникают структурные силы, обусловленные связыванием частично протонизированного водорода поверхностной силанольной группы и молекул воды, которые приводят к формированию молекулярно-гидратных слоев воды. При старении коагуляционные контакты в таких системах переходят в фазовые путем дегидратации поверхности в процессе образования силоксановых связей [62].

Образующиеся плотные агрегаты становятся центрами фиксации мелких частиц на дальних расстояниях. Отмечают [70], что в результате изотермической поликонденсации через водную среду кремнезем от-

кладывается на вогнутых поверхностях таких агрегатов. Увеличение концентрации сформировавшихся таким образом микрогелевых структур и их уплотнение в результате коагуляции приводит к упрочнению гелей [71]. Полученные в работе [68] одинаковые значения энергий активаций образования и упрочнения гелей в присутствии электролита характеризуют одинаковый механизм коагуляции на этих стадиях. При этом скорость массопереноса и уменьшение поверхности при переходе гидрогеля в ксерогель определяются кривизной поверхности частиц и растворимостью кремнезема, которая в свою очередь зависит от рН среды, размера и степени полимеризованности частиц [62].

Увеличение рН сопровождается увеличением диссоциации силанольных групп, т.е. гидратный слой непосредственно на поверхности уменьшается [72]. Но при этом увеличивается концентрация отрицательно заряженных центров на поверхности частиц, что приводит к активизации гидратации ионов, входящих в двойной электрический слой и падению до минимума межфазного натяжения на границе раздела частица – среда. В результате гидратный слой на поверхности как бы разрушается [73].

Увеличением гидродинамического объема дисперсной фазы объясняется различие в реологическом поведении кислых и щелочных гелей в процессе старения [68]: для кислых гелей характерно увеличение вязкости, а для щелочных – вязкость остается постоянной в течение длительного времени, но потом мгновенно возрастает.

Авторы [62] считают, что возрастание электростатического потенциала в области  $\text{pH} > 5,5$  приводит к увеличению электростатического барьера отталкивания до величины, при которой становится невозможной коагуляция частиц на ближних расстояниях, поэтому коагуляционные контакты возникают за счет дальнедействующих сил притяжения. В области  $\text{pH} \sim 5,5 - 7,5$  вклад коагуляции в процесс роста частиц становится незначительным, а при  $\text{pH} > 7 - 7,5$  – исчезает, процесс гелеобразования лимитируется стадией изотермической перекомденсации через гомогенную фазу.

Величина межфазной поверхности, на которой идет процесс поликонденсации, определяется концентрацией дисперсной фазы в системе [74]. В ходе процесса поликонденсации происходит уменьшение содержания наиболее активных олигомеров при относительно малой и слабо меняющейся концентрации мономера и постоянном росте содержания высоко заполимеризованных форм. Олигомеры полидисперсных систем имеют различную молекулярную массу, а, следовательно, и величину равновесной растворимости. В ходе процесса происходит непрерывное перераспределение частиц по размерам, и концентрация активных форм постепенно снижается, приближаясь к величине растворимости аморфного кремнезема. Авторы [70] утверждают, что в условиях наличия

большой межфазной поверхности лимитирующей стадией поликонденсации является деполимеризация полимерных молекул, имеющих более низкую молекулярную массу.

Известно, что в зависимости от условий может происходить как упрочнение, так и разупрочнение гелей поликремниевых кислот. По мнению [75], это связано с одновременным протеканием процессов роста крупных частиц за счет растворения мелких и выделения вещества в местах контакта между частицами. До тех пор, пока мелкие частицы полностью не растворились, перекомденсация должна способствовать упрочнению структуры, так как в первую очередь вещество из раствора будет выделяться именно в местах контактов, вызывая их упрочнение. В дальнейшем уменьшение общего числа структурообразующих частиц, а значит, уменьшение числа контактов в структуре оказывает отрицательное влияние на прочность гидрогелей кремнезема.

Введение электролитов существенно влияет на поверхностные свойства частиц кремнезема в золе [76], и, следовательно, на процессы полимеризации и гелеобразования. Ускорение гелеобразования электролитами связано, главным образом, с уменьшением устойчивости дисперсной системы, обусловленным их влиянием как на структурную, так и электростатическую составляющую расклинивающего давления [77]. Адсорбция потенциалопределяющих гидроксил-ионов приводит к образованию на основе силанольных групп связей  $\text{SiO}^- - \text{Me}^+$ , изменяющих структуру поверхностного слоя. Образование связи  $\text{SiO}^- - \text{Me}^+$  способствует падению основности и адсорбируемости катионов, и, соответственно, увеличению диссоциации силанольных групп [78].

Наличие сильноразвитых молекулярно-гидратных слоев и практическое отсутствие диффузной части ДЭС на поверхности растущих частиц в кислой среде обуславливает слабое влияние электролитов на процесс поликонденсации в области  $\text{pH} < 5$ . Ускорение поликонденсации наблюдается лишь введением значительных количеств электролита, понижающих величину равновесной растворимости, что приводит к увеличению пересыщения и к образованию большей межфазной поверхности, на которой идет процесс поликонденсации [78].

Формирование ДЭС на поверхности частиц кремнезема в системах с  $\text{pH} > 5$  увеличивает эффективность действия электролита на процесс поликонденсации [67]. Увеличение концентрации электролита в нейтральной, и особенно в щелочной области, приводит к увеличению заряда частиц, т.е. к увеличению ионизированных групп на поверхности. Известно, что максимальная степень поликонденсации лежит в области  $\text{pH} 8 - 9$ . Поэтому, по мнению [78], введение электролита в систему ниже (при  $\text{pH} 7$ ) и выше (при  $\text{pH} 10$ ) этого интервала  $\text{pH}$  должно в первом случае увеличить, а во втором – понизить скорость поликонденсации, а значит, и скорость образования химических связей между частицами.

Таким образом, гелеобразование золь кремнезема определяется не столько химической реакцией силанольных групп, идущей главным образом внутри первичных частиц, сколько физическими процессами взаимодействия между этими частицами за счет поверхностных сил путем их коагуляции. Вклад химических или физических составляющих процесса гелеобразования кремнезоля определяется условиями проведения процесса.

## **РАЗДЕЛ 2**

### **СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЗАДАННОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ИЗ ГИБРИДНЫХ ГЕЛЕЙ $S_1O_2$**

Передовые технологические решения последних лет, связанных с созданием конструкционной керамики, основаны на изучении взаимосвязи «состав – структура – свойства». Доказано [80], что предыстория исходных материалов играет значительную роль в создании конструкционной керамики с заданными свойствами, а использование в качестве исходных материалов ультратонких порошков, полученных из гелей, приводит к необходимости расширения указанной взаимосвязи и дополнительного изучения влияния химической предыстории порошка на свойства керамики из него. Определенную сложность в таких исследованиях составляет управление золь-гель процессом, предполагающее соблюдение кинетических параметров проведения основных стадий золь-гель перехода и развитие коллоидно-химических представлений о строении геля сложного состава и его влиянии на фазовый состав синтезируемого порошка при термообработке геля.

Синтез фазы заданного состава в значительной степени зависит от чистоты исходных компонентов, степени их активности и кинетических параметров проведения процесса. В случае использования в качестве исходного материала геля соответствующего состава полнота синтеза заданной фазы, а, следовательно, и ее чистота зависят, кроме того, от степени его гомогенности [79]. Гомогенность геля предполагает наличие в нем одной коллоидной фазы или коллоидных частиц нескольких фаз приблизительно одинакового размера, формы и ориентации в растворе, равномерно распределенных друг относительно друга. Нарушение однородности геля приводит к образованию при его термообработке побочных продуктов.

Процесс кристаллизации заданной фазы при термообработке гомогенного геля широко освещен в технической литературе [80, 81]. Однако до сих пор еще остаются неясными процессы, происходящие при образовании гетерофазных золь и их переходе в гели, недостаточно изучены характеристики структурного состояния коллоидной системы на про-

межуточных стадиях этого перехода и др. В связи с этим возникает необходимость разработки достоверных теоретических моделей гелеобразных структур, а также изучения влияния различных факторов на их размер, строение и устойчивость с целью создания высокоэффективных керамических материалов и изделий.

## 2.1 Методика приготовления гидролизатов этилсиликата

Основываясь на известных фактах [20, 31, 82 - 84] влияния параметров проведения гидролиза этилсиликата на механизм и скорость реакции, а также механизм и кинетику поликонденсации, для исследований готовили 3 типа золь этилсиликата:

- 1) кислые (катализаторы гидролиза соляная, азотная, ортофосфорная кислоты, рН 2 - 4);
- 2) основные (катализатор – водный раствор аммиака, рН 8 - 12);
- 3) кислые гидролизаты с участием органического растворителя (катализатор гидролиза - азотная кислота, растворители – спирт, ацетон, рН 3 - 5) (рис.2.1).

Согласно [33] температура исходных компонентов в достаточной степени влияет на экзотермический процесс гидролиза этилсиликата и может инициировать процесс конденсации в самом начале реакции гидролиза, что приводит к быстрой коагуляции и расслоению гидролизата. В связи с этим руководствовались методом предотвращения расслоения гидролизата, предложенным в [85]: исходные компоненты охлаждали до 5 – 10 °С, благодаря чему экзотермический эффект гидролиза снижался, что позволяло реакции гидролиза пройти наиболее полно.

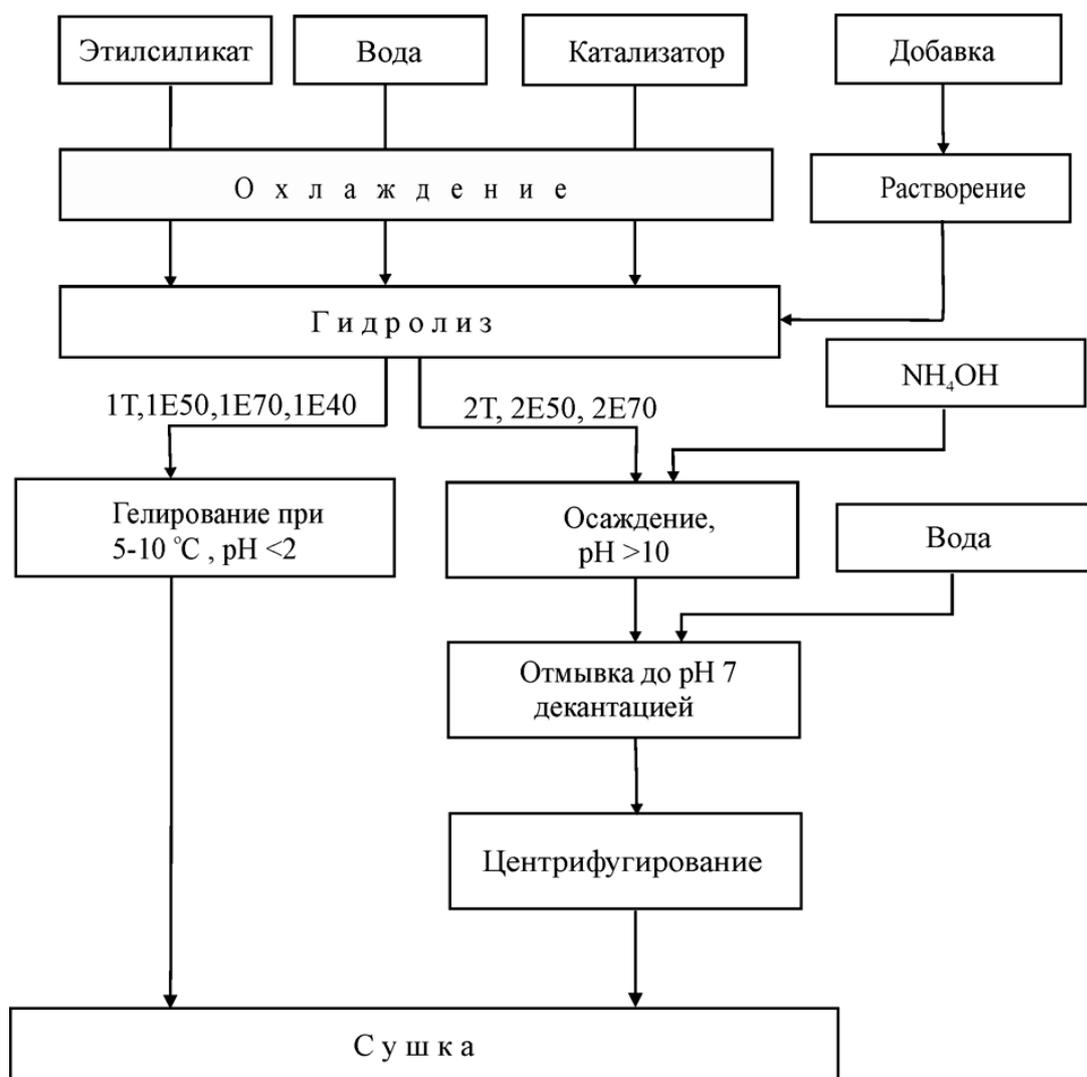
Количество катализатора и воды, взятых для гидролиза, подбиралось на основе литературных источников [86, 87] и варьировалось в зависимости от целей отдельных этапов исследований.

Маркировка гидролизатов включает процентное содержание этилсиликата в гидролизате (в числителе) и марку этилсиликата (в знаменателе). Например, ЭТС 80/Е50 – это гидролизат на основе ЭТС-32, полученный при соотношении ЭТС/вода = 80/20.

Комбинированные гели системы этилсиликат – соли металлов получали по схеме, приведенной на рис. 2.1.

Этилсиликаты подвергали гидролизу и поликонденсации. Полученные гели сушили и термообрабатывали в температурном интервале 200 – 1450 °С. В зависимости от типа этилсиликата скорость поликонденсации гидролизатов снижали двумя путями:

- 1) выдерживанием гидролизатов при пониженных температурах (5 - 10 °С) до полного завершения гелеобразования;
- 2) резким переводом рН гидролизата из кислой области рН в щелочную добавлением водного раствора аммиака.



**Рис.2.1 – Схема приготовления экспериментальных золь-гель композиций**

## **2.2 Синтез кремнеземистых порошков из кислых гелей этилсиликата**

Кремнеземистые порошки в чистом виде получают для их использования в качестве различного рода наполнителей и заготовок кварцевого стекла. В технической литературе не найдено сведений, дающих представление о взаимосвязи процессов получения геля  $\text{SiO}_2$  и фазового состава кремнеземистого порошка после термообработки. Известны многочисленные работы, посвященные процессам гелеобразования в системе  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , однако конечный продукт – аморфный порошок  $\text{SiO}_2$  – практически не изучался за исключением определения его удельной поверхности, размера и распределения пор в частицах порошка, что так необходимо в технологии сорбентов [30, 88, 89]. В связи с этим представ-

лялось целесообразным изучить процессы, происходящие при получении, старении и термодеструкции гелей этилсиликата, а также их влияние на изменение фазового и дисперсного состава кремнеземистого порошка после термообработки.

При этом важно:

- изучение процессов золе- и гелеобразования в кислых гидролизатах этилсиликата и их взаимосвязи с формированием фазового состава кремнеземистого порошка после термообработки;

- исследование влияния щелочных условий гидролиза и поликонденсации этилсиликата на фазовый состав, дисперсность и морфологию частиц кремнеземистых порошков после их термообработки;

- исследование влияния органических растворителей на процессы гидролиза и поликонденсации этилсиликата, а также термодеструкцию полученных гелей и выявление взаимосвязи условий получения золя этилсиликата и фазового и дисперсного состава конечного продукта - кремнеземистого порошка.

Обобщение результатов исследований по трем перечисленным направлениям позволит сформулировать основные закономерности, связывающие коллоидно-химическую предысторию этилсиликатных гелей и фазовый и дисперсный состав кремнеземистых порошков.

Кислые гидролизаты этилсиликата с органическими растворителями и без них используются для различных целей много лет. Известны многочисленные публикации, посвященные процессу гидролиза этилсиликата различных марок [89, 91, 92], механизмам гидролиза [32, 94 - 97] и поликонденсации [20, 98 - 103], а также механизмам термодеструкции этилсиликатных гелей [104 - 106].

Однако в технической литературе нет сведений о выявленной взаимосвязи между фазовым и дисперсным составом кремнеземистых порошков и химической предысторией этилсиликатного кислого геля-прекурсора.

С этой целью для исследований использовали чистый тетраэтоксисилан (в дальнейшем будет обозначаться Т), этилсиликат-40 (Е40) и этилсиликат-32 с различным содержанием в нем мономера  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ : 70 % (Е70) и 50 % (Е50).

Гидролизаты этилсиликата готовили при различном соотношении ЭТС/вода: 65/35, 75/25, 80/20 и 88/12. Данные соотношения выбраны согласно сведениям, приведенным в публикациях, посвященных разработке этилсиликатных связующих, обладающих максимальной живучестью [33]. Гидролиз этилсиликата осуществляли с помощью кислотных катализаторов гидролиза: соляной, азотной и ортофосфорной кислот. Влияние количества кислотного катализатора на процесс гидролиза этилсиликата было изучено ранее, поэтому в данных исследованиях используется оптимальное содержание катализатора гидролиза для каж-

дой марки этилсиликата и кислоты. Полученные гидролизаты выдерживали в охлажденном состоянии для обеспечения наиболее полного прохождения реакций гидролиза и поликонденсации.

Гели и полученные из них порошки исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термического, петрографического, рентгенофазового и рентгеноструктурного методов анализа. Составы исследуемых гелей приведены в табл.2.1.

Таблица 2.1 – Составы этилсиликатных гелей

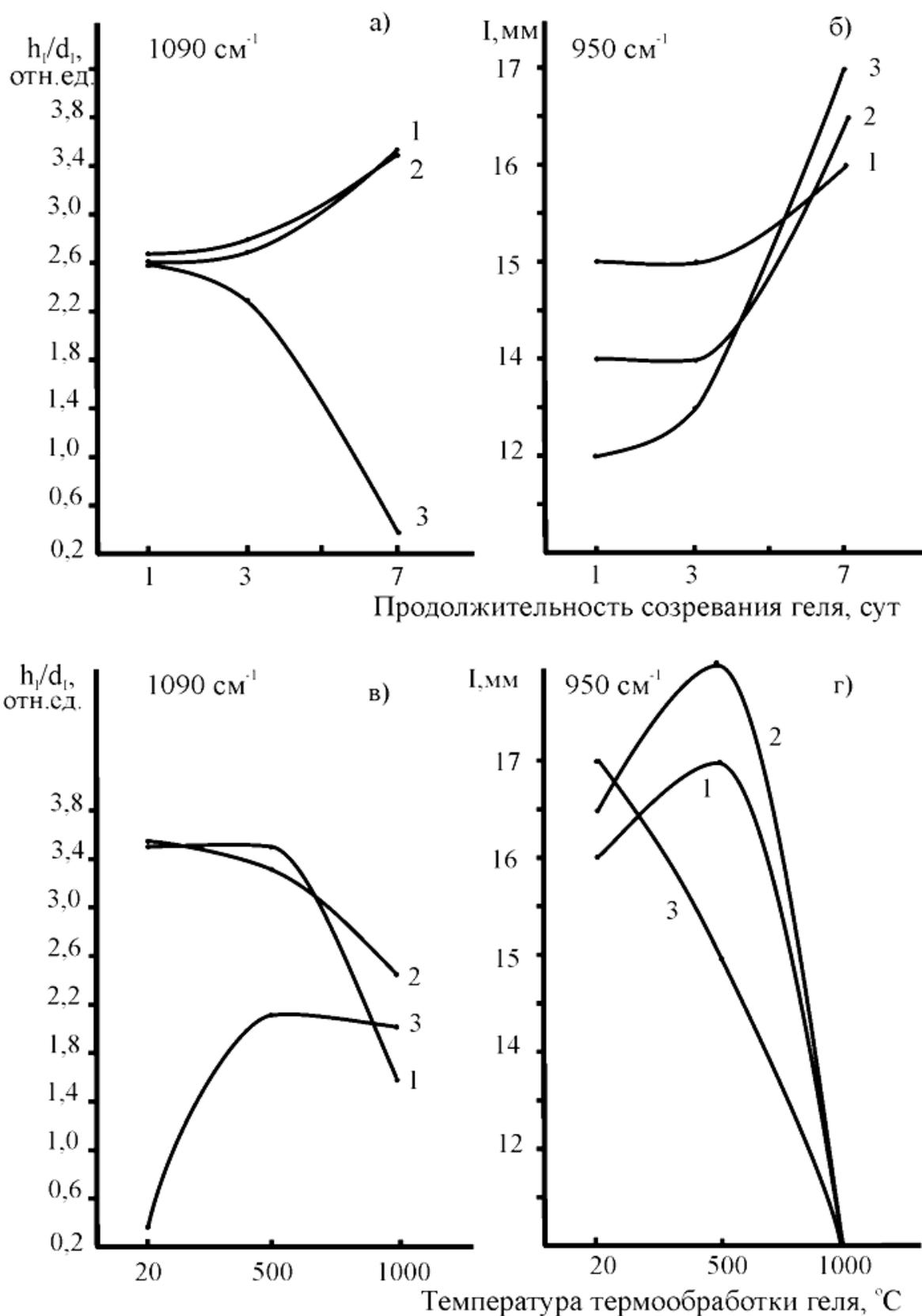
№ геля	Состав, масс.%							
	ЭТС-32		Т	ЭТС-40	H <sub>2</sub> O	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Е70	Е50						
1	80		-	-	20	0,8	-	-
2	80		-	-	20	-	0,8	-
3	80		-	-	20	-	-	0,8
4	-	65	-	-	35	-	0,8	-
5	-	75	-	-	25	-	0,8	-
6	-	80	-	-	20	-	0,8	-
7	-	88	-	-	12	-	0,8	-
8	-	-	80	-	20	-	0,8	-
9	-	-	-	80	20	1,6	-	-
10	-	-	-	80	20	-	1,6	-
11	-	-	-	80	20	-	-	1,6

Влияние вида кислотного катализатора на процессы гидролиза и поликонденсации этилсиликата изучали с помощью инфракрасной спектроскопии на примере гелей с соотношением ЭТС/вода = 80/20 на основе этилсиликата Е70 (рис. 2.2, табл. 2.2). Основной фазой в полученных гелях независимо от вида кислотного катализатора является поликремниевая кислота (полосы 470, 800, 950, 1090 см<sup>-1</sup>). В гелях с азотной и соляной кислотами, кроме того, в небольших количествах присутствуют полиэтоксисилоксаны (полоса 1350 - 1450 см<sup>-1</sup>) [107].

При увеличении продолжительности созревания гелей интенсивность основных полос поликремниевой кислоты изменяется.

Увеличение интенсивности полосы колебания связей Si-OH при 950 см<sup>-1</sup> свидетельствует о протекании остаточного гидролиза этокси-групп с образованием дополнительных силанольных (рис.2.2,б).

Особенно это заметно в гелях с ортофосфорной кислотой. Это объясняется тем, что наиболее слабая из всех трех используемых ортофосфорная кислота не обеспечивает необходимой полноты прохождения гидролиза на этапе получения этилсиликатного гидролизата. Поэтому слабо выраженный процесс гидролиза при созревании геля активизируется при подъеме температуры в сушке (рис.2.2,г).



**Рис. 2.2 – Изменение интенсивности характеристических полос поликремниевой кислоты в зависимости от продолжительности созревания и температуры термообработки гелей 80/E70 с катализаторами гидролиза этилсиликата:**

1 – HCl, 2 – HNO<sub>3</sub>, 3 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Таблица 2.2 – Интенсивность основных полос поликремниевой кислоты в гелях с различными кислотными катализаторами

Соотношение E70/вода	Катализатор		Созревание геля, сут	Т-ра обр., °С	Интенсивность полос, мм *)		Отношение $h_1/d_1$ , для полосы 1090 см <sup>-1</sup> , отн.ед.
	К-во	Вид			1090 см <sup>-1</sup>	950 см <sup>-1</sup>	
80/20	0,8	HCl	1	20	37,5/14	15	2,68
			3	20	39/14	15	2,79
			7	20	42/12	16	3,5
			7	500	52,5/15	17	3,5
			7	1000	38/24	-	1,58
80/20	0,8	HNO <sub>3</sub>	1	20	36,5/14	14	2,61
			3	20	35/13	14	2,69
			7	20	46/13	16,5	3,54
			7	500	54/15	18	3,33
			7	1000	49/20	-	2,45
80/20	0,8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	20	31/12	12	2,58
			3	20	32/14	13	2,29
			7	20	44/12	17	0,37
			7	200	56/14	20	4,0
			7	500	38/18	15	2,1
			7	1000	48,5/24	-	2,02

\*) числитель – высота полосы в мм, знаменатель – ее полуширина.

Конденсация силанольных групп приводит к образованию новых мостиков  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  и сопровождается на спектрах повышением интенсивности полосы валентных колебаний связей  $\equiv\text{Si-O}$  [108]. Учитывая, что удлинение цепи  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  сопровождается незначительным снижением интенсивности полосы 1090 см<sup>-1</sup> с одновременным ее уширением [91], определяли отношение высоты полосы 1090 см<sup>-1</sup> к ее полуширине (рис.2.2,а) с целью выяснения механизма гелеобразования в этилсиликатных золях.

В гелях с азотной и соляной кислотами отношение  $h_1/d_1$  возрастает: процесс образования новых связей  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  преобладает над удлинением цепи полимерных молекул, т.е. активизируется процесс сшивания молекул поперечными связями (мостиками)  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  [109].

Этот факт подтверждается наличием на ИК-спектрах гелей с азотной и соляной кислотами слабо выраженных полос в области 1350 – 1500 см<sup>-1</sup>, соответствующих полиэтоксисилоксанам, образование которых свидетельствует о том, что скорость формирования силоксановых сеток была выше скорости гидролиза.

В гелях с ортофосфорной кислотой процесс удлинения силоксановых цепей преобладает над процессом образования поперечных связей, что на

графике сопровождается резким снижением величины  $h_l/d_l$ . Это подтверждается отсутствием на ИК-спектрах гелей с ортофосфорной кислотой полос при 1350 – 1550  $\text{см}^{-1}$ . Слабая кислота способствует медленному гидролизу этилсиликата, скорость которого все же несколько выше скорости поликонденсации, благодаря чему силоксановые сетки не образуются.

Таким образом, можно сделать вывод, что на механизм гелеобразования влияет степень активности кислоты, используемой в качестве катализатора гидролиза.

Термообработка гелей при 500 °С приводит к разложению полиэтоксисилоксанов: на ИК-спектрах с соляной и азотной кислотами исчезает полоса при 1350 - 1500  $\text{см}^{-1}$ . Этот процесс сопровождается гидролизом остаточных внутримолекулярных этоксильных групп, находившихся в сетке полиэтоксисилоксанов и оказавшихся на поверхности глобул при разрушении полиэтоксисилоксанов. Как видно из табл.2.2, интенсивность полосы, соответствующей колебаниям связи Si-OH (950  $\text{см}^{-1}$ ), при 500 °С несколько повышается в гелях с азотной и соляной кислотами и снижается в геле с ортофосфорной кислотой.

При 500 °С интенсивность полосы при 1090  $\text{см}^{-1}$  и ее ширина практически не изменяются в геле с соляной кислотой. Снижение величины  $h_l/d_l$  для геля с азотной кислотой при этой температуре связано, по-видимому, с высокой окислительной способностью  $\text{HNO}_3$ , приводящей к активизации термодеструкции этилсиликатного геля при указанной температуре (рис.2.2, г) по сравнению с воздействием на него соляной кислоты.

В геле с ортофосфорной кислотой при 500 °С активизируется процесс сшивания линейных полимеров и не прекращается вплоть до температуры 1000 °С.

При температуре термообработки 1000 °С происходит разложение этилсиликатных гелей до аморфного кремнезема (полосы 470, 800, 1090  $\text{см}^{-1}$ ), что подтверждается рентгенофазовым и петрографическим методами анализа. Однако на ИК-спектрах гелей с различными кислотными катализаторами интенсивность полосы при 1090  $\text{см}^{-1}$ , а также величина  $h_l/d_l$ , существенно отличаются.

Петрографические исследования порошков, полученных из гелей на основе этилсиликатов различных марок (табл.2.3), показали присутствие в них опаловидной стеклофазы переменного состава [110 - 113].

Было установлено, что светопреломление порошков, термообработанных при 1000 °С, зависит не только от вида кислотного катализатора, соотношения ЭТС/вода и режима термообработки, но и от соотношения мономер  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ /конденсированная часть в исходных этилсиликатах. В порошке, полученном из геля на основе чистого тетраэтоксисилана (Т/вода=80/20), показатель преломления стеклофазы приближается к светопреломлению изотропного  $\alpha$ -кристобалита ( $N_m=1,466$ ).

Таблица 2.3 – Результаты петрографического анализа кремнеземистых порошков, термообработанных при 1000 °С/3час.

Марка этил-силиката	Соотношение ЭТС/вода	Катализатор гидролиза	Режим термообработки	Результаты петрографического анализа	
				Nm	Фаза
T	80/20	HNO <sub>3</sub>	ступенчатый	1,466	Стеклофаза
E70	80/20	HNO <sub>3</sub>	-"	1,454	Опаловидная стеклофаза
	80/20	HNO <sub>3</sub>	скоростной	1,456	-"
	80/20	HCl	ступенчатый	1,459	-"
	80/20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-"	1,459	-"
	80/20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	скоростной	1,456	-"
E50	65/35	HNO <sub>3</sub>	скоростной	1,412	-"
				1,462	
	75/25	HNO <sub>3</sub>	-"	1,422	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	-"	1,478-1,500	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	-"	1,46-1,496	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	-"	1,475-1,486	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	-"	1,484-1,500 1,445-1,465	-"
88/12	HNO <sub>3</sub>	-"	1,429	-"	
E40	80/20	HCl	скоростной	1,460	-"
	80/20	HCl	ступенчатый	1,446	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	скоростной	1,454	-"
	80/20	HNO <sub>3</sub>	ступенчатый	1,450	-"

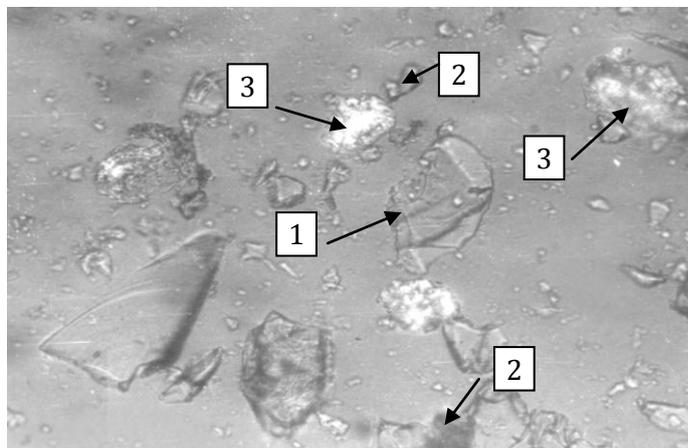
При использовании этилсиликата E70 светопреломление порошков снижается до 1,45 - 1,46 и зависит, в основном, от вида кислотного катализатора. Порошки из гелей на основе этилсиликата-40 характеризуются показателем преломления, зависящим от вида кислотного катализатора. состоят из стеклофазы переменного состава, характеризующейся достаточно широким интервалом значений показателя преломления. На рис.2.3 представлена микроструктура неоднородного порошка, полученного из гелевого прекурсора на основе E50 (ЭТС/вода = 80/20).

