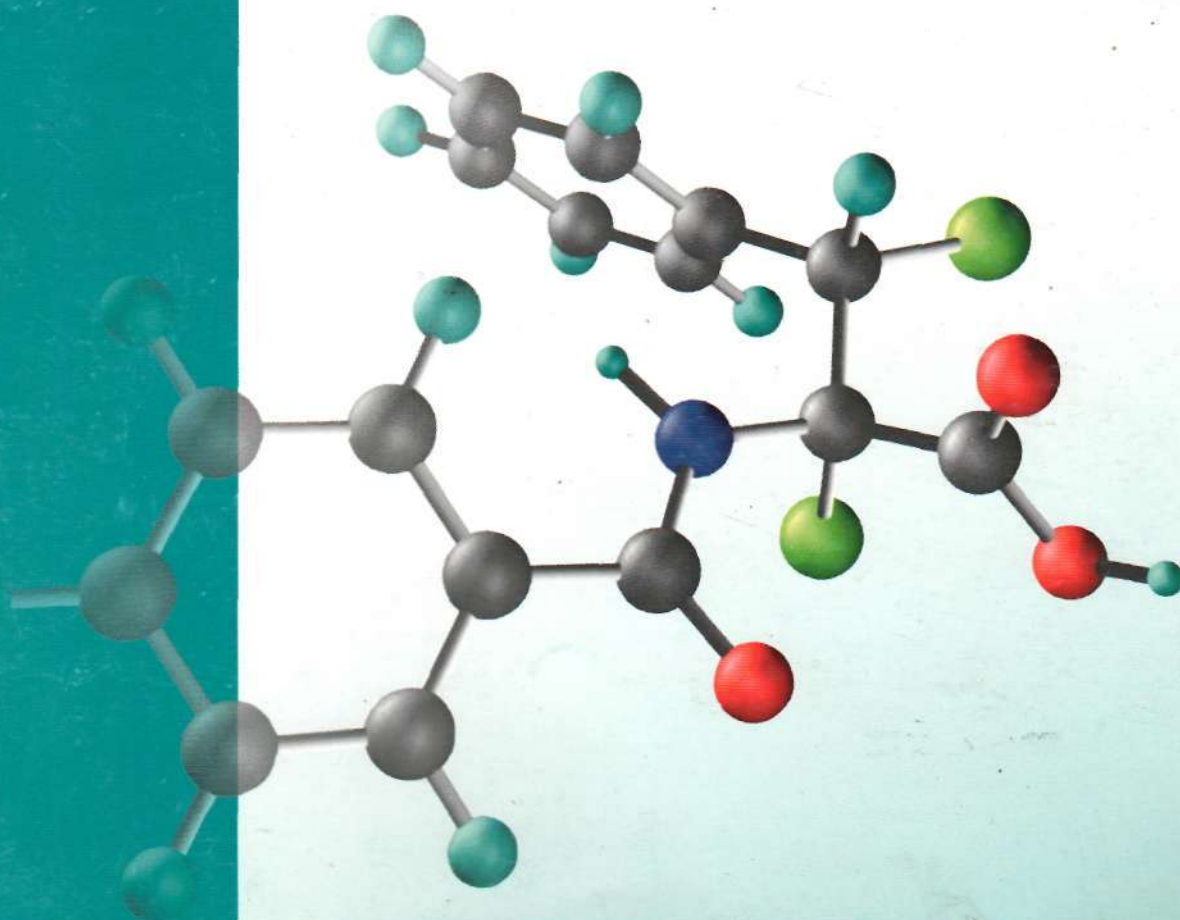


ISSN 0321-4095

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ВОПРОСЫ

ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ



2004

№ 4

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

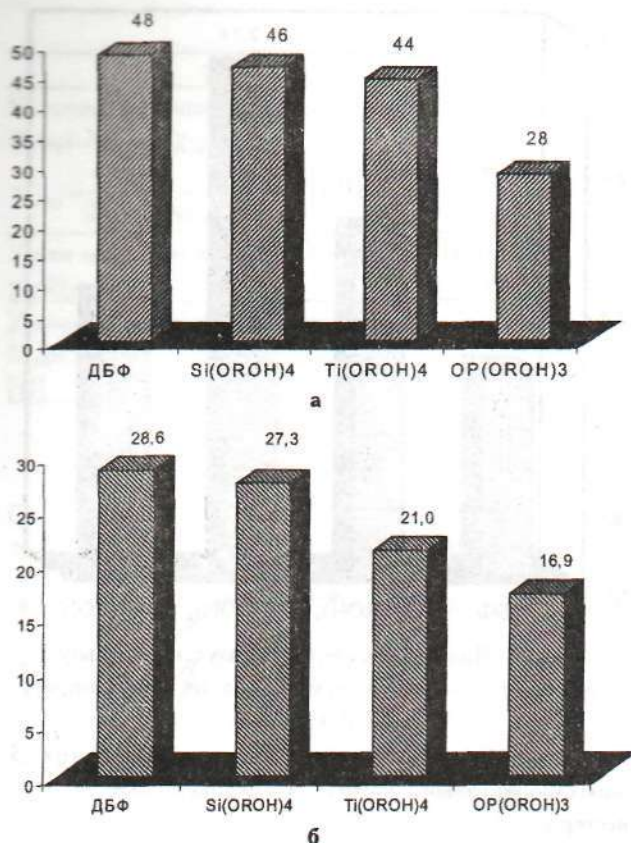


Рис. 5. Влияние дослідних сполук на час досягнення максимального завантажувального піку (а) та величину моменту крутіння (б): τ — час досягнення максимального завантажувального піку, с; М — величина моменту крутіння, дН·м

приемств гумотехнічних виробів різноманітного призначення.

1. Последние достижения в области создания новых пластификаторов для резиновых смесей / Т.В. Литвинова, Р.А. Вольченко, Ф.А. Галил-Оглы, Ф.С. Толстухина. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1976. — 48 с.
2. Литвинова Т.В. Пластификаторы для резинового производства. — М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1981. — 89 с.
3. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. — М.: Химия, 1982. — 222 с.
4. Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Трихлорэтилфосфат — новый пластификатор резиновых смесей // Каучук и резина. — 1997. — № 5. — С.35-36.
5. Шварц А.Г., Диньбург Б.Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. — М.: Химия, 1972. — 223 с.
6. Новые олигомерные пластификаторы эластомерных композиций на основе полярных каучуков / В.И. Овчаров, Н.Я. Кузьменко, О.В. Охтина, В.В. Бут // Вopr. химии и хим. технологии. — 2001. — № 1. — С.121-123.
7. Захаров Н.Д., Белозеров Н.В. Лабораторный практикум по технологии резины. Основные процессы резинового производства и методы их контроля. — М.: Химия, 1977. — 168 с.
