

ОПТИМАЛЬНОЕ СООТНОШЕНИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА–ТВЕРДОСТЬ ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЗОЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДОМ, НА СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

© Б. Б. Троицкий, А. А. Локтева, М. А. Новикова, Т. И. Лопатина, И. Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, д. 49
E-mail: Troitski@iomc.ras.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2019 г.

После доработки 6 декабря 2019 г.

Принята к публикации 6 декабря 2019 г.

Изучено влияние концентрации гексадецилтриметиламмоний бромид в золе диоксида кремния, используемого для получения просветляющих покрытий на силикатном стекле, на светопропускание стекла с покрытием и твердость покрытий. Увеличение концентрации гексадецилтриметиламмоний бромид в золе с $1.37 \cdot 10^{-2}$ до $5.20 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ повышает максимум светопропускания стекла с просветляющим покрытием с 94.7 до 99.0%, минимум – с 84.7 до 93.6%, уменьшает показатель преломления покрытия с 1.43 до 1.27. Приемлемую для практики твердость покрытий 3Н–4Н можно достичь при условии, если максимум светопропускания стекла с однослойным двухсторонним покрытием ≤ 96.0 –97.0%, показатель преломления просветляющего покрытия ≥ 1.35 –1.36, а предельное объемное содержание нанопор в покрытии не более 20.0–23.0 об%.

Ключевые слова: золь диоксида кремния; гексадецилтриметиламмоний бромид; силикатное стекло; просветляющие покрытия; светопропускание; твердость

DOI: 10.31857/S0044461820020115

Оптические покрытия, понижающие отражение света от поверхностей раздела стекло–воздух [антиотражающие покрытия (АОП)], находят широкое практическое применение в производстве оптических изделий из стекла. В недавно опубликованном обзоре [1] дан общий анализ современного состояния теории и практических приложений АОП на силикатные стекла, основное внимание обращено на способы получения и свойства однослойных четвертьволновых просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния как наиболее дешевых и перспективных покрытий для массового практического применения. Одним из вариантов данного вида АОП

являются покрытия, получаемые из золь диоксида кремния, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ). В 1992 г. учеными Mobil Oil Corp. (США) сделано важное открытие в области синтеза наноматериалов [2–5]. Ими разработан матричный метод синтеза мезопористых силикатов и алюмосиликатов. Получена группа мезопористых материалов М41S (МСМ-41 — гексагональная мезофаза, МСМ-48 — кубическая мезофаза, МСМ-50 — ламеллярная мезофаза) с регулярной, хорошо выраженной системой наноразмерных структур путем проведения золь-гель процесса в присутствии катионоактивного ПАВ гексадецилтриметиламмоний бромид (СТАВ) [2–4].

В работах [5, 6] открыт важный для нанотехнологии метод самоорганизации наноструктур, названный методом EISA — Evaporation-Induced Self-Assembly (самоорганизация наноструктур, вызванная испарением растворителя). К золю диоксида кремния добавляется СТАВ с образованием прозрачного коллоидного раствора. При нанесении раствора на стекло методом погружения происходит испарение растворителя (что приводит к увеличению концентрации ПАВ) и самопроизвольное образование из молекул ПАВ различных мицеллярных и жидкокристаллических структур. Наночастицы диоксида кремния адсорбируются на поверхности данных структур с образованием наноструктурированной пленки диоксида кремния. При нагревании пленки до 500°C происходит разрушение ПАВ и образование на стекле прозрачной нанопористой пленки диоксида кремния, обладающей свойствами просветляющих покрытий [7]. Для широкого практического использования силикатных стекол с АОП важны не только оптические свойства изделий, но и другие свойства, такие как твердость и абразивостойкость покрытий. Если отличные оптические свойства (максимум светопропускания стекла с покрытием ≥ 98.0 – 99.0%) изделия достичь сравнительно легко увеличением концентрации ПАВ в золе, то достижение приемлемой для практического использования твердости и абразивостойкости ($\geq 2\text{H}$ – 4H) является проблематичным. В литературе отсутствуют детальные исследования взаимосвязи твердости оптических покрытий и оптических свойств стекол с АОП.

Целью данной работы являлось исследование оптических свойств силикатного стекла с покрытиями и твердости АОП, полученных из золь-композиции диоксида кремния, содержащих разную концентрацию СТАВ.

