УДК 544.23

**М. С. Петровнина, О. П. Николаева, М. В. Баранский,
В. Е. Катнов, С. Н. Степин**

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ SiO_2 И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Ключевые слова: золь-гель технология, диоксид кремния, оптические покрытия, свойства.

Исследовано влияние природы катализатора на коллоидно-химические свойства золей SiO_2. Исследованы оптические свойства однослойных просветляющих покрытий на основе фрактальных и сферических частиц диоксида кремния.

Keywords: sol-gel technology, silica, optical coatings, properties.

Investigated the nature of the catalyst on colloid-chemical properties of the silica sols. Investigated properties of single-layer antireflection coatings based on fractal and spherical particles of silica.

Введение

Эффект просветления достигается путем нанесения на поверхность подложки одного или нескольких слоев специального материала определенной толщины с подходящим показателем преломления [1].

Для наиболее распространенного кальциево-натриевого стекла показатель преломления составляет 1.52, теоретическое значение показателя преломления однослойного просветляющего покрытия должно быть приблизительно 1.23 [2].

При нанесении композиционных материалов, на основе наноразмерного диоксида кремния, на стеклянную подложку возможно достичь желаемого показателя преломления материала для создания однослойного просветляющего покрытия [3].

Экспериментальная часть

Один из наиболее распространенных источников диоксида кремния, является этиловый эфир ортокремниевой кислоты, или сокращенно тетраэтоксисилан (ТЭОС) [4].

При синтезе SiO_2первоначально протекает реакция гидролиза ТЭОС посредством нуклеофильной атаки атома кислорода, содержащегося в воде, на атом кремния молекулы ТЭОС [5].При последующих реакциях конденсации формируютсясилоксановые связи (Si−O−Si), а также молекулы этанола и воды.

Процесс гидролиза ТЭОС происходит наиболее быстро и полно при использовании соответствующего катализатора. Проведение синтеза в присутствии кислотного катализатора при низких значениях молярного соотношения H_2O/Si образуются фрактальные частицы SiO_2 (разветвленные структуры, состоящие из кластеров), в то время как при использовании щелочного катализатора при больших значениях молярного соотношения образуются коллоидные частицы преимущественно сферической или близкой к ней формы [6].

В связи с этим для получения диоксида кремния различной структуры в работе было принято использовать два типа катализатора реакций синтеза: кислотный – соляную кислоту [7] и щелочной – аммиак [8].

Нанесение покрытий на стеклянные подложки (предметные стекла СП-7101 [76х26х1 мм], ГОСТ 9284–75) осуществляли путем их погружения в синтезированные золи диоксида кремния и последующего вытягивания из коллоидных растворов с контролируемой скоростью, которая была определена в ходе предварительных испытаний и является оптимальной с точки зрения оптических свойств.

После десятиминутной сушки стекол с нанесенными покрытиями на воздухе при температуре 20±1 °С, образцы выдерживали при 500±5 °С в течение часа для удаления молекул катализатора, растворителя и воды, а также частичного дегидроксилирования наночастиц диоксида кремния.

Средний диаметр, индекс полидисперсности и дзета-потенциал наночастиц золей диоксида кремния измерялись методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Brookhaven Zeta Plus.

Оптическое пропускание образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями измерялось на спектрофотометре Proscan MC 122 в диапазоне длин волн от 350 до 1000 нм, с шагом 10 нм[9]. Изменение оптического пропускания фиксировалось путем измерения соответствующего параметра чистой подложки (половины образца без покрытия) и стекла с нанесенным покрытием на основе наночастиц диоксида кремния (другой половины образца с покрытием). Погрешность измерения оптического пропускания составляла ±0.01%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены унимодальное распределение частиц по объему в золе SiO_2 (а) и бимодальное распределение частиц в единице объема по данным ДРС (б), которое характеризуется наличием двух основных фракций.

Из рисунка 1 (б) видно, что в золе в основном содержатся изолированные наночастицы, размер которых лежит в пределах 22,5 – 26,0 нм. Однако наряду с ними в золе также присутствуют частицы более крупного размера, которым отвечает второй максимум на бимодальной кривой распределения с размерами частиц 95,0 – 136,5 нм.