8. Аскадский А.А., Розмадзе Т.Р. Универсальная расчетная схема для определения поверхностного натяжения органических жидкостей и полимеров исходя из их химического строения // Высокомолек. соед. — 1991. — Т.33А. — № 5. — С.1141.
9. Аскадский А.А. Один из возможных критериев оценки совместимости полимеров // Высокомолек. соед. — 1999. — Т.41А. — № 1. — С.86-92.
10. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. — М.: Химия, 1980. — 304 с.
11. Полимерные смеси // Д. Пол, С. Ньюмен и др. — М.: Мир, 1981. — Т.1. — 550 с.

Надійшла до редакції 16.07.2004

УДК 661.718.5:616.31

О.Б. СКОРОДУМОВА, Я.Н. ГОНЧАРЕНКО, М.В. КОРНИЕНКО, М.П. КАЧОМАНОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО КРЕМНЕЗЕМИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Исследована возможность получения волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии. Изучены процессы, происходящие в золях SiO₂ при старении и приобретении волокнообразующих свойств, а также при их термообработке. Установлены основные параметры получения тонких эластичных волокон SiO₂ после термообработки.

Развитие экономики Украины предполагает рост потребительского спроса на отечественные материалы, которые бы отвечали международным стандартам качества и были бы 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.

Украинский рынок стоматологических композиционных материалов представлен, в основном, продукцией зарубежных фирм, отличающейся от отечественных материалов высоким качеством и имеющей высокую стоимость. Продукция, произведенная в Украине, часто не отвечает международным стандартам, предъявляемым к современным стоматологическим материалам, и требует дальнейшего совершенствования свойств и технологии производства.