Непостоянство свойств порошков, синтезируемых из гелей на основе этилсиликата E50, вызвало необходимость их детального изучения.

На рис.2.4 приведены термограммы гелей, полученных при различном соотношении ЭТС/вода в присутствии азотной кислоты.

Принимая во внимание результаты исследования гелей с помощью инфракрасной спектроскопии, следует учитывать активизацию при температуре эндопика процесса гидролиза этоксильных групп полиэтоксисилоксанов, в большем количестве присутствующих в гелях с содержа-

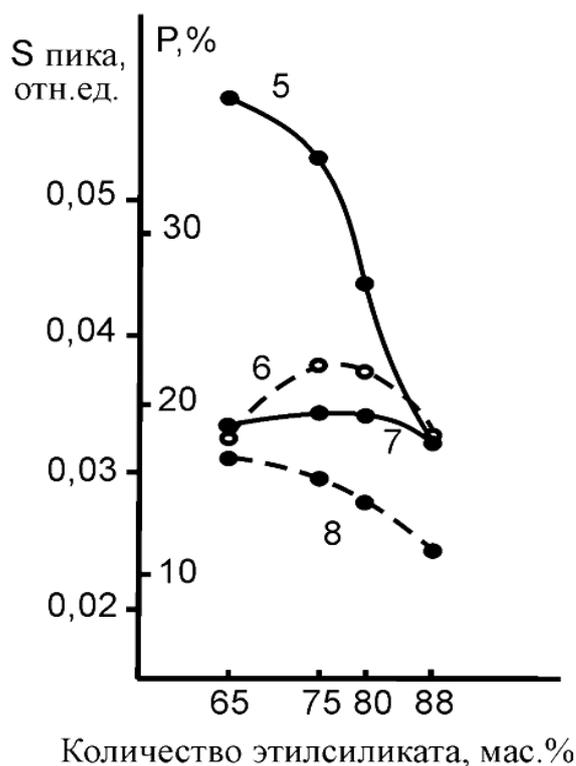
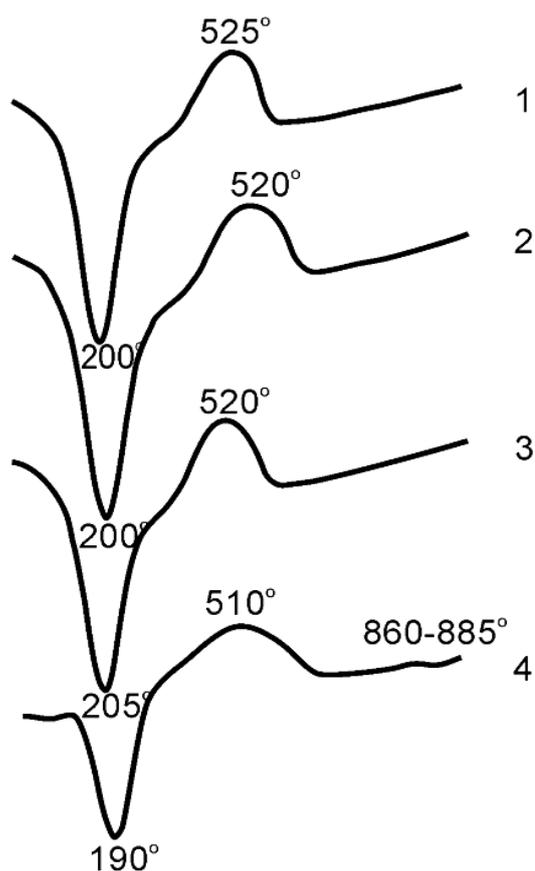
нием этилсиликата 80 - 88 мас.%. В связи с этим малая потеря массы геля, полученного из гидролизата этилсиликата с недостатком воды (ЭТС/вода = 88/12) обусловлена, вероятно, низким содержанием молекулярно адсорбированной воды и конденсацией образовавшихся при остаточном гидролизе силанольных групп.



**Рис.2.3 – Микроструктура неоднородного порошка из гелевого прекурсора на основе Е50 (ЭТС/вода = 80/20):**

1 – стекло, 2 – агрегаты криптофазы и стекла, 3 – криптофаза

Увеличение 80<sup>x</sup>. Свет проходящий. Николи полускрещены. Температура термообработки - 1000 °С/3час



**Рис.2.4 – Дифференциально-термический анализ кислых гелей этилсиликата**  
Соотношение ЭТС/вода: 1 – 65/35; 2 – 75/25; 3 – 80/20; 4 – 88/12; 5 – площадь эндоэффекта на ДТА-кривых; 6 – потери массы геля при температуре эндоэффекта; 7 – площадь экзоэффекта при 510–525 °С; 8 – потери массы геля при температуре экзоэффекта

Площадь экзоэффекта при 510 - 525 °С, соответствующего термоокислительной деструкции гелей, изменяется незначительно с увеличением соотношения этилсиликат/вода. При увеличении отношения этилсиликат/вода в гидролизате растет содержание в геле полиэтоксисилоксанов, термодеструкция которых наступает в интервале температур 500 - 550 °С [107, 114], что на ДТА-кривых сопровождается некоторым увеличением площади экзоэффекта и дополнительной потерей массы. В гелях, содержащих 88% этилсиликата, полиэтоксисилоксаны образуются в большем количестве, однако площадь экзопика и потери массы геля снижаются. Вероятно, при старении геля при невысоких температурах (до 150 °С) за счет возникновения локальных высоких давлений происходит образование клатратов этанола, которые не разрушаются вплоть до 800 - 850 °С. Это, по-видимому, приводит к снижению площади пика при 510 °С, а также уменьшению потерь массы.

Экзоэффект при 860 - 880 °С, сопровождающийся потерями 2,4 % массы, вероятно, характеризует разложение клатратов и выделение аморфного кремнезема [115].

По результатам ИК-спектроскопии деструкция этилсиликатного геля происходит постепенно в интервале 500 - 1000 °С. При этом процессы деструкции сопровождаются постепенным дегидроксилированием геля в результате протекания последовательных и параллельных реакций оляции-оксоляции, приводящих к выделению свободной воды [116, 117].

При прохождении указанных процессов в макропорешетке геля проявляется деформация, создающая локальные давления, способствующие образованию клатратов воды, что, по-видимому, является причиной образования опаловидной стеклофазы. Это согласуется с результатами исследований [33, 118], в которых сообщается об эффекте осмотического давления, возникающего при "переконденсации" первичных коллоидных частиц SiO<sub>2</sub> на коллоидных агрегатах частиц кремнезема и гидростатически их сжимающего. Это давление при термообработке геля затрудняет выделение из внутриглобульного пространства коллоидных агрегатов как молекулярно адсорбированной воды, так и выделяющейся при конденсации внутриглобульных силанольных групп.

Изучали пути предотвращения или, по крайней мере, снижения действия деформаций в геле. Для этого свежеприготовленный гель подвергали мокрому помолу в воде с последующей отмывкой от кислотного катализатора до pH 7 и центрифугированием [119]. После термообработки в интервале 700 - 1200 °С полученные порошки исследовали с помощью петрографического метода анализа (табл.2.4).

Как видно из таблиц 2.3 и 2.4, разрушение структуры свежеприготовленного геля приводит к снижению содержания опаловидной стеклофазы по сравнению с порошками, полученными из гелей с ненарушенной структурой. Это подтверждается рентгенографически. В порошках,

полученных из отмытых гелей, начало кристаллизации кристобалита фиксируется при 700 °С, тогда как порошки, полученные из гелей с ненарушенной структурой, остаются рентгеноаморфными вплоть до 1000 °С. При повышении температуры термообработки до 1200 °С порошки, полученные из отмытых гелей, содержат одну фазу – кристобалит [107]. В порошках, полученных из гелей с ненарушенной структурой, кроме кристобалита присутствует некоторое количество стеклофазы.

Таблица 2.4 – Результаты петрографического анализа кремнеземистых порошков, термообработанных при 800 °С/5час

Соотношение Е50/ вода	Обработка геля	рН осветлен- ного раствора	Содержание фаз с различным Nm, об.%					
			1,407	1,412	1,418	1,438	1,454	1,462
80/20	Мокрый помол	3	1-2	97-98	-	-	-	~1
	1 отмывка	5	~1	30-40	-	-	-	60-70
	2 отмывки	7	-	~10	-	-	-	~90
88/12	Мокрый помол	3	~1	-	89-93	6-10	-	-
	1 отмывка	5	5-10	-	-	88-94	1-2	-
	2 отмывки	7	5-10	-	-	-	90-95	-

Сведения о параметрах пространственной решетки кристобалита по данным авторов [120 - 123] различаются (в пределах ошибки расчетов). Определение параметров решетки кристобалита в исследуемых порошках показало, что параметр *a* меньше табличного значения в кристобалите, полученном из гелевого прекурсора с ненарушенной структурой. В порошке, полученном из отмытого геля, параметр *a* соответствует табличному значению (ASSTM N11 - 695). По-видимому, напряженно-деформированная структура геля, образующаяся вследствие действия локальных напряжений при старении геля, способствует образованию деформированной решетки кристобалита. Снятие напряжения в структуре отмытого геля приводит к получению стандартного значения параметра в решетке кристобалита.

В таблице 2.5 приведены результаты расчета параметров решетки кристобалита в исследуемых порошках после термообработки при 1200 °С.

Таким образом, в результате проведенных исследований подтверждено, что механизм поликонденсации кислых гелей зависит от степени активности кислотного катализатора и соотношения ЭТС/вода.

Таблица 2.5 – Результаты расчета параметров решетки кристобалита

Параметры решетки	Результаты собств. исследований		Литературные источники				
	80/20	80/20 отмытый	ASSTM N 11-695	[120]	[121]	[122]	[123]
$a$ , нм	0,4969	0,4971	0,4971	0,497	0,49715	0,4970	0,4960
$c_0$ , нм	0,6931	0,69351	0,6918	0,69193	0,6910	0,6910	0,692
$c/a$	1,395	1,395	1,392	1,394	1,390	1,390	1,395
$V$	0,1711	0,17140	0,17095	0,17118	0,17102	0,17068	0,17024
$\alpha$	90	90	90	90	90	90	90
$\beta$	90	90	90	90	90	90	90
$\gamma$	90	90	90	90	90	90	90

Установлено, что степень однородности геля зависит от наличия и количества конденсированной части в исходных этилсиликатах, а образование опаловидной стеклофазы в термообработанных порошках является следствием проявления неоднородности в геле.

Основной причиной образования опаловидной стеклофазы является образование клатратов воды в неоднородной макроструктуре геля. Установлено, что опаловидная стеклофаза тормозит кристаллизацию кристобалита.

Предложен метод предотвращения образования опаловидной стеклофазы, состоящий в механическом разрушении макроструктуры геля и отмывки его водой от кислоты. Начало кристаллизации кристобалита при этом сдвигается в область более низких температур на 300-350 °С и наблюдается при 700 °С.

### 2.3 Получение сферических порошков из основных гелей этилсиликата

Исследование влияния щелочных условий гидролиза и поликонденсации этилсиликата на фазовый состав, дисперсность и морфологию частиц кремнеземистых порошков после термообработки проводили с использованием гидролизатов ЭТС-32 (Е50) и ЭТС-40 (табл.2.6). В качестве катализатора гидролиза использовали водный раствор аммиака в количестве 0,5 - 1,0 мас. %.

Термодеструкцию гелей изучали с помощью дифференциально-термического анализа при скорости подъема температуры 10 °С/мин. Фазовый состав и морфологию порошков, полученных термообработкой гелей при 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 часа, исследовали с помощью рентгенофазового и петрографического методов анализа.

Таблица 2.6 – Составы исследуемых гелей

№	Этилсиликат		Вода	Добавки		
	Е50	Е40		NH <sub>4</sub> OH	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl
1	80	-	20	1,0	-	-
2	65	-	35	1,0	-	-
3	65	-	35	0,75	-	-
4	65	-	35	0,5	-	-
5	50Т	-	50	0,75	-	-
6	50	-	50	0,75	-	-
7	15	-	85	0,75	-	-
8	-	50	50	0,75	-	-
9	-	50	50	0,75	-	1,53
10	-	50	50	0,75	1,53	-

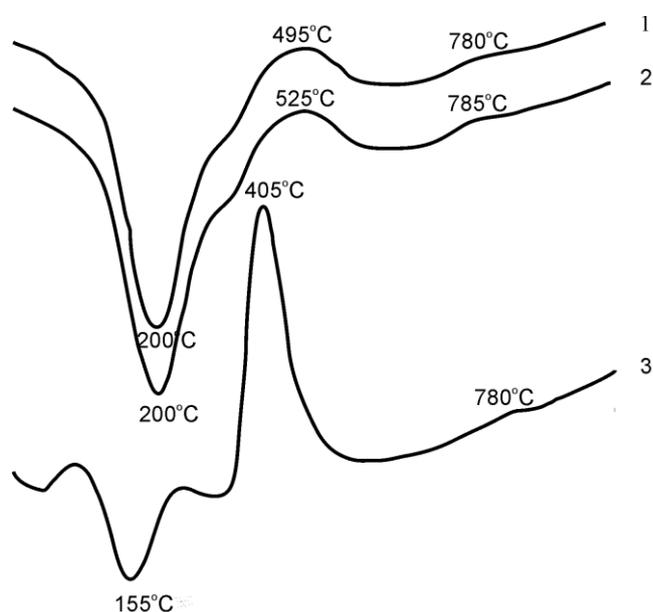


Рис. 2.5 – Дифференциально-термический анализ гелей этилсиликата-40

Кривые ДТА: 1 – негидролизованного этилсиликата, 2 – кислого гидролизата 50/Е40, 3 – основного гидролизата 50/Е40

глобул поликремниевой кислоты в указанном температурном интервале. Так как термограммы сняты в разных режимах, сравнить площади экзоэффектов не представляется возможным, однако, учитывая форму кривых ДТГ, можно сделать вывод, что выделение химически связанной воды активнее идет в основном геле на основе ЭТС-40. Это можно объяснить следующим образом. Этилсиликат – 40 характеризуется низким рН, обусловленным условиями его промышленного производства. Согласно техническим условиям он содержит около 59,5 % конденсированной части, т.е. смеси олигомеров различной молекулярной массы, и 40,5 %

На кривых ДТА в интервале температур 160 – 200 °С имеется глубокий эндотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы и соответствующий испарению спирта и молекулярно адсорбированной воды, а также два экзоэффекта в интервалах температур 400 – 480 °С и 780 – 790 °С (рис.2.5). Экзоэффект при 400 – 480 °С соответствует термоокислительной деструкции гелей, которая также сопровождается некоторой потерей массы за счет дегидроксилирования геминальных и vicinaльных [124] силанольных групп на поверхности

смеси мономера  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , ди-, три-, тетра- и пентамеров кремниевой кислоты [125].

При повышении температуры молекулярная масса полимерных молекул этилсиликата-40 растет за счет продолжающейся поликонденсации (рис.2.5, кривая 1). При этом выделяющаяся вода принимает участие в гидролизе остаточных этоксильных групп. Образовавшиеся силанольные группы, как поверхностные, так и внутримолекулярные, легко образуют между собой водородную связь, особенно если эти группы расположены у одного и того же атома кремния (геминальные) или у ближайших соседних (вицинальные). Эти силанольные пары, возмущенные водородной связью, легко конденсируются, образуя силоксановые мостики, что на термограмме сопровождается экзоэффектом при 400 – 480 °С.

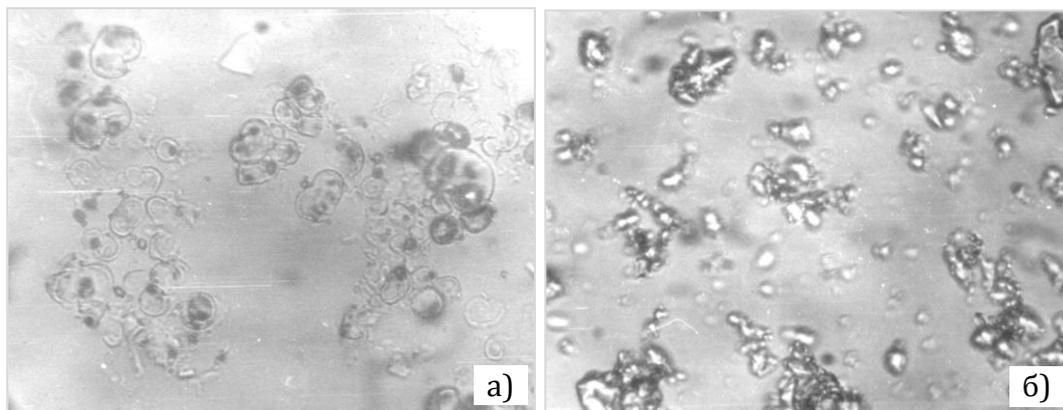
Ярко выраженный экзотермический эффект на термограмме основного геля (рис.2.5, кривая 3) также связан с дегидроксилированием. Однако, механизм полимеризации кремнезема при  $\text{pH} > 7$  отличается от таковой при низких значениях  $\text{pH}$  и заключается в разрыве циклов под действием щелочи и возникновении новых силоксановых связей с появлением циклов и ростом молекулярной массы полимера [126]. Считают [127], что разрыв циклов происходит по ионному механизму полимеризации: катион щелочного металла или аммония взаимодействует с циклом органосилоксанового олигомера с образованием комплекса с активным центром  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{NH}_4^+$ , который затем распадается с разрывом цикла, благодаря ослаблению силоксановой связи, и взаимодействует со следующим циклом. Таким образом, происходят рост цепи молекулы и ее разветвление. При таком типе полимеризации полиорганосилоксаны циклопространственного строения легче дегидроксилируются при термоокислительной деструкции, что сопровождается на термограмме ярко выраженным экзотермическим эффектом и значительной потерей массы.

Порошки, полученные из основных гелей после термообработки, характеризовались высокой дисперсностью и “текучестью”. Сферическая форма частиц сохраняется при термообработке в температурном интервале 800 – 1000 °С (рис.2.6).

Изотермическая выдержка при 1000 °С приводит к активизации процесса образования кристобалита и разрушению аморфных сферических частиц  $\text{SiO}_2$ . Учитывая, что полимеризация основных гелей происходит по ионному механизму, изучали влияние щелочного катиона на кристаллизацию кристобалита при термообработке, используя добавки хлоридов натрия и аммония.

Добавки вводили на стадии гидролиза этилсиликата, так как предполагалось, что дополнительная щелочная среда, т.е. увеличение  $\text{pH}$  до значений выше 10, стабилизирует золи, что важно для наиболее полного прохождения процесса старения золь, связанного с ростом и уплотнением сферических коллоидных частиц. Исследование рентгеновским методом

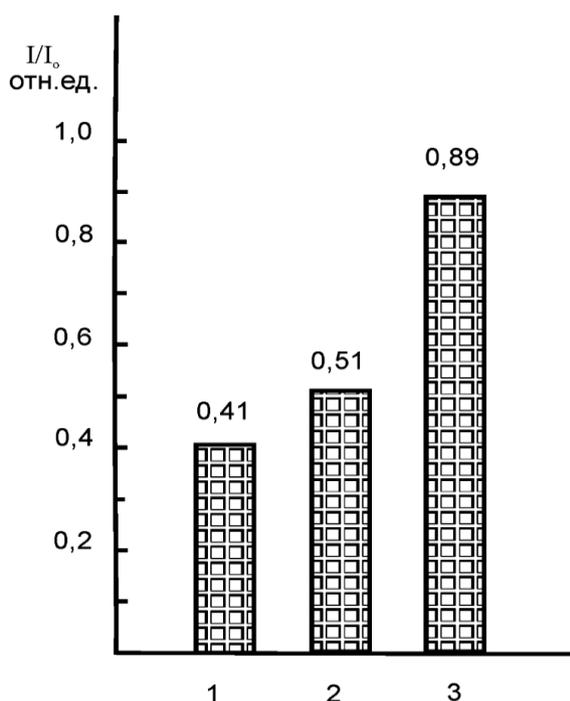
порошков, полученных термообработкой гелей при 1000 °С, показали активизацию кристаллизации кристобалита при введении указанных добавок в исходный гель (рис.2.7).



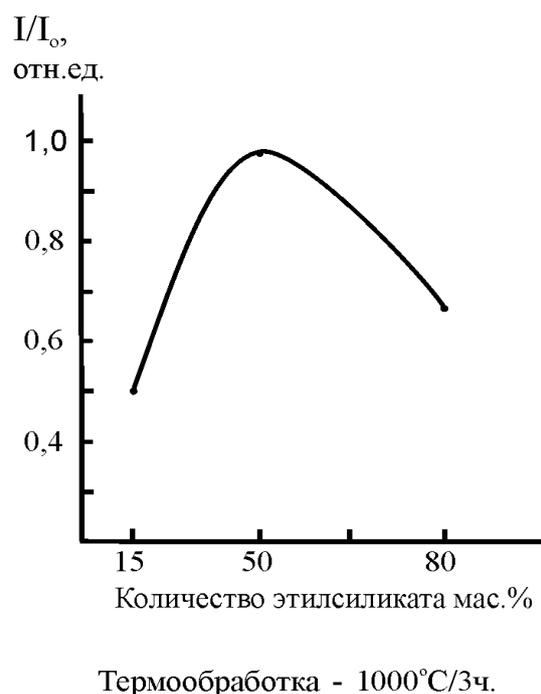
**Рис.2.6 – Микроструктура порошков, полученных из щелочных гелей**

Увеличение 80 $\times$ . Без анализатора. Свет проходящий.

Термообработка: а) 800 °С/3ч, б) 1000 °С/3ч



**Рис. 2.7 – Влияние добавок на кристаллизацию кристобалита при термообработке геля**



**Рис. 2.8 – Зависимость интенсивности основного пика кристобалита (4,05 Å) от количества этилсиликата в гидролизате**

Из рисунка видно, что введение в исходный золь раствора хлорида аммония способствует более активной кристаллизации кристобалита, чем добавка хлорида натрия.

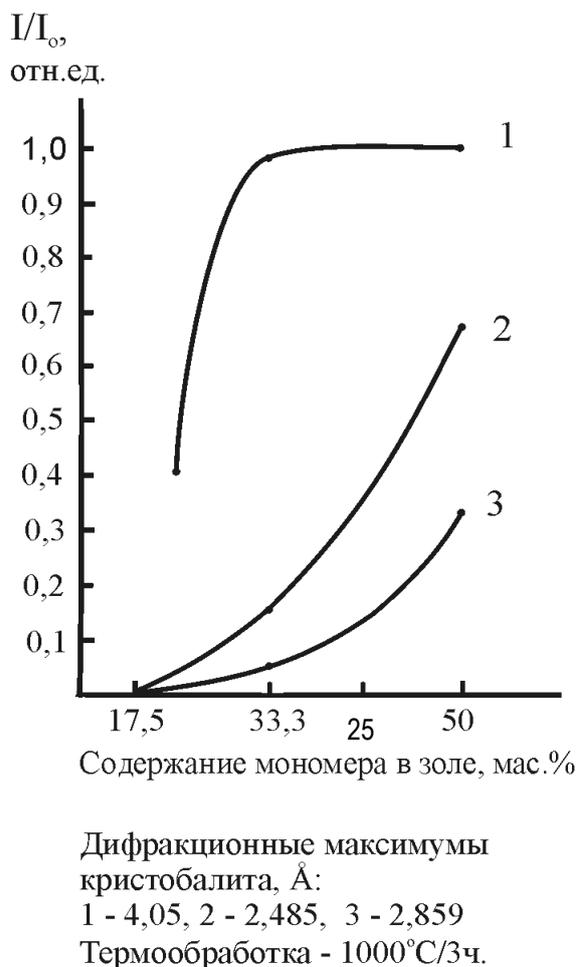
На дифрактограмме порошка с добавкой  $\text{NH}_4\text{Cl}$  присутствует набор ярко выраженных дифракционных максимумов, соответствующих кристобалиту, что говорит о высокой степени его кристалличности.

Исследовали влияние отношения ЭТС/вода в щелочных гелях на основе этилсиликата-32 на кристаллизацию кристобалита в порошках, термообработанных при  $1000^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой в течение 3 час (рис.2.8). На кривой изменения интенсивности дифракционного максимума кристобалита  $4,05 \text{ \AA}$  присутствует перегиб, соответствующий содержанию этилсиликата в гидролизате 50 мас.%. Учитывая, что из трех исследуемых золь 50/E50 характеризовался наибольшей живучестью, можно предположить, что в присутствии щелочного катализатора при таком соотношении ЭТС/вода достигается наивысшая однородность золя.

Влияние степени однородности исходного золя на процесс образования кристобалита изучали в гелях на основе тетраэтоксисилана и этилсиликатов 32 и 40 при соотношении ЭТС/вода = 50 / 50 и содержании  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,75 % (рис.2.9).

Содержание мономера  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  в гидролизатах составляло: для 50/T – 50 %, 50/E50 – 25 %, 50/E40 – 17,5 %. Из графика видно, что чем больше содержание мономера в исходном гидролизате, тем активнее происходит кристаллизация кристобалита, т.е, чем однороднее исходный золь, тем выше выход кристаллической фазы.

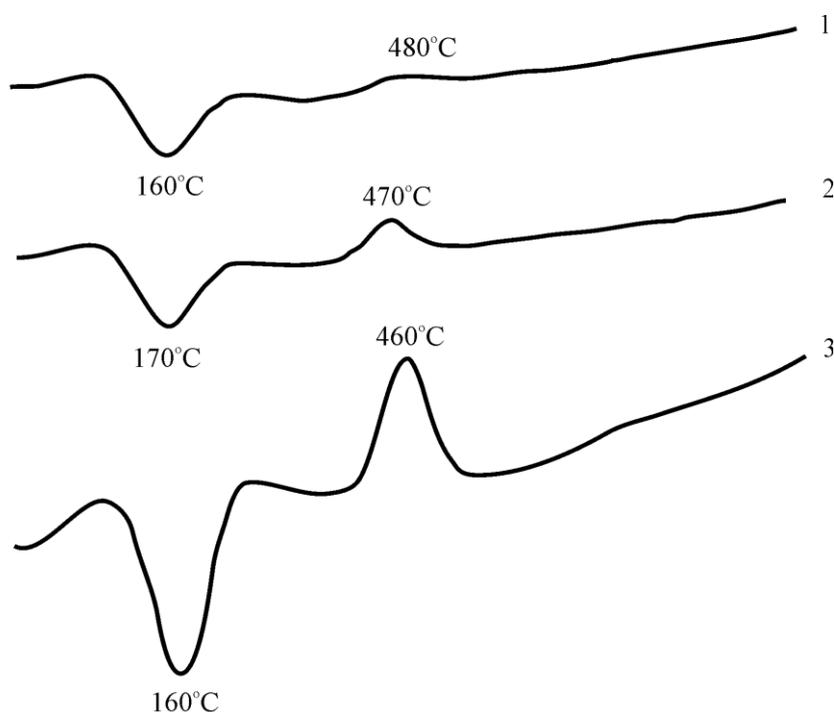
Учитывая катализирующее действие катионов аммония на кристаллизацию  $\text{SiO}_2$ , предполагали, что удаление ионов  $\text{NH}_4^+$  после завершения процессов гелеобразования предотвратит кристаллизацию кристобалита и сохранит в целостности полученные сферы  $\text{SiO}_2$ . Для этого свежий гель этилсиликата разминали лопаткой, смешивали с большим количеством воды и подвергали отмывке декантацией, после чего осадок осушали центрифугированием. Отмывку повторяли до pH осветленного раствора 6 - 7. Осадок центрифугировали и сушили при температуре  $50 - 70^\circ\text{C}$ . Известно [32], что кислоты, (особенно водоотнимающие,



**Рис. 2.9 – Влияние количества мономера в золе на кристаллизацию кристобалита при термообработке**

такие как серная), ускоряют процесс поликонденсации силанольных групп. В связи с этим, для того, чтобы сферические частицы основных гелей не гидратировались при отмывке от ионов аммония, в первую отмывочную жидкость вводили серную кислоту в количестве, обеспечивающем рН 4 и 2. Полученные гели исследовали с помощью дифференциально-термического анализа (рис.2.10). На кривых ДТА отмытых гелей присутствуют два слабо выраженных эффекта: эндоэффект при 160 – 170 °С и экзоэффект при 480 °С. В данном случае представляет интерес экзотермический эффект, температурная область проявления которого несколько смещена в область более высоких температур по сравнению с неотмытым гелем.

Интенсивность экзоэффекта на ДТА-кривых отмытых гелей (рис.2.10) значительно ниже, чем у неотмытого геля (рис.2.5). Наименьшими потерями массы характеризуется гель, отмытый при рН 2 промывочной жидкости. Согласно расчетам энергии активации разложения гелей наиболее легко идет термодеструкция неотмытого геля. Кислотная отмывка приводит к увеличению энергии активации разложения этилсиликатных гелей. По-видимому, проведение кислотной отмывки приводит к компенсации заряда на гелевых частицах кремнезема, что способствует слипанию и, вследствие поликонденсации поверхностных силанольных групп, образованию прочных агрегатов.



**Рис. 2.10 – Дифференциально-термический анализ отмытых гелей этилсиликата-40(E40)**

Отмытые гели 50/E40: 1 – водой; с добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 2 – от рН4 до рН6-7, 3 – от рН2 до рН6-7

Порошок после термообработки теряет текучесть и сильно агрегирован. Использование отмывки незначительно повышает значения энергии активации разложения как кислых, так и основных гелей. Однако фазовый состав порошков различен: если в кислых отмытых гелях после отмывки кристаллизуется 100%-ный кристобалит, то в основных отмытых гелях присутствует рентгеноаморфная фаза.

Таким образом, отмывка основного геля от  $\text{NH}_4\text{OH}$  предотвращает кристаллизацию кристобалита, но не вследствие образования опаловидной структуры, как это бывает в кислых гелях. По-видимому, катион  $\text{NH}_4^+$  оказывает модифицирующее действие на кристаллизацию кристобалита [124].

## 2.4 Получение сферических порошков из гибридных гелей $\text{SiO}_2$

Для исследований использовали этилсиликат-40 (Е40) и метилтриэтоксисилан (МТЭОС). Гидролиз кремнийорганических реагентов проводили в кислой водной среде в присутствии различных органических растворителей при постоянном перемешивании (табл.2.7). Коагуляцию золя осуществляли добавлением водного раствора аммиака до рН 10 с последующей отмывкой водой до рН8.