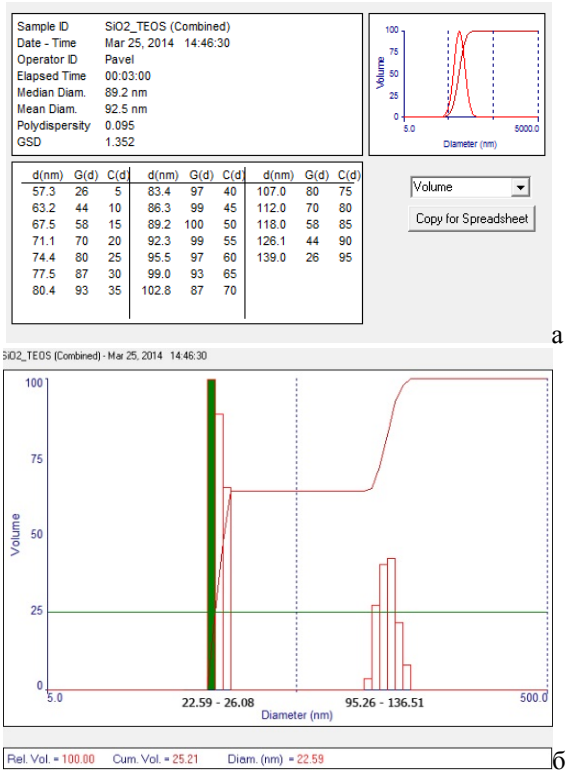

Рис. 1 –Распределение частиц по объему в золе SiO_2, полученного из ТЭОС в присутствии щелочного катализатора

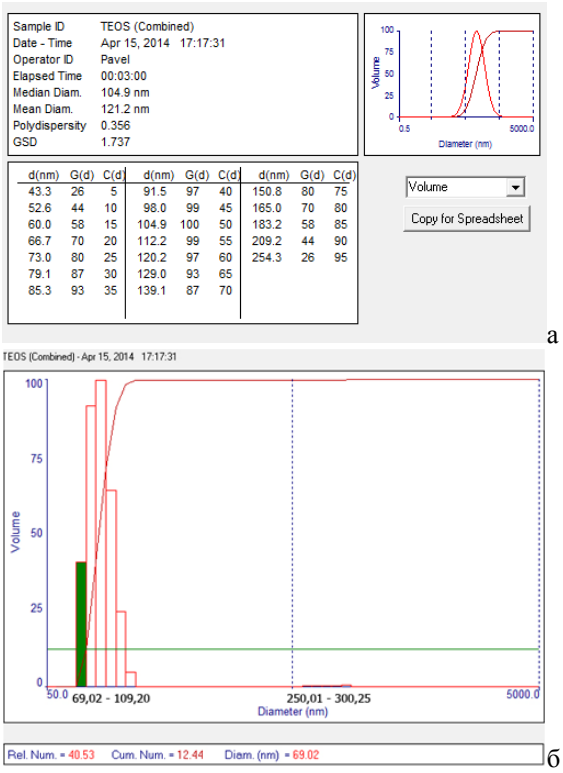

Рис. 2 - Распределение частиц по объему в золе SiO_2, полученного из ТЭОС в присутствии кислотного катализатора

По данным ДРС, объемная доля индивидуальных частиц SiO_2 в наносуспензии составляет 70 %, а остальное составляют частицы, размер которых больше, чем размер индивидуальных частиц.

На рис. 2 представлены унимодальное распределение частиц по объему в золе SiO_2, полученного в присутствии кислотного катализатора (а) и бимодальное распределение по данным ДРС (б), которое характеризуется наличием двух фракций.

По данным рисунка 2 (б) можно сказать, что в золе в основном содержатся изолированные наночастицы, размер которых лежит в пределах 69.00 – 109.00 нм. Однако наряду с ними в золеприсутствует незначительная доля агрегатов, которым отвечает второй максимум на бимодальной кривой распределения с размерами частиц 205.00 – 300,00 нм.

По данным ДРС, весовая доля индивидуальных частиц SiO_2 в золе составляет 95 %, а остальное составляют агрегаты, размер которых приблизительно вдвое выше, чем размер индивидуальных частиц.

В таблице 1 представлены все характеристики полученных золей.

Видно, что для образца золя, полученного в присутствии щелочного катализатора, средние значения размеров фракций достаточно близки. Это является признаком узкого распределения. По значениям дзета-потенциала можно сказать, что этот же золь обладает наибольшей стабильностью, по сравнению с золем, полученным в присутствии кислотного катализатора.

На рисунке 3 представлены спектры светопропускания покрытий на основе золя, полученного из ТЭОС в присутствии щелочного катализатора.