Успех клинического использования композиционных материалов в стоматологии в большой степени зависит от выбора и качества наполнителя. В связи с этим представляется актуальной разработка кремнеземистого наполнителя для стоматологических пластмасс с помощью золь-гель технологии, т.к. контролируя параметры проведения золь-гель процесса, можно регулировать как фазовый состав синтезируемого порошка, так и его дисперсность. Исключение стадии длительных помоллов позволит сохранить чистоту порошка и снизить, наряду с низкими температурами синтеза, энергоёмкость процесса.

Известны работы, в которых решается проблема синтеза наполнителей с заданным показателем преломления, обеспечивающим прозрачность материала за счет соответствия светопреломлению матрицы [1,2]. Однако прочность таких композитов практически не отличается от прочности обычных модифицированных стоматологических материалов.

Передовыми зарубежными фирмами выпускаются композиционные материалы с микронаполнителем игольчатой или нитевидной формы, характеризующиеся высокими показателями физико-механических свойств: прочности, ударной вязкости, трещиностойкости и термостойкости. Использование волокнистых материалов, выпускаемых промышленностью (каолиновая вата, муллит-кремнеземистое и поликристаллическое корундовое волокно), не обеспечивает нужной степени прозрачности за счет несоответствия их светопреломления показателю преломления полимерной матрицы. В этой связи весьма перспективно получать волокна по золь-гель технологии, программируя получение заданного показателя преломления еще на стадии гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана.

Целью исследований являлась разработка

кремнеземистого наполнителя волокнистой формы при использовании золь-гель технологии.

Известно, что рН золя кремниевой кислоты оказывает влияние на механизм протекания процесса поликонденсации и, следовательно, на сроки живучести золя, а также на размер и форму его частиц [3,4]. Известно также, что форма образующихся полимерных молекул зависит от количества воды, взятой для гидролиза тетраэтоксисилана [5]. При малом значении рН (<2,5) и отношении воды к алкоколяту менее стехиометрической нормы образуются линейные полимеры, которые затем могут образовывать поперечные связи и сшиваться друг с другом, образуя гель. Это согласуется с результатами работ [6,7], в которых также установлено образование линейных полимеров в указанных условиях. При повышении в реакционной смеси содержания воды скорость гидролиза возрастает, однако 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 золя были приняты следующие условия: гидролиз этилсиликата должен проходить с недостатком воды в присутствии кислотного катализатора и преобладать над процессом поликонденсации.

Для исследований использовали технический этилсиликат марок 32 и 40. Гидролизаты готовили, используя рассчитанное соотношение ТЭО-С:вода: спирт:кислота для каждой марки этилсиликата. Так как гидролиз и поликонденсация золь SiO₂ являются процессами параллельными и последовательными, необходимо сместить равновесие в сторону прохождения процесса гидролиза. Учитывая, что при изменении концентрации реагентов и количества катализатора нарушается рассчитанное соотношение исходных реагентов, сместить равновесие в сторону прохождения реакции гидролиза по закону действия масс можно, только лишь повышая температуру. В связи с этим гидролиз проводили в закрытом объеме при нагреве до температуры не выше 65°C. Наиболее полный при повышенной температуре гидролиз способствовал образованию линейных полимерных молекул за счет реакции низших олигомеров (ди-, три- и тетрамеров), имеющихся в техническом этилсиликате в конденсированной его части (согласно техническим условиям в ЭТС-32 и ЭТС-40 ее содержание колеблется в пределах 40–50%) и образующегося при гидролизе тетраэтоксисилана мономера. Полученный золь выпаривали при температуре 65–75°C в течение 3–4 суток до проявления волокнообразующих свойств. Было замечено, что волокна, полученные из золя на основе ЭТС-32, менее эластич-

ны, чем волокна, полученные из золя на основе ЭТС-40, таким образом, для дальнейших исследований использовали золи на основе этилсиликата-40.

