

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_2 первоначально протекает реакция гидролиза ТЭОС посредством нуклеофильной атаки атома кислорода, содержащегося в воде, на атом кремния молекулы ТЭОС [5]. При последующих реакциях конденсации формируются силоксановые связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), 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 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 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 [76x26x1 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 °C, образцы выдерживали при 500 ± 5 °C 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 зольей 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 $\pm 0.01\%$.

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.

а б Рис. 1 - Распределение частиц по объему в золе SiO_2 , полученного из ТЭОС в присутствии щелочного катализатора По данным ДРС, объемная доля индивидуальных частиц SiO_2 в наносuspension 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 золе присутствует 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 золь. 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.

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

Таблица 1 - Характеристики исследуемых золь

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
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 450-500 нм (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 450-500 нм (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 золь 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_2 в 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_2 позволяет повысить оптическое пропускание материала более чем на 3 % на $\lambda \approx 450\text{-}550$ нм. При нанесении покрытия, состоящего из сферических частиц диоксида кремния, оптическое пропускание материала увеличивается приблизительно на 7 % на $\lambda \approx 400\text{-}450$ нм. В обоих случаях эффект просветления достигается за счет снижения отражения излучения от поверхностей силикатного стекла. Наибольшей прочностью обладают покрытия на основе золя SiO_2 , полученного в присутствии кислотного катализатора. Таким образом, абразивоустойчивое плотное покрытие на основе фрактальных частиц SiO_2 может 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.