

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Гончаренко Яна Миколаївна

УДК 666.192: 616.31.

**ВИСОКОДИСПЕРСНІ КРЕМНЕЗЕМИСТІ ПОРОШКИ
ДЛЯ СТОМАТОЛОГІЧНИХ ПЛАСТМАС**

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2002

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Семченко Галина Дмитрівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
головний науковий співробітник кафедри
технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ситник Римма Дмитрівна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
професор кафедри органічної хімії;

кандидат технічних наук, доцент
Бурак Микола Петрович,
Харківська державна академія міського
господарства, доцент кафедри технології будівельного виробництва і
будівельних матеріалів.

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний
університет, кафедра хімічної технології кераміки та скла, Міністерство освіти
і науки України,
м. Дніпропетровськ.

Захист відбудеться 21.06.2002 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у
Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою:
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий 20.05.2002 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток медицини потребує створення нових композиційних матеріалів, біологічно сумісних із живим організмом. Останнім часом інтенсивно проводяться роботи зі створення нових технологій виробництва і застосування в медицині матеріалів на основі кераміки. Композиційні матеріали на основі медичних пластмас і керамічних наповнювачів зазнають пік популярності серед стоматологів і пацієнтів, тому що вони мають високі естетичні і міцнісні властивості, є технологічними при використанні.

Український ринок стоматологічних композиційних матеріалів представлено, в основному, продукцією закордонних фірм, яка відрізняється від вітчизняних матеріалів більш високою якістю, проте має високу вартість. Продукція, вироблена на Україні, часто не відповідає міжнародним стандартам, що пред'являються до сучасних стоматологічних матеріалів, і потребує подальшого удосконалення властивостей і технології виробництва.

Успіх клінічного використання композиційних матеріалів в стоматології великою мірою залежить від вибору і якості наповнювача. Світлозаломлення порошку, розмір і форма його частинок є важливими критеріями при виборі наповнювача для стоматологічних пластмас. Відмінність показників заломлення матриці і наповнювача на 0,01 різко знижує прозорість композиту, що утруднює за естетичним розумінням використання його як стоматологічного матеріалу.

Можливість при виготовленні скла коректувати його склад забезпечує одержання заданого показника заломлення наповнювача, що відповідає світлозаломленню полімерної матриці. Технологія синтезу наповнювачів із скла є достатньо енергоємною за рахунок тривалих помелів, необхідних для одержання частинок із високою питомою поверхнею.

У зв'язку з цим розробка кремнеземистого наповнювача для стоматологічних пластмас за допомогою безпомельної золь-гель технології, яка забезпечує конкурентноздатність продукції, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася в рамках науково-дослідної тематики кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”, що проводилася за напрямком 70 “Наукові основи хімічної технології створення нових неорганічних речовин та матеріалів, комплексної хіміко-технологічної переробки сировини України” (Наказ Міністерства освіти України № 37 від 13 лютого 1997 р.) за темами “Розробка теоретичних аспектів синтезу нанометричних новоутворень золь-гель методом та при модифікуванні ультрадисперсних порошків тугоплавких сполук елементоорганічними речовинами в технології конструкційних та композиційних матеріалів” (№ д/р 019U0019113) та “Розробка теоретичних основ створення конструкційних безкисневих матеріалів та технічної кераміки системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ заданої структури та властивостей при об'єднанні принципів нетрадиційних методів синтезу, в тому числі золь-гель методу, з механохімією” (№ д/р 0100U001078).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка кремнеземистих наповнювачів дисперсністю 5-10 мкм для стоматологічних пластмас із заданими значеннями показника заломлення в інтервалі 1,480–1,510 з кроком 0,01.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- виявити характер впливу кінетичних параметрів приготування й полімеризації гелей SiO_2 з етилсилікату на фазовий склад кремнеземистих порошків після термообробки;
- визначити закономірності зміни показника заломлення кремнеземистого порошку від співвідношення етилсилікат/ вода;
- установити взаємозв'язок колоїдно-хімічної передісторії одержання етилсилікатного гелю й процесів, що відбуваються при його термообробці;
- виявити вплив добавок на показник заломлення порошку і розробити технологічні принципи синтезу кремнеземистого наповнювача із заданим значенням показника заломлення;

–розробити безпомельну енергозберігаючу технологію одержання високодисперсного кремнеземистого порошку і виготовити дослідну партію композиційних матеріалів на його основі.

Об'єкт дослідження – процеси утворення кремнеземистих порошоків із етилсилікатних гелей.

Предмет дослідження – закономірності впливу передісторії одержання кремнеземистих порошоків на їх показник заломлення та дисперсність.

Методи дослідження – за допомогою інфрачервоної спектроскопії досліджено характер структуроутворення в етилсилікатних гелях; диференційно-термічним методом аналізу вивчали процеси термодеструкції етилсилікатних гелей; рентгенофазовим та петрографічним методами аналізу визначали фазовий склад порошоків, імерсійним методом досліджували світлозаломлення порошоків.

Наукова новизна одержаних результатів. Виявлено вплив клатратів води й етильних груп на показник заломлення кремнеземистих порошоків синтезованих за золь-гель методом. Визначено механізм опалоутворення в гелях та його вплив на кристалізацію SiO_2 . Встановлено можливість регулювання показника заломлення порошку із заданим кроком значень шляхом спрямованого синтезу крипстокристалічної фази з високим двозаломленням, рівномірно розподіленої в ізотропному кремнезему заданої дисперсності.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено технологію одержання кремнеземистого наповнювача із заданим показником заломлення і дисперсністю для стоматологічних композиційних матеріалів на полімерній матриці.