Экспериментальная часть

Тетраэтоксисилан (Aldrich) очищали трехкратной перегонкой в вакууме, содержание основного вещества 99.9% (определено методом жидкостной хроматографии); СТАВ (Fluka) — содержание вещества $>96.0\%$ и 2-пропанол (Acros Organics) — содержание вещества 99.0% . Соляная кислота марки х.ч. Воду получали на установке дистиллятор мембранный ДМ-1/БК Оптима, удельное сопротивление воды $14\text{ МОм}\cdot\text{см}^{-1}$.

Для получения золя диоксида кремния гидролизом тетраэтоксисилана в стеклянную колбу емкостью 50 мл помещали 5.0 мл тетраэтоксисилана, 0.6 мл H_2O , 1.0 мл 0.1 н HCl и 3.3 мл 2-пропанола и пере-

мешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Полученный золь разбавляли 2-пропанолом до концентрации SiO_2 $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Определенную навеску СТАВ добавляли в золь диоксида кремния концентрацией $0.3\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и смесь после перемешивания на магнитной мешалке в течение 4 ч оставляли на 24 ч при комнатной температуре.

В качестве подложки при получении пленки ксерогеля SiO_2 использовали предметные силикатные стекла для микроскопии размером $25\times 75\times 1\text{ мм}$. Показатель преломления стекла 1.51. Поверхность стекол очищали от загрязнений погружением в раствор щелочи с перекисью водорода, затем стекла промывали водой, дистиллированной водой и сушили в термостате при 150°C в течение 6–8 ч. Покрытия наносили на стекло методом окунания при температуре 20 – 25°C и влажности 40–60%. Для этого использовали сконструированную и изготовленную в лаборатории установку для нанесения покрытий. Установка состоит из высокоточного червячного механизма, связанного с электрическим шаговым двигателем, который в свою очередь соединен с блоком управления и компьютером. При движении механизма вниз стекло погружается в «ванну» с золь-композицией. При перемещении механизма вверх с определенной скоростью происходит вынимание стекла из ванны и нанесение пленочного покрытия. Стекла с покрытиями оставляли при комнатной температуре в течение 1 ч для удаления из покрытий большей части летучих соединений. Затем стекла нагревали до 500°C и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. Определяли светопропускание стекол с пленочными покрытиями в интервале длин волн 200–1100 нм на спектрометре Perkin Elmer Lambda 25. Показатель преломления покрытий определяли на эллипсометре ЛЭФ-3М1.

Размер наночастиц диоксида кремния в золе был определен методом динамического рассеяния света (DLS) на приборе NanoBrook Omni (Brookhaven Instruments, США) с твердотельным лазером (660 нм). Эксперименты с золями на приборе проводили с углом измерения 90° . Анализатор сигналов использовался в мультимодальном режиме. Точность поддержания температуры кюветы с суспензией наночастиц $\pm 0.1^{\circ}$.

Твердость (абразивостойкость) покрытий определяли на приборе Твердомер карандашного типа, ГОСТ ИСО 15184.

Обсуждение результатов

Силикатное стекло имеет максимум светопропускания 91.3% при 520 нм, при увеличении длины вол-

