

УДК 666.3-121:544.022.822

О.Б. СКОРОДУМОВА, И.В. ШУБА, И.Е. КУХАРЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ЗОЛЕЙ ЭТИЛСИЛИКАТА МЕТОДОМ ДТА

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Исследованы процессы термодеструкции этилсиликатных гелей – прекурсоров волокнистых наполнителей стоматологических композиционных материалов. Установлено, что вид растворителя и его физико-химические особенности влияют на механизм поликонденсации в гидролизатах этилсиликата и эластичность синтезируемых волокон.

Развитие композиционных стоматологических материалов в направлении повышения не только эстетического вида, но и физико-механических характеристик во многом лимитируется техническими характеристиками наполнителя.

Наиболее перспективным направлением развития композиционных стоматологических материалов является создание гибридных композитов, в которых частицы наполнителя имеют размеры 0,5–1,5 мкм [1]. Известно, что использование наполнителя с волокнистой формой частиц значительно повышает физико-механические характеристики композиционного материала [2,3]. Однако выпускаемые промышленностью волокнистые материалы не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к наполнителю по уровню дисперсности. Диаметр волокна, в основном, превышает верхний предел дисперсности, что приводит к резкому снижению эстетических характеристик композита. Наиболее перспективной для получения волокнистого наполнителя является золь-гель технология, позволяющая путем корректировки кинетических параметров проведения золь-гель перехода получать порошок заданного состава и дисперсности [4].

Однако, недостаточно изученными остаются

процессы, происходящие при получении волокнообразующего золя и их влияние на морфологические особенности синтезируемого волокнистого наполнителя.

Целью данных исследований являлось изучение влияния вида органического растворителя на процессы гелеобразования в гидролизатах этилсиликата, а также термодеструкцию гелей при термообработке.

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. 1.

Известно, что золи этилсиликата приобретают волокнообразующие свойства при низком значении рН (<2,5) и отношении воды к алкоголю (в присутствии растворителя) значительно менее стехиометрической нормы, когда образуются линейные полимеры, которые затем сшиваются друг с другом поперечными связями, образуя гель [4,5]. При повышении в реакционной смеси содержания

Таблица 1

Составы экспериментальных гидролизатов этилсиликата

№ геля	ЭТС-40	H ₂ O	HCl	Этанол	Бутанол	Ацетон	Комплексный растворитель
1	61,26	7,96	0,11	30,67	–	–	–
2	61,26	7,96	0,11	–	30,67	–	–
3	61,26	7,96	0,11	–	–	30,67	–
4	61,26	7,96	0,11	–	–	–	30,67

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 [6]. 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.

Гидролиз проводили в закрытом объеме при нагреве до температуры не выше 65°C. Полученный золь выпаривали при температуре 65–75°C в течение 3–4 суток до проявления волокнообразующих свойств.

Изучали процессы, происходящие в этилсиликатных гелях при нагреве, с помощью дифференциально-термического метода анализа (дериватограф ОД-103, скорость нагрева образца в воздушной среде 13°C/мин).

Кривые ДТА исследуемых гелей подобны (рисунок). 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°C, являющийся суммирующим двух эффектов при 90 и 150°C и сопровождающийся потерей массы около 2,5 мас. % (рисунок а, б). Малая потеря массы при нагреве до 150°C, по-видимому, объясняется выделением остаточного спирта и воды, так как основная масса этих ком-

понентов испаряется в процессе приготовления геля.

Ярко выраженный экзотермический эффект при 360–430°C, также сопровождающийся дополнительной потерей массы (табл. 2), соответствует термоокислительной деструкции исследуемых гелей. При этом потеря массы геля связана с дегидроксилированием за счет конденсации поверхностных силанольных групп [7].

Слабо выраженные экзотермические эффекты в температурном интервале 690–720°C (рисунок а, б) при незначительной дополнительной потере массы (0,3–0,7 мас. %) согласно исследованиям [8] соответствуют разрушению клатратов воды в структуре геля, образование которых происходило в виде побочного эффекта при термоокислительной деструкции.

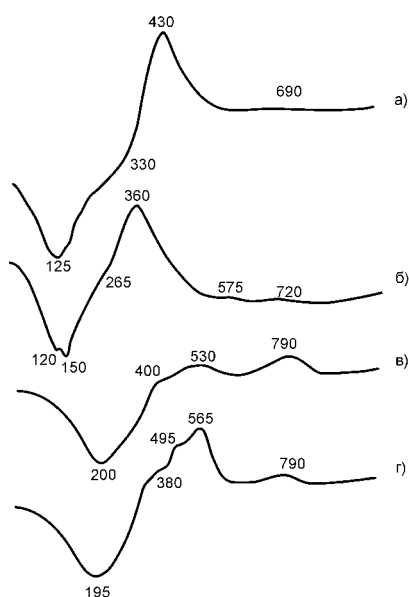
Потери массы геля минимальны, если в качестве растворителя используется этанол (табл. 2). В присутствии бутанола потери массы геля при нагреве заметно выше.