Розроблено принципи запобігання утворенню твердих агрегатів під час синтезу високодисперсних кремнеземистих порошоків золь-гель методом та безпомельну технологію наповнювача на їх основі для стоматологічних пластмас.

Розроблено технологічну інструкцію на виготовлення високодисперсного кремнеземистого порошку на основі етилсилікату (затверджена ХДПУ № 207.1183.25.2.0001.086) і проект технічних умов на кремнеземистий наповнювач полімерних матриць стоматологічних матеріалів.

Технічна новизна отриманих результатів відображена в заявці на винахід “Спосіб одержання легованого кремнеземистого порошку”, яку подано в НДЦПЕ і визнано в результаті експертизи за формальними ознаками, що вона відповідає вимогам ст. 12 Закону, відповідно до якого прийнято рішення про можливість проведення експертизи по суті (реєстраційний номер 2000063388 МПК 6С04В33/12 від 09.06.2000).

В умовах науково-виробничої фірми “Кром Дентал” виготовлено експериментальну партію композиційних стоматологічних матеріалів з використанням розробленого кремнеземистого наповнювача із заданим показником заломлення. Випробування показали, що застосування розробленого високодисперсного кремнеземистого наповнювача підвищує фізико-механічні властивості матеріалів на основі полімерної матриці метилметакрилатного ряду, а також забезпечує високі естетичні якості композиційного матеріалу.

Особистий внесок здобувача. Автором здійснено планування і виконання експериментальних робіт із синтезу кремнеземистого наповнювача із заданими властивостями, з дослідження його властивостей у взаємозв'язку з кінетичними параметрами проведення золь-гель процесу, здійснено обробку експериментальних даних, аналіз і узагальнення отриманих результатів.

Внесок співавторів загальних публікацій полягав у науковому керівництві й апаратурній реалізації тонких досліджень властивостей наповнювача на різних стадіях фазоутворення.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися на: VI і VIII Міжнародних конференціях “Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения” (м. Одеса, 1998, 2000 р.); Всеукраїнській науковій конференції “Українське гончарство на порозі третього тисячоліття” (Опішне, 1999 р.); I Всеукраїнській конференції “Сучасні проблеми неорганічної хімії” (м. Київ, 1999 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия” (м. Харків, 2000

р.); III Всеукраїнській науково-методичній конференції з міжнародною участю “Екологія та інженерія. Стан, наслідки, шляхи створення екологічно чистих технологій” (м. Дніпродзержинськ, 2000 р.); Міжнародній науково-технічній конференції “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности” (м. Харків, 2001 р.); 2 Міжнародній науково-технічній конференції “Композиційні матеріали” (м. Київ, 2001 р.); Перших наукових читань ім. академіка НАН України А.С. Бережного “Фізико-хімічні проблеми керамічного матеріалознавства” (м. Харків, 2001 р.).

Публікації: за темою дисертації опубліковано 15 робіт, із них 7 статей у наукових фахових виданнях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 7 розділів, висновків та 4 додатків. Повний обсяг дисертації викладено на 179 сторінках. Робота містить 1 ілюстрацію по тексту, 28 ілюстрацій на 27 сторінках; 7 таблиць по тексту; 4 додатки на 41 сторінках; 172 найменувань використаних літературних джерел на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, важливість наукових і практичних задач досліджень, поставлено мету й указано шляхи її досягнення.

У **аналітичному розділі** розглянуто сучасні тенденції застосування кераміки у стоматології. Відзначено перспективність використання в медичній практиці для відновлювальної стоматології композиційних матеріалів на основі полімерних матриць і керамічних наповнювачів. Показано, що високі клінічні, естетичні й технологічні властивості композиційних матеріалів багато в чому забезпечуються вибором наповнювача. Приведено основні вимоги, що ставляться до наповнювачів для стоматологічних пластмас, серед яких основне місце займає оптична ізотропність, вузький інтервал дисперсності і сферична форма частинок. Наведено види наповнювачів із діоксиду кремнію, які широко використовуються, і технології їх одержання. Обґрунтовано перспективність енергозберігаючого синтезу кремнеземистих порошків за золь-гель технологією з етилсилікатних гідролізатів.

У результаті аналізу літературних джерел визначено основні фактори, що впливають на процеси формування кремнеземистих гелей: величина рН, вид каталізатору і співвідношення вихідних компонентів. Виявлено, що процес гелеутворення в кислій області рН характеризується поступовим зростанням маси первинних частинок кремнезему, які стабілізуються за рахунок молекулярно-гідратних шарів води, що сприяє формуванню тонкої однорідної структури кремнеземистих гелей і створює можливість однорідного розподілу легуючого компоненту в макроградці гелю.

Приведена в літературі інформація про кристалізацію кремнезему з етилсилікатних гелей і вплив добавок, що їх модифікують, на показник заломлення керамічного наповнювача є обмеженою. Відсутні дані про вплив золь-гель передісторії на дисперсність, форму частинок, а також на їх агрегацію при термообробці. Недостатність теоретичних і експериментальних даних визначили задачі дослідження й основні напрямки їх реалізації в даній дисертаційній роботі: створення ізотропної фази із заданим розміром показника заломлення в інтервалі 1,480–1,510 з кроком 0,01 за рахунок спрямованого синтезу кристалографічної фази з високим двошаломленням, рівномірно розподіленої в ізотропному кремнеземі; одержання частинок високої дисперсності з однорідним розподілом частинок за розміром без використання стадії тривалих помелів шляхом формування тонкодисперсної структури гелю.

