

*Д-р техн. наук О. Б. Скородумова,
канд. техн. наук Я. Н. Гончаренко, Т. Б. Гонтар,
канд. техн. наук И. В. Шуба¹
(Украинская инженерно-педагогическая академия,
¹Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт», г. Харьков, Украина)*

Исследование гибридных органо-неорганических золь- прекурсоров композиционных биокерамических материалов

Введение

Одним из наиболее перспективных направлений развития восстановительной стоматологии является создание композиционных стоматологических материалов на основе полимерной матрицы и керамического наполнителя.

В зависимости от дисперсности наполнителя композиты подразделяются на микрофилированные, в которых размер частиц наполнителя составляет 0,007—0,04 мкм, макрофилированные (2—30 мкм) и гибридные (0,5—1,5 мкм) [1].

Гибридные композиционные материалы характеризуются большей износостойкостью [2] 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 комплекса достоинств макро- и микрофилированных композиционных материалов являются гибридные композиты «Aelitefil» на основе субмикронного (0,04 мкм) и стеклянного наполнителей с размером частиц ~7 мкм. Хорошие отзывы стоматологов получили также композиционные материалы Veltremer (3M), Herculite XRV (Kerr), Charisma (Kulzer), Tetric (Vivadent) [3; 4].

Наиболее перспективной технологией получения наполнителей стоматологических композиционных материалов является золь-гель метод, позволяющий свести до минимума возможное загрязнение порошка в процессе производства, а также значительно сократить энергозатраты на его термообработку

и помол [5]. В работах [6; 7] показано влияние морфологических характеристик наполнителя на физико-механические свойства стоматологических композитов.

Авторами ранее разработана технология кремнеземистого волокнистого наполнителя из зольей этилсиликата [8]. Было показано, что использование разработанного кремнеземистого волокна в качестве наполнителя значительно повышает физико-механические свойства композита: прочность при сжатии и изгибе, ударную вязкость. Однако гидрофильная поверхность кремнеземистых волокон не позволяет достичь равномерного их распределения в полимерной матрице, вследствие чего наблюдается некоторый градиент физико-механических характеристик по объему композита.

В настоящее время широко используются аппретирующие жидкости, обеспечивающие прочное сцепление наполнителя с полимерной матрицей и способствующие повышению прочностных характеристик композита [4]. Однако при этом аппретированный порошковый наполнитель не теряет склонности к агрегированию и комкованию. Придание частичной гидрофобности волокну позволит повысить равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице и снизить градиент свойств в композите.

Перспективным гидрофобизатором является метилтриэтоксисилан, который легко вступает в реакции гидролиза с образованием полиорганосилоксанов по конденсационно-полимеризационному механизму [9].

Целью исследований являлось изучение возможности получения гибридных органо-неорганических зольей SiO_2 путем сополиконденсации гидролизатов метилтриэтоксисилана и этилсиликата.

Экспериментальная часть

Задача получения кремнеземистого волокна с заданной степенью гидрофобности вызывает необходимость подробного изучения поведения метилтриэтоксисилана в реакциях гидролиза и поликонденсации, как в чистом виде, так и в комбинации с этилсиликатом. Для исследований использовали этилсиликат-40 (ЭТС-40) и метилтриэтоксисилан (МТЭОС). Гидролиз кремнийорганических реагентов проводили в кислой водной среде в присутствии различных органических растворителей при постоянном перемешивании (табл. 1). Коагуляцию золья

осуществляли добавлением водного раствора аммиака до pH 10 с последующей отмывкой водой до pH 8.

Таблица 1

Составы экспериментальных золей метилтриэтоксисилана

№ п/п	Состав гидролизата, мас. %				Температура гидролиза, °С	pH созревания геля
	MTЭОС	H ₂ 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

Методы исследования

Процессы поликонденсации в экспериментальных золях исследовали с помощью инфракрасного спектрометра Nicolet-30L. Дифференциально-термический метод анализа использовали для изучения процессов термодеструкции гелей. Морфологические характеристики термообработанных порошков исследовали с помощью оптического микроскопа МИН-8. Степень гидрофобности экспериментальных порошков оценивали косвенно, измеряя адсорбционную активность поверхности их частиц на спектрофотометре Specord-200РС.

Результаты и их обсуждение

При снижении количества растворителя в реакционной смеси (табл. 1) при постоянном соотношении вода/MTЭОС 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 [9] 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 силаны способны образовывать полиорганосилоксаны в результате

ступенчатой конденсации [5]. Согласно [9] 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, рис. 1).

Таблица 2

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_{Si-O}	CH ₃ 1274 cm^{-1}	OH 3440 cm^{-1}
					<i>h</i>	<i>d</i>			
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. 1, 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 CH₃. 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. 1, б).

