

*Д-р техн. наук О. Б. Скородумова, канд. техн. наук И. В. Шуба,
канд. техн. наук Я. Н. Гончаренко, И. Е. Кухарева
(Национальный технический университет «ХПИ»,
г. Харьков, Украина)*

Морфологические особенности волокнистых кремнеземистых наполнителей композиционных материалов, полученных по золь-гель технологии

Введение

Волокнистые наполнители довольно давно используются для повышения физико-механических характеристик композиционных материалов [1; 2]. Постоянно повышающиеся требования к композиционным материалам в части прочностных характеристик вынуждают искать новые технологии, позволяющие программировать заданные свойства при максимально возможном снижении затрат на производство порошкового наполнителя [3; 4]. В этом случае наиболее эффективна золь-гель технология, позволяющая регулировать оптические характеристики и дисперсность наполнителя путем корректировки его фазового состава на стадии приготовления гелевого прекурсора [5; 6].

Волокнообразующие золи этилсиликата получают в присутствии органических растворителей [7]. Необходимость использования растворителя обусловлена тем, что исходные реагенты (этилсиликат и вода) являются несмешивающимися жидкостями, реакция между которыми идет только по границе раздела фаз. Совместное растворение компонентов в органическом растворителе значительно увеличивает поверхность их взаимодействия, что приводит к повышению скорости реакции гидролиза этилсиликата и ее преобладанию в параллельно-последовательном цикле «гидролиз—поликонденсация» [8]. В качестве органических растворителей используют простые спирты (метанол, этанол, бутанол), ацетон и др.

Однако в технической литературе нет сведений о влиянии вида растворителя и его химических особенностей на диаметр синтезируемого волокна и его эластичность после термообработки.

Целью данной работы являлось изучение влияния вида растворителя на морфологические характеристики волокна, синтезируемого из гелей на основе этилсиликата.

Материалы и методики исследований

В качестве исходного компонента использовали этилсиликат-40, содержащий олигомеры циклопространственного строения, что обеспечивает достаточно легкое удаление продуктов реакций гидролиза и поликонденсации (спирта, воды и HCl) еще на стадии приготовления золя [7].

Гидролиз этилсиликата проводили в закрытом объеме при нагреве до 65 °С. Полученный золь выпаривали при указанной температуре в течение 1—3 суток до проявления волокнообразующих свойств. В качестве органических растворителей использовали этанол, бутанол, ацетон и комплексный растворитель, содержащий ацетон и этилацетат.

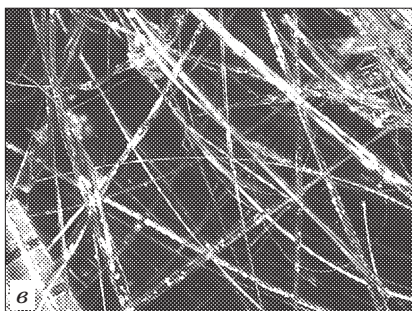
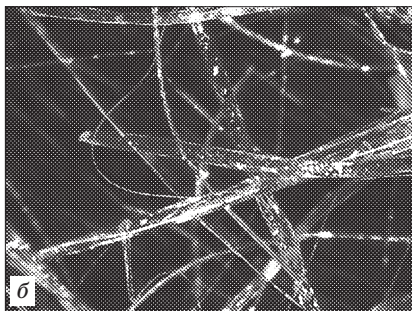
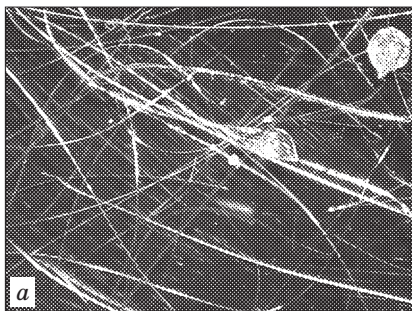
Волокна из исследуемых золь с оптимальным соотношением этилсиликат / спирт / вода / кислота, доведенных до вязкости, обеспечивающей волокнообразующие свойства, вытягивали на лабораторной установке, состоящей из центрифуги с вращающимся диском и сушильной камеры. Полученные волокна сушили в сушильном шкафу при 50—80 °С и измеряли их диаметр.