Таблица 2.7 – Составы экспериментальных зольей метилтриэтоксисилана

№ п/п	Состав гидролизата, масс.%				Температура гидролиза, °С	рН созревания геля
	МТЭОС	$\text{H}_2\text{O}$	Катализатор	Растворитель		
1	43,2	13,1	0,5	43,2	39	8
2	55,1	16,7	0,6	27,6	55	8
3	55,2	16,8	0,3	27,7	42	8
4	46,0	30,7	0,3	23,0	41	8

При снижении количества растворителя в реакционной смеси (табл.2.7) при постоянном соотношении вода/МТЭОС наблюдается значительное повышение температуры гидролиза. Снижение содержания кислотного катализатора приводит к снижению температуры гидролиза. Увеличение количества воды в реакционной смеси при пониженном содержании кислотного катализатора дополнительно снижает температуру гидролиза. Эти колебания температуры связаны, прежде всего, с величиной поверхности контакта двух основных реагентов: метилтриэтоксисилана и воды.

По сведениям [32] при гидролизе трифункциональных соединений кремния избытком воды в начальный момент появляется силанол, который может реагировать или по схеме ступенчатой конденсации, или по схеме полного гидролиза. Нестойкие силанолы способны образовывать полиорганосилоксаны в результате ступенчатой конденсации [128]. Со-

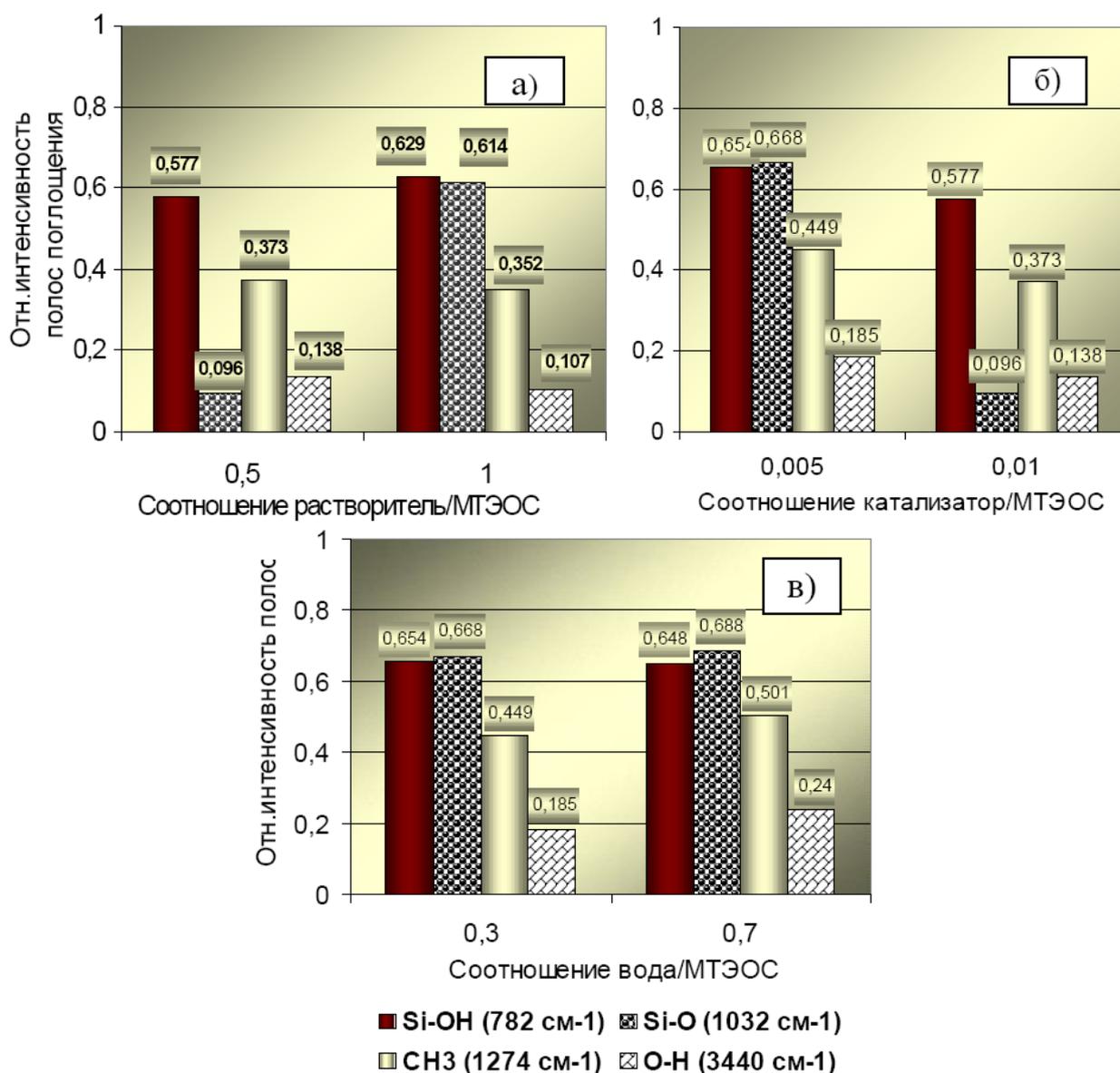
гласно [32] ступенчатая конденсация силанолов также идет двумя путями: с образованием полиорганосилоксанов или с получением нестойкого мономера силанона  $R(OH)Si=O$  в результате внутримолекулярной дегидратации, который, в свою очередь, немедленно полимеризуется с образованием смеси низкомолекулярных циклических или высокомолекулярных полиорганосилоксанов. Таким образом, протекание полного гидролиза метилтриэтоксисилана возможно по двум конкурирующим направлениям: 1) ступенчатой конденсации продуктов полного и неполного гидролиза и 2) внутримолекулярной дегидратации, приводящей к полимеризации образующихся силанолов с образованием циклических низко- и высокомолекулярных полиорганосилоксанов.

Различия в пространственном строении полиорганосилоксанов возможно зафиксировать при использовании инфракрасной спектроскопии (табл. 2.8, рис. 2.11).

Таблица 2.8 – Изменение интенсивности характеристических полос поглощения в зависимости от состава гидролизата МТЭОС

№ п/п	Вода/ МТЭОС	Растворитель/ МТЭОС	Катализатор/ МТЭОС	Относительная интенсивность полос					
				SiOH 782 $cm^{-1}$	Si-O, 1032 $cm^{-1}$		h/d <sub>Si-O</sub>	CH <sub>3</sub> 1274 $cm^{-1}$	OH 3440 $cm^{-1}$
					h	d			
1	0,3	1	0,01	0,629	0,614	75,238	0,0082	0,352	0,107
2	0,3	0,5	0,01	0,577	0,096	73,748	0,0013	0,373	0,138
3	0,3	0,5	0,005	0,654	0,668	72,918	0,0092	0,449	0,185
4	0,7	0,5	0,006	0,648	0,688	73,661	0,0093	0,501	0,240

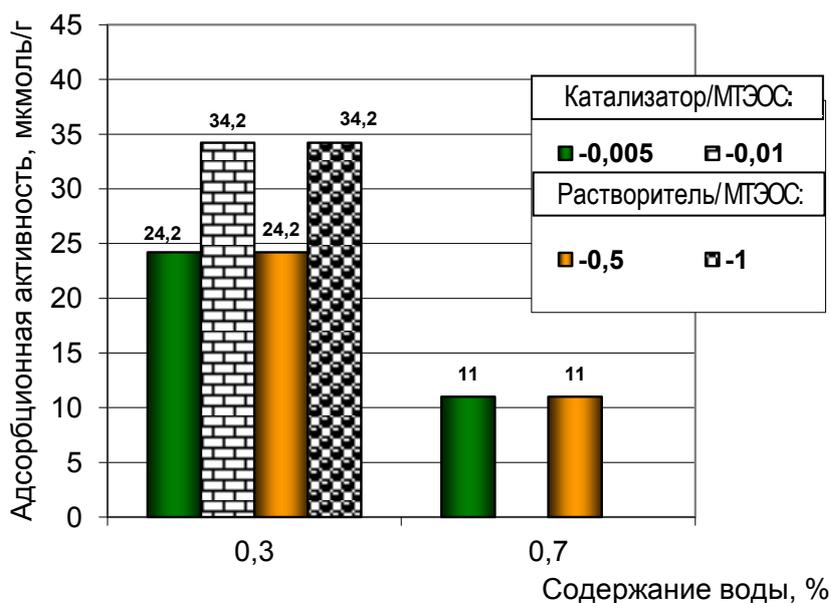
Повышение содержания растворителя при неизменном количестве воды и катализатора приводит к некоторому повышению интенсивности полосы колебания связи Si-OH при 782  $cm^{-1}$  (рис.2.11,а), что свидетельствует об интенсификации процесса гидролиза метилтриэтоксисилана. Образующийся в процессе гидролиза этанол частично испаряется из гидролизата, что на ИК-спектрах сопровождается снижением интенсивности полосы колебания связи C-H в группе CH<sub>3</sub>. Параллельно с этим процессом протекающая конденсация силанольных групп с образованием силоксановой цепи на ИК-спектрах проявляется в виде резкого повышения интенсивности полосы колебания связи Si-O при 1032  $cm^{-1}$ . Повышение содержания в гидролизате кислотного катализатора до оптимального значения (0,6 мас. %) обеспечивает получение преимущественно линейных полимеров – интенсивность полосы поглощения колебания связи Si-O резко падает, а ширина – увеличивается (рис.2.11, б).



**Рис.2.11 – Зависимость интенсивности характеристических полос поглощения от состава гидролизата метилтриэтоксисилана**

Увеличение содержания воды в гидролизате (рис.1, в) несколько повышает скорость гидролиза. Незначительное снижение интенсивности полосы колебаний связи Si-OH при повышении интенсивности полос колебаний связей Si-O, O-H и CH<sub>3</sub>, по-видимому, объясняется протеканием конденсации с образованием смеси низкомолекулярных полиорганосилоксанов вследствие внутримолекулярной дегидратации. При этом отношение высоты полосы колебания связи Si-O к ее полуширине растет, что свидетельствует о преимущественном образовании сетчатых полимерных структур.

На рис.2.12 показано влияние изменения состава гидролизата на адсорбционную активность порошка геля.



**Рис.2.12 – Изменение адсорбционной активности порошка геля в зависимости от содержания воды в гидролизате**

Наиболее существенный вклад в снижение адсорбционной активности порошка геля вносит повышение содержания воды, взятой для гидролиза метилтриэтоксисилана, что связано, по-видимому, с образованием клатратов воды вследствие внутримолекулярной дегидратации.

Высушенные при 100 – 130 °С гели метилтриэтоксисилана были полностью гидрофобны. Анализируя приведенные выше таблицы и графики, можно сделать вывод о влиянии пространственного строения полиорганосилоксанов (а именно расположения «частокола» метильных групп) на величину адсорбционной активности порошков.

Исследовали влияние количества тетраэтоксисилана на адсорбционную активность порошков органо-неорганических гелей SiO<sub>2</sub> (табл.2.9).

**Таблица 2.9 – Составы экспериментальных органо-неорганических зелей**

№ п/п	Состав, масс.%						Адсорбционная активность, мкмоль/г
	МТЭОС	Е40	спирт	вода	НСI	рН	
5	21,93	21,93	43,31	12,94	0,45	8	37,24
6						9	22,49
7	29,2	14,6	43,35	12,4	0,45	8	26,61
8						9	29,35
9	32,6	11,25	43,31	12,37	0,45	8	45,41
10	34,87	9,0	43,31	12,37	0,45	8	55,60

При увеличении количества метилтриэтоксисилана адсорбционная активность комплексных гелей резко возрастает.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучены процессы, протекающие в золях метилтриэтоксисилана. Установлено, что увеличение количества воды в гидролизате снижает адсорбционную активность за счет неравномерного распределения метильного «частотного» на поверхности частиц гелевого порошка. Обоснован выбор метилтриэтоксисилана как перспективного гидрофобизатора при получении органо-неорганических золь-гелей  $\text{SiO}_2$  – прекурсоров волокнистого наполнителя стоматологических композиционных материалов.

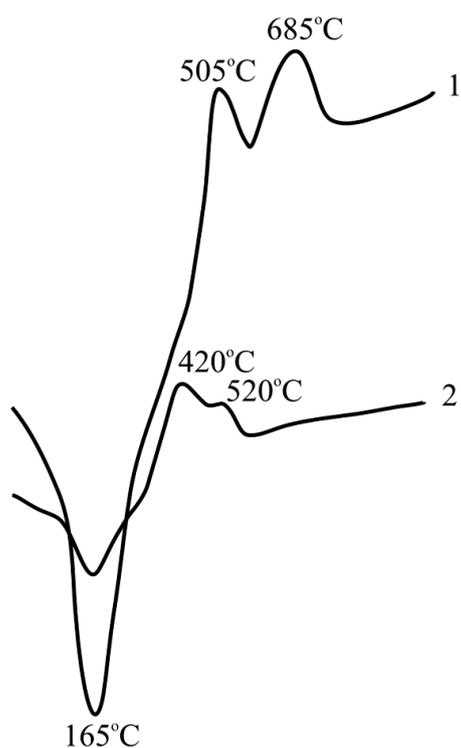
## 2.5 Получение волокнистых порошков из гибридных гелей $\text{SiO}_2$

Золи этилсиликата приобретают волокнообразующие свойства при низком значении pH (< 2,5) и отношении воды к алколю (в присутствии растворителя) значительно менее стехиометрической нормы, когда образуются линейные полимеры, которые затем сшиваются друг с другом поперечными связями, образуя гель. Это согласуется с результатами работ [86, 129], в которых также установлено образование линейных полимеров в указанных условиях. При повышении в реакционной смеси содержания воды скорость гидролиза возрастает, однако при этом параллельно и последовательно активизируется реакция поликонденсации. Введение более 3 молей воды на 1 моль тетраэтоксисилана ускоряет процесс конденсации, в результате чего образуется хрупкий силикагель пространственного строения.

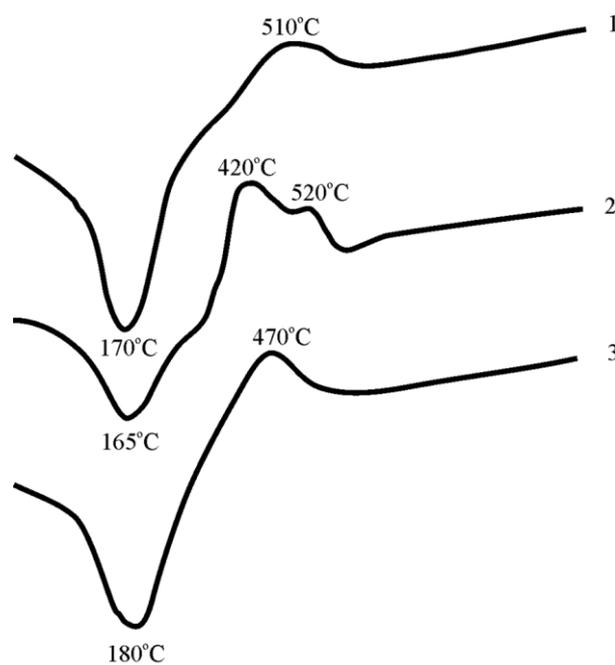
Принимая во внимание тот факт, что на инициацию процесса конденсации влияет не только вода, но и присутствие кислоты, для разработки состава волокнообразующего золь-геля были приняты следующие условия: гидролиз этилсиликата должен проходить с недостатком воды в присутствии кислотного катализатора и преобладать над процессом поликонденсации.

Для исследований использовали технические этилсиликаты Е50 и Е40. Гидролиз проводили в закрытом объеме при нагреве до температуры не выше 65 °С. Наиболее полный при этой температуре гидролиз способствовал образованию линейных полимерных молекул за счет реакции низших олигомеров (ди-, три- и тетрамеров), имеющих в техническом этилсиликате в конденсированной его части и образующегося при гидролизе тетраэтоксисилана мономера кремниевой кислоты. Полученный золь выпаривали при температуре 65 - 75 °С в течение 3 - 4 суток до проявления волокнообразующих свойств. Было замечено, что волокна, полученные из золь-геля на основе Е50, менее эластичны, чем волокна, полученные из золь-геля на основе Е40, таким образом, для дальнейших исследований использовали золи на основе этилсиликата-40.

Изучали процессы, происходящие в гелях этилсиликата разных марок при нагреве, с помощью дифференциально-термического анализа (рис 2.13). На кривых ДТА гелей присутствуют 1 эндо- и 2 экзотермических эффекта. Температура эндопиков в пробах гелей одинакова, составляет 165 °С и соответствует удалению структурно связанной воды и спирта. Температурные области проявления экзоэффектов в гелях на основе Е40 и Е50 заметно различаются: в геле на основе Е50 присутствуют эффекты при 505 и 685 °С, тогда как в геле на основе Е40 температуры этих эффектов значительно ниже: 420 и 520 °С соответственно. Это можно объяснить различным пространственным строением изучаемых гелей. В предыдущих исследованиях было установлено [130], что экзоэффект на ДТА-кривых этилсиликатных гелей соответствует их термоокислительной деструкции, которая сопровождается дегидроксилированием за счет конденсации поверхностных силанольных групп, прохождения реакции оляции и оксоляции и др., т.е. в указанном температурном интервале происходит перестройка гелевого каркаса с прошиванием линейных полимеров поперечными связями  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ .



**Рис.2.13. ДТА-кривые гелей на основе: 1 – Е50; 2 – Е40**



**Рис.2.14 – Кривые ДТА экспериментальных гелей**

Мольное соотношение HCl/TЭОС:  
1 – без катализатора; 2 – 0,01; 3 – 0,05

Как видно из рисунка, в геле на основе Е50 процессы перестройки происходят активнее, что объясняет низкую эластичность волокон.

Термограмма геля на основе Е40 состоит из эффектов слабой интенсивности, что говорит о том, что основные процессы перестройки структуры геля прошли на стадии созревания золя и его перехода в гель.

Для определения оптимального количества катализатора готовили золи с различным мольным отношением соляной кислоты к мономеру  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  этилсиликата: 0,01, 0,05, 0,1 и без катализатора. Термограммы гелей с различным содержанием кислоты практически не отличаются в низкотемпературной области (рис.2.14).

В интервале 420 – 520 °С количество кислоты в геле влияет на скорость и степень поликонденсации, причем площадь экзопиков косвенно характеризует полноту прохождения процесса [111].

На кривой 2, соответствующей молярному соотношению 0,01, присутствуют два экзоэффекта, суммарная площадь которых значительно больше площадей экзоэффектов на остальных кривых ДТА. Это объясняется тем, что в указанном температурном интервале энергия активации разложения этого геля значительно ниже за счет отсутствия сеток в структуре геля, задерживающих выделение органических включений и способствующих образованию клатратов. Линейные слабо прошитые полимеры легче и полнее поддаются дегидроксилированию, вследствие чего потери массы в точке экзопика превышают значения потерь массы остальных гелей (рис.2.15).

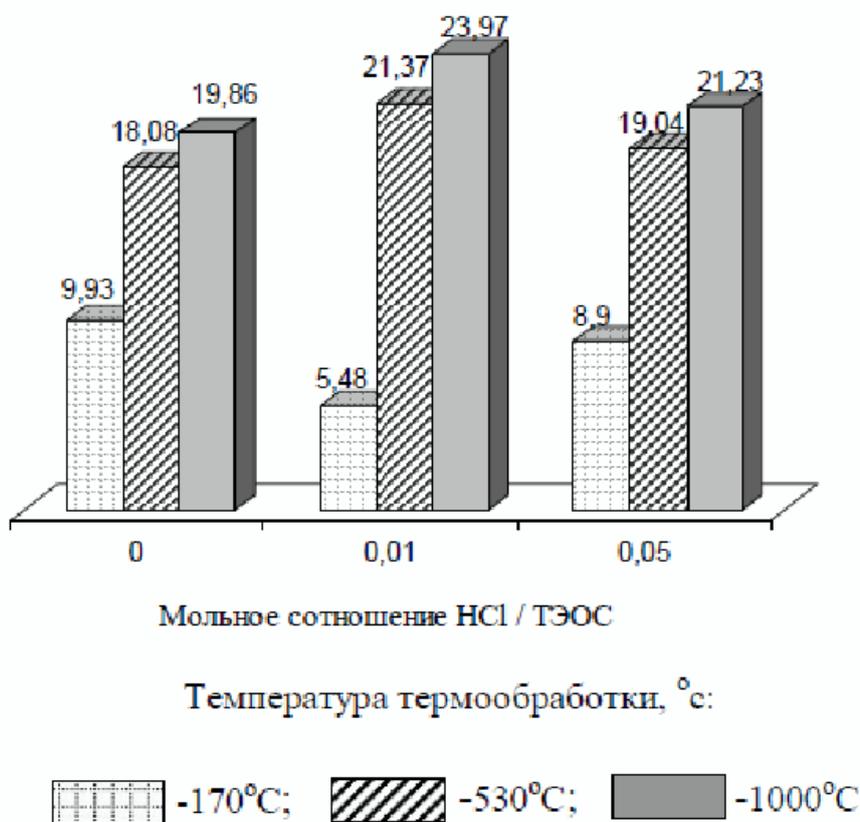
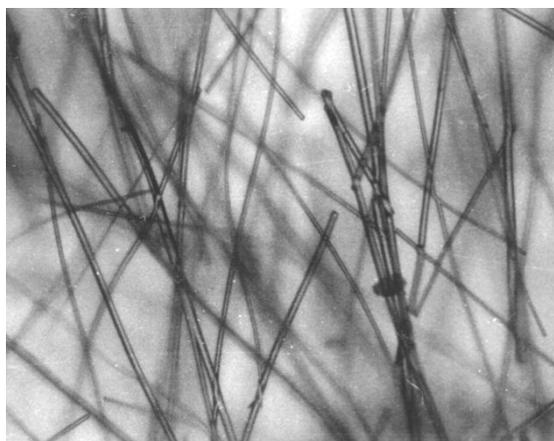


Рисунок 2.15 – Потери массы при термообработке гелей в зависимости от мольного соотношения  $\text{HCl}/\text{ТЭОС}$

Золь с оптимальным соотношением ЭТС / спирт / вода / кислота, доведенный до вязкости, обеспечивающей волокнообразующие свойства, вытягивали вручную методом окунаия иглы. Полученные волокна подсушивали в сушильном шкафу и измеряли их диаметр (рис.2.16). Волокна имели большую толщину (60–80 мкм), однако были эластичны и обладали бездефектной структурой и достаточной прочностью.

Однако при термообработке при 700 °С они охрупчались и легко разрушались до образования изометрических частиц даже при легком растирании в ступке. Чтобы повысить прочность волокон после обжига, необходимо уменьшить их диаметр. С этой целью была разработана лабораторная установка, состоящая из центрифуги, у которой был установлен металлический диск диаметром 140 мм, и сушильной камеры. На вращающийся диск выливали золь тонкой струей. Образование волокон происходило за счет растягивания струи по поверхности диска при вращении и отрыва в момент приобретения угловой скорости диска.

Тем не менее, образующиеся волокна имели достаточно большой диаметр (25–40 мкм). По-видимому, основными факторами, определяющими получение тонкого волокна, является скорость. Увеличение диаметра диска не дало ощутимого результата, так как за счет большой угловой скорости, которую приобретали капли золя при вращении крупного диска, образующиеся волокна разбивались о стенки камеры и слипались (рис.2.17).

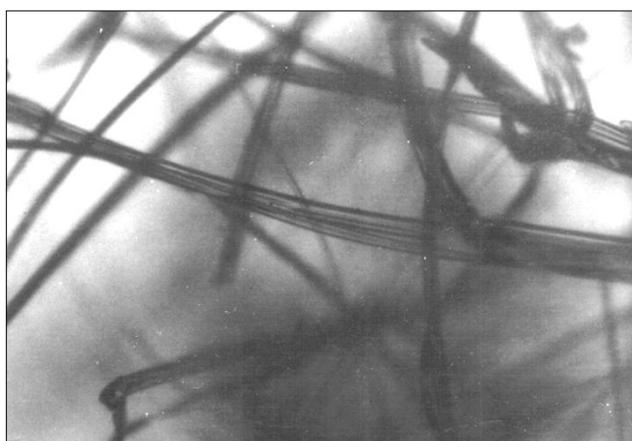


**Рис. 2.16 – Микроскопический анализ кремнеземистых волокон**

Волокна не термообработаны. Свет проходящий. Увеличение 312х

Волокна вытянуты вручную. Относительная текучесть золя 5с.

Соотношение HCl/ЭТС = 0,01



**Рис.2.17 – Микроскопический анализ кремнеземистых волокон**

Свет проходящий. Увеличение 100х.

Относительная текучесть золя – 7с.

Соотношение HCl/ЭТС=0,01

Скорость вращения круга – 3000 об/мин

Волокна не термообработаны

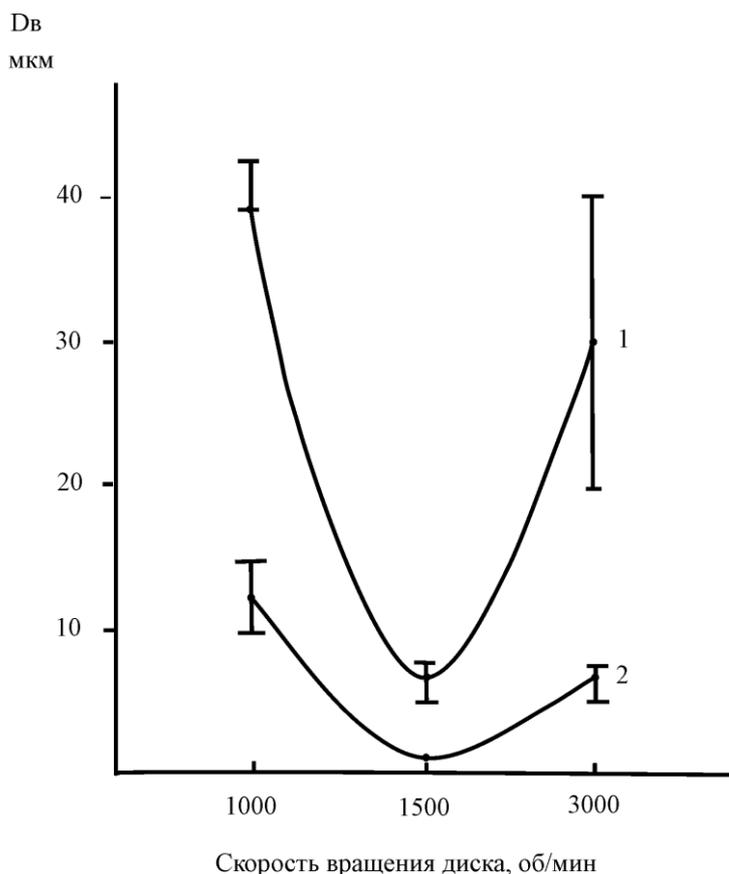
Поэтому было экспериментально определено оптимальное отношение диаметра круга к диаметру камеры (0,14), при котором стабильно получались наиболее тонкие волокна (менее 20 мкм).

С целью определения возможности регулировать размер волокна путем изменения угловой скорости диска раздували волокна из золя при трех скоростях вращения: 1000, 1500 и 3000 об/мин (рис.2.18). На кривой зависимости диаметра волокон от скорости вращения круга ясно виден перегиб в оптимальной области. Таким образом, оптимальной скоростью вращения круга было принято 1500 оборотов круга в минуту.

Оптимальное значение вязкости золя, обеспечивающее образование наиболее тонких волокон при раздуве, определяли косвенным методом, используя за аналог установку по определению текучести глинистого шликера. В градуированную бюретку со стандартными диаметром и выходным отверстием заливали 10 мл золя и определяли, за какой промежуток времени в секундах золь полностью выльется. При текучести менее 5 сек золь практически не растягивался в волокна, а разлетался в виде капель по стенкам камеры.

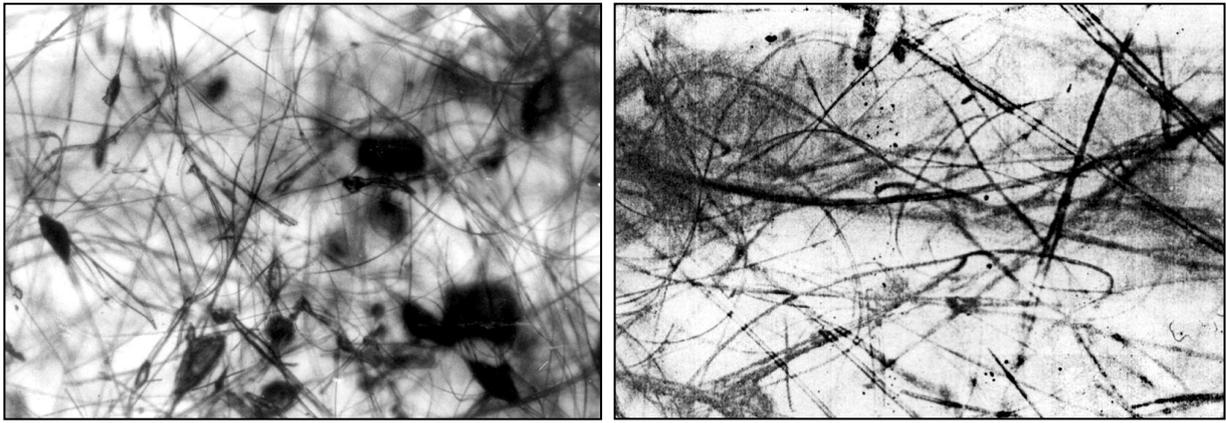
При снижении текучести до 7 сек при раздуве образовывался слой ваты, в основном, из тонких волокон. Преобладающий диаметр волокна составил 5 - 8 мкм. Волокна с минимальным диаметром 1 - 1,5 мкм присутствовали в количестве 5 - 10 об.% (рис.2.19).

При дальнейшем снижении текучести золя толщина волокон снова увеличивалась из-за образования наплывов на тонких волокнах, вследствие слишком быстрого высыхания золя в процессе раздува. Такие волокна теряли свою эластичность и прочность после термообработки. Таким образом, оптимальной текучестью золя принято значение 7 сек.



**Рис.2.18 – Зависимость диаметра волокон от скорости вращения диска**

Диаметр волокон, мкм: 1 – преобладающий размер, 2 – минимальный размер



а)

б)

**Рис.2.19 – Микроскопический анализ кремнеземистых волокон**

Свет проходящий. Увеличение: а) 100<sup>x</sup>, б) 312<sup>x</sup>

Относительная текучесть золя – 7с. Соотношение НСl/ЭТС=0,01

Скорость вращения круга – 1500 об/мин. Термообработка - 700 °С (изотермическая выдержка - 1 час)

После термообработки в интервале 700 - 1000 °С все волокна были рентгеноаморфными независимо от их состава, вязкости золя и скорости раздува. Иммерсионный анализ полученных волокон показал, что в зависимости от относительной текучести исходного золя показатель преломления готовых волокон изменяется в интервале 1,52 – 1,537, по-видимому, за счет различного содержания структурно связанной воды в материале.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Степень однородности этилсиликатного золя находится в прямой зависимости от кинетических параметров протекания последовательно-параллельных реакций гидролиза и поликонденсации этилсиликата. Кислотность среды оказывает определяющее влияние на механизм гелеобразования.