У **другому розділі** наведено характеристику сировинних матеріалів і устаткування, описано методики досліджень і приготування вихідних гідролізатів.

Дослідження гелей в ході старіння і при термообробці проводили з використанням інфрачервоної спектроскопії (спектрофотометри ИКС-29, UR-20). Відношення висоти характеристичних смуг поглинання до їх напівширини на ІЧ-спектрах приймали як непряму характеристику проходження процесів поліконденсації кремнієвої кислоти в гелях. Процеси

термодеструкції гелей вивчали за допомогою диференційно-термічного методу аналізу на дериватографі ОД-103 при швидкості підйому температури 13 °С/хв. Змінення площ піків у відносних одиницях визначали шляхом зважування на аналітичних терезах вирізаних ділянок термограм, що відповідають пікам. Фазовий склад термооброблених порошків визначали за допомогою якісного рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання), а також петрографічного методів аналізу (мікроскопи МБС-1, МИН-8, ЭМВ-100 АК). Показник світлозаломлення порошків досліджували імерсійним методом за допомогою мікроскопа МИН-8. Параметри ґратки кристобаліту визначали, використовуючи програмне забезпечення Multi-Pattern. Поверхню руйнування та тонку структуру гелей вивчали за допомогою скануючого мікроскопу “TESLA-350”. Розподіл частинок за розмірами визначали за допомогою оптико-електронної системи PIMS фірми “Milipore”.

У **третьому розділі** розглянуто сучасний стан питання про побудову систем Si-O_2 і $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, оскільки наповнювачі, які розроблялися, синтезувалися на основі даних систем. Розглянуто структуру різних поліморфних форм SiO_2 та їх перетворення, вплив добавок різних катіонів на дефектність структури кристобаліту при цьому. Не виявлено відомостей про механізм кристалізації кремнезему, що синтезовано золь-гель методом із етилсилікату, який вміщує окрім мономеру $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ конденсовану частку та мікродомішки. До уваги взято, що показник світлозаломлення скла, одержаного за традиційною технологією, в системі $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ зростає з підвищенням вмісту добавки Al_2O_3 .

У **четвертому розділі** досліджено взаємозв'язок передісторії гелей і фізико-хімічних властивостей кремнеземистих порошків після термообробки. Вивчено вплив виду каталізатора гідролізу етилсилікату на процеси структуроутворення гелей при старінні і термообробці, а також співвідношення етилсилікат/вода на кристалізацію порошків SiO_2 .

За допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено вплив виду каталізатора гідролізу на формування тонкої структури гелю. Встановлено, що використання азотної та соляної кислот для гідролізу етилсилікату призводить до формування тонкозернистої структури гелю. Гель із ортофосфорною кислотою характеризується більш пухкою структурою.

Реакція гідролізу етилсилікату не завершується, одночасно з нею починається процес полімеризації і поліконденсації кремнієвої кислоти, що утворюється. В процесі старіння золю реакції гідролізу і поліконденсації тривають, забезпечуючи зріст основних ланцюгів полімерних молекул і зшивання їх поперечними зв'язками.

Аналіз інфрачервоних спектрів поглинання виявив присутність в етилсилікатних гелях полікремнієвої кислоти і невеликої кількості поліетоксисилоксанів. Підвищення інтенсивності смуги поглинання зв'язку Si-OH (950 cm^{-1}) з одночасним зниженням інтенсивності смуги $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, що відповідає поліетоксисилоксанам, є підтвердженням продовження реакції гідролізу залишкових етоксигруп під час старіння гелей.

В процесі подальшого структуроутворення силанольні групи $\equiv\text{SiOH}$, як поверхневі, так і внутрішньо-глобульні, конденсуються, утворюючи мостики $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, що на спектрах реєструється підвищенням інтенсивностей смуг коливань зв'язків $\equiv\text{Si-O}$. В першу чергу при цьому взаємодіють силанольні групи, що збурені водневим зв'язком із сусідніми гідроксильними групами. Подовження силоксанового ланцюга супроводжується незначним зниженням інтенсивності смуги 1090 cm^{-1} з одночасним її поширенням.

Зважаючи на те, що конфігурація смуги на ІЧ-спектрі залежить від багатьох факторів, вважали, що в даному випадку можна прийняти змінення відношення висоти смуги поглинання

1090 cm^{-1} до її напівширини як непряму характеристику проходження процесу поліконденсації кремнієвої кислоти, що супроводжується зростанням ланцюга $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$. Зі збільшенням терміну старіння гелей із каталізаторами гідролізу HCl і HNO_3 процес утворення мостиків $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ переважає над подовженням ланцюга, що на графіку супроводжується підвищенням відношення h_1/d_1 (рис. 1). Використання в якості каталізатора гідролізу етилсилікату водовіднімаючої ортофосфорної кислоти сприяє одержанню більш довгих силоксанових ланцюгів, що на графіку супроводжується різким зниженням відношення h_1/d_1 .