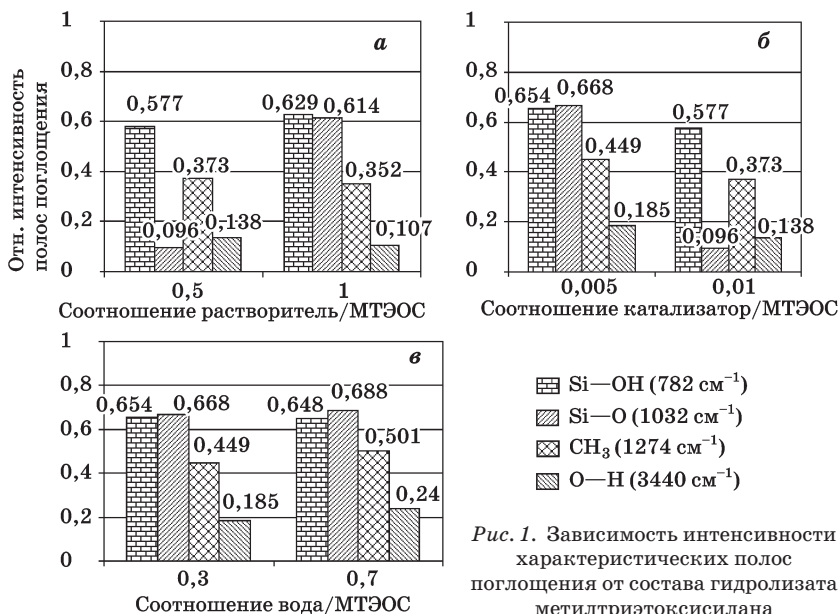


Рис. 1. Зависимость интенсивности характеристических полос поглощения от состава гидролизата метилтриэтоксисилана

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 CH₃, 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 показано влияние изменения состава гидролизата на адсорбционную активность порошка геля.

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 «чаштокола» метильных групп) на величину адсорбционной активности порошков.

Исследовали влияние количества тетраэтоксисилана на адсорбционную активность порошков органо-неорганических гелей SiO₂ (табл. 3).

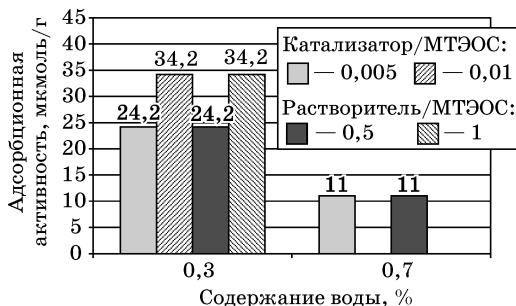


Рис. 2. Изменение адсорбционной активности порошка геля в зависимости от содержания воды в гидролизате

Таблица 3

Составы экспериментальных органо-неорганических золей

№ п/п	Состав, мас. %						Адсорбционная активность, мкмоль/г
	MTES	ЭТС	Спирт	вода	HCl	pH	
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 «чаштокола» на поверхности частиц гелевого порошка. Обоснован выбор метилтриэтоксисилана как перспективного гидрофобизатора при получении органо-неорганических золей SiO₂ — прекурсоров волокнистого наполнителя стоматологических композиционных материалов.

Библиографический список

1. Уголева С. Композиционные пломбировочные материалы / С. Уголева // Новое в стоматологии.— 1995 (31).— № 1.— С. 4—8.
2. 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.
3. Новое в композитных технологиях для стоматологии / [А. И. Почерняев, В. К. Шевченко, В. С. Москаленко, А. А. Медведовский] // Стоматолог.— 1998.— № 3.— С. 46—52.
4. Гончаренко Я. Н. Получение кремнеземистых наполнителей для стоматологических композиционных материалов / Гончаренко Я. Н., Скородумова О. Б., Семченко Г. Д. // Огнеупоры и техн. керамика.— 2001.— № 9.— С. 21—24.
5. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В. Н. Зайцев.— Х.: Фолио, 1997.— 240 с.
6. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе керамического наполнителя и полимерной матрицы / [Скородумова О. Б., Городничева И. В., Качоманова М. П., Гончаренко Я. Н.] // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХП».— Х.: НТУ «ХП», 2005.— № 27.— С. 37—42
7. Скородумова О. Б. Морфологические особенности волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов, полученных по золь-гель технологии / Скородумова О. Б., Гончаренко Я. Н., Шуба И. В. // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного».— Х.: Каравела, 2009.— № 109.— С. 160—164.
8. Получение волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии / [О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, М. Г. Корниенко, М. П. Качоманова] // Вопр. химии и хим. технологии.— 2004.— № 4.— С. 124—127.
9. Слинякова И. Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение / И. Б. Слинякова, Т. И. Денисова.— К.: Наук. думка, 1988.— 192 с.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.