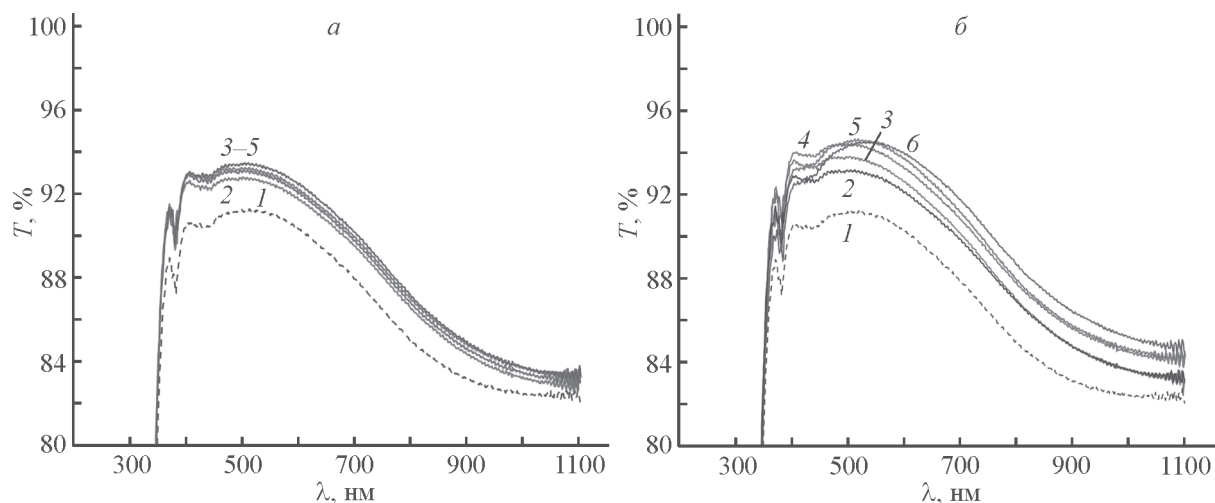


Рис. 1. Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (а) и с 0.5 мас% ($1.37 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) гексадецилтриметиламмоний бромида (б).

Отверждение покрытий: 500°C, 60 мин.

Скорость нанесения покрытия (см·мин⁻¹): а) 2 — 12.5, 3 — 16.3, 4 — 19.2, 5 — 28.8; б) 2 — 28.8 (золь диоксида кремния без ПАВ), 3 — 12.5, 4 — 16.3, 5 — 19.2, 6 — 28.8.

ны света до 1100 нм светопропускание уменьшается до 82.3% (рис. 1, а, кривая 1). Вероятно, это связано с наличием в стекле поглощающих свет примесей оксидов железа. Показатель преломления стекла равен 1.51, твердость ≥ 9 Н. Светопропускание стекол с однослойными двухсторонними покрытиями из диоксида кремния увеличивается во всем интервале длин волн 350–1100 нм (рис. 1, а, кривые 2–5). Максимум светопропускания стекла с покрытием возрастает с 91.3 до 93.4% при $\lambda_{\max} = 520$ нм (λ_{\max} светопропускания стекол с покрытием и без покрытия совпадают)

при скорости нанесения покрытия 28.8 см·мин⁻¹. Показатель преломления покрытия равен 1.45, твердость покрытия 9Н (см. таблицу).

Покрытия (рис. 1, а, кривые 2–5) получены из золь диоксида кремния с концентрацией 0.3 моль·л⁻¹ без СТАВ, температура и время отверждения покрытий 500°C, 60 мин. Размер наночастиц диоксида кремния в золе, определенный методом DLS, равен 1.7 ± 0.4 нм.

Увеличение концентрации СТАВ в золь-композициях диоксида кремния приводит к получению

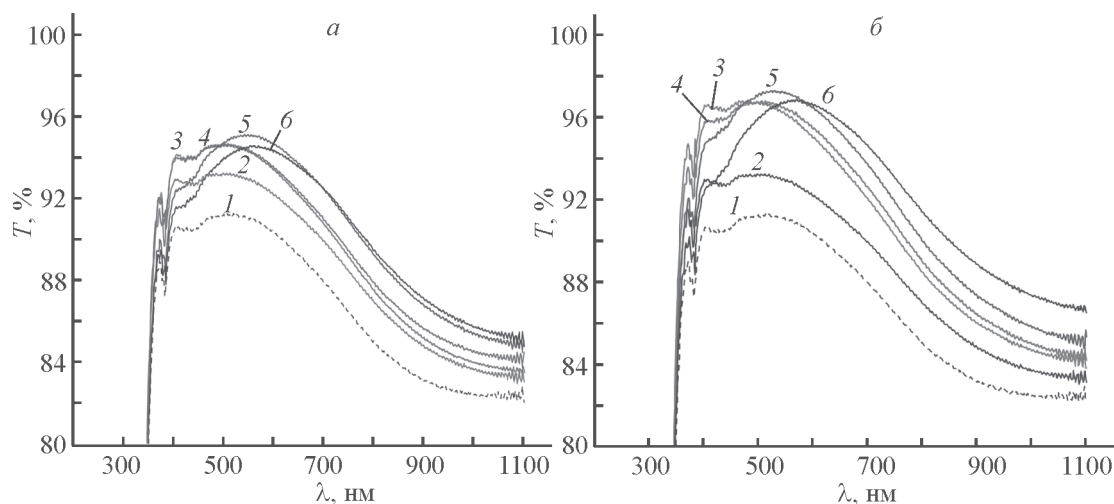


Рис. 2. Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 0.7 мас% ($1.92 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) (а), 1.0 мас% ($2.74 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) (б) гексадецилтриметиламмоний бромида.