Термообробка гелей при 500 $^\circ\text{C}$ призводить до повного розкладання поліетоксисилоксанів, на що вказує зникнення смуги 1350–1450 cm^{-1} , а також до розкладання полікремнієвої кислоти, що супроводжується на спектрах зменшенням інтенсивності смуги 950 cm^{-1} (рис.2). Активне дегідроксилювання силанольних пар, які збурені водневим зв'язком, при підвищенні температури термообробки до 1000 $^\circ\text{C}$ супроводжується значним подовженням силоксанових ланцюгів у гелях з азотною і соляною кислотами, що на графіку відмічається різким зниженням відношення h_1/d_1 . Інший характер кривої, яка відповідає розкладанню гелю з ортофосфорною кислотою, пояснюється розщиплюючою дією фосфатаніону на зв'язок $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ при термообробці.

Термообробка при 1000 $^\circ\text{C}$ призводить до розкладання етилсилікатних гелей до аморфного кремнезему (смуги 470, 800, 1090 cm^{-1}), що підтверджується рентгенофазовим і петрографічним методами аналізу. З підвищенням температури термообробки відбувається інтенсивне перегрупування силоксанових зв'язків, ущільнення їх структури з переважаючою кристалізацією однієї модифікації SiO_2 . Встановлено, що тривала витримка (2-3 год.) при 1000 $^\circ\text{C}$ ініціює перегрупування тетраедрів SiO_4 , яке відбувається при переході кремнезему з аморфного стану до кристалічного, при цьому на дифрактограмі реєструються слабо виражені дифракційні максимуми, які відповідають β -кристобаліту.

За результатами петрографічного аналізу порошки, термооброблені при температурах нижче 1000 $^\circ\text{C}$, представлені ізотропною фазою, показник заломлення якої коливається в інтервалі 1,400–1,460 і знаходиться в прямій залежності від величини співвідношення $\text{ETC}/\text{вода}$, що свідчить про наявність у порошках опалу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Синтез опалу зумовлений присутністю у внутрішньоглобульному просторі кремнеземистого гелю клатратів води, що затримують утворення кристобаліту. При підвищенні температури термообробки до 1200 $^\circ\text{C}$ основу порошку складала анізотропна фаза β -кристобаліту з показником заломлення 1,482. Активізації процесу синтезу кристобаліту сприяло руйнування структурованого гідрогелю в процесі мокрого помелу з наступною декантацією суміші і відділенням осаду від маточного розчину. Механічна обробка гелю забезпечує видалення кислотного каталізатору і руйнування клатратів води, що зумовлює зниження швидкості гелеутворення і значне зменшення внутрішньоглобульних ОН-груп. Встановлено, що використання стехіометричного співвідношення етилсилікат/ вода сприяє найбільш повному проходженню реакції гідролітичної поліконденсації, що забезпечує високі значення показника заломлення кремнеземистого порошку після термообробки.

За допомогою диференційно-термічного методу аналізу вивчено вплив співвідношення $\text{ETC}/\text{вода}$ і ступеня полімеризації гелю на процеси, що супроводжують його термодеструкцію, по зміні площ теплових ефектів на кривих ДТА і ДТГ (рис. 3). Встановлено, що дегідратація етилсилікатних гелей при термообробці відбувається в інтервалі 165-180 $^\circ\text{C}$ і 205-230 $^\circ\text{C}$. Надлишок води, якою гідролізували етилсилікат (більш стехіометричної норми), призводить до утворення гелю полікремнієвої кислоти пухкої структури, що удержує у своєму об'ємі і на поверхні значну кількість води, з чим пов'язано значні втрати маси при термообробці. Збільшення кількості етилсилікату у вихідному гідролізаті сприяє утворенню деякої кількості поліетоксисилоксанів,

термодеструкція яких відбувається в інтервалі температур 510-525 °С (при різних співвідношеннях ЕТС/вода). Для зразків, співвідношення ЕТС/вода в яких було більше стехіометричного, характерно утворення клатратів етанолу за рахунок високих локальних тисків у структурі гелю, що зберігаються аж до 800-850 °С. Виявлено, що зі збільшенням тривалості старіння гелю площі теплових ефектів і втрати маси зменшуються. Це зумовлено гідролізом залишкових етоксигруп і виділенням молекул води й етанолу в ході старіння, що підтверджується відсутністю екзо ефекту при 510-525 °С на термограмі гелю, який старів протягом 10 років (рис. 4).

Використовуючи програмне забезпечення Multi-Pattern, досліджували тонку структуру кристобалітових порошків із різноманітною колоїдно-хімічною передісторією. Параметри ґратки кристобаліту, отриманого з невідмитого гелю, трохи відрізняються від табличних значень. У кристобаліті, отриманому термообробкою гелю з непорушеною структурою (невідмитому), параметр a елементарної комірки менше табличних значень, а параметр c незначно підвищує ці значення. Це пояснюється наявністю структурно пов'язаної води в мікрооб'ємі гелю, видалення якої утруднено в результаті виникнення напруг і локальних високих тисків при його термообробці. Використання відмивання на стадії одержання гелю призводить не тільки до видалення клатратів води і запобігання утворенню опалу, але і сприяє формуванню досконалої структури β -кристобаліту. У кристобаліті, отриманого з відмитого гелю, викривлення ґратки зникають: параметр a відповідає табличним значенням.