Образование волокон происходило за счет растягивания капель выливаемой тонкой струи золя по поверхности вращающегося диска и их отрыва в момент приобретения угловой скорости диска. Волокна получали при экспериментально установленных оптимальных значениях скорости вращения диска, а также соотношения диаметров диска и камеры [7].

Немаловажную роль при получении волокон играет вязкость золя этилсиликата. При низкой вязкости золь (недостаточное выпаривание) на стенках камеры вместо волокна образовывалось плотное покрытие. При слишком высокой вязкости наблюдается образование большого количества «корольков». Определяли оптимальное значение вязкости золя, обеспечивающее образование наиболее тонких волокон на разработанной лабораторной установке, с помощью градуированной бюретки со стандартными диаметром и выходным отверстием по времени истечения из нее 5 мл золя. Из золя с измеренной вязкостью получали волокна на лабораторной установке. При вязкости менее 2,0 с золь практически не растягивался в волокна, а разлетался в виде капель по стенкам камеры. При увеличении вязкости до 2,6 с образовывался слой ваты, в основном из тонких волокон. Преобладающий диаметр волокна составил менее 20 мкм. При дальнейшем увеличении вязкости золь толщина волокон снова увеличивалась из-за образования «корольков» и наплывов на тонких волокнах. Таким образом, оптимальной вязкостью золя было принято значение 2,6 с.

Золи исследовали с помощью дифференциально-термического (дериватограф ОД-103, воздушная среда, скорость подъема температуры от 20 до 1000 °С — 10 °С/мин). Фазовый состав разработанных волокон исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (С_иК_α-излучение). Диаметр волокон определяли петрографическим методом (оптические микроскопы МИН-8 и Olympus).

Экспериментальная часть



Волокна, полученные из золя, содержащего в качестве растворителя этанол (рис. 1 *а*), получались тонкие, с диаметром менее 10 мкм. Поверхность волокна — в мелких поперечных трещинках, которые исчезают при термообработке. Толщина волокон, в составе которых присутствует комплексный растворитель (рис. 1 *б*), — менее 20 мкм, длина — до 30 см, волокна эластичны, однако имеют неровную поверхность. При использовании ацетона (рис. 1 *в*) волокна получаются очень хрупкие и имеют толщину в пределах 100—200 мкм.

Наиболее тонкие волокна бездефектного строения получались из золя, в составе которого содержится бутанол. Однако время, необходимое для приобретения золем в присутствии бутанола волокнообра-

Рис. 1. Микроструктура волокнистых порошков

Свет отраженный. Увеличение 120^х

Растворители:

а — этанол;

б — комплексный растворитель;

в — ацетон

зующих свойств, превышает вдвое продолжительность приготовления остальных зелей и составляет 8 дней (для прочих составов 3—4 дня).

Анализ ТГ-кривых показал, что процесс разложения исследуемых гелей завершается при температурах 550—750 °С и зависит от вида ис-

пользуемого растворителя (рис. 2). При указанных температурах термообработки волокнистые порошки рентгеноаморфны, что важно с точки зрения получения наполнителя для композиционных материалов. При термообработке воздушные пузырьки, заключенные в волокнах, удаляются. Волокно становится заметно тоньше и теряет эластичность. Независимо от типа органического растворителя показатель преломления волокнистых кремнеземистых наполнителей составлял 1,460.