2. Нарушение однородности в геле независимо от рН среды приводит к получению неоднородного порошка как по фазовому, так и по дисперсному составу.

3. Дисперсность кремнеземистых порошков зависит от рН среды исходного золя и значительно выше при использовании кислого катализатора гидролиза этилсиликата.

4. Кислые золи этилсиликата наиболее легко контролируемы.

5. Нарушение однородности в золе этилсиликата проявляется после термообработки в виде образования в кремнеземистом порошке опаловидной стеклофазы. Основной причиной образования опаловидной стеклофазы является наличие клатратов воды в макроструктуре ге-

ля. В свою очередь, образование клатратов воды связано с кинетикой проведения реакций гидролиза и поликонденсации. Таким образом, возникновение необходимых условий для образования опаловидной стеклофазы также находится в непосредственной связи с кинетическими параметрами получения геля. Так как на скорость проведения реакции гидролиза в значительной степени влияет растворитель, который увеличивает поверхность контакта этилсиликата и воды, представляется целесообразным исследовать влияние вида органического растворителя на фазообразование в гелях этилсиликата и морфологические характеристики гелевых порошков.

## **2.6 Исследование влияния вида органического растворителя на морфологические характеристики волокнистого порошка кремнезема**

Для исследований использовали технический этилсиликат – 40, который гидролизовали в кислой среде в присутствии различных органических растворителей: этанола, бутанола, ацетона и комплексного растворителя на основе ацетона и этилацетата. Составы гидролизатов этилсиликата приведены в табл.2.10.

Принимая во внимание тот факт, что на инициацию процесса конденсации влияет не только вода, но и присутствие кислоты, для разработки состава волокнообразующего золя были приняты следующие условия: гидролиз этилсиликата должен проходить с недостатком воды в присутствии кислотного катализатора и преобладать над процессом поликонденсации.

Раствор этилсиликата в растворителе получали путем перемешивания на магнитной мешалке без подогрева в герметично закрытом стаканчике для предотвращения разбрызгивания и испарения органической составляющей. Этот раствор гидролизовали водой, подкисленной соляной кислотой. С целью получения мелких полимерных частиц линейного строения воду вводили равномерно каплями в течение 15 минут.

Таблица 2.10 – Соотношение исходных компонентов

№	Содержание, мас. %						
	этилсиликат	ацетон	бутанол	этанол	комплексный растворитель	вода	HCl
1	61,26	30,67	–	–	–	7,96	0,11
2	61,26	–	30,67	–	–	7,96	0,11
3	61,26	–	–	30,67	–	7,96	0,11
4	61,26	–	–	–	30,67	7,96	0,11

Для поддержания скорости гидролиза синтез продолжали в закрытом объеме с включенным подогревом, а затем в открытой емкости на водяной бане при температуре 65 °С в течение 3 ч. После этого емкость открывали для ускорения созревания раствора и через три часа прекращали перемешивание. Вязкость такого золь недостаточна для получения волокон. Полученный золь герметично закрывали и выдерживали при комнатной температуре в течение 3-4 суток.

Золь с оптимальным соотношением ЭТС / спирт / вода / кислота, доведенный до вязкости, обеспечивающей волокнообразующие свойства, вытягивали вручную методом окунания иглы и резкого ее поднятия из вязкого раствора. При этом тонкая струя золь, стекающая с иглы, растягивалась в волокно и подсыхала на воздухе. Полученные волокна сушили в сушильном шкафу при (150 – 180) °С, и изучали под микроскопом (рис. 2.20). При использовании в качестве растворителя бутанола волокна вручную вытянуть не удалось, очевидно вследствие низкой скорости высыхания толстой струи золь на воздухе.

Толщина нетермообработанных волокон изменяется в широких пределах и колеблется от около 10 мкм до 200 мкм в зависимости от вида органического растворителя. Наиболее тонкие волокна получали при использовании этанола. При использовании ацетона диаметр волокон изменялся от 5 до 20 мкм. Волокна имели поверхностные дефекты в виде поперечных посечек, что снижало их эластичность.

При использовании комплексного растворителя на основе этилацетата даже на волокнах с большим диаметром посечки отсутствовали. Эластичность таких волокон максимальна.

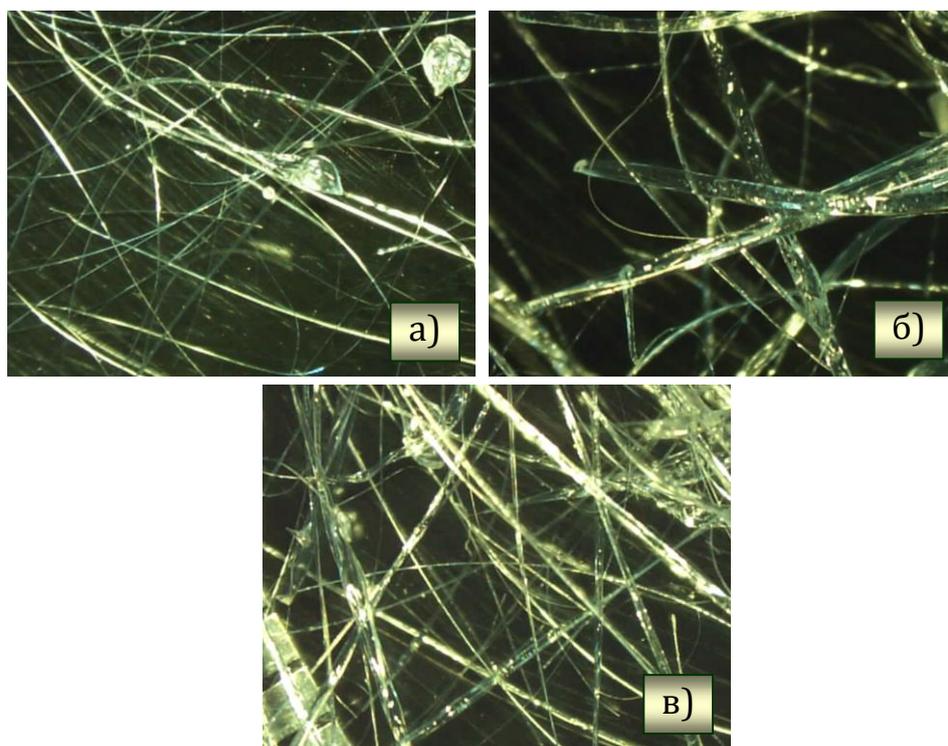
Исследовали влияние вязкости золь на диаметр волокон, получаемых центробежным способом. При вязкости менее 2,0 сек золь практически не растягивался в волокна, а разлетался в виде капель по стенкам камеры центробежной установки. При увеличении текучести до 2,6 сек при раздуве образовывался слой ваты, в основном, из тонких волокон. Преобладающий диаметр волокна составил более 20 мкм.

При дальнейшем увеличении вязкости золь толщина волокон снова увеличивалась из-за образования «корольков» и наплывов на тонких волокнах, вследствие слишком быстрого высыхания золь в процессе раздува. Такие волокна теряли свою эластичность и прочность после термообработки. Таким образом, оптимальной вязкостью золь принято значение 2,6 сек.

Волокна, изготовленные с использованием в качестве растворителя этанола (рис. 2.20, а) тонкие (до 100 мкм), хрупкие, поверхность неровная, в наплывах. Присутствуют корольки. Поверхность волокна в мелких поперечных трещинках, которые удаляются при термообработке.

Диаметр волокон, в составе которых есть комплексный растворитель (рис. 2.20, б) - менее 20 мкм, длина – до 30 см, волокна эластичны.

Серия опытов с использованием в качестве растворителя ацетона показала (рис. 2.20, в), что такие волокна хрупкие, диаметром 100 – 200 мкм. Наиболее тонкие волокна бездефектной структуры получались из золя, в составе которого содержится бутанол. Время, необходимое для приобретения золем волокнообразующих свойств, для составов с бутанолом максимально и составляет 8 сут. (для прочих составов – 3 – 4 сут.). При термообработке воздушные пузырьки, заключенные в волокнах, удаляются. Волокно становится заметно тоньше, однако теряет эластичность.



**Рис. 2.20 – Микроструктура волокнистых порошков**

Свет отраженный. Увеличение 120<sup>x</sup>

Растворители: а) этанол; б) комплексный растворитель; в) ацетон

Исследовали влияние вида органического растворителя на процессы термодеструкции гелей этилсиликата. Кривые ДТА исследуемых гелей подобны (рис. 2.21). Нагрев гелей сопровождается глубоким эндотермическим эффектом и двумя экзотермическими эффектами, каждый из которых сопровождается потерей массы.

На кривых ДТА гелей, полученных с использованием этанола и бутанола, присутствует глубокий эндотермический эффект при 120-125 °С, являющийся суммирующим двух эффектов при 90 и 150 °С и сопровождающийся потерей массы около 2,5 мас.% (рис. 2.21 а,б и рис. 2.22). Малая потеря массы при нагреве до 150 °С, по-видимому, объясняется выделением остаточного спирта и воды, так как основная масса этих компонентов испаряется в процессе приготовления геля.

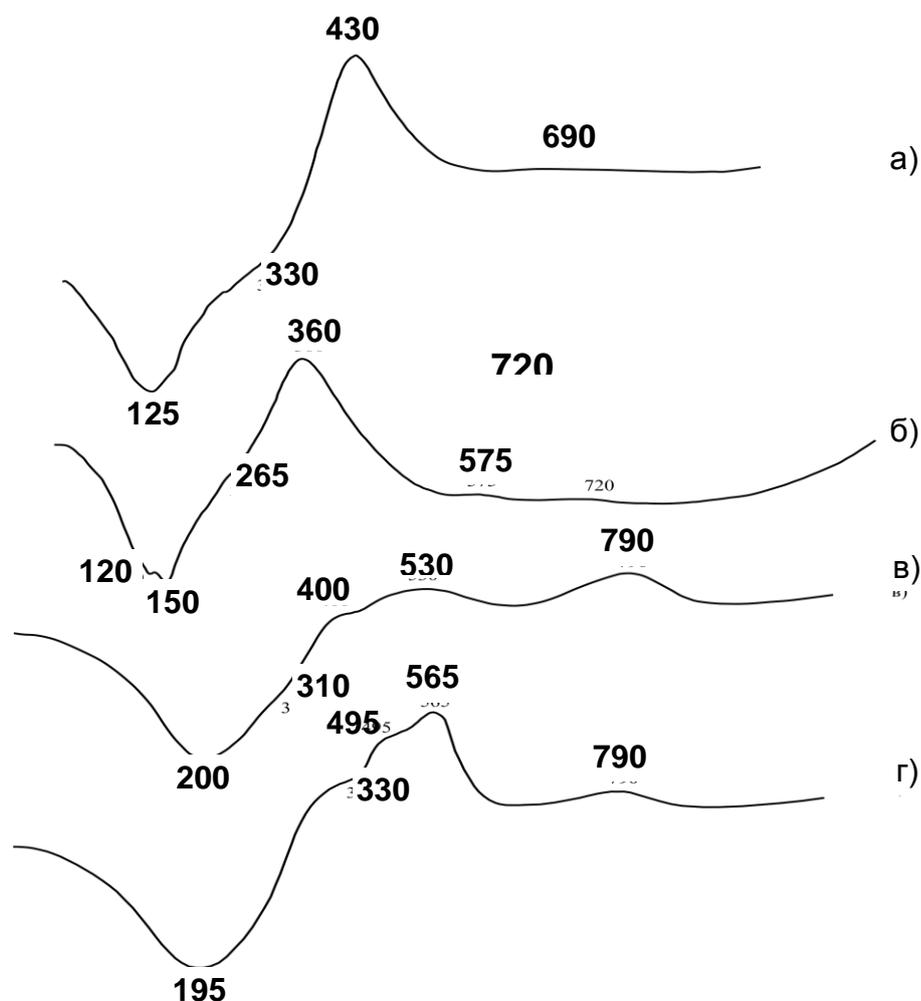


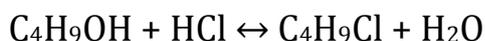
Рис. 2.21 – Кривые ДТА этилсиликатных гелей с использованием этанола (а), бутанола (б), ацетона (в), комплексного растворителя (г)

Ярко выраженный экзотермический эффект при 360-430°C, также сопровождающийся дополнительной потерей массы (рис.2.22), соответствует термоокислительной деструкции исследуемых гелей. При этом потеря массы геля связана с дегидроксилированием за счет конденсации поверхностных силанольных групп вследствие протекания реакций оляции и оксоляции. Наиболее активно этот процесс происходит у геля, содержащего бутанол, и немного меньше у гелей, в составе которых присутствуют этанол и ацетон. При этом наибольшая потеря массы наблюдается у геля, приготовленного с использованием ацетона, минимальная – у геля, содержащего этанол.

Резкий процесс потери массы завершается в интервале температур (470 – 620) °С. Слабо выраженные экзотермические эффекты в температурном интервале 690 – 720 °С (рис.2.21,а,б) при незначительной дополнительной потере массы (0,3 – 0,7 мас.%) соответствуют разрушению клатратов воды в структуре геля, образование которых происходило в виде побочного эффекта при термоокислительной деструкции.

На рис.2.22 приведены графики изменения массы исследуемых гелей при нагреве. Как видно из графиков, потери массы геля минимальны, если в качестве растворителя используется этанол.

Потери массы геля, полученного в присутствии комплексного растворителя, заметно выше. В присутствии HCl возможно протекание обратимой реакции:



В случае удаления из системы воды (например, на стадии горячего гидролиза в открытой емкости равновесие реакции смещается вправо. За счет снижения содержания бутанола и соляной кислоты в гидролизате происходит замедление реакции гидролиза, а процесс поликонденсации становится преобладающим.

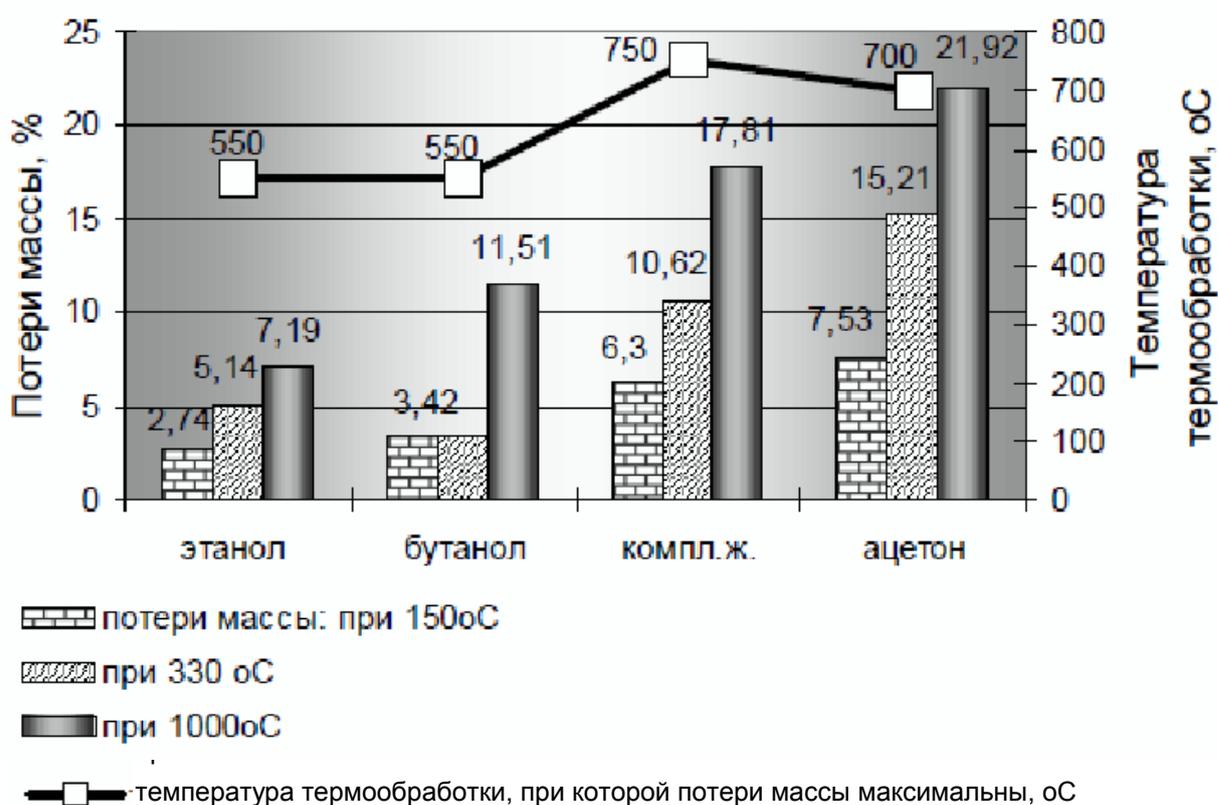


Рис.2.22 Потери массы исследуемых гелей по результатам ДТА

При этом создаются благоприятные условия для прошивки линейных полимеров поперечными мостиками Si-O-Si с образованием полиэтоксисилоксанов, что, в свою очередь, приводит к формированию в структуре геля клатратов воды. Разрушение клатратов в процессе термоокислительной деструкции сопровождается на ДТА-кривой увеличением площади эндоэффекта при 360 °C.

Присутствие в геле полиэтоксисилоксанов подтверждается наличием на ДТА-кривой слабого эффекта при 575 °С, сопровождающегося потерей массы до 2 %, так как известно, что термодеструкция полиэтоксисилоксанов наступает при (500 – 550) °С.

Площадь эндотермических эффектов разложения гелей, содержащих ацетон и комплексный растворитель, заметно выше, чем на первых двух ДТА-кривых. При приготовлении указанных гидролизатов наблюдалось помутнение раствора на начальной стадии гидролиза, что указывает на недостаточную однородность гидролизата. Микронеоднородности в гидролизате создаются вследствие смещения равновесия «гидролиз - поликонденсация» в сторону последнего процесса. Поликонденсация кремниевой кислоты протекает по механизму, когда скорость сшивки силоксановых цепей поперечными мостиками преобладает над скоростью удлинения Si-O-Si –цепи. В этом случае происходит преимущественное образование полиэтоксисилоксанов пространственного строения. В полученном геле основное количество воды, как взятой для гидролиза, так и выделяющейся при поликонденсации, оказывается или закрепленной в виде клатратов, или молекулярно адсорбированной во внутриглобульном пространстве. Выделение внутриглобульной воды при нагреве наблюдается при более высоких температурах, чем испарение физической воды, поэтому на ДТА-кривых температура эндоэффекта смещается в область 195 – 200°С (рис.2.22), а потери массы по сравнению с гелями, содержащими этанол и бутанол, увеличиваются примерно втрое. При термообработке волокнистого наполнителя значительные потери массы приводят к потере эластичности волокон и их разрушению. В связи с этим для дальнейших исследований использовали этанол, обеспечивавший при минимальных потерях массы получение наиболее тонких и эластичных волокон после термообработки.

## **2.7 Исследование влияния технологических параметров проведения гидролиза на продолжительность периода созревания золя и морфологические характеристики полученных волокон**

Экспериментальные золи на основе этилсиликата-40 в присутствии растворителя этилацетата получали несколькими способами:

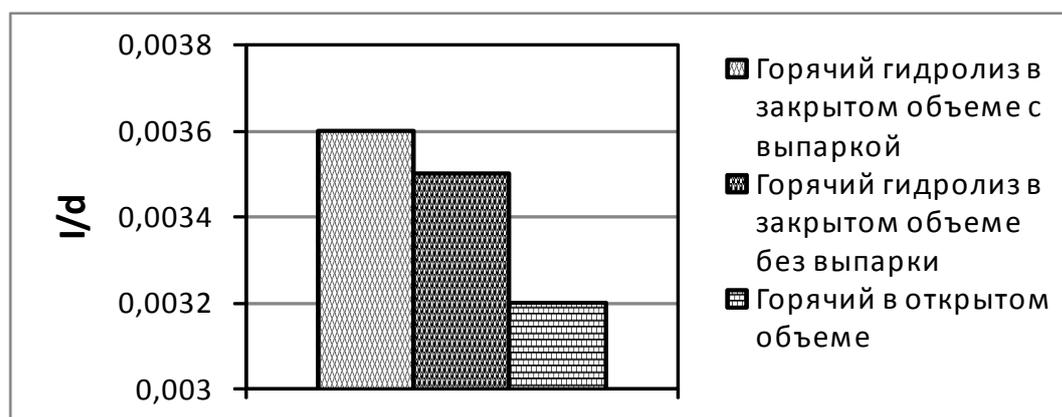
1. горячий гидролиз в закрытом объеме;
2. горячий гидролиз в закрытом объеме с последующим выпариванием золя;
3. горячий гидролиз в открытом объеме.

Из золя, набравшего необходимую вязкость, вытягивали волокна вручную или центробежным способом. Нетермообработанные волокна исследовали с помощью ИК-спектроскопии.

По отношению интенсивности полосы к ее ширине ( $I/d$ ) определяли, по какому пути идет поликонденсация: с образованием сетчатого по-

лимера или силоксановой цепи. Как видно из рис.2.23, наименьшее значение  $I/d$  имеет образец, полученный при гидролизе в открытом объеме. Это объясняется тем, что при гидролизе с нагревом в закрытом объеме не испаряется растворитель, увеличивающий поверхность реакции гидролиза этилсиликата, а значит, и ее скорость.

Наличие кислотного катализатора и нагрева активизирует процесс поликонденсации, способствуя образованию силоксановых сеток и замедляя при этом рост силоксановой цепи.



**Рис.2.23 – Влияние условий проведения горячего гидролиза на изменение  $I/d$  полосы поглощения при  $1080 \text{ см}^{-1}$**

Холодный гидролиз проводили без нагрева с последующим выпариванием при разных условиях:

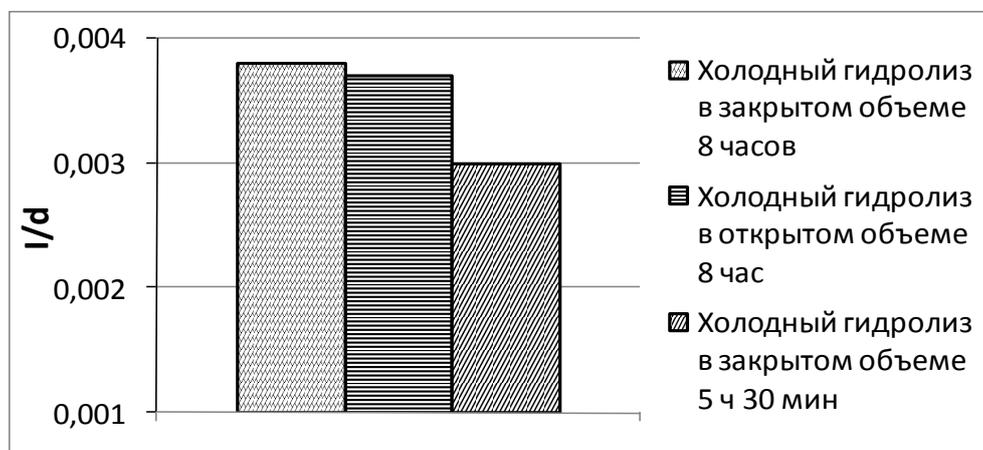
1. в открытом объеме 8 часов;
2. в закрытом объеме 8 часов;
3. в закрытом 5 ч 30 мин.

Анализируя полученные данные (рис. 2.24) можно предположить, что на образование линейных силоксановых цепей в золях этилсиликата в равной степени влияют условия проведения (в закрытом и открытом объеме) и продолжительность гидролиза.

Наименьшее значение  $I/d$  получено при гидролизе, проведенном в закрытом объеме. Это объясняется тем, что без нагрева реакция гидролиза идет медленно, и для ее ускорения необходим растворитель, увеличивающий площадь поверхности взаимодействия фаз и тем самым ускоряющий процесс гидролиза. Гидролиз в закрытом объеме препятствует быстрому удалению растворителя из гидролизата, тем самым ускоряя процесс гидролиза и обеспечивая его протекание в полной мере.

На инициацию процесса поликонденсации влияет кислотный катализатор (HCl). При перемешивании кислота равномерно распределяется по всему объему гидролизата, поступает ко всем образующимся коллоидным частицам ортокремниевой кислоты и инициирует процесс поликонденсации. Если продолжительность перемешивания раствора будет

превышать время прохождения гидролиза, то поликонденсация будет преобладать в параллельно-последовательном цикле «гидролиз-поликонденсация», что приведёт к прошивке силоксановых цепей мостиковыми связями Si-O-Si [131].



**Рис.2.24 – Зависимость I/d полосы поглощения при 1080 см<sup>-1</sup> от условий проведения холодного гидролиза**

Если прекратить перемешивание гидролизата после завершения реакции гидролиза, коллоидные частицы поликремниевой кислоты начинают расти, и тем быстрее, чем больше вблизи них находится кислотного катализатора.

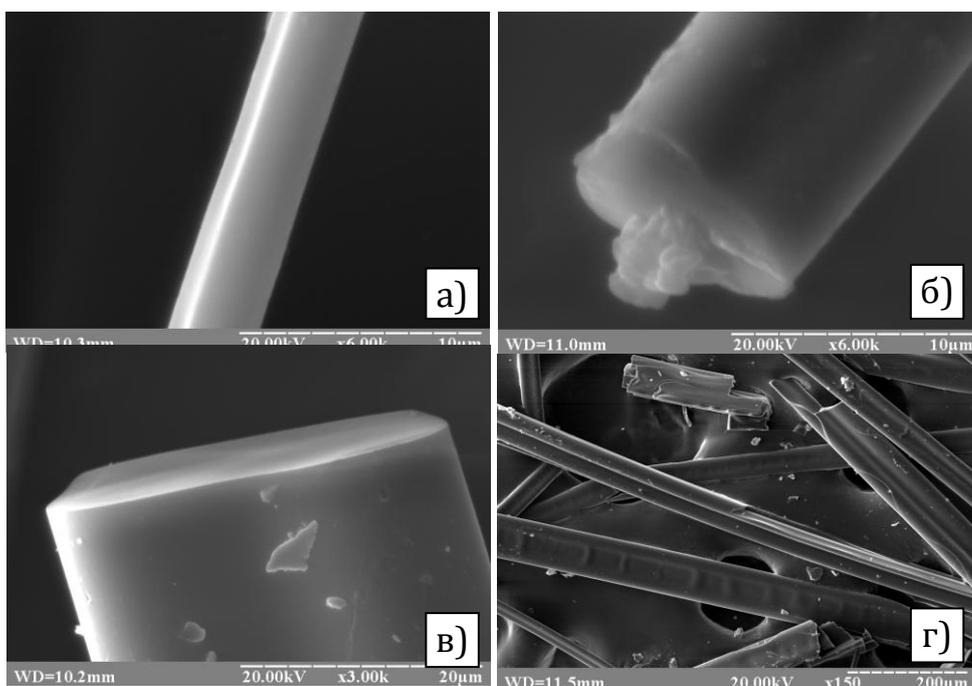
При этом создается неоднородность коллоидного раствора, в котором присутствуют ассоциированные коллоидные частицы различного размера, различающиеся степенью поликонденсации: сетчатые полимеры (избыток кислоты) и линейные полимеры (недостаток кислоты) [31].

Сделанные предположения подтверждаются микроскопическим методом анализа: тонкие и эластичные волокна были получены при проведении холодного гидролиза, а использование горячего гидролиза привело к увеличению диаметра волокон и снижению их эластичности.

Изучение гелей и волокон из них с помощью сканирующей микроскопии подтверждают наши предположения: волокна из геля, полученного с применением холодного гидролиза, однородны, без видимых расслоений, осадков и т.д. (рис.2.25).

Волокно имеет очень гладкую поверхность без посечек. При термообработке при 600 °С наблюдается начало образования чешуек кристаллита в местах развития напряжений.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что технологические параметры приготовления золь в значительной степени влияют на процессы поликонденсации гидролизата этилсиликата.



**Рис. 2.25 – Микроструктура волокон из геля, полученного с применением холодного гидролиза:**

а,в,г – общий вид и структура волокон; б – образование чешуек кристобалита на волокне при термообработке

Для получения тонких эластичных волокон необходимо использовать холодный гидролиз в закрытом объеме при продолжительности перемешивания, обеспечивающей завершение реакции гидролиза.

## **2.8 Выводы**

В результате выполненных исследований

1. изучен характер влияния кинетических параметров гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана и этилсиликата в присутствии различных органических растворителей на фазовый состав, дисперсность и морфологию частиц кремнеземистых порошков после термообработки;

2. установлена взаимосвязь коллоидно-химической предыстории получения этилсиликатного геля и процессов, происходящих при его термообработке;

3. установлено влияние типа органического растворителя в золях этилсиликата на механизм гелеобразования и термодеструкции.

4. предложен оптимальный вариант технологии волокнообразующих зелей этилсиликата в присутствии растворителя этилацетата.

### РАЗДЕЛ 3

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО "ЗОЛЬ-ГЕЛЬ" МЕТОДУ

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

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 [132].

Стоматологические композиты – это полимерокерамические материалы, в которых метакрилатные и диметакрилатные мономеры полимеризуются, формируя матрицу, а частицы измельченного стекла, керамики или стеклокерамики выступают в качестве наполнителя. Наиболее часто используют следующие диметакрилатные мономеры [133]: 2,2-бис[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропоксен) фенил]пропан (BIS-GMA), 1,6-бис-(уретан-этиленгликоль-метакрилат) 2,4,4-триметилгексан (UEDMA) и триэтиленгликоль диметакрилат (TEGDMA). Для обеспечения надежного сцепления керамического наполнителя и полимерной матрицы частицы наполнителя покрывают силан-связывающими веществами, которые содержат метакриловую группу, способную полимеризоваться вместе с диметакрилатным мономером, формирующим матрицу, и функциональные группы, взаимодействующие с поверхностью наполнителя [133].

Хотя традиционно особое внимание уделяют влиянию наполнителей на механическую прочность (что привело к распространенному их распределению на усиливающие или армирующие и неусиливающие или инертные), они способны оказывать много других эффектов, которые обуславливают высокую эффективность их использования: снижение текучести и объемных термических или химических усадок, улучшение формуемости и формоустойчивости, снижение горючести, повышение фрикционных или антифрикционных и других характеристик. В редких случаях наполнители играют роль только заполнителей объема, которые вводятся для снижения стоимости материала или уменьшения объема используемого полимера.