Таблица 1 - Характеристики исследуемых золей

Характеристики	Золь SiO_2, полученный из ТЭОС	
	С щелочным катализатором	С кислотным катализатором
Размер частиц первой фракции	22,5 – 26,0	69,0 – 109,0
Размер частиц второй фракции	95,0 – 136,5	250,0 – 300,0
Средний размер частиц	89,2 – 92,5	104,9 – 121,2
Полидисперсность	0,095	0,356
Дзета-потенциал	-49,54	-12,57
pH	8,47	2,54

Из спектров пропускания, представленных на рис. 3, видно, что стекло без покрытия имеет максимум светопропускания 91,10% при длинах волн 550-650 нм (кривая 1), светопропускание монотонно понижается до 87,45% при смещении длин волн в ближнюю ИК-область. Стекло почти не пропускает УФ-излучение с длиной волны менее 325 нм. Прозрачные покрытия на основе золя SiO_2, полученного из ТЭОС в присутствии щелочного катализатора увеличивают светопропускание стекла (наблюдается эффект просветления) в интервале длин волн 350-1100 нм. Наибольшее увеличение оптического пропускания было зафиксировано для образцов стекол с 2%-ной концентрацией SiO_2 в полученном золе (кривая 3), с максимумом около 97,94% при длине волны 450-500нм (рис. 3).

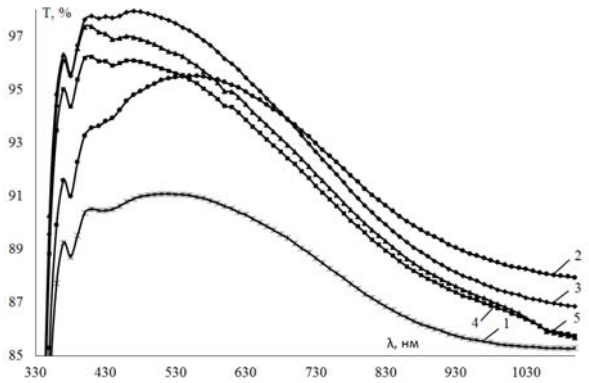

Рис. 3 – Зависимость коэффициентов пропускания от длины волны образцов: 1 – стекло без покрытия; 2 –стекло с покрытием на основе 3%-ного золя SiO_2; 3 - стекло с покрытием на основе 2%-ного золя SiO_2; 4 - стекло с покрытием на основе 1%-ного золя SiO_2; 5 - стекло с покрытием на основе 0,5%-ного золя SiO_2

При уменьшении концентрации диоксида кремния до 2% наблюдается увеличение светопропускания. Однако при дальнейшем разбавлении золя наблюдается ухудшение пропускной способности формируемых из него покрытий.

На рисунке 4 представлены спектры светопропускания покрытий на основе золя, полученного из ТЭОС в присутствии кислотного катализатора.

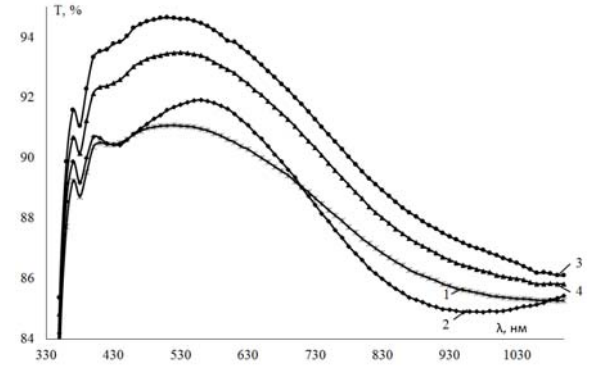

Рис. 4 – Зависимость коэффициентов пропускания от длины волны образцов: 1 – стекло без покрытия; 2 – стекло с покрытием на основе 6%-ного золя SiO_2; 3 - стекло с покрытием на основе 3%-ного золя SiO_2; 4 - стекло с покрытием на основе 1%-ного золя SiO_2

Прозрачные покрытия на основе золя SiO_2, полученного из ТЭОС в присутствии кислотного катализатора также увеличивают светопропускание стекла (наблюдается эффект просветления) в интервале длин волн 350-1100 нм. Наибольшее увеличение оптического пропускания наблюдается у 3%-ного золя SiO_2 (кривая 3–), с максимумом около 94,7% при длине волны 450-500нм (рис. 4).

При уменьшении концентрации диоксида кремния до 1% наблюдается увеличение светопропускания. Однако при дальнейшем разбавлении золя наблюдается ухудшение пропускной способности формируемых из него покрытий.

На рисунке 5 представлены спектры светопропускания покрытий на основе полученных золей относительно спектров светопропускания стекла.