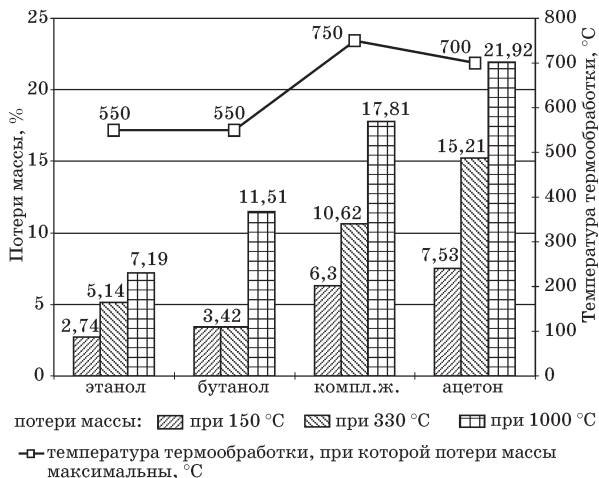


Рис. 2. Потери массы исследуемых гелей по результатам ДТА

Результаты и их обсуждение

Максимальные потери массы при термообработке волокна наблюдаются в случае использования в качестве растворителя ацетона. В процессе термообработки длинные волокна полностью разрушаются. Порошок состоит из частиц неправильной формы, приближающейся к изометрической. Введение в реакционную смесь кроме ацетона этилацетата (комплексный растворитель) снижает потери массы геля при термообработке и несколько повышает эластичность термообработанных волокон, однако не предотвращает их частичное разрушение.

Наименее дефектными были получены волокна из гелей, содержащих бутанол или этанол. Это объясняется тем, что простые спирты обеспечивают наиболее полное растворение в них этилсиликата и воды, тем самым способствуя интенсификации реакции

гидролиза при снижении скорости поликонденсации. При этом продукты реакции (спирт, вода) свободно удаляются непосредственно в процессе протекания гидролиза, снижая вероятность образования клатратов при поликонденсации, а при нагреве до температуры эндотермического эффекта (~ 150 °С) и температуры завершения эндозффекта (~ 330 °С) — снижая величину потерь массы [9]. На основе полученных результатов использование этанола в качестве растворителя при подготовке волокнообразующих зольей было принято оптимальным.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что использование эффективных органических растворителей способствует получению наименее дефектных, эластичных кремнеземистых волокон после термообработки. Диаметр волокна зависит не только от технологических параметров получения волокнообразующего зольа, но также от типа органического растворителя.

Библиографический список

1. Уголева С. Композиционные пломбирочные материалы /С. Уголева // Новое в стоматологии.— 1995.— Т. 31. — № 1. — С. 4—8.
2. Dickerson W.G., Rmaldi P. The fiber-reinforced in lay-supported indirect composite bridge / W. G. Dickerson, P. Rmaldi // Pract. Periodont. Aestet.Dent.— 1996.— V. 7. — P. 1—4.
3. Гончаренко Я. Н. Биокерамические материалы для медицинских целей / Я. Н. Гончаренко // Українське Гончарство: Зб. наук. праць.— Описне, 1999.— Т. 4.— С. 262— 269.
4. Новое в композитных технологиях для стоматологии / А. И. Почерняев, В. К. Шевченко, В. С. Москаленко [и др.] // Стоматолог.— 1998.— № 3.— С. 46—52.
5. Скородумова О. Б. Направленный синтез кристаллических фаз в ультрадисперсных порошках с «золь-гель» предисторией / О. Б. Скородумова // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — Харків.— 2001.— № 20.— С. 97—102.
6. Present state and future prospects for the colloid process for fine ceramics / Y. Nomiya // J. Ceram. Soc. Jap. Int. Ed.— 1989.— Vol. 97, N 4. — P. 21—29.
7. Получение волокнистого кремнеземистого наполнителя композиционных материалов по золь-гель технологии / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко, М. Г. Корниенко [и др.] // Вопр. химии и хим. технологии.— 2004.— № 4.— С. 124—127.
8. Скородумова О. Б. Кристаллизация SiO₂ из гелей на основе этилсиликата / О. Б. Скородумова, Г. Д. Семченко, Я. Н. Гончаренко // Стекло и керамика.— 2001.— № 1.— С. 30—32.
9. Скородумова О. Б. Ультрадисперсні порошки поліфункціонального призначення на основі композицій системи MgO—Al₂O₃—SiO₂—ZrO₂; автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Ольга Борисівна Скородумова.— Харків, 2008.— 40 с.

Рецензент к. т. н. Костырко И. Ю.