Выбор наполнителя, размер его частиц, соотношение наполнителя и полимерной матрицы существенно важны, так как определяют физико-механические характеристики композита, такие как модуль эластич-

ности, твердость, усадку, водопоглощение и термическое расширение, которые оказывают непосредственное влияние на клинические показатели композитов [134].

### **3.1 Требования, предъявляемые к наполнителям**

Наполнителями полимеров могут быть любые порошки с различной дисперсностью, химическим и минеральным составом и морфологией частиц. В зависимости от области применения композитного материала возникает необходимость в подборе наполнителя с определенным типом поверхности, размером частиц, их распределением по размерам и т.д.

Стоматологические композиционные материалы предполагают применение в качестве наполнителей биосовместимых биоинертных материалов для предотвращения отторжения композиционного материала от живых тканей человека при клиническом использовании, что определяется фазовым составом порошка.

Получение композита с равномерным распределением физико-механических свойств по всему объему зависит от степени агрегирования порошка, поэтому наполнители должны быть не агрегированными или легко поддаваться дезагрегации.

Формовочные свойства композиций керамический наполнитель - полимер (их текучесть, загустеваемость, время твердения и т.д.) определяются формой частиц наполнителя.

Уровень физико-механических свойств композиционного материала связан с присутствием на поверхности наполнителя активных центров и их природой. Все перечисленные выше требования к наполнителю направлены на достижение оптимальных формовочных и физико-механических свойств композиционных материалов.

Кроме того, наполнитель не должен выщелачиваться при действии слабых кислот и щелочей, а также должен быть водостойким.

Во избежание действия абразивного эффекта наполнители должны иметь твердость по шкале Мооса 6-7, т.е. соответствовать твердости эмали живых зубов. Немаловажными свойствами наполнителей являются рентгеноконтрастность, а также полупрозрачность, обеспечивающая естественный эстетичный вид композита при его клиническом использовании. Эффект полупрозрачности можно получить при использовании наполнителя с показателем преломления, соответствующим светопреломлению полимерной матрицы с точностью до 0,01 [135]. Незначительные отклонения в значениях показателя преломления приводят к замутнению композита и изменению его окраски до грязно-серой.

Невыполнение хотя бы одного из перечисленных требований ведет к резкому снижению физико-механических и эстетических свойств композиционного стоматологического материала.

### 3.2 Основные типы наполнителей, применяемых в стоматологии, и перспективы использования наполнителей с "золь-гель" предысторией в технологии композиционных материалов

В соответствии с данными, приведенными в разделе 3.1, в качестве наполнителей стоматологических композиционных материалов применяются стеклокерамические материалы, удобные для формования и подбора цвета [136], барий-силикатное стекло, кварц или силикат циркония [137], закристаллизованные биоактивные стекла [138, 139]. Как правило, основной кристаллической фазой таких материалов является апатит, а составы стекол располагаются в области взаимодействия CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- легкоплавкая добавка [140, 141]. Композиционные материалы на основе сферических стеклянных порошков различной дисперсности и фазового состава активно производятся в Германии – представителе лидирующей тройки стран-производителей передовых стоматологических материалов. Так, например, фирма “Schott” (Германия) выпускает инертные и реактивные стеклянные и стеклокерамические порошки для стоматологических композиционных материалов и полимерных цементов (табл.3.1). Широкий спектр используемых компонентов требует проведения тщательных клинических испытаний готовых порошков, что удорожает композиционный материал.

Таблица 3.1 – Составы наполнителей композиционных материалов производства фирмы “Schott”

Типы и марка наполнителей	Состав, масс.%									Показатель преломл.
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	SrO	ZnO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	
Кварцевое стекло	100	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45
Стекла: GM 62087	50	15	1	15	-	20	-	-	-	1,523
GM 27894	55	10	25	10	-	-	-	-	-	1,528
В 235	50	10	30	10	-	-	-	-	-	1,551
GM 39923	50	10	25	10	2	-	-	-	-	1,626
GO 18-093	50	15	1	15	2	20	-	-	-	1,621
Стеклокерамика GM 31686	60	20	-	Li <sub>2</sub> O 5	-	MgO 5	1	K <sub>2</sub> O 1	5	1,525
GM 31684	50	20	-	Li <sub>2</sub> O 5	-	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	1	K <sub>2</sub> O 1	5	1,578
Реактивные стекла GM39429	30	30	-	-	15	-	-	<10	-	1,458
GO 18-081	30	20	-	-	10	20	10	<5	-	1,525
GO 18-117	30	20	-	-	15	20	10	<5	-	1,515

Комбинация полимерной матрицы с волокнистым наполнителем используется уже в течение последних нескольких лет [142]. В индустрии стоматологических материалов были исследованы кевларовое, углеродное, стекло- и полиэтиленовое волокно [143].

Введение волокна в полимерную матрицу демонстрирует значительное улучшение механических свойств композиционных материалов, однако результаты клинического применения пока отсутствуют.

В зависимости от состава стекла (табл.3.1) его показатель преломления изменяется. Такое различие в светопреломлении порошков указывает на то, что эти порошки предназначены для различных пластмасс.

Известно, что использование различных добавок-модификаторов пластмассы изменяет не только ее прочностные характеристики, но и показатель преломления. Так, например, в работе [135] приводятся сведения о зависимости оптических характеристик полимера от его состава (табл.3.2). Таким образом, малейшая корректировка свойств стоматологической пластмассы, связанная с введением модифицирующих добавок, изменяет и ее показатель преломления, что, в свою очередь, является предпосылкой для создания серии наполнителей с заданным показателем преломления.

Как правило, в технологии композиционных стоматологических материалов используют наполнители с дисперсностью от 0,007 мкм до 30 мкм. Предпочтительная величина интервала дисперсности обсуждается во многих работах специалистов стран-производителей стоматологических композитов: США, Японии, Германии.

Таблица 3.2 – Светопреломление полимерных матриц на основе ОКМ-2 и ДИФГМА

Содержание компонентов, масс.%	ДИФГМА-1			ДИФГМА-2		
	30	50	70	30	50	70
ОКМ-2: 70	1,490	-	-	1,490	-	-
50	-	1,492	-	-	1,504	-
30	-	-	1,516	-	-	1,510

Прежде всего, целью такого рода исследований является поиск оптимального сочетания как можно более высоких физико-механических свойств композитов и их минимального абразивного эффекта при взаимодействии с живыми зубами. Это является довольно сложной задачей, так как повышение физико-механических свойств композитов, таких как прочность при сжатии и изгибе, ударная вязкость и кажущаяся плотность композитов прямо пропорционально связано с увеличением их износостойкости, а значит, “абразивный” эффект при взаимодействии с живыми зубами возрастает. В работе [144] предложена следующая клас-

сификация композиционных материалов в зависимости от уровня дисперсности используемого наполнителя:

а) макрофилированные композиты на основе наполнителя дисперсностью 2 - 30 мкм;

б) микрофилированные композиты на основе наполнителя с размером частиц 0,007 - 0,04 мкм;

в) гибридные композиты, в которых используется наполнитель с узким интервалом дисперсности в пределах 0,5 - 1,5 мкм.

Макрофилированные композиты отличаются высокими физико-механическими показателями, хорошими адгезионными свойствами. Наполнители дисперсностью до 30 мкм достаточно равномерно смешиваются с полимером, что обеспечивает равномерность свойств по всему объему композитного зуба, предотвращая сколы и другие повреждения при эксплуатации. Однако такие композиты плохо поддаются полировке и со временем темнеют. К макрофилированным композитам относят "Adaptik", "Consisc", "Nimetic", "Profile", "Marathon", "Prisma-Fic" [144].

Использование ультрадисперсного наполнителя усложняет технологию композиционных материалов, однако существенно повышает их качество. Микрофилированные композиционные пломбы легко поддаются полировке, имеют гладкую поверхность, цветоустойчивы и эстетичны [142]. Композиты на основе ультрадисперсных наполнителей также характеризуются высокими физико-механическими характеристиками, однако обладают низкой износостойкостью, что отрицательно сказывается на их клиническом использовании. К микрофилированным композиционным материалам можно отнести "Аиродент 02", в котором в качестве наполнителя использован аэросил А-300 [145]. Композит характеризуется высокими физико-механическими свойствами. Высокий процент наполнения полимерной матрицы на основе олигокарбонатметакрилата ОКМ-2 существенно повышает твердость и износостойкость композита. Такая же закономерность отмечается при исследовании свойств материалов "Пиропласт" и "Изозит" ("Ivoclar", Германия) [145]. К этому классу стоматологических композиционных материалов можно также отнести "Etic Mikrofile", "Rirafic", "Heliomolar", "Helioprogress Silar" и др. [146].

Гибридные композиционные материалы характеризуются большей износостойкостью [147] и высокими прочностными характеристиками за счет более плотной упаковки частиц наполнителя в полимерной матрице. Высокие надежность и эстетичность гибридных материалов обеспечили их широкое клиническое использование. Ярким примером эффективного использования достоинств макро- и микрофилированных композиционных материалов являются гибридные композиты "Aelitefil" на основе субмикронного (0,04 мкм) и стеклянного наполнителей с размером частиц ~ 7 мкм [147]. Хорошие отзывы стоматологов получили

также композиционные материалы Veltremer (3M), Herculite XRV (Kerr), Charisma (Kulzer), Tetric (Vivadent).

НПФ «Кром Дентал» выпускается реставрационный фотополимерный материал «CROMLIGHT-R» для пломбирования зубов и облицовки зубных протезов, представляющий собой микрогибридный композит с общим содержанием неорганического наполнителя ~75 мас.%. Материал удобен в работе, легко полируется, имеет высокие показатели цветоустойчивости [148].

Харьковским АТ «Стома» на сегодняшний день выпускаются композиционные материалы для восстановительной стоматологии «Терафил», различных модификаций: светоотверждаемый «Терафил-30», и композиты химического твердения «Терафил-20», «Терафил-20-02», «Терафил-20-03» [149].

Высокая стоимость импортных стоматологических материалов, с одной стороны, и недостаточно высокое качество отечественной продукции, с другой, требуют развития технологий стоматологических композиционных материалов с улучшенными свойствами, которые во многом определяются качеством наполнителя.

### **3.3 Применение ультрадисперсных порошков в качестве наполнителей композиционных стоматологических материалов**

Разработку энергосберегающей золь-гель технологии получения высокодисперсного кремнеземистого наполнителя из этилсиликатных гелей делает перспективной и актуальной возможность программирования синтеза заданных фаз, размера и формы частиц, а также достижения существенного снижения энергозатрат за счет низкой температуры их синтеза и кратковременных помолов [3, 150, 151]. Получение порошков по золь-гель технологии предусматривает смешение исходных компонентов на молекулярном уровне, что обеспечивает высокую чистоту [152] (свойство особенно важное при производстве биосовместимого материала), однородный гранулометрический состав и равномерное распределение сосуществующих фаз. Регулирование технологических параметров проведения золь-гель процесса позволяет программировать образование заданных фаз, размер и форму частиц, а также химию их поверхности [107, 153]. Высокая поверхностная энергия гелей способствует снижению температуры образования фаз, тем самым существенно уменьшая энергозатраты, чему способствуют также кратковременные помолы после термообработки [130, 154].

Принимая во внимание результаты исследований, представленных в главе 3, в решение поставленной задачи было заложено несколько основных принципов управления золь-гель процессом:

1. Степень однородности исходного геля влияет на температуру синтеза заданной фазы и ее количество.

2. Степень однородности исходного геля влияет на дисперсность синтезируемого порошка и его склонность к агрегированию.

3. Основной причиной возникновения неоднородностей в гелях на основе этилсиликата является присутствие в нем и количество конденсированной части.

4. Наличие конденсированной части в исходном этилсиликате является причиной образования в порошках после термообработки опаловидной стеклофазы переменного состава, характеризующейся широким интервалом показателя преломления.

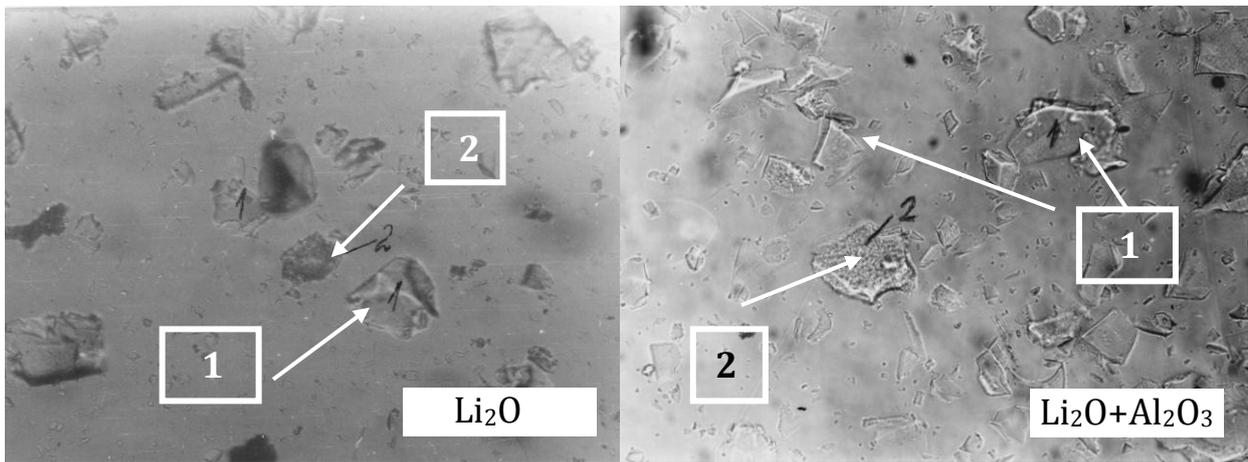
5. Введение в этилсиликатный золь растворов солей металлов обеспечивает синтез субмикронной криптокристаллической фазы с высоким двупреломлением, равномерно распределенной в изотропном кремнеземе. Многократное преломление субмикронных кристаллов в изотропной фазе обеспечивает получение суммарного показателя преломления.

Для исследований использовали гидролизаты этилсиликата-32 (Е70 и Е50) и Е40. В качестве катализатора гидролиза этилсиликата использовали азотную и соляную кислоты в количестве оптимальном для каждой марки этилсиликата.

Синтез криптофазы в кремнеземистых порошках обеспечивали введением водных растворов солей алюминия, магния, лития, кальция, бария и циркония, так как оксиды перечисленных металлов наиболее часто входят в состав стеклянных и керамических наполнителей, выпускаемых зарубежными фирмами. Последние два компонента используются как рентгенооттеняющие добавки, поэтому исследование их воздействия на получение однородных порошков было особенно необходимо (табл.3.3) [155, 156].

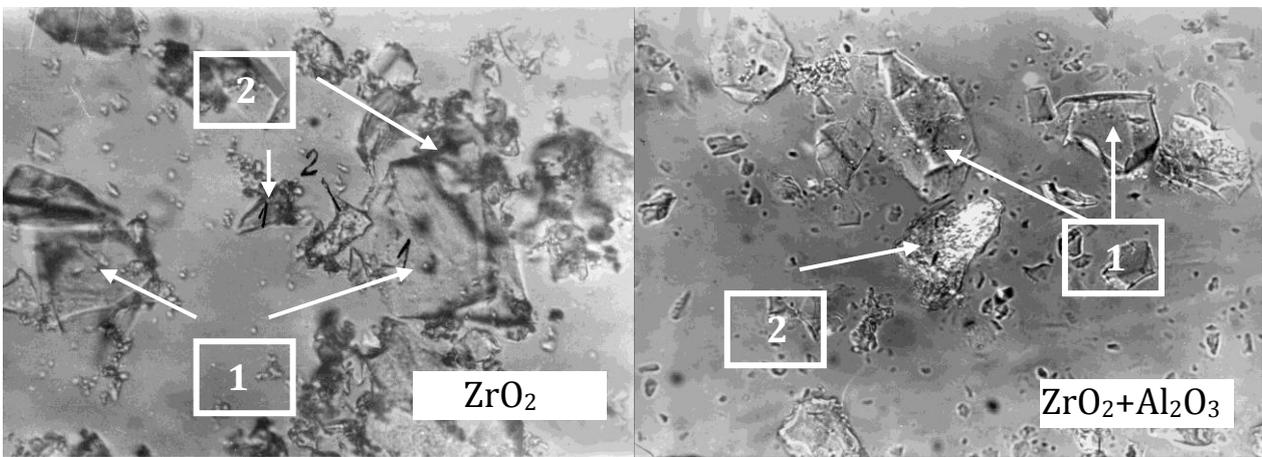
Введение оксида лития в этилсиликатный гидролизат в виде сернокислой соли приводит к получению порошка неоднородного состава (табл.3.1). Неоднородность синтезированных порошков хорошо видна под микроскопом: наряду с большим количеством мелких частиц изотропной стеклофазы с показателем преломления 1,450 - 1,460 встречаются крупные включения стеклофазы с более высоким светопреломлением, а также единичные достаточно крупные агрегаты криптокристаллической фазы в стекле с показателем преломления 1,525 - 1,530 (рис.3.1 а, б).

Использование хлористого кальция в качестве добавки в этилсиликатном геле приводило к образованию при термообработке крупных кристаллов ортосиликата кальция с показателем преломления 1,550, распределенных в стеклофазе со светопреломлением 1,465.



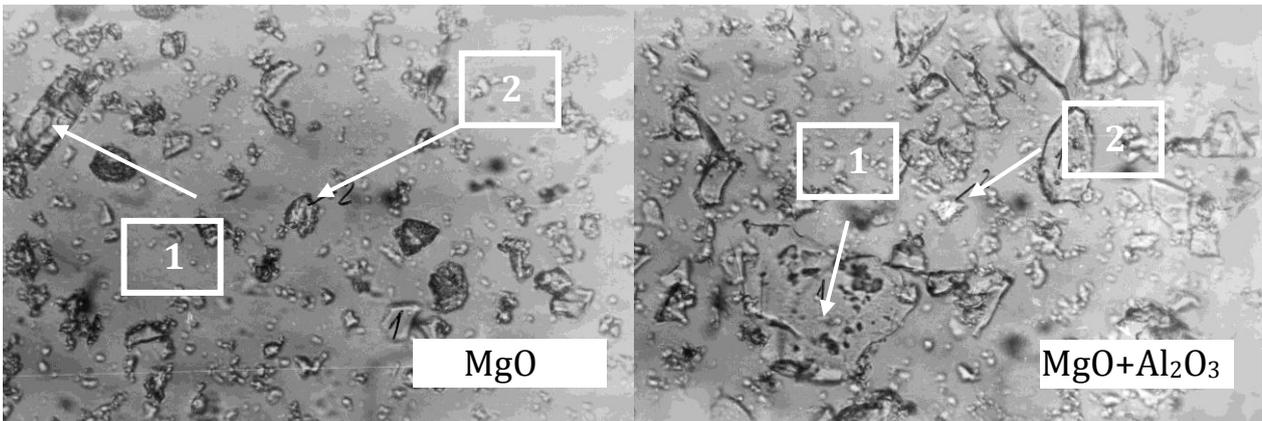
а)

б)



в)

г)



д)

е)

**Рис.3.1 – Микроструктура кремнеземистых порошков, полученных из этилсиликатного геля с добавками**

Ув.80<sup>х</sup> (а,в,д,е) и 320<sup>х</sup> (б,г). Николи полускрещены.

Температура термообработки : 1000 °С/3ч.(а,в,д,е) и 600 °С/2ч (б,г)

1 – стеклофаза, 2 – криптофаза

Введение в этилсиликатный золь добавок соли циркония или смеси солей циркония и алюминия также не обеспечивало получение однородного по оптическим свойствам порошка. На рис.3.1в, г приведены микроструктуры порошков с добавками диоксида циркония. В порошке с добавкой соли циркония крупных зерен стеклофазы значительно больше, чем криптокристаллического компонента. Криптофаза присутствует как в виде отдельных включений, так и по краям изотропных частиц стеклофазы, что не обеспечивает получения суммарного светопреломления. В порошках, полученных при термообработке гелей, содержащих смесь солей циркония и алюминия, количество криптофазы значительно выше [157].

Однако распределение криптофазы по объему порошка крайне неравномерное: под микроскопом видны агрегаты криптофазы и стекла различного размера (с средним показателем преломления  $N_m = 1,500$ ) и частицы стеклофазы содержащие различное количество криптофазы, поэтому их показатель преломления меняется от 1,440 до 1,494. Такие порошки также не могут быть применены в качестве наполнителей стоматологических пластмасс.

Вторая рентгеноттеняющая добавка – оксид бария – достаточно равномерно распределяется в исходном этилсиликатном золе, благодаря чему порошки однородны по показателю преломления (табл.3.3).

Использование добавки оксида магния в виде серноокислой соли приводило к образованию после термообработки полифазного неоднородного порошка, в котором светопреломление частиц изменялось в достаточно широком интервале (1,430 - 1,480). Поэтому для замедления процесса кристаллизации в кремнеземистом порошке использовали метабора́т магния.

После термообработки при 1000 °С порошки имели однородный по показателю преломления состав, по-видимому, вследствие образования энстатитоподобной криптофазы (рис.3.1, д, е). Порошок характеризуется высокой дисперсностью и достаточно равномерным распределением криптофазы. Однако, вследствие высокой реакционной способности оксида магния в силикатном геле не удается получить криптофазу с более низким показателем преломления.

Добавку оксида алюминия вводили в этилсиликатный гидролизат в виде свежесозданного гидроксида и растворов хлористой и азотнокислой солей. При повышении содержания свежесозданного гидроксида алюминия в геле показатель преломления порошков после термообработки увеличивался. Увеличение количества добавки  $Al_2O_3$  от 1 до 5 % повышало показатель преломления от 1,451 до 1,469.

Незначительное увеличение продолжительности старения гидроксида (до 3 часов) после его осаждения из хлорида раствором аммиака и отмывки снижает его реакционную способность, что приводит к умень-

шению содержания в порошке муллитоподобной криптофазы и снижению суммарного показателя преломления [130].

Таблица 3.3 – Петрографический анализ кремнеземистых порошков с добавками

Состав, %			Катализатор гидролиза ЭТС	Т обр., °С/ выдержка, час.	Показатель преломления $N_m$			
Гель	Добавка	В пересчете на оксиды, %			Преобладающий		включения	
					$N_m$	Количество, об. %	$N_m$	Количество, об. %
80/40	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	HCl	1000/3	1,474	75-80	1,530	20-25
80/40	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	HNO <sub>3</sub>	1000/3	1,455	75-80	1,530	20-25
80/32	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	HCl	1000/3	1,522-1,545	95-98	1,480	2-5
80/32	MgSO <sub>4</sub>	1	HCl	800/3	1,440-1,470	50-55	1,430-1,480	45-50
80/40	Mg(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	HNO <sub>3</sub>	1000/3	1,525	100	-	-
80/32	Mg(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1	HCl	1000/3	1,505	100	-	-
80/32	CaCl <sub>2</sub>	1	HCl	1000/3	1,465	90-95	1,550	5-10
80/32	AlCl <sub>3</sub> +Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	22,9 5,3	HCl	600/2	1,485	100	-	-
80/32	AlCl <sub>3</sub> +ZrOCl <sub>2</sub>	19,1 6,4	HCl	600/2	1,494	80-90	1,440-1,500	8-15 2-5
80/32	AlCl <sub>3</sub> +Mg(OH) <sub>2</sub>	18,8 3,1	HCl	600/2	1,485	88-94	1,440-1,507	5-10 1-2
80/32	BaF <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	20 10	HCl	1000/3	1,490	100	-	-
80/32	BaF <sub>2</sub> + AlCl <sub>3</sub>	25 15	HCl	1000/3	1,495	100	-	-

В таблице 3.4 приведены результаты иммерсионного анализа порошков алюмосиликатного состава. Наиболее однородными порошки получали при использовании ступенчатого режима термообработки, обеспечивающего скорость подъема температуры 2-3 °С/мин.

При увеличении в этилсиликатном золе содержания оксида алюминия, вводимого в виде хлористой соли, показатель преломления порошка, термообработанного при 800 °С, повышается. Однако порошок содержит не только криптофазу, но и достаточно крупные частицы зонального строения, характеризующиеся показателем преломления более высоким по краям частиц.

Это создает оптическую неоднородность порошка и приводит к появлению серого глухого оттенка при его смешении с полимером.

Таблица 3.4 – Петрографический анализ кремнеземистых порошков с добавкой оксида алюминия

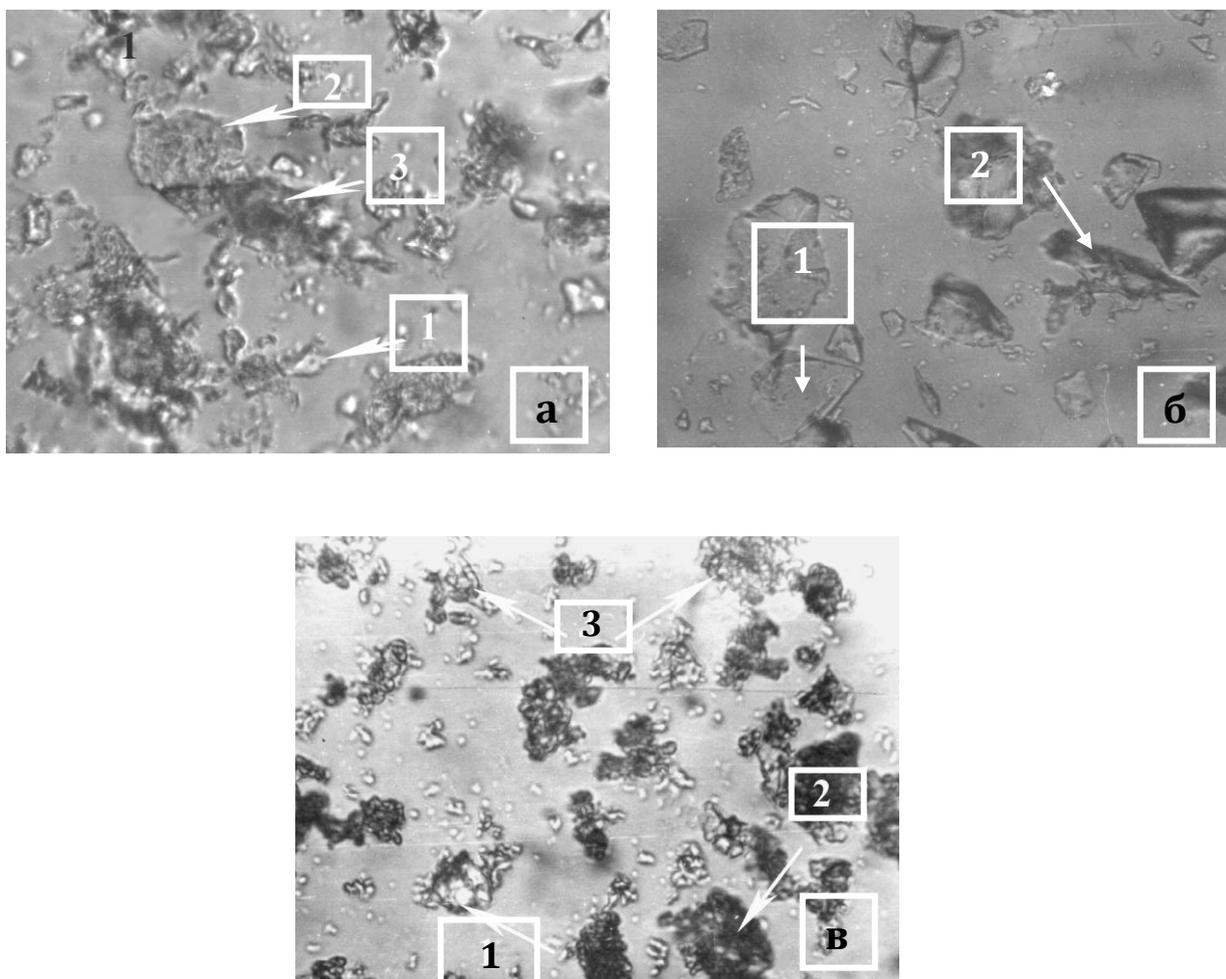
Гель	Тобр., °С/выдержка, час	Режим термообработки	Добавка	Количество, мас.%	Показатель преломления порошка	Примечание
80/E70	800/5	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	5	1,450	
	800/5	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	10	1,465-1,470	Зональные частицы
	800/5	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	15	1,470	Зональные частицы
	800/5	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	30	1,480, 1,425	Зональные частицы
	800/2	Ступенчатый	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	1,506, 1,515, 1,450	
	850/2	Скоростной	AlCl <sub>3</sub>	30	1,485, 1,4360	
	800/2	Скоростной	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	1,503, 1,450	
80/E50	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	5	1,465	
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	10	1,470-1,480	
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	15	1,475-1,490	
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	20	1,490	Агрегаты
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	30	1,496	Агрегаты
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	40	1,470-1,490, 1,686	Агрегаты
	1000/3	Ступенчатый	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	1,507	
80/E40	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	20	1,475-1,486	
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	30	1,484-1,492	
	1000/3	Ступенчатый	AlCl <sub>3</sub>	40	1,484-1,497	
	1000/3	Ступенчатый	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	1,480	
	1000/3	Ступенчатый	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	30	1,480	
	1000/3	Ступенчатый	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	1,506	

После термообработки при 1000 °С показатель преломления порошков плавно увеличивается. Порошки имеют достаточно однородный состав (рис.3.2 а) при содержании Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде хлористой соли в интервале 5-30 мас.%. Повышение количества добавки до 40% приводит к образованию отдельных высокопреломляющих кристаллов муллита и нарушению однородности порошка (рис.3.2,б).

При введении 40 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде азотнокислой соли образование кристаллов муллита не наблюдается. Порошок характеризуется одно-

родным показателем преломления ( $N_g = 1,507$ ) и состоит, в основном, из муллитоподобной криптофазы [158].

В порошках, полученных из гелей на основе этилсиликата-40, влияние хлористой и азотнокислой солей алюминия подобно их действию в золях на основе этилсиликата-32: более узким интервалом значений показателя преломления характеризуются порошки, полученные из гелей, содержащих нитрат алюминия (рис.3.2, в).



**Рис.3.2 – Микроструктура кремнеземистых порошков с добавкой  $Al_2O_3$**

Увеличение  $80\times$ . Николи полускрещены. Свет проходящий.

Термообработка -  $1000^\circ C/3ч$ .

Гелевые прекурсоры порошков: - на основе E50 – (а,б на основе E40 – (в) с добавкой  $Al_2O_3$  в виде хлорида (а,б) и нитрата (в), масс. %:

а – 20; б – 30; в – 40

1 – стеклофаза; 2 – муллитоподобная криптофаза; 3 – агрегаты муллита

Основной фазой в таких порошках является муллитоподобная криптофаза, показатель преломления которой возрастает с увеличением количества введенного оксида алюминия.

Аппретирование порошков, т.е. нанесение и закрепление на поверхности частиц модификатора ГМА, дополнительно несколько повышает их показатель преломления.