Для определения оптимального количества катализатора готовили золи с различным мольным отношением соляной кислоты к тетраэтоксисилану этилсиликата: 0,01, 0,05, 0,1 и без катализатора. Созревшие золи с одинаковой текучестью подвергали дифференциально-термическому методу анализа на дериватографе ОД-103 в воздушной среде при скорости подъема температуры 13°C (рис. 1). Термограммы гелей с различным содержанием кислоты практически не отличаются в низкотемпературной области. В интервале температур $420\text{--}520^{\circ}\text{C}$ количество кислоты в геле влияет на скорость и степень поликонденсации, причем площадь экзопиков косвенно характеризует полноту прохождения процесса. На кривой 2, соответствующей молярному соотношению 0,01, присутствуют два экзопика, суммарная площадь которых значительно больше площадей экзопиков 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).

Золь с оптимальным соотношением ЭТС/спирт/вода/кислота, доведенный до вязкости,

обеспечивающей волокообразующие свойства, вытягивали вручную методом окунаия иглы. Полученные волокна подсушивали в сушильном шкафу и измеряли их диаметр. Волокна имели большую толщину ($60\text{--}80\text{ мкм}$), однако были эластичны и обладали бездефектной структурой и достаточной прочностью. Однако при термообработке при 700°C они охрупчались и легко разрушались до образования изометрических частиц даже при легком растирании в ступке.

Для того, чтобы повысить прочность волокон после обжига, необходимо снизить их диаметр, для чего была разработана лабораторная установка, состоящая из центрифуги, у которой вместо пробиркодержателя был установлен металлический диск диаметром 140 мм . На вращающийся диск выливали золь тонкой струей. Образование волокон происходило за счет растягивания струи по поверхности диска при вращении и ее отрыва в момент приобретения угловой скорости диска. Тем не менее, образующиеся волокна имели достаточно большой диаметр ($25\text{--}40\text{ мкм}$). В данном случае основными факторами, определяющими получение тонкого волокна, является скорость вращения диска и соотношение диаметр диска: диаметр кожуха. 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 кожух и слипались. Поэтому было экспериментально определено оптимальное отношение диаметра круга к диаметру кожуха (0,14), при котором 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. 3). На кривой зависимости

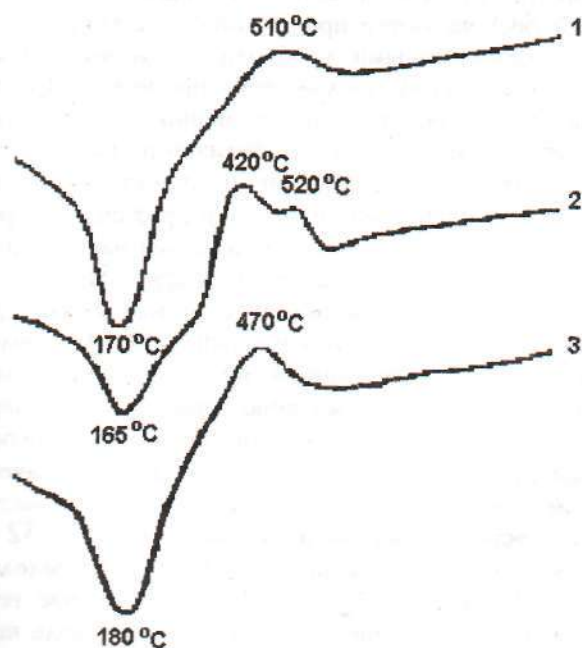


Рис. 1. ДТА-кривые зелей SiO_2 . Мольное соотношение $\text{HCl}/\text{ТЭОС}$: 1 — без катализатора; 2 — 0,01; 3 — 0,05

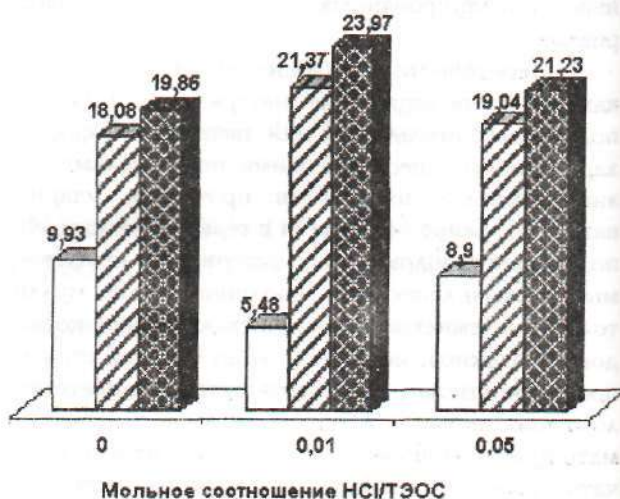


Рис. 2. Потери массы при термообработке гелей в зависимости от мольного соотношения $\text{HCl}/\text{ТЭОС}$: \square — 170°C ; ▨ — 530°C ; ▩ — 1000°C

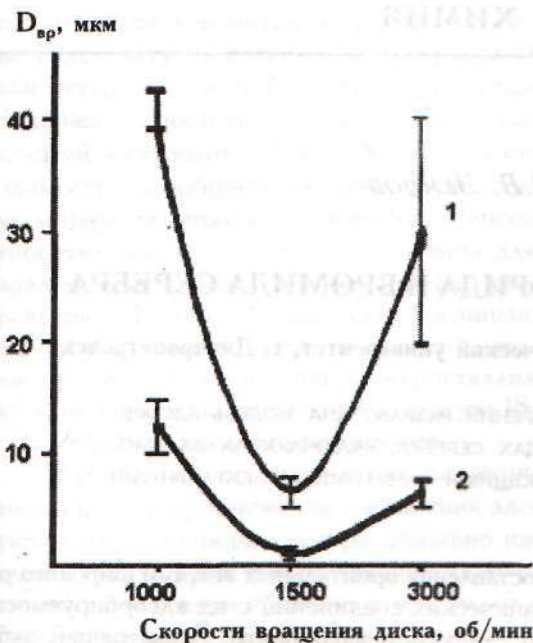


Рис. 3. Зависимость диаметра волокна от скорости вращения диска: 1 — преобладающий размер; 2 — минимальный размер

диаметра волокон от скорости вращения круга ясно виден перегиб в оптимальной области. Таким образом, оптимальной скоростью вращения круга принято число оборотов круга в минуту — 1500.

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 секунд золь практически не растягивался в волокна, а разлетался в виде капель по стенкам кожуха. При снижении текучести до 7 секунд 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.%. .

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 секунд.

После термообработки все волокна были рентгеноаморфными независимо от их состава, вязкости и скорости раздува. Иммерсионный анализ полученных волокон показал, что в зависимости от относительной текучести исходного золя пока-

затель 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 изучены возможности получения волокнообразующих золь на основе технического этилсиликата. Исследовано влияние вида этилсиликата на волокнообразующие свойства золя SiO_2 и эластичность волокон на его основе. Показано, что наиболее предпочтительно использовать золи на основе этилсиликата-40. Показана определяющая роль состава исходного гидролизата при получении тонких эластичных волокон SiO_2 . Установлено, что оптимальным соотношением кислота/ЭТС является 0,01. Установлены оптимальные значения скорости вращения круга и его диаметра для получения тонкого волокна диаметром менее 5–8 мкм. Показано, что оптимальное соотношение диаметр круга/ диаметр кожуха — 0,14. Изучена микроструктура полученных волокон до и после термообработки и изучены процессы, происходящие в кремнийорганическом волокне при нагреве до 1000°C . Показано, что соблюдение оптимальных параметров обеспечивает получение волокна с преобладающим диаметром 2–2,5 мкм и содержанием волокна с диаметром менее 1–1,5 мкм до 30 об.%. .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Нейковский С.И. Исследование оптических свойств кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС- $\text{Al}(\text{OH})_3$ // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2001. — № 2. — С.64-67.
2. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата / О.Б. Скородумова, Г.Д. Семченко, Я.Н. Гончаренко, В.С. Толстой // *Стекло и керамика.* — 2001. — № 1. — С.30-32.
3. Айлер Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — В 2-х ч.
4. Слиякова И.Е., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. — Киев: Наукова думка, 1988. — 192 с.
5. Zelinski B.J.J., Uhlmann D.R. Gel technology in ceramics // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 1984. — Vol.45. — № 10. — P.1069-1090.
6. Sakka S., Kamiya K. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fiber and films // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1982. — Vol.48. — № 1. — P.31-46.
7. Камийа К., Йоко Т., Сакка С. Получение оксидных стекол из алкоколятов методом золь-гель. Исследование силосановых полимеров, получаемых при гидролизе $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ // *Журн. керам. об-ва Японии.* — 1984. — Т.92. — № 5. — С.242-247.

Поступила в редакцию 30.04.2004