По сведениям работы [9] в присутствии HCl возможно протекание обратимой реакции:



В случае удаления из системы воды (например, при ее испарении на стадии горячего гидролиза в открытой емкости) равновесие реакции смещается вправо.

За счет снижения содержания бутанола и соляной кислоты в гидролизате, по-видимому, происходит замедление реакции гидролиза, а процесс поликонденсации становится преобладающим. При этом создаются благоприятные условия для прошивки линейных полимеров поперечными мостиками Si–O–Si с образованием полиэтоксиси-



Кривые ДТА этилсиликатных гелей с использованием:
а – этанола; б – бутанола; в – ацетона;
г – комплексного растворителя

Таблица 2

Потери массы при нагреве этилсиликатных гелей

№ геля	Растворитель	Температура пика, °C	Потери массы в точке пика	
			Общие потери, %	Прирост потерь, %
1	Этанол	125	2,74	–
		430	6,16	3,42
		690	6,85	0,68
2	Бутанол	120	2,40	–
		150	3,42	1,02
		360	8,90	5,48
		575	10,82	1,92
		720	11,10	0,27
3	Ацетон	195	7,53	–
		495	18,15	10,62
		565	19,86	1,71
		790	21,78	1,92
4	Комплексный растворитель	200	6,30	–
		315	10,62	4,32
		530	15,41	4,79
		790	17,26	1,85

локсанов, что, в свою очередь, приводит к формированию в структуре геля клатратов воды. Как показано в работе [10] разрушение клатратов в процессе термоокислительной деструкции сопровождается на ДТА-кривой увеличением площади эндозффекта при 360⁰С (рисунок).

Присутствие в геле полиэтоксисилоксанов подтверждается наличием на ДТА-кривой слабого эффекта при 575⁰С, сопровождающегося потерей массы до 2%, так как известно, что термодеструкция полиэтоксисилоксанов наступает при 500–550⁰С [7].

Как видно из рисунка, 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 вследствие, по-видимому, неполного растворения реагентов в этих растворителях. При этом микронеоднородности в гидролизате создаются вследствие смещения равновесия «гидролиз – поликонденсация» в сторону последней. Согласно [7], 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 эндозффекта смещается в область 195–200⁰С (рисунок), а потери массы по сравнению с гелями, содержащими этанол и бутанол, увеличиваются примерно втрое (табл. 2). При термообработке волокнистого наполнителя происходит разрушение и потеря пластичности его, что подтверждается потерей массы при этом. В связи с этим для дальнейших исследований использовали этанол, обеспечивавший при минимальных потерях массы получение наиболее тонких и эластичных волокон после термообработки.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что изменение механизма поликонденсации этилсиликатного гидролизата связано, в основном, с природой и характеристиками органического растворителя. Растворите-

ли, содержащие ацетон, не обеспечивают полного растворения исходных компонентов, вследствие чего в золе создаются микронеоднородности, присутствие которых приводит к преимущественному образованию полиэтоксисилоксанов пространственного строения, что отрицательно сказывается на эластичности синтезируемых волокон. Наиболее эффективным растворителем является этанол, в присутствии которого процесс поликонденсации протекает с преимущественным образованием линейных полимеров, что позволяет получать эластичные волокна SiO₂ после термообработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уголева С. Композиционные пломбирочные материалы // Новое в стоматологии, 1995. – Т.31. – № 1. – С.4-8.
2. Муара П. Эстетические принципы реставрации вкладками и накладками, изготовленными из “непрямых” композиционных материалов второго поколения // Стоматолог. – 2001. – № 8. – С.16-23.
3. Dickerson W.G., Rmaldi P. The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge // Pract. Periodont. Aestet. Dent. – 1996. – Vol.7. – P.1-4.
4. Zelinski B.J.J., Uhlmann D.R. Gel technology in ceramics // J. Phys. and Chem. Solids. – 1984. – Vol.45. – № 10. – P.1069-1090.
5. Sakka S., Kamija 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.
6. Каничи К., Тошинобу Й., Сумио С. Получение оксидных стекол из алкоколятов металлов методом золь-гель. Исследование силоксановых полимеров, получаемых при гидролизе Si(OC₂H₅)₄ // J. Ceram. Soc. Jap. – 1984. – Vol.92. – № 5. – P.241-247.
7. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н. Кристаллизация SiO₂ из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С.30-32.
8. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Получение кремнеземистых наполнителей для стоматологических композиционных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С.21-24.
9. Петров А.А., Бальян Х.В., Троценко А.Т. Органическая химия: учебник для ВУЗов; Ред. А.А. Петрова. – 4-е изд. – М.: Высш. шк., 1987. – 592 с.
10. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Колесниченко Л.П. Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс // Вестник ХПУ. – 2000. – Вып.123. – С.81-84.

Поступила в редакцию 25.11.2008