Таким образом, введение в этилсиликатный золь солей алюминия-прекурсоров  $Al_2O_3$  позволяет получать после термообработки порошки с показателем преломления, зависящим от количества добавки и изменяющимся в интервале 1,470-1,510 с шагом 0,01. В интервале значений показателя преломления 1,470-1,490 предпочтительнее использовать гели на основе этилсиликата Е50 и хлорида алюминия. Получение порошков с показателем преломления 1,490-1,510 наиболее надежно осуществляется в гелях на основе Е40 и нитрата алюминия.

### **3.4 Исследование влияния предыстории кремнеземсодержащего наполнителя на свойства композиционных материалов для стоматологии**

В технической литературе не найдено сведений о взаимосвязи формы частиц наполнителя и физико-механических свойств получаемого полимерного композита.

Недостаточность теоретических и экспериментальных данных вызвала необходимость изучения взаимосвязи морфологии частиц наполнителя и физико-механических свойств композиционных материалов на основе стоматологических пластмасс.

Экспериментальные образцы композиционных материалов получали методом литья в металлические формы. Порошок полимера АСТТ смешивали с мономером ММА (метиловый эфир метакриловой кислоты) в соотношении 1:1 и выдерживали смесь при комнатной температуре до полного набухания полимера (15-20 мин), а затем вводили наполнитель в количестве 30, 50 и 70 %. Полученную однородную смесь заливали в металлические формы и выдерживали в термошкафу при 30 °С в течение 1 суток. На полученных образцах определяли величину ударной вязкости, прочность при изгибе и сжатии и износостойкость.

В качестве наполнителей использовали кремнеземистые порошки с золь-гель предысторией: обломочного типа (изометрическая форма частиц, средний размер: 2,5 - 5 мкм, 1,5 - 2,5 мкм и 0,5 - 1,5 мкм), сферические (40 - 50 мкм) и волокнистые (диаметр волокон 20 мкм, 5 - 8 мкм, 1,5 - 2,5 мкм). Все типы наполнителей были рентгеноаморфны.

Для сравнения свойств композитов на основе волокнистых наполнителей кроме кремнеземистого наполнителя с "золь-гель" предысторией применяли поликристаллическое корундовое волокно, выпускаемое промышленностью.

В зависимости от избранного способа получения порошка поверхность частиц характеризуется разной степенью активности, которая, в

первую очередь, отражается на степени агрегирования порошка, его текучести и удобоукладываемости при смешении с полимером. Результаты исследования физико-механических свойств композиционных материалов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Физико-механические свойства композиционных материалов

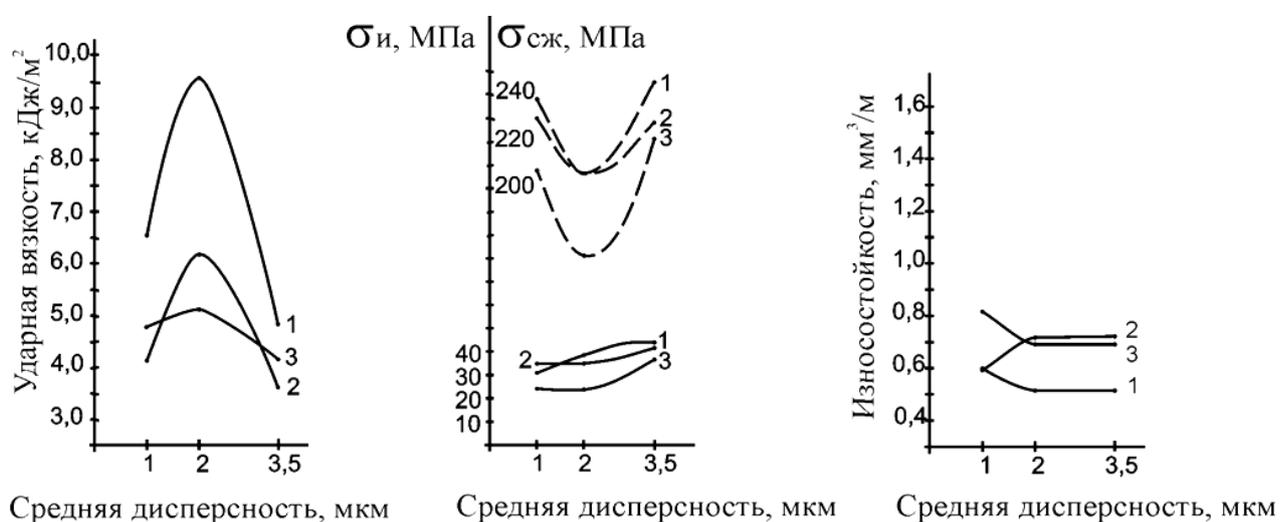
Тип наполнителя	Дисперсность, мкм	Степень наполнения, %	Свойства композитов			
			Уд.вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Прочн. при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Износостойкость мм <sup>3</sup> /м
Обломочного типа	2,5-5	30	4,82	44	245	0,52
		50	3,66	42	228	0,74
		70	4,26	37	221	0,68
	1,5-2,5	30	9,61	38	207	0,52
		50	6,35	35	207	0,73
		70	5,19	23	171	0,69
	0,5-1,5	30	6,54	31	230	0,60
		50	4,22	35	238	0,59
		70	4,77	24	208	0,82
Сферы	40-50	30	4,48	28	248	0,57
		50	4,50	22	193	0,74
		70	4,84	18	159	1,52
Волокна	20	12	7,77	43	-	-
	5-8	12	7,19	41	-	-
	1,5-2,5	12	8,33	42	-	-
Корундовое волокно	2-3	10	8,44	52	-	-
		20	6,67	53	-	-
		30	5,10	35	-	-

Значения физико-механических характеристик наполненных композитов ниже, чем у чистого полимера, и заметно снижаются с увеличением степени наполнения. Это значит, что наполнители, полученные по золь-гель технологии, относятся к группе так называемых не усиливающих или инертных наполнителей [159]. Повышение прочностных характеристик в таких случаях обеспечивается использованием специальных модификаторов, которые имеют на концах молекулы две функциональных группы, одна из которых реагирует с поверхностью частицы наполнителя, а другая – с полимерной матрицей, тем самым обеспечивая сцепление наполнителя с матрицей. В данных исследованиях в качестве модификаторов использовали ОКМ-2 (бис-метакрилоксиэтиленкарбонат диэтиленгликоля) и ГМА (глицидил метакрилат).

Наличие модификатора на поверхности порошкового наполнителя не имеет принципиального значения при изучении влияния его дисперсности и степени наполнения на физико-механические свойства ком-

позитов. Поэтому при проведении исследований использовали немодифицированные порошки.

При увеличении степени наполнения композита порошком обломочного типа значительно снижается величина ударной вязкости (рис.3.3). Эта закономерность просматривается для всех значений дисперсности наполнителей, однако более ярко она выражена в композитах на основе грубодисперсных наполнителей. Существенное снижение ударной вязкости композитов наблюдается в интервале их 30 - 50 % наполнения. При этом прочность при изгибе композитов меняется незначительно. Общая тенденция изменения прочности при сжатии согласуется с результатами измерения других прочностных характеристик. При увеличении степени наполнения композитов сферическими или волокнистыми наполнителями значения физико-механических характеристик также снижаются.



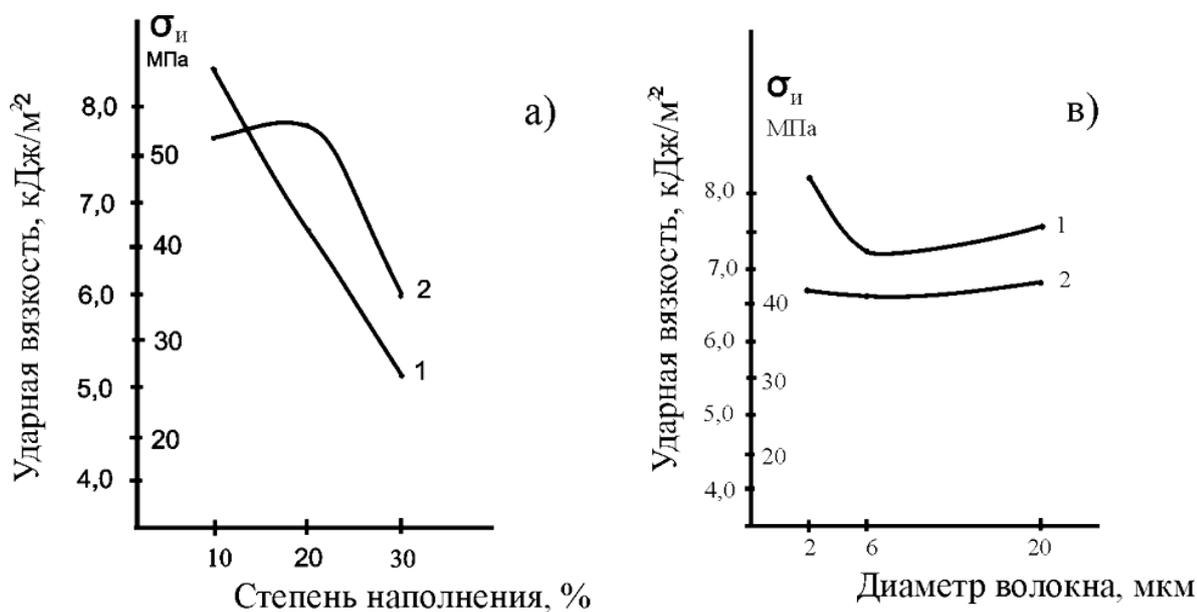
**Рис.3.3 – Зависимость физико-механических свойств композитов от дисперсности наполнителя обломочного типа**

Степень наполнения, % : 1 – 30, 2 – 50, 3 – 70

---- - прочность при сжатии

На рис.3.4 показаны зависимости изменения свойств композитов от средней дисперсности наполнителя обломочного типа. Все кривые изменения ударной вязкости и прочности при сжатии имеют ярко выраженный перегиб в области дисперсности наполнителя 1,5-2,5 мкм. Однако такого перегиба нет на кривых изменения износостойкости и прочности при изгибе, в связи с чем нельзя считать точки перегиба на кривых ударной вязкости и прочности при сжатии ошибкой эксперимента при изготовлении композитов из наполнителей дисперсностью 1,5-2,5 мкм. Разная дисперсность наполнителя обломочного типа получается путем корректирования параметров проведения гидролиза и по-

ликонденсации этилсиликата, а не в результате помола синтезированного порошка.



**Рис.3.4 – Зависимость физико-механических свойств композитов от степени наполнения волокнистым порошком**

Свойства: 1 – ударная вязкость; 2 – прочность при изгибе

Наполнители: а) корундовое волокно; в) кремнеземистое волокно с золь-гель предысторией

Поэтому причиной перегиба, очевидно, следует считать повышенную агрегируемость порошка. При этом распределение агрегатов в полимерной матрице происходит неравномерно, и величина ударной вязкости в основном, зависит от характеристик чистого полимера. Очевидно, резкое снижение прочности при сжатии в интервале указанной дисперсности наполнителя также объясняется неравномерностью распределения частиц порошка в полимерной матрице.

Чем крупнее частицы наполнителя, тем выше износостойкость, то есть выше абразивный эффект при использовании композита в качестве пломбирочного материала. Эти результаты согласуются с кривыми изменения износостойкости в зависимости от степени наполнения.

На рис. 3.4 представлены кривые изменения ударной вязкости и прочности при изгибе в зависимости от диаметра волокон наполнителя. Прочность при изгибе композита практически не зависит от диаметра волокон наполнителя, что согласуется с кривыми на рис. 3.2. Анализируя результаты, можно сделать вывод, что на величину прочности при изгибе изменение диаметра волокон в пределах 0,5 - 20 мкм особого влияния не оказывает. Резкое снижение показателя прочности при из-

гибе вызывает использование наполнителя с дисперсностью выше 40 мкм (табл.3.5).

Величина ударной вязкости композитов, содержащих волокнистый наполнитель, также изменяется незначительно, но имеет тенденцию к снижению при увеличении диаметра волокна. По результатам петрографического анализа наполнитель с преобладающим диаметром волокон 5-8 мкм содержит 10 - 15 % корольков. Снижение общего содержания волокон в матрице из-за корольков приводит к некоторому снижению значений ударной вязкости.

В таблице 3.5 приведены свойства композитов на основе поликристаллического корундового волокна промышленного производства. Как видно из таблицы, прочность при изгибе выше у композитов на основе корундового волокна. Однако, в связи с тем, что корундовые волокна хрупкие, ударная вязкость композита, содержащего такие волокна, ниже, чем у композитов на основе кремнеземистых волокон, полученных по золь-гель технологии.

Сравнивая результаты испытаний образцов композиционных материалов, можно утверждать, что наиболее эффективными наполнителями полимерных матриц являются порошки обломочного и волокнистого типа с "золь-гель" предысторией.

Используя наполнители оптимального состава (обломочного типа дисперсностью 0,5 - 1,5 мкм), повышали прочностные характеристики композита введением модифицирующих добавок, обеспечивающих сцепление зерен наполнителя с матрицей за счет образования ковалентных связей между функциональными группами модификатора, полимера и поверхностными силанольными группами наполнителя.

Модификаторы ОКМ-2 и ГМА вводили при кратковременном шаровом помолу наполнителя (до 30 минут) и закрепляли на поверхности частиц термообработкой в сушильном шкафу при 140 °С в течении 2 часов. Наполнитель вводили в полимерную матрицу в количестве 70 %.

Свойства композитов определяли согласно стандартным методикам и сравнивали со свойствами композитов на основе уже известных наполнителей – белой сажи и модифицированного кварца. Составы и свойства композитов приведены в таблице 3.6.

Свойства разработанных композиционных материалов превышают значения физико-механических характеристик композитов без использования модификаторов примерно в 3 раза и несколько превышают значения свойств композитов на основе известных наполнителей.

Таким образом, в результате анализа полученных результатов исследований установлено, что в порошках, полученных из гелей на основе этилсиликата и соли алюминия, показатель преломления порошка после термообработки зависит от количества добавки оксида алюминия и изменяется в интервале 1,470 - 1,510 с шагом 0,01. Присутствие опаловид-

ной стеклофазы в составе наполнителя неблагоприятно сказывается на получении заданных значений показателя преломления. Создание в наполнителе крипстокристаллической фазы обеспечивает получение “суммарного” показателя преломления, величина которого зависит от количества добавки оксида алюминия.

Таблица 3.6 – Составы и свойства композиционных материалов

Наполнитель	ЭТС/ вода	Термообработка, °С	Модификатор	Свойства композитов		
				Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость кДж/м <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, МПа
Обломочного типа	65/35	800	ОКМ-2	101.0	5.0	133.0
Обломочного типа	75/25	800	ОКМ-2	120.1	5.8	139.0
Обломочного типа	80/20	800	ОКМ-2	125.4	4.1	95.0
Обломочного типа	80/20	1200	ОКМ-2	128.0	3.0	110.0
Выпускаемые промышленностью:						
Модифицированный кварц	-	-	ОКМ-2	100.0	1.4	122.0
Белая сажа	-	-	ОКМ-2	113.0	3.2	110.5

Установлено влияние предыстории кремнеземистого порошка на физико-механические свойства композитов на их основе. Установлено, что на величину удельной вязкости в большей степени влияет не дисперсность, а форма частиц наполнителя. Наиболее предпочтительной формой частиц наполнителя являются неправильная (обломочного типа) и волокнистая. При использовании в волокнистого наполнителя с "золь-гель" предысторией изменение диаметра волокон в интервале 1,5 – 20 мкм практически не оказывает влияния на свойства композита, что позволяет упростить технологию получения волокон из золь и снизить температуру их термообработки до 500 °С.

## РАЗДЕЛ 4

### ОГНЕСТОЙКИЕ КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ГЕЛЕЙ

Создание огнезащитных пропиточных композиций для защитных костюмов пожарных является актуальным направлением исследований. Такие покрытия должны иметь высокую адгезию к наружному слою защитного костюма, характеризоваться эластичностью, огнестойкостью и высокими физико-механическими свойствами.

Известно, что пропитка внешнего слоя защитных костюмов растворами полимеров на основе фторорганических или силиконовых соединений повышает их грязе-, водо- и маслостойкость, однако эти соединения содержат в своем составе вредные вещества, выделяемые при температуре вспышки. Кремнеземистые покрытия выдерживают высокие температуры, не загораясь и не выделяя вредных веществ [160, 161], однако не обладают эластичностью, а прочность их сцепления с материалом основы зависит от величины усадки при длительном нагревании. Гибридные кремнийорганические покрытия характеризуются высокой адгезией к различным поверхностям (металлическим, керамическим, стеклянным, и т.д.), однако величина их усадки при термообработке зависит от состава.

В связи с этим представляется целесообразным исследовать возможность применения гибридных кремнийорганических зольей  $\text{SiO}_2$  в качестве покрытия по внешнему слою защитного костюма пожарного.

Огнестойкие покрытия широко применяются для снижения пожарной опасности тканей, изделий из них, а также ковровых текстильных покрытий [160 - 162]. Нанесение таких покрытий предотвращает возможность возгорания текстильных материалов от низкокалорийных источников зажигания, например, горящих спичек или сигарет. В случае возникновения крупных очагов возгорания эти покрытия, ограничивающие распространение огня по поверхности, снижают дымообразование [163].

Для снижения пожарной опасности тканей в их составе используют термостойкие полимерные материалы и волокна, содержащие стабилизаторы или замедлители горения. Однако применение модифицированных волокон может быть успешным при производстве ковровых покрытий или завес, но не всегда уместно при создании обивочных тканей. В этом случае используют огнестойкие пропиточные составы, не меняющие внешний вид ткани [164].

Основными требованиями, предъявляемыми к огнестойким покрытиям по тканям, является эластичность, высокая адгезия к волокнам ткани, стойкость к истиранию, огнестойкость, гидрофобность.

В зависимости от состава и поверхности волокон ткани подбираются специальные пропиточные составы для обеспечения максимально возможной адгезии покрытия по волокнам ткани [165].

Одним из наиболее актуальных направлений исследований является создание эластичных огне- и абразивостойких покрытий по тканям, применяемым для изготовления защитных костюмов пожарных [166]. Так как защитный костюм должен не только защищать человека от открытого огня, но и обеспечивать его термозащиту, его изготавливают многослойным, причем каждый слой имеет отдельные функции [167]: внешний слой - теплоотражающий и огнестойкий, промежуточные - тепло- и гидроизоляционные, внутренний слой - водонепроницаемый. В основном, технологические решения по данному вопросу касаются структуры защитного костюма, состава и функциональной направленности его основных слоев [168, 169]. Такие костюмы отличаются сложностью конструкции, поэтому их сложно и дорого производить. Обычные защитные костюмы пожарных, так называемые боевые костюмы («боевки»), имеют два слоя: защитный гидрофобный и съемную теплоизоляционную подкладку. Как правило, верхний слой защитного костюма может быть пропитан различными полимерными композициями, образующими термостойкие гидрофобные эластичные пленки, которые при контакте с огнем обугливаются, но не распространяют горение. При этом верхний слой костюма частично выходит из строя. Это приводит к необходимости разработать пропиточные составы на основе соединений, которые не горят при контакте с огнем и при этом могут сохранять целостность покрытия. Этим требованиям отвечают кремнеземистые покрытия, полученные из гелей поликремниевой кислоты.

#### 4.1 Приготовление экспериментальных золь-гель композиций и защитных покрытий

Гибридные золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭОС) получали совместным гидролизом исходных реагентов в присутствии этанола в условиях переменного рН (рис.4.1.).

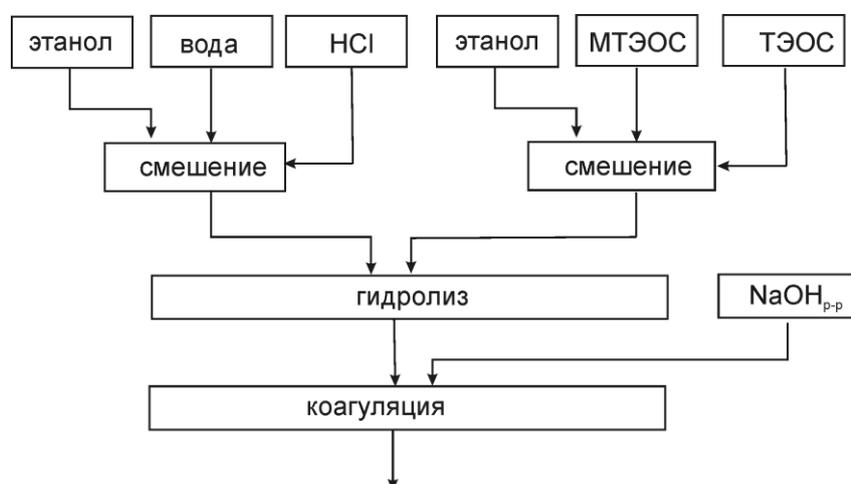


Рис.4.1 – Схема получения экспериментальных гибридных золь-гелей

Коагуляцию гидролизата осуществляли путем изменения pH среды с помощью раствора NaOH или водного раствора аммиака.

Составы экспериментальных золь-гель композиций приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Составы экспериментальных гибридных золь-гелей

№ п/п	Склад, мас.%						
	МТЭОС	ТЭОС	спирт	вода	HCl	МТЭОС/ ТЭОС	pH
1 <sub>1</sub>	21,81	21,81	42,95	12,86	0,45	1/1	9
1 <sub>2</sub>							11
2 <sub>1</sub>	29,25	14,62	43,31	12,37	0,45	2/1	9
2 <sub>2</sub>							11
3 <sub>1</sub>	32,62	11,25	43,31	12,37	0,45	3/1	9
3 <sub>2</sub>							11
4 <sub>1</sub>	34,87	9,0	43,31	12,37	0,45	4/1	9
4 <sub>2</sub>							11

После созревания золя в течение 15 - 20 мин композицию наносили на образцы тканей, которые применяются для изготовления внешнего слоя защитного костюма пожарного.

После пропитки и удаления лишнего золя образцы тканей сушили при комнатной температуре в закрытом объеме и на открытом воздухе в условиях естественного воздухообмена. Нанесение двух и трехслойного покрытия проводили с перерывами в 5-10 мин для подсушивания предыдущего слоя.

#### 4.2 Исследование процессов термодеструкции органо-неорганических гелей SiO<sub>2</sub>

Известно, что гидролиз кремнийорганических соединений в кислой среде при стехиометрическом количестве воды сопровождается образованием промежуточного шестичленного циклического активного комплекса, включающего ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. При этом скорость поликонденсации значительно превышает скорость гидролиза ТЭОС, поэтому образующиеся гели образуют жесткий пространственный каркас из глобул SiO<sub>2</sub> с разной степенью поликонденсации и, как следствие, с различным содержанием воды и спирта в внутриглобульном пространстве в виде клатратов [115]. Термообработка кислых гелей приводит к потере до 80% массы, что делает невозможным их использование в качестве защитных покрытий.

Создание условий для протекания гидролиза с максимально возможной скоростью при одновременном замедлении реакции поликонденсации (например, при использовании органического растворителя)

способствует повышению однородности геля и получению порошка высокой дисперсности после термообработки. Присутствие органических растворителей в реакции гидролиза тетраэтоксисилана обеспечивает получение эластичных гелевых покрытий и волокнистых порошков [169].

Наименьшими потерями массы при термообработке характеризовались гели, полученные с использованием в качестве растворителя этанола: при нагревании до 1000 °С общие потери массы составили 6,9 %. Основным недостатком таких покрытий был высокий процент отскока покрытия после термообработки.

Алкилэтоксисиланы за счет присутствия в их структуре алкильных групп значительно повышают скорость гидролиза тетраэтоксисилана. Коагуляция в процессе поликонденсации в таких золях наблюдается при переходе из кислой области рН в щелочную с помощью слабого раствора щелочного коагулятора (NaOH или NH<sub>4</sub>OH).

Считают [169], что катион щелочного металла или аммония взаимодействует с циклом органосилоксанового олигомера с образованием комплекса с активным центром  $\equiv\text{Si-O}^-\text{NH}_4^+$ , который затем распадается с разрывом цикла, благодаря ослаблению силоксановой связи, и взаимодействует с последующим циклом. Таким образом, происходят рост цепи молекулы и ее разветвление. Органо-неорганические покрытия на основе таких гелей отличаются высокой адгезией к стеклянной и полимерной поверхности. Однако остаются не выясненными процессы термодеструкции и фазообразования в исследуемых золь-гель композициях при длительном нагревании, а также влияние технологических параметров получения композиций на фазовый состав после их термообработки.

На рис.4.1 представлена термограмма экспериментального гибридного покрытия.



**Рис.4.1 – Обработка данных дифференциально-термического анализа экспериментального покрытия**

Слабо выраженный эндотермический эффект при 110 °С сопровождается дегидроксилированием геля с незначительной потерей массы

(0,68 %), что согласуется с данными о механизме полимеризации в кремнийорганических гелях в щелочной среде: рост цепи Si-O-Si и его разветвление происходит без образования клатратов, а значит, спирт и вода, образующиеся в процессе гидролиза, могут свободно удаляться из реакционной смеси.

Таким образом, незначительные потери массы при 110 °С связаны с удалением остаточных количеств продуктов гидролиза метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана, что подтверждается инфракрасной спектроскопией. При повышении температуры термообработки до 600 – 610 °С ярко выраженный экзотермический эффект термоокислительной деструкции геля сопровождается дополнительной потерей 3,42 % массы геля. Учитывая то, что этот процесс протекает в достаточно широком температурном интервале (480 - 780 °С), заметных повреждений покрытия не наблюдается.

Следует учитывать, что именно в интервале указанных температур начинается перестройка кремнекислородного каркаса геля с образованием крипстокристаллической фазы кристобалита (рис.4.2), которое проходит с незначительным увеличением объема, тем самым снижая напряжения, возникшие при термоокислительной деструкции в покрытии.

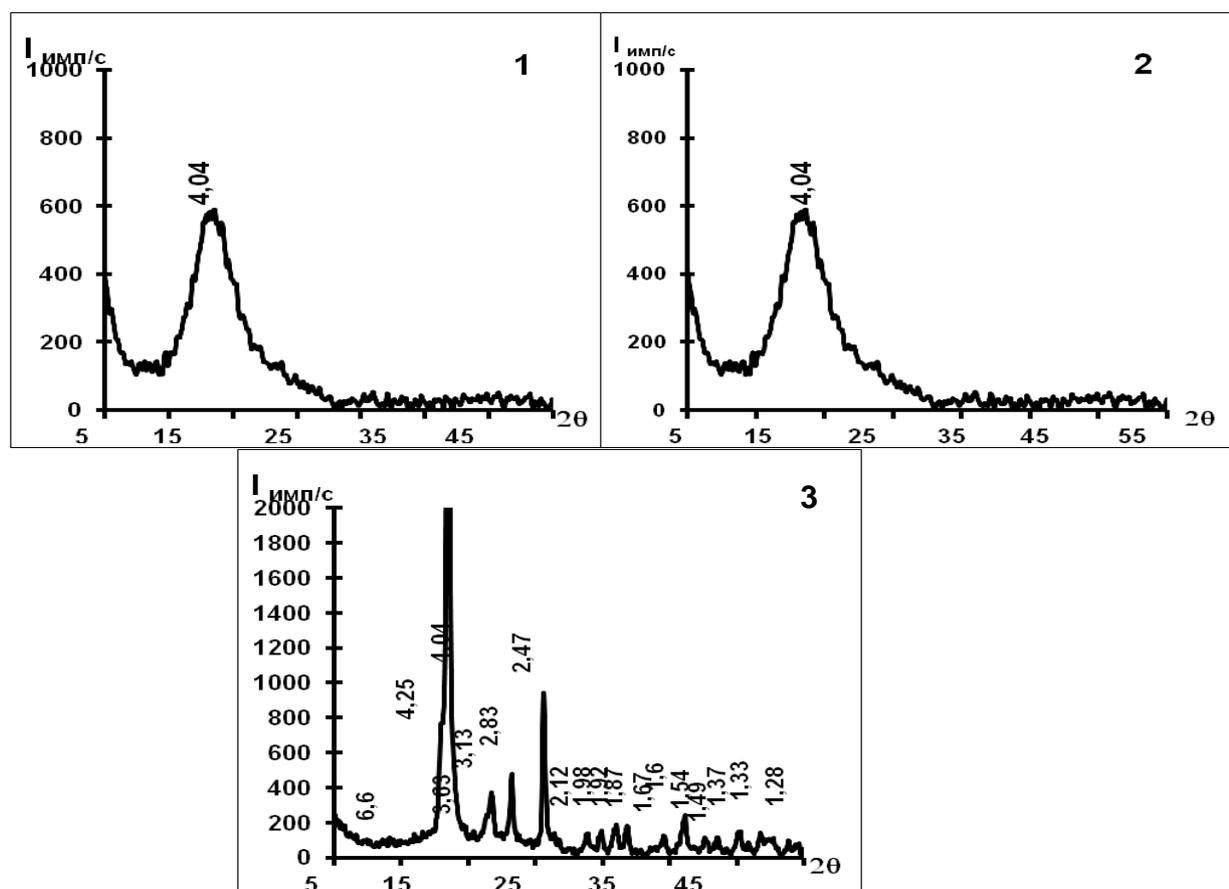


Рис.4.2 – Кристаллизация кристобалита из органо-неорганических гелей при термообработке, °С: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 900.

#### 4.3 Исследование влияния механизма гелеобразования в гибридных золях тетраэтоксисилана на эластичность защитных покрытий

При протекании параллельно-последовательных процессов гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана полупродукты этих реакций также активно конденсируются. Скорость гидролиза чистой ТЭОС значительно ниже скорости процесса поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза. Известно, что наиболее эффективным катализатором гидролиза ТЭОС являются сильные кислоты. Однако в присутствии кислотного катализатора также значительно активизируется процесс поликонденсации, поэтому частично гидролизованные молекулы ТЭОС образуют полиэтоксисилоксаны.