У п'ятому розділі розглянуто вплив добавок на одержання наповнювача із заданим значенням показника заломлення. Для того, щоб забезпечити одержання наповнювачів ізотропною структурою зі світлозаломленням в інтервалі 1,480–1,510, нами запропоновано синтезувати ультратонку крипстокристалічну фазу з високим двозаломленням, рівномірно розподілену в ізотропному кремнеземі. Склади гетерофазних гелей підбирали таким чином, щоб запобігти кристобалітизації кремнезему і синтезу анізотропних включень. Як добавки використовували водорозчинні солі і гідроксиди Li, Mg, Ca, Zr і Al. Введення оксиду магнію сприяло підвищенню показника заломлення кремнеземистих порошків, проте отримані кристали мали анізотропну форму, що утруднює використання такого порошку як наповнювача для стоматологічних пластмас. При використанні добавок оксидів Li, Ca і Zr не виявлено збіжності позитивних результатів.

Встановлено, що тільки введення оксиду алюмінію у вигляді гідроксиду алюмінію забезпечує одержання кремнеземистого порошку з однорідним показником заломлення. Підвищення світлозаломлення наповнювача досягається за рахунок синтезу ультратонкої фази муліту з високим двозаломленням. Малий розмір частинок криптофази муліту і рівномірний її розподіл по об'єму зерен кремнезему не порушують однорідності порошку за показником заломлення, що відзначається як сума світлозаломлень кремнеземистої склофази і крипстокристалічної фази муліту.

Незначне збільшення тривалості старіння гідроксиду алюмінію веде до зменшення значення світлозаломлення порошку, що зумовлено зниженням реакційної здатності гідроксиду алюмінію в процесі старіння.

Встановлено (рис. 5), що при використанні етилсилікату-32, який містить до 70% мономеру $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, спостерігається пряма залежність показника заломлення порошку від кількості оксиду алюмінію, що пояснюється більшою можливістю утворення алюмосилоксанових зв'язків на стадії гідролізу мономерних молекул у порівнянні з полімерними. Порошки, що отримані на основі ЕТС-32, який містить до 50% полімерних молекул, і ЕТС-40, характеризувалися інтервалом значень світлозаломлень, який зростає з кількістю Al_2O_3 . Міцели гідроксиду алюмінію, які розташовуються на поверхні глобул кремнезему, затримують їх зростання. Зі збільшенням кількості оксиду алюмінію в гідролізаті зменшується розмір глобул

кремнезему і відбувається більш щільне їх упакування, що супроводжується більш рівномірним розподілом алюмосилоксанових зв'язків у структурі гелю. Відповідно до петрографічного аналізу порошки, отримані на основі ЕТС-32, містять анізотропні включення муліту, відсутні при використанні ЕТС-40, що пояснюється різною побудовою молекул, які утворюють ЕТС-32 і 40. Молекули циклічної і циклолінійної побудови, які складають ЕТС-40, легше вступають у реакцію сумісного гідролізу і легше конденсуються по оловим групам з утворенням алюмосилоксанових зв'язків, ніж лінійні структури, що характерні для ЕТС-32.

Установлено оптимальний режим термообробки гелей системи ЕТС – $Al(OH)_3$, який забезпечує появу зародків муліту, рівномірно розподілених по об'єму зерен аморфного кремнезему: швидкість підйому температури до 800–850 °С не повинна перевищувати 3°С/хв.

У **шостому розділі** досліджено взаємозв'язок золь-гель передісторії кремнеземистого порошку і його здрибнення. Встановлено, що помел кремнеземистих порошків ускладнюється агрегацією частинок за рахунок кон-

денсаційних процесів між поверхневими силанольними групами $\equiv Si-OH$.

Кремнеземиста склофаза, що утворюється при термообробці, вносить неоднорідність у склад порошку, затримує його наступне здрибнення. Регулюючи кінетичні параметри проведення процесів гідролізу і гелеутворення, можна контролювати фазовий склад і структуру порошку після термообробки. Використання стадії мокрого помелу структурованого етилсилікатного гідрогелю із наступною декантацією суспензії до рН 7 і відділенням маточного розчину, що містить кислоту, знижує швидкість старіння гелю, зменшує кількість внутрішньоглобульних гідроксильних груп, запобігає синтезу кремнеземистої склофази, а отже, і утворенню твердих агрегатів під час термообробки. Для досягнення переважної дисперсності частинок 5 мкм синтезованого таким способом кристобалітового порошку достатньо 30 хвилин кульового сухого помелу.

У **сьомому розділі** наведено розроблену золь-гель технологію одержання кремнеземистого наповнювача для стоматологічних пластмас, що дозволяє точно регулювати показник заломлення порошків у інтервалі 1,480–1,510 з кроком 0,01.

На основі розроблених наповнювачів виготовлено експериментальні партії композиційних матеріалів та вивчено їх міцнісні характеристики. Досліджено вплив колоїдно-хімічної передісторії гелю-прекурсорів кремнеземистого наповнювача на фізико-механічні властивості композиційних матеріалів на їх основі. Склади і властивості композитів наведено в таблиці.