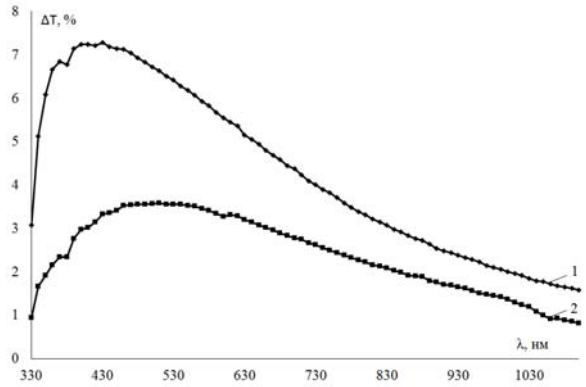

Рис. 5 – Изменение оптического пропускания стекла с просветляющим покрытием на основе: 1 – золь SiO_2, полученный в присутствии щелочного катализатора; 2 – золь SiO_2, полученный в присутствии кислотного катализатора

Анализ данных на рис. 5 показывает, что наибольшим просветляющим эффектом, более 7%, обладают покрытия на основе золя SiO_2, полученного в присутствии щелочного катализатора.

Однако наибольшей прочностью обладают покрытия на основе золя SiO_2, полученного в присутствии кислотного катализатора. Это можно объяснить тем, что при вытягивании подложки из золя происходит испарение летучих компонентов образующегося покрытия (этилового спирта, воды, катализатора и продуктов реакций синтеза диоксида кремния), при этом значительно увеличивается концентрация частиц SiO_2в покрытии, что в случае с использованием фрактальных структур диоксида кремния за счет их взаимопроникновения ведет к уплотнению покрытия. Данный процесс сопровождается протеканием реакций поликонденсации и, следовательно, образованием прочных силоксановых связей[10]. За счет этих явлений покрытие приобретает относительно высокую твердость даже без его температурной обработки.

Напротив, при нанесении сферических частиц диоксида кремния, синтезированных в щелочной среде, образуется пористое покрытие за счет неплотной упаковки частиц, а также наличия в них внутренних микропор [6].

Выводы

Спектрофотометрические исследования показали, что однослойное покрытие на основе фрактальных частиц SiO_2позволяет повысить оптическое пропускание материала более чем на 3 % на $\lambda \approx 450–550$ нм.При нанесении покрытия, состоящего из сферических частиц диоксида кремния, оптическое пропускание материала увеличивается приблизительно на 7 % на $\lambda \approx 400–450$ нм. В обоих случаях эффект просветления достигается за счет снижения отражения излучения от поверхностей силикатного стекла. Наибольшей прочностью обладают покры-

тия на основе золя SiO_2, полученного в присутствии кислотного катализатора.

Таким образом, абразивоустойчивое плотное покрытие на основе фрактальных частиц SiO_2может использоваться как однослойное просветляющее покрытие для силикатных стекол наружного применения, например, защитных стекол фотоэлементов. В свою очередь, пористое покрытие, состоящее из сферических частиц SiO_2, уместно применять в закрытых оптических системах (объективах фотоаппаратов, микроскопах и др.) ввиду его низкой стойкости к истиранию.

Литература

1. Яковлев П.П., Мешков Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий / Серия: Библиотека приборостроителя. – М.
2. Путилин Э.С. Оптические покрытия. СПб: СпбГУ ИТМО, 2010. - 230 с
3. Thomas I. Method for the preparation of porous silica antireflection coatings varying in refractive index from 1.22 to 1.44. // Appl. Opt. -1992. – 31. - p.6145.
4. Шредер Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов. – В кн.: Физика тонких пленок. Т. 5, М., «Мир», 1972, с. 84-139.
5. Brinker C.J. Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. San Diego: Academic Press. Inc. 1990. 908 p
6. Еськин С.В., Кособудский И.Д., Жималов А.Б., Ушаков Н.М., Кочубей В.И., Захаревич А.М., Горбачев И.А., Горин Д.А., Кульбацкий Д.М. Просветляющие покрытия на основе аморфных субмикронных частиц диоксида кремния для силикатного стекла: получение, морфология поверхности, оптические свойства// Российские нанотехнологии. т. 8, № 11-12, 2013, стр. 69-75
7. Томильскайте В.А., Файбисович Е.С., Кузьмин Н.С. Нанесение покрытий на основе высокочистого диоксида кремния и органических соединений. // Сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска
8. Петровнина М.С., Гришин П.В., Катнов В. Е., Степин С. Н. : Вестник Казанского технологического университета, 6, 67-69 (2014).
9. Катнов В. Е., Петровнина М. С., КатноваР. Р., Степин С. Н.Вестник Казанского технологического университета, 3, 38-39 (2014).
10. Brinker C.J. Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. San Diego: Academic Press. Inc. 1990. 908 p.

© **М. С. Петровнина –** магистрант каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, marinapetrovnina@mail.ru; **О. П. Николаева –** бакалавр той же кафедры; **М. В. Баранский –** бакалавр той же кафедры; **В. Е. Катнов –** канд. хим. наук, докторант каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, vkatnov@kstu.ru; **С. Н. Степин –** д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru.