

ПРОБЛЕМЫ НОРМАТИВНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГИБРИДНЫХ КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наведені дослідження, присвячені проблемам нормативного забезпечення контролю якості кремнеземистого наповнювача із зниженою схильністю до агрегування, отриманого з гібридних гелів системи МТЕОС-ТЕОС-вода-спирт в умовах змінного рН. Досліджено вплив концентрації та вмісту коагулятора на ступінь гідрофобності і плинність кремнеземистого наповнювача. Запропоновано метод контролю якості гібридного кремнеземистого наповнювача

Ключові слова: кремнеземистий наповнювач, стоматологічні композиційні матеріали, гібридні гелі, агрегування, гідрофобність

Приведены исследования, посвященные проблемам нормативного обеспечения контроля качества кремнеземистого наполнителя с пониженной склонностью к агрегированию, полученного из гибридных гелей системы МТЭОС-ТЭОС-вода-спирт в условиях переменного рН. Исследовано влияние концентрации и содержания коагулятора на степень гидрофобности и текучесть кремнеземистого наполнителя. Предложен метод контроля качества гибридного кремнеземистого наполнителя

Ключевые слова: кремнеземистый наполнитель, стоматологические композиционные материалы, гибридные гели, агрегирование, гидрофобность

А. Ю. Лозовской
Аспирант*

E-mail: antonlozovsky@rambler.ru

Д. Ю. Олейник
Аспирант*

E-mail: dashanehoda@yandex.ru

О. Б. Скородумова
Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой*

E-mail: o_skorodumova@mail.ru

Т. Б. Гонтар
Ассистент*

E-mail: taty-gontar@mail.ru

Я. Н. Гончаренко
Кандидат технических наук, ассистент*

E-mail: 7002818@ukr.net

*Кафедра технологий пищевой промышленности
Украинская инженерно-педагогическая академия
ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 510003

1. Введение

В последнее время восстановительная стоматология развивается по пути создания нового класса гибридных композиционных материалов, содержащих бимодальный кремнеземистый наполнитель [1, 2]. Размер частиц такого наполнителя находится в двух узких интервалах дисперсности: 0,01 – 1 и 1,5 – 3 мкм [3], что обеспечивает наиболее плотную их упаковку в полимерной матрице, повышаются прочностные характеристики композита, а также качество обработки поверхности стоматологического протеза [4].

Однако тонкие порошки склонны к агрегированию вследствие развитой поверхности, что затрудняет их смешение с полимерной матрицей и приводит к формированию неоднородностей в композите и, как следствие, к резкому снижению его физико-механических характеристик.

В этой связи весьма актуальным направлением исследований является разработка технологии наполнителей с пониженной склонностью к агрегированию и высокой текучестью, что возможно выполнить с помощью частичного гидрофобизирования поверхности.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Учитывая основные требования к стоматологическим материалам – чистота, биоинертность и биосовместимость – использование известных модифицирующих и гидрофобизирующих ПАВ не представляется возможным [5, 6]. Наиболее перспективной является золь-гель технология, которая, путем корректировки кинетических параметров протекания основных химических реакций в системе кремнийорганический компонент – вода, позволяет управлять свойствами

готового порошка [7]. В качестве кремнеземсодержащего компонента наиболее часто используют тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Нарушение кинетических параметров гидролиза и поликонденсации ТЭОС приводит к формированию микронеоднородностей в геле. Скорость гидролиза и механизм поликонденсации зависят от типа и количества катализатора гидролиза (рН среды), количества воды и температуры. В кислой среде гидролиз протекает с образованием переходного шестичленного активного комплекса, включающего ион гидроксония [8]. Под действием щелочи гель кремниевой кислоты образуется в результате разрыва циклов по ионному механизму полимеризации: катион щелочного металла взаимодействует с циклом органосилоксанового олигомера с образованием комплекса с активным центром $\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$, который затем распадается с разрывом цикла, благодаря ослаблению силоксановой связи и взаимодействует со следующим циклом. При этом происходит рост цепи молекулы и ее разветвление [8, 9]. Использование кислой среды (рН3) обеспечивает повышение скорости гидролиза кремнийорганических компонентов, а резкое изменение рН до 9 замедляет рост частиц и их агрегирование за счет распределения на поверхности отрицательного заряда.

Для создания частичной гидрофобности поверхности синтезируемого кремнеземистого наполнителя в работе [10] было предложено использовать добавку метилтриэтоксисилана (МТЭОС) при гидролизе тетраэтоксисилана.