Таблиця

Склади і властивості композиційних матеріалів

№	Умовні позначення композиційних матеріалів	Підготовка наповнювача				Властивості композитів		
		Співвідношення ЕТС/ вода	рН гелевої суспензії	Температура термообробки, °С	Модифікатор	Міцність при згині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Твердість за Брінеллем, МПа
1	НП76	65/35	7	800	МЭГ	101,0	5,0	133,0
2	НП77	75/25	7	800	К-2	120,1	5,8	139,0
3	НП79	80/20	5	800	МЭГ	80,1	5,2	125,0
4	НП80	80/20	5	800	К-2	108,6	3,7	123,0
5	НП78	80/20	7	800	ДЭАЭМ	108,3	3,9	118,0
6	НП81	80/20	7	800	ГМА	98,6	4,0	130,0
7	Ао	80/20	7	800	К-2	125,4	4,1	95,0
8	Ко	80/20	5	1200	К-2	90,0	4,1	130,0
9	КР	80/20	7	1200	К-2	128,0	3,0	110,0
10	Модифікований кварц	–	–	–	–	100,0	1,4	122,0
11	Біла сажа	–	–	–	–	113,0	3,2	110,5

Встановлено, що наявність опалоподібної склофази в структурі кремнеземистого порошку призводить до зниження міцнісних характеристик композитів. Використання стадії відмивання

гелю забезпечує поліпшення властивостей композиційних матеріалів. Фізико-механічні властивості композиційних матеріалів на основі розроблених наповнювачів відповідають необхідному рівню властивостей матеріалів на полімерній матриці для стоматології і перевищують значення міцнісних характеристик таких композитів з використанням наповнювачів, які широко застосовуються, – білої сажі і модифікованого кварцу.

У **додатках** наведено програмне забезпечення Multi-Pattern по визначенню параметрів ґратки кристобаліту, технологічну інструкцію на типовий технологічний процес виготовлення кремнеземистого порошку на основі етилсилікату, проект технічних умов на кремнеземистий наповнювач полімерних матриць стоматологічних матеріалів, акти випуску дослідно-експериментальної партії кремнеземистого наповнювача для стоматологічних пластмас, акт випробувань експериментальної партії композиційних стоматологічних матеріалів на основі кремнеземистого наповнювача.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено вплив кінетичних параметрів проведення процесу гелеутворення в етилсилікатних гідролізатах на фазовий склад кремнеземистих порошоків після термообробки. Вивчено механізми полімеризації кремнієвої кислоти в етилсилікатних гелях при використанні різноманітних кислотних каталізаторів. Показано, що в процесі структуроутворення гелей з азотною і соляною кислотами переважає процес зшивання ланцюгів полімерних молекул мостиковими $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ зв'язками, при використанні ортофосфорної кислоти превалює процес їх подовження. Встановлено утворення опалу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при термообробці золь-гель композицій на основі етилсилікату. Показано, що співвідношення етилсилікат/ вода впливає на світлозаломлення термообробленого аморфного кремнеземистого порошку в інтервалі 1,400–1,460. Встановлено, що наявність структурно зв'язаної води в кремнеземистому порошоку затримує кристалізацію SiO_2 .

2. Методом термографії підтверджено утворення клатратів води, які сприяють синтезу опалу в кремнеземистому порошоку, що утруднює синтез кристобаліту. Вивчено вплив ступеня полімеризації вихідного гелю на процеси, що супроводжують його термічне перетворення.

3. Встановлено вплив колоїдно-хімічної передісторії гелей на тонку структуру кристобалітових порошоків. Показано, що використання відмивання гелю призводить не тільки до видалення клатратів води і запобігання утворенню опалу, але й до синтезу низькотемпературного кристобаліту з досконалою структурою.

4. Визначено вплив добавок оксидів Li, Mg, Ca, Zr і Al на показник заломлення кремнеземистих наповнювачів. Методом петрографічного аналізу встановлено, що одержання порошоків із заданим показником заломлення в інтервалі 1,480–1,510 з кроком 0,01 забезпечується регулюванням кількості оксиду алюмінію від 10 до 40 %, який вводиться. Підвищення світлозаломлення кремнеземистих порошоків здійснюється за рахунок синтезу криптористалічної фази муліту з високим двозаломленням. Виявлено, що для досягнення високих значень світлозаломлення й однорідності фазового складу кремнеземистого порошку краще використовувати етилсилікат марки 40 і свіжоосаджений гідроксид алюмінію. Встановлено, що оптимальним режимом термообробки гелей є швидкість підйому температури до 800–850 °C не вище 3 °C/хв.

5. Розроблено кремнеземистий наповнювач для стоматологічних композиційних матеріалів за золь-гель технологією дисперсністю 5–10 мкм із показником заломлення 1,480–1,510 з кроком 0,01.

Розроблено технологічну інструкцію на виготовлення кремнеземистого порошку на основі етилсилікату і проект технічних умов на кремнеземистий наповнювач полімерних матриць стоматологічних матеріалів. Технічна новизна отриманих результатів відбита в заявці на винахід “Спосіб одержання легovanого кремнеземистого порошку”, яку подано в НДЦПЕ і визнано в результаті експертизи за формальними ознаками відповідною вимогам ст. 12 Закону (реєстраційний номер 2000063388 МПК 6С04В33/12 від 09.06.2000).

6. Виявлено взаємозв'язок технологічних параметрів проведення золь-гель процесу і здрібнення кремнеземистого порошку. Встановлено, що ефективність здрібнення кремнеземистого порошку визначається тонкою структурою порошку і характерними для неї причинами агрегації. Розроблено принципи безпомельної технології синтезу кремнеземистого наповнювача для стоматологічних пластмас, відповідно до яких використання стадії мокрого помелу структурованого етилсилікатного гідрогелю забезпечує значне зниження опалоподібної склофази і запобігає утворенню твердих агрегатів.

