

Известно, эффект просветления, т.е. увеличение доли проходящего светового излучения, достигается путем нанесения на поверхность подложки одного или нескольких слоев специального материала определенной толщины с подходящим показателем преломления, вследствие интерференции, происходит гашение лучей, отраженных от внешних и внутренних границ покрытия [1]. Важным вопросом при формировании просветляющих покрытий является химическая природа подложки и ее оптические свойства. Так, например, для наиболее распространенного кальциево-натриевого стекла показатель преломления составляет 1.52, следовательно, теоретическое значение показателя преломления однослойного просветляющего покрытия, для достижения максимального эффекта, должно быть приблизительно 1.23 [2]. Известно, что нанесение тонкого слоя наноразмерного диоксида кремния аморфной структуры на стеклянную подложку способствует достижению желаемого показателя преломления материала, так как необходимая пористость такого покрытия будет обеспечиваться неплотной упаковкой частиц, а также наличием собственной пористой структурой [3,4]. Исследуемые покрытия за счет несложного аппаратного оформления выгодно отличаются ценой по сравнению их с просветляющими покрытиями, наносимыми на поверхность материала при помощи дорогостоящих и сложных технологий, например, вакуумного магнетронного напыления [5]. Поэтому их разработка и исследование весьма актуальны. В данной работе синтез зольей SiO₂ осуществляли путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) (98,5%, ЧДА СТП ТУ КОМП 1-179-10) в присутствии аммиака (водный р-р, ГОСТ 24147-80), используемого в качестве щелочного катализатора, по известной методике [6]. В роли растворителей использовали этанол (96%, первый сорт, ГОСТ 18300-87). Структуру, размер и полидисперсность наночастиц кремнезема контролировали путем изменения концентраций исходных компонентов синтеза при постоянных температуре, длительности и интенсивности перемешивания зольей SiO₂ (табл. 1). Нанесение покрытий на стеклянные подложки (предметные стекла СП-7101 размером 76 × 26 ± 1 мм) осуществляли путем их погружения в синтезированные золи SiO₂ и последующего вытягивания из них. Стеклянные подложки обезжиривали этиловым спиртом. После десятиминутной сушки стекол с нанесенными покрытиями на воздухе при температуре 20 ± 1 °С образцы нагревали при 450 ± 10 °С в течение 1 ч для окончательного удаления сорбированной воды и других летучих компонентов. Измерения среднего диаметра (d), индекс полидисперсности (PDI) и дзета-потенциала (ζ) наночастиц перед нанесением соответствующих покрытий из силиказольей осуществляли на анализаторе серии ZetaPALS компании Brookhaven Instruments. 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. 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). Таблица 1 - Характеристики синтезированных золь № золь Молярное отношение компонентов силиказоля ТЭОС/этанол/аммиак/вода ζ , мВ PDI 1 0.25/8.00/0.05/1.20 -40,29 0,415 2 0.25/8.00/0.10/1.30 -49,94 0,083 3 0.25/8.00/0.50/2.20 -57,21 0,003

Использование аммиак в качестве катализатора в реакции гидролиза ТЭОС способствует взаимодействию этоксигруппы молекулы ТЭОС с молекулой воды, формируя промежуточное соединение $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-x}(\text{OH})_x$ с гидроксильной группой вместо этоксигруппы ТЭОС: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-x}(\text{OH})_x + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1) После гидролиза части молекул ТЭОС начинается реакция конденсации. Гидроксильная группа промежуточного соединения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-x}(\text{OH})_x$ реагирует либо с этоксигруппой другой молекулы ТЭОС, либо с гидроксильной группой другого продукта гидролиза, формируя Si-O-Si мостики. Реакции конденсации могут быть описаны следующими уравнениями [7]: $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (2) $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$. (3) Таким образом, общая реакция: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (4) На рисунках 1,2 и 3 представлены данные о размерах и полидисперсности наночастиц полученных золь SiO₂ №1, №2, №3. Рис. 1 - Распределение частиц по размерам частиц золь SiO₂ № 1 Из полученных результатов (табл. 1 и рис. 1-3) видно, что с увеличением концентрации щелочного катализатора размер частиц дисперсной фазы также увеличивается. Этот факт объясняется ускорением реакций гидролиза и конденсации, приводящим к запаздыванию процессов ограничения роста и стабилизации частиц. В результате измерения коэффициента пропускания методом оптической спектроскопии было выявлено, что при увеличении полидисперсности и среднего диаметра частиц золь SiO₂ оптическое пропускание покрытий в видимом диапазоне длин волн ухудшается, причем меняется не только значение, но и характер спектральной зависимости (рис. 4). Рис. 2 - Распределение частиц по размерам частиц золь SiO₂ № 2 Рис. 3 - Распределение частиц по размерам частиц золь SiO₂ № 3 Рис. 4 - Изменение оптического пропускания стекол с покрытиями относительно стекол без покрытий: 1 - золь SiO₂ №1; 2 - золь SiO₂ №2; 3 - золь SiO₂ №3 Наибольшее увеличение оптического пропускания было зафиксировано для образцов стекол с нанесенными просветляющими покрытиями, полученными из золь SiO₂ № 2 (табл. 1), с максимумом около 6% во всем измеряемом диапазоне $\lambda \approx 350\text{-}1000$ нм (рис. 4). Это объясняется низкой полидисперсностью и оптимальным размером наносимых частиц диоксида кремния (рис. 2). В то время как покрытия, полученные из золь SiO₂ № 3 (см. табл. 1) понизили оптическое пропускание стекла во всем измеряемом диапазоне $\lambda \approx 350\text{-}1000$ нм, что было вызвано высоким средним значением диаметра частиц SiO₂ (рис.3). Анализ литературных источников показал, что создание просветляющих покрытий на основе

наночастиц SiO_2 , а также других оксидов, является перспективным направлением для исследований, в связи с выявлением возможности регулирования оптических свойств композиционных, посредством экономичного и относительно простого технологического процесса [8]. В результате исследований было выявлено, что варьируя размеры и полидисперсность частиц золь SiO_2 , а также параметры нанесения покрытий на подложку можно получать широкополосные просветляющие покрытия на стекле в оптическом диапазоне от 350 нм до 1000 нм и выше