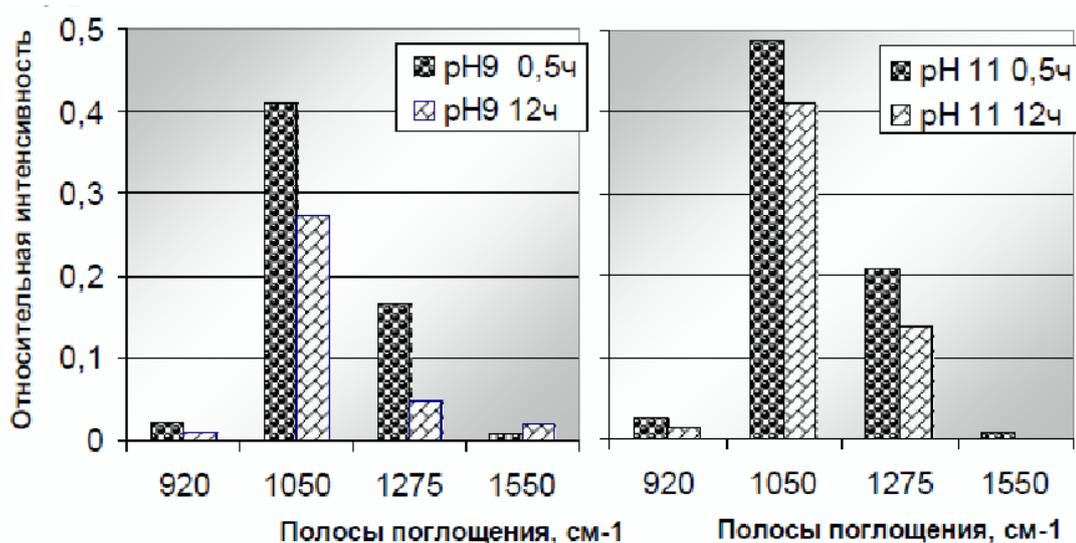
Следует также принимать во внимание параллельно протекающие процессы поликонденсации полностью гидролизованных (благодаря влиянию  $\text{CH}_3$ -групп) молекул МТЭОС, которые конденсируются с образованием полиметилкремниевой кислоты. Таким образом, общий гидролиз смеси МТЭОС и ТЭОС приводит к образованию гибридного, крайне неоднородного по объему, геля.

С увеличением содержания МТЭОС в исследуемых гелях, полученных при рН коагуляции 9, наблюдается резкое снижение интенсивности полосы при  $1050 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям связи Si-O. На ИК-спектрах эта полоса становится шире, что свидетельствует об образовании не только сетчатых полисилоксанов, но и линейных.

Интенсивность полосы при  $1050 \text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах гелей, полученных коагуляцией при рН 11, чуть выше, чем у гелей, полученных при рН 9, что свидетельствует о более высокой степени поликонденсации. Интенсивность характеристических полос поглощения колебания связей SiOH ( $920 \text{ см}^{-1}$ ), C-H в группе  $\text{CH}_3$  ( $1273 \text{ см}^{-1}$ ), Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ( $1550 \text{ см}^{-1}$ ) меняется незначительно.

Установлено, что при соотношении МТЭОС/ТЭОС = 2/1 интенсивность всех рассмотренных полос поглощения заметно выше, чем при других соотношениях. При этом соотношении исходных компонентов на интенсивность характеристических полос поглощения влияет не только рН, но и время коагуляции (рис. 4.3).

Как видно из рисунка, высшая степень поликонденсации (то есть количество связей Si-O, которые возникают) наблюдается при рН коагуляции 11, проведенной через 0,5 ч. после завершения стадии гидролиза. Однако полученные порошки геля были абсолютно гидрофобные, содержали большое количество агрегатов, а преобладающий размер частиц порошка был вдвое выше, чем в порошках, полученных при рН 9.



Соотношение МТЭОС/ТЭОС = 2/1

**Рис. 4.3 – Влияние рН коагуляции гибридного золя на интенсивность характеристических полос поглощения гибридного геля**

В связи с этим для получения более подробной информации о процессах, протекающих при золь-гель переходе в исследуемых золях рассчитывали отношение интенсивностей характеристических полос поглощения колебания связей Si-O, Si-OH, CH (CH<sub>3</sub>), Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> как косвенные характеристики (рис. 4.4):

- а) степени завершенности гидролиза ( $I_{\text{SiOH}} / I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$ )
- б) содержания полиэтоксисилоксанов в сетчатой структуре геля ( $I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5} / I_{\text{Si-O}}$ )
- в) распределения гидрофобизирующих групп на поверхности глобул геля, покрытых силанольными группами ( $I_{\text{CH}_3} / I_{\text{Si-OH}}$ )
- г) распределения гидрофобизирующих групп в структуре кремнекислородного каркаса геля ( $I_{\text{CH}_3} / I_{\text{SiO}}$ ).

Кривая изменения отношения интенсивностей полос  $I_{\text{SiOH}} / I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5}$  имеет перегиб в области МТЭОС / ТЭОС = 2/1 - 3/1 (pH9), что согласуется с минимумом в этой области на кривой  $I_{\text{Si-OC}_2\text{H}_5} / I_{\text{Si-O}}$  (рис. 4.4, а). Видимо, при повышении содержания МТЭОС в исходной смеси реакция поликонденсации полностью гидролизованного МТЭОС опережает реакцию гидролиза ТЭОС и инициирует совместную поликонденсации полупродуктов гидролиза ТЭОС и олигомеров низкой молекулярной массы, полученных при поликонденсации МТЭОС. В результате такого процесса часть этоксильных групп встраивается в силоксановый каркас, что на ИК-спектрах сопровождается повышением интенсивности полосы, соответствующей колебаниям связи Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> в полиэтоксисилоксанах (рис. 4.4, б).

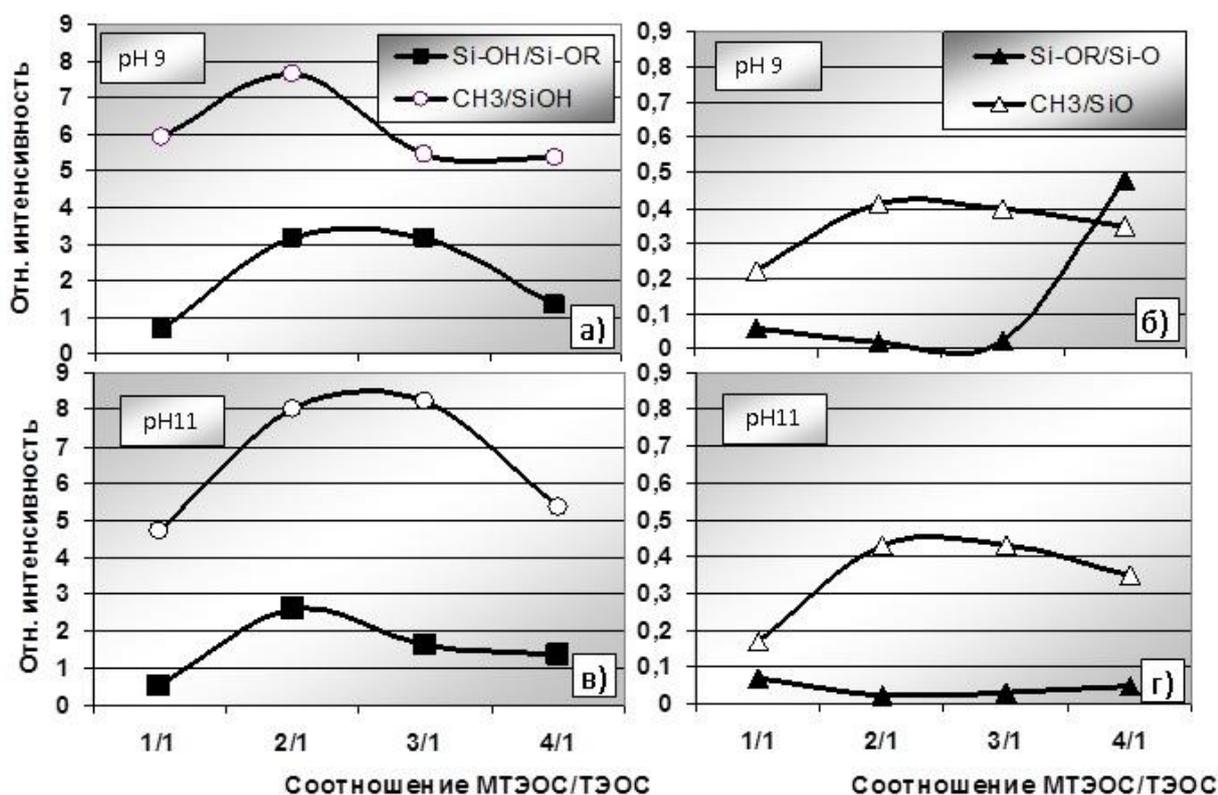


Рис. 4.4 – Изменение соотношения функциональных групп в гибридных гелях в зависимости от содержания МТЭОС

Группы  $\text{CH}_3$  достаточно равномерно распределены на поверхности глобул геля, поэтому кривая  $I_{\text{CH}_3} / I_{\text{SiO}}$  в интервале  $\text{MTЭОС} / \text{TЭОС} = 2/1 - 4/1$ , меняется незначительно (рис.4.4, б). Однако соотношение групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{Si-OH}$  заметно изменяется при увеличении соотношения  $\text{MTЭОС} / \text{TЭОС}$  до  $3/1-4/1$  (рис. 4.4, а), что, видимо, связано с активной конденсацией поверхностных силанольных групп, приводящей к образованию агрегатов.

При более жестких условиях коагуляции (pH 11) описанные процессы идут значительно быстрее, что приводит к получению крайне неоднородного порошка гибридного геля.

Таким образом, увеличение содержания МТЭОС в исходной смеси приводит к потере эластичности гелевого покрытия за счет активизации совместной поликонденсации продуктов и полупродуктов гидролиза МТЭОС и ТЭОС и, как следствие, образованию клатратов в структуре геля и объединению глобул геля в более крупные агрегаты.

#### 4.4 Исследование влияния способа нанесения покрытий на процесс формирования их микроструктуры

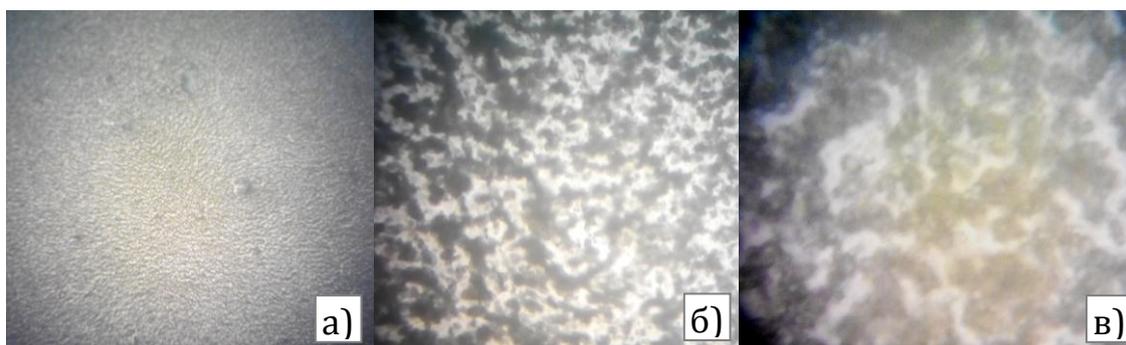
Исследовали влияние технологии пропитки ткани костюмов пожарных на структуру и свойства формируемых защитных покрытий.

Процессы формирования структуры покрытий во времени изучали в проходном неполяризованном свете, для чего готовили одно- двух- и

трехслойные покрытия, нанесенные на предметные стекла. Сушку таких покрытий проводили так же, как и образцы пропитанных тканей. В момент изменения рН от 4 до 7 введением слабого раствора щелочи (1% - ного NaOH) происходит компенсация зарядов на первичных глобулах золя SiO<sub>2</sub>, что приводит к заметному увеличению его вязкости за счет образования ассоциатов, их пространственной организации и частичного сшивания в результате поликонденсации [175]. На рис. 4.5 представлена микроструктура покрытия, полученного в условиях «мягкой» сушки в закрытом объеме, при которой этанол, используемый в качестве органического растворителя, а также выделившийся в процессе гидролиза кремнийорганических компонентов, постепенно удаляется из полученного покрытия, не создавая напряжений, приводящих к его деформации. Через 1 сутки после нанесения покрытия имели однородную структуру, трещины отсутствовали (рис.4.5, а). При увеличении 350<sup>х</sup> хорошо виден результат самоорганизации первичных глобул золя SiO<sub>2</sub>: сферические частицы разного размера собрались в цепочки, иногда соединенные в пучки с помощью мелких сферических частиц (рис.4.5, б).

После сушки в течение 1 суток в закрытом объеме и 1 суток на открытом воздухе структура покрытия несколько меняется (рис 4.5, в). Под микроскопом хорошо видно изменение среднего размера глобул: количество мелких частиц заметно снизилось, а размер средних и больших увеличился, что можно объяснить эффектом перекоденсации - процессом растворения мелких частиц геля на поверхности крупных частиц, сопровождающихся ростом последних.

Цепочечная структура (образование линейных полимерных гелевых структур) сохраняется, увеличение количества поперечных сшивок не найдено, а значит, нет предпосылок для охрупчения, деформации и отслаивания покрытия.



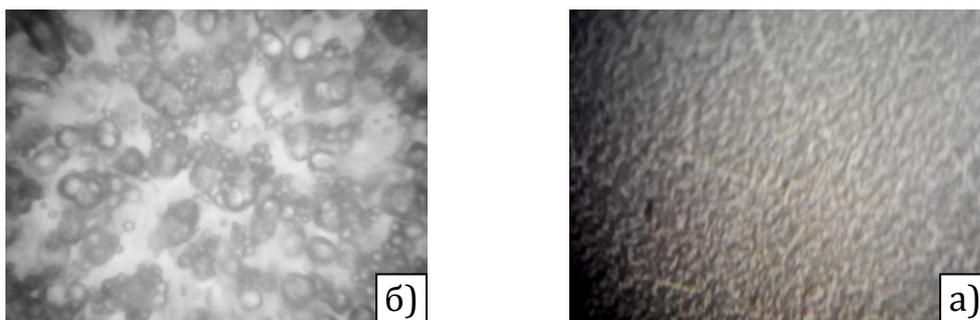
**Рис. 4.5 – Микроструктура однослойных покрытий**

Сушка: а, б - 1 сут. в закрытом объеме; в - 1 сут. в закрытом объеме + 1 сут. на открытом воздухе

Увеличение: а) 56<sup>х</sup>, б) 350<sup>х</sup>, в) 560<sup>х</sup>. Свет проходящий

Действительно, целостность покрытия сохранилась, трещин не наблюдалось и через 2 недели после приготовления. Сушка покрытий на открытом воздухе сразу после приготовления приводила к образованию волосяных трещин (рис.4.6). В результате более активного удаления растворителя из покрытия процесса переконденсации тонких частиц не происходило, поэтому покрытие имело неоднородную структуру и, как следствие, в местах ярко выраженной неоднородности (по границе между цепочками из крупных глобул и цепочками из мелких глобул) развивались трещины.

Сушка двух- и трехслойных покрытий на открытом воздухе также приводила к образованию волосяных трещин, однако отслаивание покрытий не наблюдалось. Под микроскопом были слабо видны трещины верхнего слоя в покрытиях и практически перпендикулярные каждой из них трещины нижнего слоя. По-видимому, такое расположение тонких трещин приводит к компенсации суммарных напряжений и деформаций в покрытии и предотвращает его отслоение.



**Рис. 4.6 – Микроструктура однослойных покрытий**

Увеличение: а) 56<sup>х</sup>, б) 560<sup>х</sup>. Свет, проходящий.

Сушка на открытом воздухе - 2сут.

Таким образом, можно сделать вывод, что условия изменения рН от 4 до 7 и мягкая сушка позволяют реализовать не только самоорганизацию частиц золя в цепочки, но и регулировать их размер за счет процесса переконденсации, сохраняя целостность и эластичность покрытия.

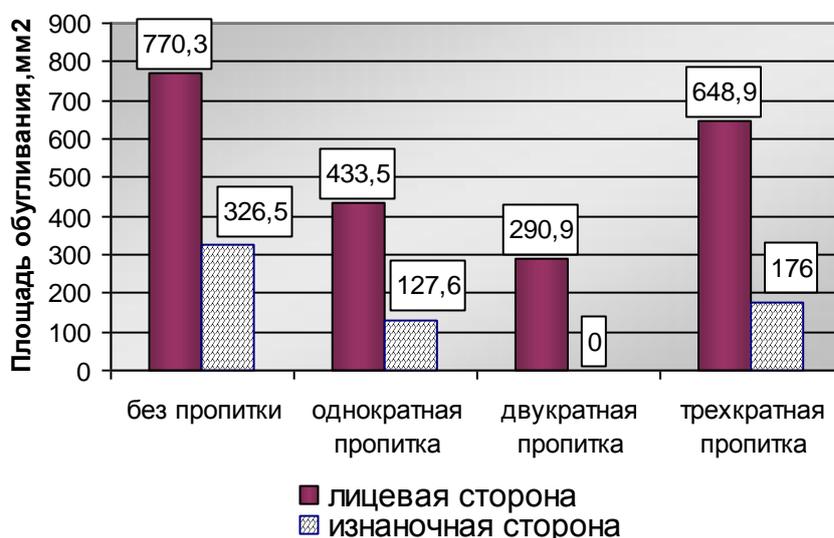
Для сравнения были получены покрытия в условиях более резкого изменения рН (от 3 до 9) и сушки на открытом воздухе. Развитие крупных трещин после сушки в течение 1 сут приводило к практически полному разрушению и отслоения покрытия.

Полученные результаты были использованы при нанесении покрытий по тканям. Исследование пропитанных тканей под микроскопом показало, что при пропитке золь равномерно покрывал каждое отдельное волокно хлопчатобумажной и синтетической нитей. Адгезию покры-

тия по волокнам оценивали косвенно, по степени осыпания покрытия при многократном изгибе ткани и при протирании ее поверхности.

Огнестойкость полученных покрытий исследовали после выдерживания в пламени газовой горелки в течение 5с. Определяли площадь обугленной пятна на лицевой стороне ткани. Учитывая, что величина обугливание зависит не только от степени повреждения ткани, но и от состава газа, определяли площадь повреждения ткани по изменению ее цвета на изнаночной стороне (рис.4.7).

Как видно из рисунка, использование пропитки заметно снижает площадь повреждения ткани. При нанесении одно- и двухслойного покрытия площадь обугливание снижается в 1,5 - 2 раза по сравнению с тканью без пропитки. При использовании трехкратной пропитки толщина покрытия увеличивается. При этом, видимо, часть растворителя остается в покрытии, в результате чего площадь обугливание растет.



**Рис.4.7 – Зависимость площади обугливания ткани от толщины защитного покрытия**

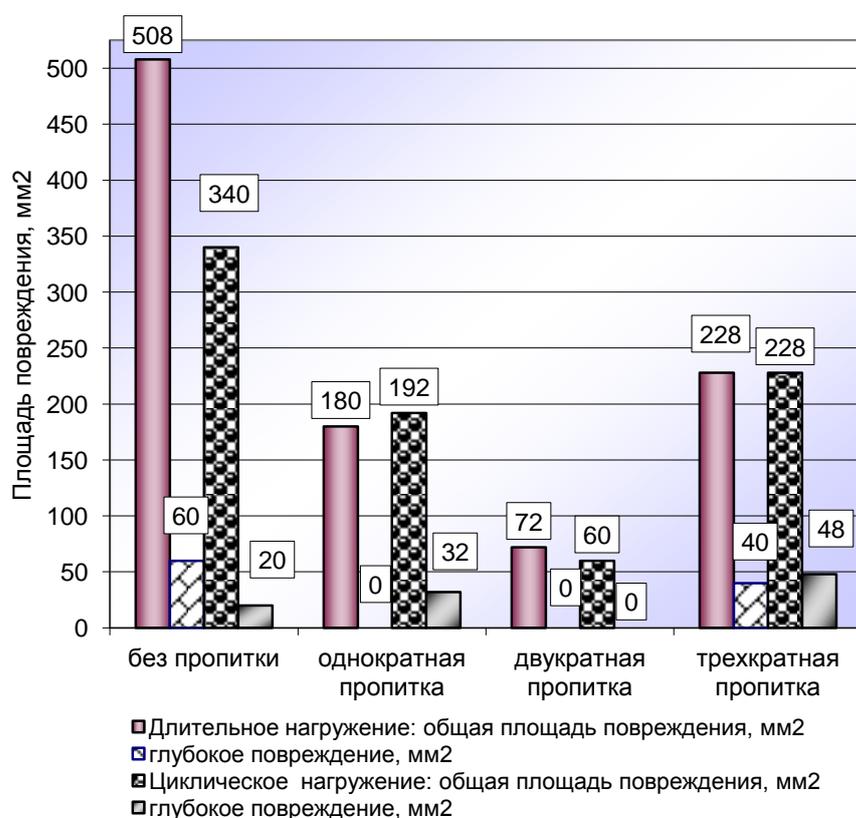
На изнаночной стороне ткани без пропитки в центре пятна термически измененного цвета находилось темно-коричневое пятно глубокого разрушения ткани. Однослойная пропитка ткани обеспечивала снижение площади пятна в 2 раза, использование двукратной пропитки наиболее надежно защищает ткань, так как на изнаночной стороне измененный цвет не наблюдается. После испытаний покрытия не теряют эластичности и окраски. В связи с вышеизложенным было экспериментально установлено оптимальное количество золя для нанесения двухслойного покрытия, а также отработаны параметры нанесения и сушки покрытия.

#### 4.5 Исследование влияния способа нанесения на физико-механические свойства огнестойких покрытий

Испытания на огнестойкость проводили на лабораторной установке, выдерживая образцы в верхней части пламени газовой горелки в течение 5 с. Одну серию образцов подвергали воздействию огня в течение 5 с, вторую - циклическом нагрузке с суммарным временем пребывания в огне 10 с. В ходе испытаний ткань с изнаночной стороны меняла свою окраску с зеленой на светло-желтую, а в местах глубокого повреждения - на темно-коричневую. Общую площадь повреждения определяли как сумму площадей легкого и глубокого повреждения.

Для определения эластичности экспериментальные образцы ткани с покрытиями сушили при 70 °С в течение 2 ч., взвешивали на электронных весах с точностью до 0,0001г и подвергали изгибу, истиранию и комплексной нагрузке (изгиб и истирание). После испытаний образцы встряхивали для удаления отслоившихся частиц покрытия и снова взвешивали и определяли потери массы в процентах.

Результаты влияния вида механической нагрузки на целостность экспериментальных покрытий представлены на рис.4.8.



**Рис.4.9 – Зависимость площади повреждения ткани от количества нанесенных слоев защитного покрытия**

Потери массы образцов снижаются при увеличении количества слоев покрытия, причем в двух- и трехслойном покрытиях они отличаются незначительно. В среднем потери массы в двух- и трехслойных покрытиях составляли примерно 0,2%. Такой низкий процент потерь массы объясняется наличием метильных групп на поверхности гибридного гелевого покрытия, что придает ему частичную гидрофобность. При истирающей нагрузке отслоившиеся частицы покрытия, по-видимому, остаются между нитями и могут адсорбироваться активированной поверхностью в порах покрытия, поэтому огнестойкость покрытий после механической нагрузки не снижается (рис.4.9).

Использование однослойного покрытия значительно снижает общее повреждение от действия пламени горелки независимо от типа тепловой нагрузки (циклической или постоянной). Нанесение двух слоев защитного покрытия значительно снижает общую площадь повреждения ткани и предотвращает глубокое ее повреждение.

При увеличении количества слоев до 3 площадь повреждения возрастает, вероятно, вследствие неполного удаления растворителя при подсушивании промежуточных слоев в процессе нанесения покрытия.

Такая же зависимость наблюдается и при циклическом тепловой нагрузке экспериментальных образцов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности многократного использования пропитанной ткани при непродолжительном контакте с огнем без видимых нарушений его целостности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены научные основы получения золь-гель методом кремнеземистых порошков и материалов на их основе. В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Изучены процессы золе- и гелеобразования в гидролизатах этилсиликата и установлена их взаимосвязь с формированием фазового состава кремнеземистых порошков после термообработки. Степень однородности этилсиликатного золя находится в прямой зависимости от кинетических параметров протекания последовательно-параллельных реакций гидролиза и поликонденсации этилсиликата. Нарушение однородности этилсиликатного геля проявляется в виде образования при термообработке опаловидной стеклофазы, основной причиной появления которой является наличие клатратов воды в структуре геля. Образование клатратов воды обусловлено параллельным протеканием реакций гидролиза и поликонденсации этилсиликата с преимущественным прохождением последней. Предложены технологические приемы снижения содержания опаловидной стеклофазы в синтезируемых порошках.

2. Исследована возможность применения разработанных порошков в качестве наполнителей композиционных стоматологических материалов. Показано влияние содержания опаловидной стеклофазы на показатель преломления синтезируемых порошков и их однородность. Разработаны оптимальные составы порошков и гелевых прекурсоров, позволяющие получать наполнители с показателем преломления, изменяющимся в пределах 1,470-1,510 с шагом 0,01.

3. Показана эффективность применения гибридных гелей  $\text{SiO}_2$  для получения защитных огнестойких покрытий по костюмам пожарных.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mehrotra R. C. Role of metal alkoxides in molecular design of novel oxide ceramic materials by the sol-gel process / R. C Mehrotra // Nat. Acad. Sci. Lett.- 1991.-14.-N4.-P.153-160.
2. Sakka S. Ceramic prodotti da metallorganici / S. Sakka, T. Yokko // Ceramurgia.- 1991.- 21.- N1.- P24-31.
3. Dislich H. Sol-gel yesterday, today and tomorrow / H. Dislich, P. Hinz, N. Arfsten // Glastechn. Ber.- 1989.- 62.- N2.- P.46-51.
4. Livage J. The sol-gel process: present and future / J. Livage // Transform. Organomet. into Common and Exotic Mater.: Des. And Activ.: Proc. NATO Adv. Res. Workshop, Car D'Agde, Sept. 1-5, 1986.- Dordrecht etc., 1988.- P.255-260.
5. Fribering S. E. The microemulsion/gel method / S. E. Fribering // Particul. Sci. And Technol.- 1992.- 10.- N3-4.- P.28.
6. Heinch L. L., West J. K K. The sol-gel process / L. L. Heinch, J. K. West // Chem. Rev.- 1990.- 90.- N1.- P.33-72.
7. Heinch L. L.. Ceramics by the solution-sol-gel-route / L. L. Heinch // Science. - 1987.- 238.- N4834.-P1664-1669.
8. Wills R.R. Siloxanes, silanes, and silazanes in the preparation of ceramics and glasses / R. R. Wills, R. A. Markle, S. P. Mukherjee // Amer. Ceram Soc. Bull.- 1973.- 62.- N8.- P.904-911.
9. Mess D. Sol-gel derived thermal spray powders: flow properties and characterization of sprayed coatings / D. Mess, K. S. Cole, G. A. Bancke // Brit. Ceram. Proc. - 1991. - N47. - P.53.
10. Haas P.A. Gel processes for preparing ceramics and glasses / P.A. Haas // Chem. Eng. Progr.-1989.- 25.- N4.- P44-52.
11. Colomban Ph. Chemical and sol-gel processes: the elaboration of ultrafine powders / Ph. Colomban // Ind. Ceram.- 1985.- N3.- P.186-196.
12. Klein L.C. Sol-gel technology update / L.C. Klein // Glass Ind.- 1982.- 63.- N5.- P.27-29.
13. Nomiya Y. Present state and future prospects for the colloid process for fine ceramics / Y. Nomiya // J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.- 1989.- 97.- N4.- P.21-29.
14. Woodhead J.L. Sol-gel processes for the preparation of electrically conducting ceramic powders / J. L. Woodhead, D. L. Segal // Proc. Brit. Ceram. Soc. - 1985.- N36.- P.123-128.
15. Pierre A.C. Sol-gel processing of ceramic powders / A.C. Pierre // Amer. Ceram. Soc. Bull.- 1991.- 70.- N8.- P.1281-1288.
16. Turner C.W. Sol-gel process – principles and applications / C. W. Turner // Amer. Ceram. Soc. Bull.- 1991.- 70.- N9.- P.1287-1490.
17. Livage J. Les procedes sol-gel, un nouveau mode d'elaboration des materiaux ceramiques / J. Livage // Courr. CNRS.- 1988 - 1989.- N71.- P.29-30.

18. Segal D.L. New developments in gel processing / D.L. Segal, J. L. Woodhead // Novel. Ceram. Fabr. Process, and Appl. Meet. Basic Sci. Sec. Inst. Ceram, Cambridge, 9-11 Apr., 1986.- Stoke-on-Trent., 1986.- P. 245-250.
19. Livage J. Chemical synthesis of fine powders / J. Livage, J. Henry, J.P. Jolivet // J. Mater. Science.- 1991.- 13.- N3.- P.233-254.
20. Prassas M., Hench L.L. Physical chemical factors in sol-gel processing / M. Prassas, L.L. Hench // Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Composites.- N.Y.e.a., 1984.- P.100-125.
21. Заявка 2302313 Япония, МКИ<sup>5</sup> C01 В 33/26, С 04 В 35/18. Получение тонких частиц муллита / Н.Таханаси, С.Тэрухио - Заявл.16.05.89, опубл. 14.12.90.
22. Takashi O. Preparations of monodisperse, spherical alumina powders from alkoxides / O. Takashi, N. Hidenori, Y. Terukai // J. Amer. Ceram. Soc.- 1991.- 74.- N9.- P2263-2269.
23. Sheppard L.M. International trends in powder technology / L. M. Sheppard // Amer. Ceram. Soc. Bull. - 1989.- 68.- N5.- P.979-985.
24. Messing G.L. Synthesis of ceramic powders from metal alkoxides / G. L. Messing, W. T. Minehan // J. Ceram. Soc. Jap.- 1991.- 99.- N10.- P.1036-1046.
25. Хирано С. Синтез керамических частиц из алкоксидов металлов / С. Хирано, Т. Хаяси // Кагаку то когё, Chem. and Chem.Ind.- 1986.- 39.- N8.- P.620-621.
26. Дудкин Б.Н. Основные закономерности формирования наночастиц в золях оксидов алюминия, кремния и титана / Б. Н. Дудкин, С. А. Макаров, В. В. Сталюгин // Физико-хим. проблемы создания конструкц. керам. материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез.док. IV Всероссийской конф., Сыктывкар, 2001.- С.120-121.
27. Sol-gel process yields fine-diameter, high purity silicon-carbide powders // Adv. Mater.- 1990.- 12.- N16.- P.6
28. Livage J. Sol-gel processing of metal oxides / J. Livage // Chem. Sci.- 1988.- 28.- N1.-P.9-13.
29. Chosh N.N. Aqueous sol-gel synthesis of nanostructured spodumene and mullite ceramic powders / N.N. Chosh // 103<sup>rd</sup> Annual Meeting and Exposition, Indianapolis, Indiana, Apr.22-25, 2001: Abstracts, Amer. Ceram.Soc., Westerville (Ohio): Amer. Ceram. Soc.- 2001.- P.130.
30. Неймарк И.Е. Силикагель: его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.
31. Айлер Р. Химия кремнезема / Айлер Р. [ Пер. с англ.]. —М.: Мир, 1982. — в 2-х ч.
32. Слиякова И.Е., Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И.Е. Слиякова, Т.И. Денисова – К: Наукова думка, 1988.-192 с.

33. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии / Г. Д. Семченко – Харьков: БИ, 1997. – 144 с.