7. Встановлено вплив хімічної передісторії наповнювача на фізико-механічні властивості композитів. Показано, що міцнісні характеристики композитів залежать від колоїдно-хімічної передісторії гелю і пов'язаного з нею фазового складу кремнеземистого наповнювача. Визнано, що запобігання утворенню опалоподібної склофази при одержанні наповнювача сприяють підвищенню не тільки показника заломлення наповнювача, але і міцнісних характеристик композиційних матеріалів на його основі.

8. Експериментальні партії наповнювачів, які випущені в умовах НТУ “ХП”, пройшли випробування в умовах ТОВ “Кром Дентал”. Випробування композиційних матеріалів на основі розробленого кремнеземвміщуючого порошку підтвердили можливість його застосування як наповнювача стоматологічних матеріалів. Використання розробленого наповнювача підвищує фізико-механічні властивості композиційних матеріалів на основі полімерної матриці метилметакрилатного ряду, а також забезпечує високі естетичні властивості матеріалу.

Список опублікованих праць за темою дисертації:

1. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Семченко Г.Д., Толстой В.С. Измельчение кремнеземистых порошков с “золь-гель” предысторией // Вестник Харьковского государственного политехнического университета – Харьков: ХГПУ.– 2000.–Вып. 105.–С. 12-16.

2. Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Колесниченко Л.П., Руденко Л.В. Термическое превращение этилсиликатных гелей в технологии кремнеземистых наполнителей стоматологических пластмасс // Вестник Харьковского государственного политехнического университета – Харьков: ХГПУ.– 2000.–Вып. 123.–С. 81-84.

3. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б. Проблема агрегации в ультрадисперсных порошках с “золь-гель” предысторией // Сб. науч. трудов “Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения”.–Одесса: ОГМА.–2000.– С. 39-43.

4. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Нейковский С.И. Исследование оптических свойств кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС – $Al(OH)_3$ // Вопросы химии и химической технологии.– 2001.–№ 2.–С. 64-67.

5. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Влияние Li, Ca, Mg, Zr, Al-содержащих добавок на оптические свойства кремнеземистого наполнителя композиционных стоматологических материалов // Сб. науч. трудов “Укр НИИогнеупоров”.–Харьков: Каравелла.– 2001.–№ 101.–С. 191-196.

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

7. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика.– 2001.–№ 1.–С. 30-32.

8. Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Гончаренко Я.Н., Чопенко Н.С., Анголенко Л.А. Механохимический синтез муллита // Стекло и керамика.–1999.–№ 12.–С. 23-26.

9. Семченко Г.Д., Скородумова О.Б., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С., Вернигора К.П. Исследование эффективности измельчения кремнеземистых порошков с “золь-гель” предысторией // Труды VI Межд. конф. “Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения”.–Одесса: ОГМА.– 1998.– С. 36-39.

10. Гончаренко Я.Н. Биокерамические материалы для медицинских целей // Українське Гончарство. Національний культурологічний щорічник за роки 1996-1999.– Опішне: Українське народознавство, 1999.– Кн. 4.– С. 262-269.

11. Гончаренко Я.М. Перетворення аморфного кремнезема гелей при синтезі ультрадисперсного наповнювача стоматологічних мас // Тези доповідей I Всеукр. конф. “Сучасні проблеми неорганічної хімії”.– К.: Центр.–1999.–С. 106.

12. Гончаренко Я.Н. Синтез и свойства кремнеземистых наполнителей из гидрогелей системы ЭТС – $Al(OH)_3$ // Тезисы докладов Межд. научно-техн. конф. “Эффективные огнеупоры на рубеже XXI столетия”.–Харьков: Каравелла.–2000.–С. 36-37.

13. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Синтез керамического наполнителя из гелей для стоматологических масс по беспомольной технологии // Збірка тез доповідей III Всеукр. науково-метод. конф. з міжнар. участю.–Дніпродзержинськ: ДДТУ–2000.–С. 168-169.

14. Гончаренко Я.Н., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Высокодисперсные кремнеземистые порошки для стоматологических масс // Тезисы докладов Межд. научно-техн. конф. “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”.–Харьков: Каравелла.–2001.–С. 36-37.

15. Гончаренко Я.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д. Композиційні матеріали для відновлювальної стоматології // Сб. трудов 2 Межд. конф. “Композиционные материалы”.–К.: НТУУ “КПИ”.– 2001.–С. 70.

АНОТАЦІЇ

Гончаренко Я.М. Высокодисперсні кремнеземисті порошки для стоматологічних пластмас.–Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2002.

Дисертація присвячена розробці кремнеземистих порошків для стоматологічних пластмас із регульованим показником заломлення в інтервалі 1,480-1,510 з кроком 0,01 і розміром частинок у межах 5–10 мкм за допомогою золь-гель технології. Вивчено взаємозв'язок передісторії етилсилікатних гелей і фізико-хімічних властивостей порошків. Встановлено синтез опалу $SiO_2 \cdot nH_2O$, який зумовлений наявністю в структурі гелю клатратів води, що затримують кристалізацію кристобаліту при термообробці. Встановлено закономірності зміни показника заломлення кремнеземистого порошку від співвідношення ЕТС/вода. Встановлено, що заданий показник заломлення забезпечується введенням у етилсилікатний гідролізат Al_2O_3 у вигляді свіжоосаженого гідроксиду за рахунок синтезу кристобалітної фази муліта з високим двозаломленням. Розроблена безпомельна технологія синтезу кремнеземистого порошку. Випробування композиційних матеріалів на основі розроблених порошків виявили можливість ефективного їх застосування як наповнювача для стоматологічних матеріалів.