При получении гибридных гелей сложность создания однородной структуры связана, прежде всего, с тем, что описанные выше процессы протекают и в золе ТЭОС, и в золе МТЭОС, причем с различной скоростью, что связано со стерическим фактором. При этом в геле могут образовываться частицы, содержащие на поверхности как избыток CH_3 -групп (гидрофобные частицы), так и недостаток (гидрофильные частицы). Текучесть порошка будет зависеть от количественного соотношения гидрофобных и гидрофильных частиц. Абсолютно гидрофобные порошки характеризуются высокой текучестью, однако из-за своей гидрофобности не обладают адсорбционной активностью. Гидрофильные порошки имеют низкую текучесть вследствие образования агрегатов неправильной обломочной формы при термообработке геля, и достаточно высокую адсорбционную активность. Таким образом, качество получаемого наполнителя зависит от многих факторов, и оценивать его нужно, учитывая и дисперсность, и величину адсорбционной активности, а также наличие и количество метильных групп на поверхности частиц.

В связи с вышеизложенным, возникла необходимость создания нормативного обеспечения процесса получения однородных гелевых прекурсоров кремнеземистых гибридных наполнителей.

Основной проблемой при разработке нормативных документов на производство наполнителя является отсутствие стандартных методик контроля качества исходного золя, а также гелевого прекурсора наполнителя.

Целью работы являлась разработка метода контроля качества гибридного кремнеземистого наполнителя. Поставленная цель может быть достигнута решением следующих задач:

1. Исследовать влияние соотношения МТЭОС/ТЭОС в геле на величину адсорбционной активности частиц кремнеземистого порошка;

2. Исследовать влияние состава исходного геля на количество гидрофобизирующих метильных групп на поверхности частиц наполнителя;

3. Изучить взаимосвязь состава исходного геля и физико-химических свойств кремнеземистых наполнителей;

4. Разработать методику контроля качества гибридного кремнеземистого наполнителя как основу для создания нормативного обеспечения производства наполнителя.

3. Результаты исследований гибридных кремнеземистых наполнителей

Порошок, полученный из геля на основе чистого МТЭОС, после термообработки был абсолютно гидрофобен, поэтому измерить его адсорбционную активность не представлялось возможным. Кроме того, такой порошок сильно электризуется, что делает невозможным его применение при получении стоматологических композитов. Порошок из геля на основе чистого ТЭОС – напротив, гидрофилен, поэтому имеет склонность к агрегированию и комкованию при хранении.

В связи с этим для исследований использовали гибридные золи на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилтриэтоксисилана (МТЭОС), полученные в присутствии органических растворителей в условиях переменного рН [10].

В качестве коагулятора комплексного золя системы МТЭОС-ТЭОС-вода-спирт использовали водный раствор NaOH различной концентрации. Полученные гели промывали дистиллированной водой до нейтрального рН и сушили при 60-80 °С. Высушенные порошки термообработывали при 700 °С.

Полученные гели и порошки из них исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии (инфракрасный Фурье спектрометр Tensor 27). Степень однородности гибридного геля, а также степень гидрофобности поверхности кремнеземистого наполнителя оценивали, измеряя величину адсорбционной активности поверхности частиц кремнеземистого порошка с помощью спектрофотометра Specord 200 PC. Текучесть определяли по времени истечения через воронку с диаметром отверстия 2,5 мм стандартной навески порошка.

При увеличении соотношения МТЭОС/ТЭОС наблюдается повышение адсорбционной активности наполнителя, что связано с увеличением количества метильных групп на поверхности его частиц (табл. 1).

При отношении МТЭОС/ТЭОС более 2 величина адсорбционной активности порошков резко снижается, по-видимому, вследствие увеличения гидрофобности частиц и плохой смачиваемости, что приводит к ошибкам измерения адсорбционной активности.

Исследовали влияние состава исходного геля на количество гидрофобизирующих метильных групп на поверхности частиц наполнителя. Как видно из табл. 1, увеличение содержания МТЭОС в составе геля приводит к повышению относительной интенсивности

полосы при 1274 см⁻¹, соответствующей колебаниям связи С-Н в группе СН₃.

Таблица 1

Обработка результатов анализа экспериментальных порошков методом ИКС

№ п/п	Состав, масс. %		Адсорбц. активность, мкмоль/г	Полоса 1274 см ⁻¹	
	МТЭОС/ТЭОС	рН		Отн. интенсивность	Площадь
1	МТЭОС	9	Порошок гидрофобен	0,045	7,03
2 ₂	1/1	9	5,4	0,047	6,17
2 ₁		11	9,9	0,083	5,79
3 ₁	2/1	9	19,5	0,168	5,66
3 ₂		11	18,2	0,208	5,63
4 ₁	3/1	9	9,4*	0,104	6,08
4 ₂		11	9,6*	0,173	5,82
5 ₁	4/1	9	1,1*	0,143	5,49
5 ₂		11	Порошок гидрофобен	0,118	5,76

* в порошке присутствует большое количество гидрофобных частиц.

Изменения интенсивности полосы поглощения при 1274 см⁻¹ и ее площади не дают однозначного ответа о предпочтительности одного из составов геля (рис. 1), так как они настолько незначительны, что могут быть отнесены к ошибке опыта, слагающейся из колебаний массы навески порошка и КВг, толщины таблетки, степени неоднородности геля и т.д. Кроме того, снижение интенсивности характеристической полосы колебаний в группе СН₃ может быть связано с прохождением внутримолекулярной дегидратации продуктов гидролиза МТЭОС с образованием циклических продуктов. При этом часть метильных групп остается во внутриглобульном пространстве, а параллельное частичное образование линейных полимеров в результате гидролиза ТЭОС в присутствии органического растворителя привносит дополнительную неоднородность в гибридный гель.

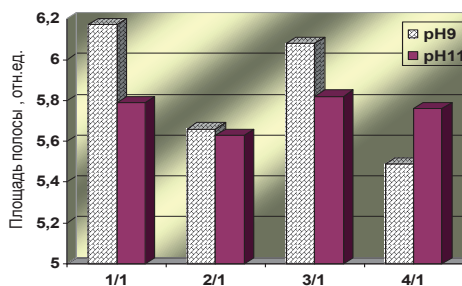
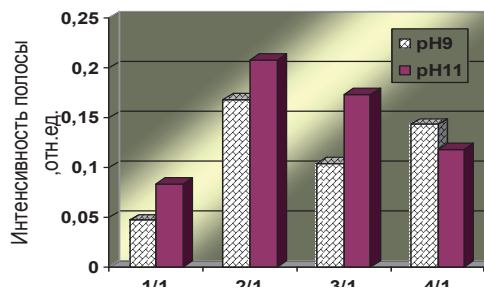
На ИК-спектрах интенсивность полосы поглощения колебания связей в молекуле показывает в относительных единицах количество этих связей, однако не дает информации о равномерности их распределения, т.е. остается неясным расположение метильных групп (на поверхности глобул или во внутриглобульном пространстве). Таким образом, использовать ИК-спектроскопию для контроля степени однородности гибридного геля и высушенного порошкового сорбента не корректно.

Исследовали взаимосвязь состава гелевого прекурсора и физико-химических характеристик кремнеземистых наполнителей.

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния количества и концентрации коагулятора зелей при соотношении МТЭОС/ТЭОС = 2/1 на свойства кремнеземистых гибридных порошков.

При повышении концентрации NaOH наблюдается снижение степени однородности геля, о чем свидетельствует появление в порошке гидрофобных частиц, которые при смешении порошка с водой всплывают

на поверхность. Это объясняется тем, что концентрированная щелочь затрудняет совместную поликонденсацию продуктов гидролиза МТЭОС и ТЭОС, тем самым нарушая степень однородности их смешения.



б

Рис. 1. Изменение интенсивности (а) и площади (б) полосы поглощения 1274 см⁻¹ колебаний связи С-Н в группе СН₃ в зависимости от соотношения МТЭОС/ТЭОС в исходном золе

Таблица 2

Влияние концентрации и содержания коагулятора на свойства кремнеземистых порошков

№ обр.	NaOH, %	рН	Адсорбц. активность, мкмоль/г	Гидрофильность	Объемный вес, г/см ³	Время истечения, с
6 ₁	30	8	11,5	хорошая	0,41	13,1
6 ₂	30	9	8,2	гидрофобные частицы	0,49	13,0
6 ₃	30	10	7,9	хорошая	0,39	12,2
7 ₁	10	8	15,3	хорошая	0,39	11,0
7 ₂	10	9	12,9	хорошая	0,49	11,5
7 ₃	10	10	11,4	гидрофобные частицы	0,39	14,1
8 ₁	5	8	15,4	хорошая	0,44	15,1
8 ₂	5	9	11,8	плохая	0,39	н/д
8 ₃	5	10	6,5	плохая	0,44	н/д
9 ₂	1	8	16,6	хорошая	0,27	7,0

При этом участки геля с преобладающим содержанием глобул метилкремниевой кислоты после сушки будут гидрофобны. Как видно из табл. 2, на гидрофобность порошка в большей степени влияет не рН среды при коагуляции золя, а концентрация исходного раствора щелочи: при ее снижении до 1 % гидрофобные частицы в порошке не образуются.

С уменьшением концентрации NaOH до 1 % и pH коагуляции до 8 наблюдается заметное снижение величины объемного веса порошков, а также повышается их текучесть и возрастает адсорбционная активность, что свидетельствует о равномерном распределении гидрофобных групп СН_3 на поверхности частиц наполнителя.