34. Андреева Е. П. Исследование коллоидно-химических процессов в водных дисперсиях этоксисилоксанов / Е. П. Андреева О. В. Тихонова, С. П. Муравьева // Коллоид. ж. – 1982. – Т. 45.– № 2.–С. 195.

35. Литье по выплавляемым моделям / В. Н. Иванов, С. Н. Казеннов, Б. С. Курчман и др. / Под ред. Я. И. Шкленника, В. А. Озерова – 3-изд. – М.: Машиностроение, 1984.–408 с.

36. Полифункциональные элементоорганические покрытия / Под ред. А. А. Пащенко — К.: Вища школа, 1987.—198 с.

37. Пащенко А. А. Кремнеорганические защитные покрытия / А. А. Пащенко, М. Г. Воронков — К.: Техніка, 1969.— 252 с.

38. Brinker C. J. Sol-gel transition in simple silicates: Glasses and Glass ceramics from Gels. Proc. Int. Works op., Padova, Oct. 8-9, 1981 / C. J. Brinker, K. D. Keeber, D. Schaeber // J. Non-Cryst. Solids – 1982. – P. 104-109.

39. Шалумов Б. З. Диоксид кремния легированный оксидом бора / Б. З. Шалумов, В. В. Дьякова, Е. А. Рябенко // Химия и технология особо чистых веществ для волоконной оптики. – М., 1980. – С. 37-43

41. Шейнфайн Р.Ю. Влияние минеральной кислоты как среды старения на пористую структуру силикагеля / Р. Ю. Шейнфайн, О. П. Стась, Т. Ф. Маковская // Коллоид. ж. - 1972.- Т. 34.- № 6.- С. 1169 - 1171.

42. Huang Wen Lai. Effect of HCl in a two-step sol-gel process using TEOS / Wen Lai Huang, Kai Ming Kiang, Shou Ren Gu. // j. Non-Cryst. Solids. – 1999. 258. – № 1 – 3. – P. 234 – 238.

43 Пат. 5944866 США, МПК<sup>6</sup> С 03 В 8/02 Fabrication including sol-gel processing // Chen You-Lung, Patel Sanjay, Valdes J. L; Lucent Technologies Inc.— №09/089859; Заявл. 03.06.1998; Опубл. 31.08.1999; НПК 65/395.

44. J. Cihlar. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 2. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40) / J. Cihlar. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 70, Issue 3, 31 March 1993, Pages 253-268.

45. J. Cihlar. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 3. Hydrolysis and polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40) in the presence of water colloidal silica sols / J. Cihlar. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 70, Issue 3, 31 March 1993, Pages 269-276.

46. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений/ Соммер Л.; [Пер. с англ.] – М.: Мир, 1966. – 190 с.

47. Методы элементоорганической химии. Кремний / Андрианов К. А. – М.: Наука, 1968. – 699 с.

48. Воронков М. Г. Силоксановая связь /М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск: Наука, 1976. – 414 с.

49. Воронков М.Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si-O в силикатах / М. Г. Воронков // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 138.–№ 1.– С. 106-109.

50. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремневых кислот / В. В. Стрелко // Коллоид. ж.—1970. – Т. 32.–№ 3.–С. 430-436.

51. Стрелко В.В. Классификация реакций с участием поверхности дисперсных кремнеземов и исследование процессов замещения водорода, связанного с поверхностными атомами кремния / В. В. Стрелко, В. А. Каниболоцкий // Коллоид. ж. — 1970. – Т. 33.–№ 5.–С. 750-756.

52. Мицюк Б.М. Изменение электроакцепторных свойств кремния в процессе полимеризации кремневой кислоты / Б.М. Мицюк // Коллоид. ж.- 1974. – Т. 36 – № 4.– С. 800-801.

53. Стражеско Д. И. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / Д. И. Стражеско, Э. Д. Скрипник, В. В. Стрелко. – Л.: Наука, 1971.– С 105.

54. Мышляева Л. В. Аналитическая химия кремния / Л. В. Мышляева, В. В. Краснощеков – М.: Наука, 1972. – 210 с.

55. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / А. А. Чуйко, Ю. И. Горлов – Киев: Наукова думка, 1992.– 248 с.

56. Чукин Г. Д. ИК спектры и строение силикагелей и аэросилов / Г. Д. Чукин, А. И. Апрецова // ЖПС. – 1989. – Т. 50. – № 4.– С. 639-646.

57. Кольцов С.И. Силикагель, его строение и химические свойства / С. И. Кольцов, В. Б. Алесковский – Л.: Госхимиздат, 1963. – 96 с.

58. Чукин Г.Д., Малевич В.И. Инфракрасные спектры кремнезема / Г. Д. Чукин, В. И. Малевич // ЖПС. – 1977. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 294-301.

59. Чукин Г.Д. Изучение свойств поверхности фторированного силикагеля методом ИК спектроскопии / Г. Д. Чукин // ЖПС. – 1974. – Т. 21. – Вып. 5. - № 11. – С. 879-884.

60. Высоцкий З. З. О роли реакций полимеризации и деполимеризации кремневой кислоты в процессах образования и перестройки скелетов гелей / З.З. Высоцкий, В. И. Галинская, В. И. Колычев, и др. // Адсорбция и адсорбенты. – К.: Наукова думка, 1972. – Вып. 1.- С. 46 - 55.

61. Шейнфайн Р.Ю. Роль старения гидрогеля кремниевой кислоты в формировании пористой структуры силикагеля / Р. Ю. Шейнфайн, И. Е. Неймарк // Адсорбция и адсорбенты. – К.: Наукова думка, 1972. – Вып. 1.- С. 55-59.

62. Шабанова Н.А., Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидрозоле кремнезема / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, Ю. Г. Фролов // Коллоид. ж.– 1984. – Т. 51. - № 5.–С. 986 - 993.

63. Конторович С.И. Влияние температуры на кинетику синерезиса кислых и щелочных гидрогелей поликремниевых кислот /

С. И. Конторович, Т. П. Пономарева, Л. Н. Соколова, и др. // Коллоид. ж. – 1988. – Т. 50. – № 6. – С. 1100-1104.

64. Конторович С.И. Влияние температуры на кинетику поликонденсации кремневой кислоты / С. И. Конторович, Л. Н. Соколова, Т. П. Пономарева // Коллоид. ж. – 1984. – Т. 46. – № 1. – С. 127-130.

65. Фролов Ю.Г. Кинетика образования и самопроизвольного диспергирования геля кремниевой кислоты / Ю. Г. Фролов, Н. А. Шабанова, Т. В. Савочкина // Коллоид. ж. – 1983. – Т. – № 1. – С. 1015-1018.

66. Сазонов А.М. Изучение старения гидрозоля кремнезема методом протонной магнитной релаксации / А.М. Сазонов // Коллоид. ж. – 1988. – Т. 50. – № 2. – С. 386-389.

67. Фролов Ю.Г. Влияние электролитов на устойчивость и гелеобразование гидрозоля кремнезема / Ю.Г. Фролов, Н.А. Шабанова, Т.В. Савочкина // Коллоид. ж. – 1983. – Т. 45. – № 3. – С. 509-514.

68. Шабанова Н.А. Влияние начальных условий на кинетику гелеобразования в гидрозолях кремнезема / Н. А. Шабанова, Е. Ю. Кодинцева // Коллоид. ж. – 1990. – Т. 52. – № 3. – С. 553-558.

69. Фролов Ю.Г. Закономерности изменения вязкости гидрозоля кремнезема / Ю. Г. Фролов, Н. А. Шабанова, С. И. Молодчикова // Коллоид. ж. – 1983. – Т. 45. – № 5. – С. 970-974.

70. Шабанова Н. А. Процесс перехода золя в гель и ксерогель в коллоидном кремнеземе / Н. А. Шабанова, Н. В. Труханова // Коллоид. ж. – 1989. – Т. 51. – № 6. – С. 1157-1163.

71. Ахтеров В. М. Кинетика образования агрегатов частиц в высококонцентрированных дисперсных системах / В. М. Ахтеров, Н. Б. Урьев // Коллоид. ж. – 1987. – Т. 49. – № 2. – С. 232-238.

72. Фролов Ю. Г. Определение термодинамических параметров гидрозоля кремнезема методом светорассеяния / Ю. Г. Фролов, Г. А. Дворецков., С. Б. Тарасов // Коллоид. ж. – 1984. – Т. 46. – № 5. – С. 971-975.

73. Фролов Ю. Г. Влияние температуры и рН на конденсацию кремниевой кислоты в водной среде / Ю. Г. Фролов., Н. А. Шабанова В. В. Попов // Коллоид. ж. – 1983. – Т. 45. – № 1. – С. 179-183.

74. Фролов Ю.Г. Поликонденсация кремниевой кислоты в водной среде. Влияние концентрации кремниевой кислоты / Ю.Г. Фролов, Н. А. Шабанова, В. В. Попов // Коллоид. ж. – 1983. – Т. 45. – № 2. – С. 382-386.

75. Конторович С.И. Изменение модуля упругости гидрогелей поликремниевых кислот в ходе синерезиса / С. И. Конторович, Т. П. Пономарева, Л. Н. Соколова // Коллоид. ж. – 1988. – Т. 50. – № 5. – С. 1010 - 1011.

76. Фролов Ю. Г. Сенсibiliрующее действие спиртов при коагуляции гидрозоля кремнезема электролитами / Ю. Г. Фролов,

Н. А. Шабанова, С. И. Молодчикова // Коллоид. ж. – 1984. – Т. 46. – № 4. – С. 818 - 821.

77. Шабанова Н.А. Электроповерхностные свойства и вязкость гидрозоля кремнезема с различными стабилизирующими гидроксидами / Н. А. Шабанова, С. И. Молодчикова, Ю. Г. Фролов // Коллоид. ж.–1985. – Т. 47.– № 1.– С. 215 - 218.

78. Шабанова Н.А. Влияние электролитов на поликонденсацию кремниевой кислоты / Н.А. Шабанова, В. В. Попов, Ю. Г. Фролов // Коллоид. ж. – 1984. – Т. 46. – № 4. – С. 749 - 754.

79. Al-Yarsha Y.M.M. Mullite formation from ethyl silicate and aluminum chlorides / Y.M.M. Al-Yarsha, K.D.Biddle, A.K. Das, T.J. Davies // J. Mater. Sci. - 1985.- 20.- N5.- P.1773 - 1781.

80. Камийа К. Получение оксидных стекол из алкоголятов металлов методом золь-гель. Исследование силоксановых полимеров, получаемых при гидролизе  $(C_2H_5O)_4Si$  / К.Камийа, Т.Йоко, С.Сакка // Ж. керам. об-ва Японии.- 1984.- т.92.- N5.- С.242 - 247.

81. Тошиюки М. Получение порошков  $ZrSiO_4$  золь-гель способом. Ч.4. Получение из коллоидных  $SiO_2$  и  $ZrOCl_2$  / М. Тошиюки, Х. Хирокуни, И. Йошимицу // Ж. керам. об-ва Японии.- 1991.- 99.- N3.- С.227 - 232.

82. Kordas G. Effects of water content on gel structure and sol-to-gel transformations / G. Kordas, L. C. Klein // Sci. Ceram. Chem. Process: Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses, and Composites, Palm Coast, Fla, Febr.25-March, 1 1985, New York e.a., 1986.- P.108-112.

83. Boonstra A.H. The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step  $SiO_2$  sol-gel process / A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards // J. Non-Cryst. Solids.- 1988.- 105.- N3.- С.207 - 213.

84. Богданович Л.И. Хроматографический анализ этилсиликата и его гидролизированных растворов / Л. И. Богданович, Л. А. Житкова, Н. С. Старикова // Литейное производство.- 1976.- №12.- С.24 - 26.

85. А.с. № 827495 СССР, МКИ С 08 G 77/02. Способ получения этилсиликатного связующего / В.Т. Загоскин, Г.Д. Семченко, В.А. Скакун, Ю.В. Кинаш, И.И. Лавриненко – Заявл. 17.04.79; опубл. 7.05.81. - Бюл. № 17.

86. Zelinski V.J.J. Gel technology in ceramics / V. J. J. Zelinski,, D. R. Uhlmann // J. Phys. and Chem. Solids.- 1984.- v.45.- N10.-p.1069 - 1090.

87. Каничи К. Получение оксидных стекол из алкоголятов металлов методом золь-гель. Исследование силоксановых полимеров, получаемых при гидролизе  $Si(OC_2H_5)_4$  / К. Каничи, Й. Тошинобу, С.Сумио // Ёгё кёкай-си, Yogyo kyokaishi, J. Ceram. Soc. Jap.- 1984.- 92.- N5.- P.241 - 247.

88. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В. Н. Зайцев.- Харьков: Фолио, 1997.- 240с.

89. Высоцкий З.З. Изоэлектрическое состояние дисперсных кремнеземов и обмен ионов на них в кислых растворах / З. З. Высоцкий, Д. Н. Стражеско // Адсорбция и адсорбенты.- 1972.- №1.- С.36 - 46.

90. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов / И. Е. Неймарк.- Киев: Наукова думка, 1982-216 с.

91. Н.Э.Юрченко. Применение инфракрасной спектроскопии для контроля процесса гидролиза этилсиликата / Н. Э. Юрченко, Л. Е. Меркульева, Б. Т. Танкелевич // Литейное производство.- 1970.- №4.- с.44 - 46.

92. Lippert J.L. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicate formation / J. L. Lippert, S. V. Melpolder, L. M. Kelts // J. Non-Cryst.Solids.- 1988.- 104.- N1.- P.139 -147.

94. Лазарев В. Б. Исследование гидролиза тетраэтоксисилана методом спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H / В. Б. Лазарев, С. Г. Амбарцумян, В. И. Привалов // Высокочистые вещества.- 1989.- №1- С.43 - 50.

95. Sivanada J.S. Study of tetraethyl orthosilicate hydrolysis by in situ generation of water / J. S. Sivanada // J. Amer. Ceram. Soc.- 1997. - N11.- P.298 - 300.

96. Boonstra A.H. Hydrolysis-condensation reactions in the acid step of a two-step silica sol-gel process, investigated with <sup>29</sup>Si NMR at -75°C / A. H. Boonstra, T. A. M. Bernards // J. Non-Cryst. Solids.- 1989.- 103.- N3.- P.249 - 259.

97. Klemperer W.G. Molecular growth pathways in silica sol-gel polymerization / W. G. Klemperer, S. D. Ramamurth // Polym. Mater. Sci. and Eng. Proc. ACS. Div. Polym. Mater. Sci. and Eng. vol.56: Spring Meet., Denver, Colo, 1987 – Washington.-D.C, 1987. - P.858.

98. Расторгуев Ю.И. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана / Ю. И. Расторгуев, Г. Ф. Сметанина, А. И. Кузнецов // Ж. прикл. химии.- 1988. - 99. - № 2-3. - С.1424 - 1426.

99. Taylor A. Sol-gel mechanisms / A.Taylor, D. Holland //2<sup>nd</sup> Int. Conf. Eur. Glass Sci and Technol., Venice 21-24 June 1993 : Timetable and Abstr.- Venezia, 1993. - P.8 - 9.

100. Sekiya H. Ultrasonic velocity and absorption in sol-gel transition / H. Sekiya, K. Tanaka // Repts Progr. Polym. Phys. Jap.- 1989.- 32.- P.53 -54.

101. Шабанова Н.А. Влияние электролитов и pH на структурообразование в гидрозолях кремнезема / Н. А. Шабанова, Ю. Б. Фролов, Т. В.Савочкина // Изв. вузов. Химия и хим.технология.- 1984.- 27.- вып.27.- С.830 - 832.

102. Шабанова Н.А. Обратимая флокуляция гидрозолей кремнезема анионными полиэлектролитами / Н. А. Шабанова, Н. Г. Медведкова, И. А.Силос // Изв. вузов. Химия и хим.технология.- 1988. - 31. - вып.8. - С.74 - 77.

103. Guizard C. Sol-to-gel transition in reversed micelles microemulsions. I. A new route to produce monolithic metal-organic derived gels / C. Guizard, M. Stiton, A. Jarbot // Better Ceram. Through Chem.: 3<sup>rd</sup> Mater. Res. Soc. Symp.- Reno.- Nov. 5-9 1988.- Pittsburg, 1988.- P.115 - 120.

104. Конторович С.И. Влияние температуры на кинетику синерезиса кислых и щелочных гидрогелей поликремниевых кислот / С. И. Конторович, Т. П. Пономарева, Л. Н. Соколова и др. // Коллоидный журнал.- 1988.- 50.- №6.- С.1100 - 1104.

105. Бойков Ю.И. Исследование дегидроксилирования и спекания силикагелей методом ИКС / Ю. И. Бойков, А. В. Волков, А. В. Киселев и др. // Коллоидный журнал.- 1976.- 38.- N2.- С.240 - 244.

106. Шамриков В.М. Исследование кинетики старения гидрогеля кремниевой кислоты / В. М. Шамриков, В. М. Стружко, В. И. Малкиман и др. // Коллоидный журнал.- 1984.- 46.- №3.- С.604 - 606.

107. Скородумова О.Б. Кристаллизация SiO<sub>2</sub> из гелей на основе этилсиликата / О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко, Я. Н. Гончаренко и др. // Стекло и керамика.- 2001.- №1.- С30 - 32.

108. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев Л.: Наука, 1968. - 347с.

109. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Пушкарь Д.С., Семченко Г.Д. Получение кремнеземистых наполнителей для стоматологических композиционных материалов / Я. Н. Гончаренко О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко [ и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. - 2001.- №9. - С.21 - 24.

110. Лазаренко Е.К. Курс минералогии / Е. К. Лазаренко - М. : Высшая школа, 1971. - 608с.

111. Бетехтин А.Г. Минералогия / А. Г. Бетехтин - М.:изд-во геол. л-ры, 1950.

112. Херблат К. Минералогия по системе Дэна / К. Херблат, К. Клейн - М.: Недра, 1982. - 728с.

113. Kordas G. Effects of water content on gel structure and sol-to-gel transformations / G. Kordas, L. C. Klein // 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses, and Composites, Palm Coast, Fla, Febr.25-March,1 1985, New York e.a., 1986.- P.108 - 112.

114. Макаренко В.В. Термографическое исследование комбинированных связующих композиционных материалов / В. В. Макаренко, О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. - 2004. - №1. - С.24 - 27.

115. Скородумова О.Б. Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, Л. П. Колесниченко [и др.] // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.- Харьков, 2000.- вып.123.- С81 - 84.

116. Tsai M.T. Characterization of nanocrystalline forsterite fiber synthesized via the sol-gel process / M. T. Tsai // J. Amer. Ceram. Soc.- 2002.- 85.- N2.- P.453 - 458.

117. Скородумова О.Б. Измельчение кремнеземистых порошков с золь-гель предысторией / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, Г. Д. Семченко, В. С. Толстой // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. - Харьков, 2000. - вып.105.- С.12 - 16.

118. Конторович С.И. Эффект осмотического сжатия агрегатов первичных частиц кремнезема в коллоидном растворе / С. И. Конторович, В. Г. Кононенко, Е. Д. Щукин // Коллоидный журнал. - 1981.- 43.- N5. - С.980 - 981.

119. Семченко Г.Д. Исследование эффективности измельчения кремнеземистых порошков с «золь-гель» предысторией / Г. Д. Семченко, О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко [и др.] // Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения: Сб. научн. трудов.- Одесса.- 1998.- Т.1.- С.36-40.

120. Nienwenkamp, Zrs. Kr., 92, 82, 1935.

121. Jay, Min. May., 27, 54, 1944.

122. Kotter, Sborn. Stat. geol. ist. Ceskoslov. rep., 16, 401, 1949.

123. Demiralp E. New interatomik potentials for silica / E. Demiralp, T. Cagin, T. Huff // 18<sup>th</sup> International Congress on Glass, San Francisco, Calif., July 5-10, 1998: 1CG XVIII Meet Iuide, Westerville, Ohio: Amer. Ceram. 1988.- С. АВ 115.

124. Скородумова О.Б. Получение сферического кремнеземистого наполнителя из этилсиликатных гелів / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».- Харків, 2002.- №17.- С.3 - 8.

125. Косняну К. Литье в керамические формы / К. Косняну, М. Видя [пер. с рум.], М.: Машиностроение, 1980.- 199с.

126. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими цепями молекул / К. А. Андрианов - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 326с.

127. Петрашко А.И. Изучение основных факторов, определяющих механизм полимеризации органосилоксановых олигомеров / А. И. Петрашко, А. А. Жданов, К. А. Андрианов // Изв. Ан СССР. Сер. хим.- 1966.- №6.- С.1005 - 1009.

128. Sakka S. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal Alkoxides in relation to the formation of glass fiber and films / S. Sakka, K. Kamija // J. Non-Cryst. Solids.- 1982.- 48.- N1.- P.31 - 46.

129. Гончаренко Я.Н. Исследование оптических свойств кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС - Al(OH)<sub>3</sub> / Я. Н. Гончаренко, О. Б. Скородумова, С. И. Нейковский // Вопросы химии и химической технологии.- 2001.- №2.- с.64 - 67.

130. Скородумова О.Б. Получение волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, М. П. Качоманова [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004.- №4.- С.124 - 127.

131. Рыщенко М.И. Ультрадисперсные порошки и материалы на их основе в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2$  / М. И. Рыщенко, Г. Д. Семченко, О. Б. Скородумова // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка.- 2006.- №22.- С.95 - 99.

132. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М. Т. Брык – М.: Химия, 1989. – 192с.

133. Рузе Д.Н. Что такое компомер / Д. Н. Рузе // Стоматолог.- 2000.- №3.- С.27 - 28.

134. Скородумова О. Б. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы / О. Б. Скородумова, И. В. Городничева, М. П. Качоманова [и др.] // Вестник Национального технического университета “ХПИ”.- Харьков, 2005.- №27.- С.37 - 42.

135. Создание неорганического синтетического модифицированного наполнителя с заданными оптическими свойствами / Харьковский госуд. политехн. ун-т., № ГР: 0189U.0075928.- Харьков, 1990.- 54с.

136. Корубо Т. Керамические биоматериалы / Т. Корубо // Химия.- 1988.- 43.- №1.- С.66 - 67.

137. Джонс Д.В. Композитные материалы / Д. В. Джонс // Стоматолог.- 2000.- №1-2.- С.32 - 34.

138. Заявка №63-174909 (Япония). Получение модели зуба / Т. Сибуя, И. Морита, А. Мацуи - Конай тонке кахо.-сер.3(2).-1988.- 59.- С.107 - 110.

139. Ceramics and material science // Techno Jap.- 1988.- 21.- N3.-p.78 - 79.

140. Заявка №1115849 (Япония). Стеклокерамика для зубных коронок / К. Исидзава, М. Мотида, Н. Канэко - Конай тонке кохо.- сер. 3(1), 1989.- 29.- С.289 -293.

141. Заявка № 62-56336. (Япония). Производство закристаллизованного стекла  $CaO - Al_2O_3 - P_2O_5$  / А. Ватанабэ, Й. Такэути, С. Кихара, М. Мицуфуде - Кюсю Тайка конга к.к.-1985.

142. Миара П. Эстетические принципы реставрации вкладками и накладками, изготовленными из “непрямых” композиционных материалов второго поколения / П. Миара // Стоматолог.- 2001.- №8.- С.16 - 23.

143. Dickerson W.G. The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge / W. G. Dickerson, P. Rmaldi // Pract. Periodont. Aestet. Dent.- 1996.- 7.- P.1- 4.

144. Уголева С. Композиционные пломбировочные материалы / С. Уголева // Новое в стоматологии.- 1995 (31).- № 1.-С. 4 - 8.

145. Каральник Д. М. Высоконаполненный материал «Аиродент-02» для пластмассовых облицовок цельнолитых мостовидных протезов / Д. М. Каральник, Т. Ф. Сутугина, И. Я. Поюровская [и др.] // Стоматология.- 1987.- Т. 66. - № 1.- С. 61 - 62.

146. Логвинков С.М. Возможности спекания  $ZrO_2$  с добавками в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  с позиций термодинамики / С. М. Логвинков, О. Б. Скородумова, И. В. Городничева [и др.] // Зб. наук. праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". - Харків, 2004.- №104.- С.114 - 119.

147. Диккерсон В. Эстетическая и функциональная методика прямого пломбирования светополимеризующимися композитными материалами / В. Диккерсон // Новое в стоматологии.- 1996.- № 2.- С.42 - 43.

148. Почерняев А.И. Новое в композитных технологиях для стоматологии / А. И. Почерняев, В. К. Шевченко, В. С. Москаленко, А. А. Медведовский // Стоматолог.- 1998.- №3.-С.46 - 52.

149. Гончаренко Я.Н. Биокерамические материалы для медицинских целей / Я. Н. Гончаренко // Українське Гончарство: Зб. наук. праць - Опішне.- 1999.- Кн. 4.- С.262 - 269.

150. Nomiya Y. Present state and future prospects for the colloid process for fine ceramics / Y. Nomiya // J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.- 1989.- 97, N4.- P.21 - 29.

151. Ulrich D.R. Sol-gel process / D. R. Ulrich // Polym.Mater. Sci. and Eng. Proc. ACS Div. Polym. Mater.: Sci and Eng. Vol.53: Fall Meet, Chicago, I11, 1985, Washigton, D.C., 1985, 208p.

152. Hench L.L. Concepts of ultrastructure processing / L. L. Hench // Ultrastruct. Process. Ceram., Glasses and Composites. - New York, 1984.- P.3 - 5.

153. Bulent Y.E. Formation and modification of oxide networks by chemical polymerization / Y. E. Bulent // Deflect. Prop. And Process. High-Tech. Nonmetallic Mater. Symp., Boston, Mass, Nov.14-17, 1983, New York e.a., 1984, p.291 - 297.

154. Krieger J. Sol-gel process set for commercialization / J. Krieger // Chem. and Eng. News.- 1992.- 70.- N29.- P.22 - 23.

155. Гончаренко Я.Н. Влияние Li, Ca, Mg, Zr, Al-содержащих добавок на оптические свойства кремнеземистого наполнителя композиционных стоматологических материалов / Я. Н. Гончаренко, О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко // Сб. науч. трудов ОАО «УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного».- Харьков, 2001.- №101.-с.191-196.

156. Патент UA №62986 C2 Україна, МКИ 7 C01B33/12, 33/14, 33/155 Спосіб одержання легованого кремнеземистого порошку: Пат. №62986 C2 Україна, МКИ7 C01B33/12, 33/14,33/155. Я.М.Гончаренко, О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко. (Украина); НТУ "ХПИ".- №2000063388; Заявл.09.09.00; Опубл. 15.01.04, Бюл. №1.- 3 с.

157. Скородумова О.Б. Проблемы повышения однородности гетерогенных гелей-прекурсоров керамики в системе  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2/$

О. Б. Скородумова, И. В. Городничева // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків, 2005. - №51.- С.174 - 178.

158. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния: А.с.1781995, SU, МКИ 6 С 04 В 35/58, 41/84. /Г. Д. Семченко, Е. Е. Старолат, О. Б. Скородумова, Ю. Г. Гогоци.– №4841380/33; Заявл.21.06.90; Опубл. 10.03.96, Бюл. №10.- 4 с.

159. Скородумова О.Б. Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии/О. Б. Скородумова, М. П. Качоманова, И. В. Городничева, Я. Н. Гончаренко // Збірник наукових праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А.С.Бережного” - Харків, 2005.- № 105.- С.150 - 157.

160. Пат. на изобретение 2203993; РФ, МПК СD06 М15/643, 15/248, С08К 21/14. Огнестойкий текстильный материал / Журко А. В., Хелевин Р. Н., Никитин Ю. А. № 2001135972/04; опубл. 15.07.03; Бюл. №14.

161. Пат. на изобретение 2265683; РФ, МПК С2D06 М15/693, 15/248, С09К 21/14. Композиция для получения огнестойких текстильных материалов / Журко А. В., Хелевин Р. Н., Уткин Г. В., - 2003136901/04; заявл. 22.12.03; опубл. 10.12.05; Бюл. №34.

162. Пат. на изобретение 22512342; РФ, МПК С09D 183/06, D0 15/693, D06M15/643, С09К 21/14. Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для покрытия текстильного материала / Хелевина О. Г., Малясова А. С. - № 2012153274/05; заявл. 12.12.12; опубл. 10.04.13; Бюл. №10.

163. Абдулин И. А. Разработка огнезащитного состава для текстильных материалов / И. А. Абдулин, З. З. Валиева, Н. Х. Валеев // Вестник Казанского технологического университета.- 2010.- №10.- С.534 – 537.

164. Тарануха Я. А., Каратеев А. М. Придание огнезащитных свойств тканевым материалам на основе натуральных и синтетических волокон / Я. А. Тарануха, А. М. Каратеев // Интегрированные технологии и энергосбережение.- 2006.- №4.- С.37 – 42.

165. Тарахно Е. В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е. В. Тарахно, Л. А. Андрющенко, А. М. Кудин, Л. Н. Трефилова // Проблемы пожарной безопасности. Сб. научн. трудов.- 2014.- вып.36. - С.243 – 258.

166. Patent 4792480 USA/ Laminate Material for Use in Protective Clothing / Paul X. Freund, Sheridan J. Rodgers, Cristopher J. Kairys. – МПК В32 В 27/00, 20.12.1988.

167. Пат. 2082469 РФ, МПК А62 В17/00, А41В 13/00/ Арефьев Л. Е., Белицин М. Н., Брагин В. И., Выгодин В. А., Садкова Н. А. Материал для теплозащитной одежды. Заявка № 95119286/02, заявл. 16.11.95, опубл. 27.06.97.

168. Пат. на изобретение 2201352 С1; РФ, МПК: В2В27/04, А62В17/00. Теплостойкий защитный материал / Смирнова Е. Л., Лукашевский А. В., Шемаков А. В., № 200111135972/04; заявл. 25.12.2001; опубл. 27.03.2003.

169. Скородумова О.Б. Исследование процессов термодеструкции волокнообразующих золь-этилсиликата методом ДТА / О. Б. Скородумова, И. Е. Кухарева, И. В. Шуба // Вопросы химии и химической технологии.- 2009.- №6.- С.148 – 150.

*Навчальне видання*

**Скородумова** Ольга Борисівна

**Тарахно** Олена Віталіївна

**Олійник** Дарина Юріївна

**Гончаренко** Яна Миколаївна

**Шуба** Ірина Володимирівна

**КЕРАМІЧНІ, КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ І ВОГНЕСТІЙКІ  
ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ ГЕЛІВ**

*Монографія*

Підписано до друку 06.07.17 . Формат 60x84/16.

Папір 80 г/м<sup>2</sup>. Друк ризограф. Ум.друк. арк. 6,4.

Тираж 300 прим. Вид. № 27/17. Зам.№ 27/17 Обл.вид арк. 4,8.

Сектор редакційно-видавничої діяльності

Національного університету цивільного захисту України

61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94

[www.nuczu.edu.ua](http://www.nuczu.edu.ua)