Ключові слова: кремнеземистий наповнювач; показник заломлення; поліконденсація; дисперсність; золь-гель технологія.

Гончаренко Я.Н. Высокодисперсные кремнеземистые порошки для стоматологических пластмасс. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2002.

Диссертация посвящена разработке кремнеземистых порошков для стоматологических композиционных материалов с регулируемым показателем преломления в интервале 1,480-1,510 с шагом 0,01 и размером частиц в пределах 5–10 мкм.

Исследована взаимосвязь предистории этилсилікатных гелей и физико-химических свойств кремнеземистых порошков. Изучен механизм полимеризации этилсилікатных гелей в присутствии

азотной, соляной и ортофосфорной кислот. При использовании ортофосфорной кислоты рост цепей полимерных молекул преобладает по сравнению с процессом их сшивания. В гелях с азотной и соляной кислотами превалирует процесс образования мостиковых Si-O-Si-связей, что обеспечивает формирование тонкой структуры гелей. Установлен синтез опала $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обусловленный наличием во внутримолекулярном пространстве кремнеземистого геля кластратов воды, которые за счет высоких локальных давлений остаются в структуре геля при его термообработке, задерживая кристаллизацию кристобалита. Показано, что использование стехиометрического соотношения ЭТС/вода 80/20 и регулирование процесса старения этилсиликатного геля, способствует увеличению степени его полимеризации и предотвращает образование кластратов этанола в его структуре. Изучены процессы, сопровождающие термообработку этилсиликатных гелей. Установлены закономерности изменения показателя преломления кремнеземистого порошка от соотношения ЭТС/вода. Разработана технология получения кремнеземистого порошка однородного фазового состава с использованием стадии мокрого помола структурированного гидрогеля. Исследования тонкой структуры порошка подтвердили, что разрушение кластратов воды уменьшает напряжения, возникающие при термообработке геля, и обеспечивает формирование совершенной структуры кристобалита.

Разработан способ регулирования значений светопреломления кремнеземосодержащих порошков, основанный на направленном синтезе в них крипстокристаллической фазы с высоким двупреломлением. Синтез порошков с заданным показателем преломления в интервале 1,480–1,510 с шагом 0,01 обеспечивается регулированием количества оксида алюминия от 10 до 40%. Установлено, что получению кремнеземосодержащего наполнителя однородного по показателю преломления способствуют использование этилсиликата марки 40 и свежесажженного гидроксида алюминия, а также оптимальный режим термообработки гелей до 800–850 °С со скоростью подъема температуры 3 °С/мин.

Выявлено влияние технологических параметров проведения золь-гель процесса на измельчение кремнеземистого порошка. Установлено, что эффективность измельчения кремнеземистого порошка определяется однородной тонкой структурой геля-прекурсора. Разработана безпомольная технология синтеза кремнеземистого порошка дисперсностью 5–10 мкм, основным принципом которой является предупреждение образования твердых агрегатов во время термообработки путем использования стадии мокрого помола структурированного этилсиликатного гидрогеля.

Установлена зависимость прочностных характеристик композиционных материалов, полученных с использованием разработанных кремнеземистых наполнителей, от коллоидно-химической предыстории этилсиликатного геля. Показано, что предупреждение синтеза опаловидной стеклофазы при получении кремнеземистых порошков способствуют повышению прочностных характеристик композиционных материалов. Высокие показатели физико-механических свойств композитов показали возможность эффективного их применения в качестве стоматологического материала для восстановительной стоматологии.

Ключевые слова: кремнеземистый наполнитель; показатель преломления; поликонденсация; дисперсность; золь-гель технология.

Goncharenko Y.N. High-dispersed silica powders for stomatological plastic masses.–Manuscript.

The thesis looking for candidate of science scientific degree according to specialty 05.17.11 – technology of high-melting non-metallic materials – National technical university “Kharkiv polytechnic institute”, Kharkiv, 2002.

The thesis is devoted to elaboration of silica fillers for stomatological composition materials ensuring the regulation of powder refraction index in interval from 1,480 to 1,510 with a step 0,01 and dispersion 5-10 mcm using sol-gel technology. The interconnection of ethyl silicate prehistory and physical-chemical properties of powders has been studied. The synthesis of opal $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ at the thermal treatment of ethyl silicate gels has been established. Opal formation is conditioned by water clusters presence in the structure of gel which delay the cristobalite crystallization. The regularities of silica powder refraction index changing in dependence of ETS/ H_2O relation have been established. It is established that the given

refraction index is provided by Al_2O_3 addition in the form of fresh-precipitated aluminium hydroxide at the expense of mullite cryptocrystalline phase synthesis, which is characterized by high birefringence. The technology of silica powder with homogeneous phase composition using cross-linked hydrogel wet milling stage has been elaborated. The high properties of compositional materials showed the possibilities of its effective use in the capacity of stomatological material for the purposes of reducing stomatology.

Key words: silica filler; refraction index; polycondensation; dispersion; sol-gel technology.

Автор висловлює щирю подяку за творче натхнення та допомогу, які було надано під час роботи над дисертацією к.т.н., старшому науковому співробітнику кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Скородумовій Ользі Борисівні.