Таким образом, соблюдение всех технологических параметров при получении порошка состава № 9 будет обеспечивать его высокую текучесть и достаточно высокую величину адсорбционной активности. Отклонение от оптимальных технологических параметров будет приводить к неравномерному распределению метильных групп на поверхности частиц и, как следствие, к снижению текучести за счет образования агрегатов из гидрофильных и гидрофобных частиц.

Полученные результаты позволили предложить метод контроля качества гибридного наполнителя на основе измерения степени его гидрофобности: навеску порошка в стандартном количестве дистиллированной воды перемешивают на магнитной мешалке, декантируют верхнюю часть смеси с гидрофобной пленкой на предварительно взвешенный фильтр. Отфильтрованную гидрофобную часть сушат при 80 – 100 °С, остужают и взвешивают, определяя в процентах массу гидрофобной части. Установлено, что 0,1 % гидрофобной части в готовом гибридном наполнителе является допустимым содержанием, не снижающим его качество.

Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы для разработки нормативного обеспечения производства гибридного кремнеземистого наполнителя с пониженной склонностью к агрегированию.

4. Выводы

В результате проведенной работы исследовано влияние соотношения МТЭОС/ТЭОС в геле на величину адсорбционной активности кремнеземистого порошка. Установлено, что повышение содержания МТЭОС в исходном геле повышает адсорбционную активность частиц кремнеземистого порошка и степень его гидрофобности за счет наличия на поверхности частиц метильных групп.

Исследовано влияние состава гелевого прекурсора на количество гидрофобизирующих метильных групп на поверхности частиц наполнителя с помощью ИК-спектроскопии. Увеличение содержания МТЭОС в составе геля приводит к повышению относительной интенсивности полосы при 1274 см^{-1} , соответствующей колебаниям связи С-Н в группе СН_3 , однако эти изменения не дают однозначного ответа о предпочтительности одного из составов геля, так как они настолько незначительны, что могут быть отнесены к ошибке опыта.

Изучена взаимосвязь состава исходного геля и физико-химических свойств кремнеземистых наполнителей. Установлено, что определяющее влияние на степень однородности порошка и его физико-химические характеристики оказывает концентрация щелочи при совместной коагуляции продуктов гидролиза ТЭОС и МТЭОС.

Разработан метод контроля качества гибридного кремнеземистого наполнителя стоматологических композиционных материалов, который может быть использован в качестве основы для создания нормативного обеспечения производства наполнителя.

Литература

1. Миара, П. Эстетические принципы реставрации вкладками и накладками, изготовленными из “непрямых” композиционных материалов второго поколения [Текст] / П. Миара // Стоматолог.- 2001.- №8.- С. 16-23.
2. Уголева, С. Н. Композиционные пломбировочные материалы [Текст] / С. Н. Уголева // Новое в стоматологии.- 1995 (31).– № 1.– С. 4-8.
3. Почерняев, А. И. Новое в композитных технологиях для стоматологии [Текст] / А. И. Почерняев, В. К. Шевченко, В. С. Москаленко // Стоматолог. – 1998.- №3.- С. 46-52.
4. Скородумова, О. Б. Влияние морфологии наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов для стоматологии [Текст] / О. Б. Скородумова, М. П. Качоманова, Я. Н. Гончаренко // Зб. Наук. праць ВАТ „УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного” - Харків, 2005.- №105.- С. 150-157.
5. Enceub, X. Surface treatment of fine powders [Текст] / X. Enceub // Jap. Soc. Powders and Powder Met.- 1981.- 28.- N5.- P157-166.
6. Лисичкин, Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии [Текст] / Г. В. Лисичкин, Г. В. Курдюцев - М: Химия, 1986.– 248 с.
7. Шабанова, Н. А. Кинетика поликонденсации и коагуляции в гидрозоле кремнезема [Текст] / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, Ю. Г. Фролов // Коллоидный журнал.- 1984.- №5.- С. 986-993.
8. Слиякова, И. Б. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение [Текст] / И. Б. Слиякова, Т. И. Денисова. - Киев: Наукова думка, 1988.- 192 с.
9. Карнаухова, Т. М. Исследование структурообразования в золях кремнезема методом спектра мутности [Текст] / Т. М. Карнаухова, Н. К. Иванов, М. С. Захаров // Коллоидный журнал.- 1985.- №6.- С. 1180-1183.
10. Скородумова, О. Б. Исследование гибридных органо-неорганических золь SiO₂ – прекурсоров композиционных биокерамических материалов [Текст] / О. Б. Скородумова, Я. Н. Гончаренко Т. Б. Гонтар / Сб. научных трудов «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности», Харьков: Каравелла.- 2010.- № 110.- С. 307-312