Отверждение покрытий: 500°C, 60 мин.

Скорость нанесения покрытия (см·мин⁻¹): 3 — 12.5, 4 — 16.3, 5 — 19.2, 6 — 28.8.

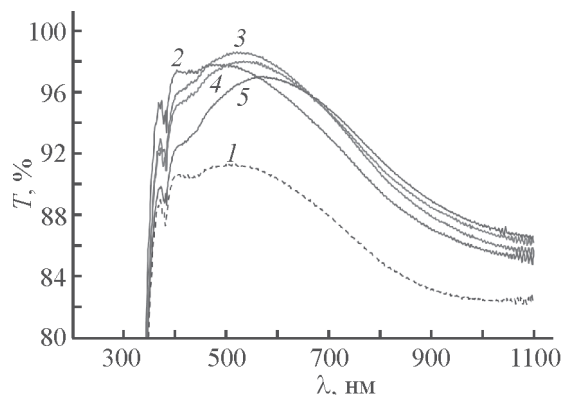


Рис. 3. Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния с 1.5 мас% ($4.10 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) гексадецилтриметиламмоний бромида.

Отверждение покрытий: 500°C, 60 мин.

Скорость нанесения покрытия (см·мин⁻¹): 2 — 12.5, 3 — 16.3, 4 — 19.2, 5 — 28.8.

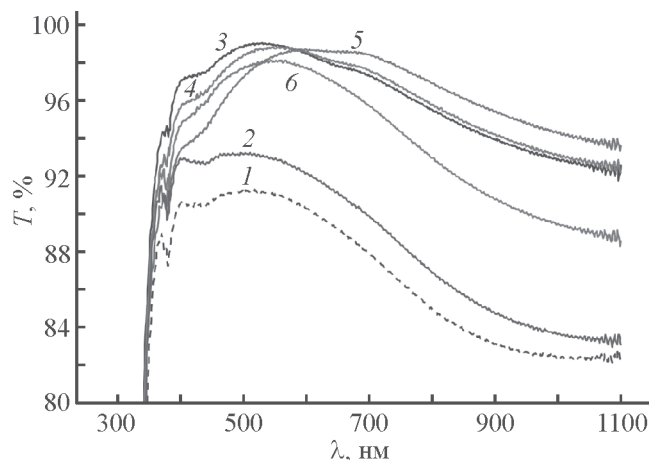


Рис. 4. Светопропускание стекол без покрытия (1) и с покрытиями, полученными из золя диоксида кремния без ПАВ (2) и с 1.9 мас% ($5.20 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) гексадецилтриметиламмоний бромида.

Отверждение покрытий: 500°C, 60 мин.

Скорость нанесения покрытия (см·мин⁻¹): 3 — 12.5, 4 — 16.3, 5 — 19.2, 6 — 28.8.

Максимумы длин волн, максимальные и минимальные значения на кривых светопропускания стекол с АОП, показатель преломления и твердость покрытий

[SiO ₂]	[ПАВ]·10 ²	Скорость нанесения покрытий, см·мин ⁻¹	Максимум длин волн, нм	Максимальное значение светопропускания, %	Минимальное значение светопропускания, %	Показатель преломления	Твердость
моль·л ⁻¹							
0.0	0.0	0.0	520	91.3	82.3	1.51	9Н
0.3	0.0	12.5	510	92.7	82.8	1.45	9Н
		28.8	520	93.4	83.5		
0.3	1.37	12.5	480	93.8	83.4	1.43	9Н
		16.3	480	94.5	84.3		
		19.2	520	94.6	84.4		
		28.8	540	94.5	84.7		
0.3	1.92	12.5	490	94.6	83.4	1.40	8Н
		16.3	490	94.6	84.2		
		19.2	550	95.0	85.8		
		28.8	560	94.5	85.3		
0.3	2.74	12.5	490	96.7	84.3	1.35	3Н–4Н
		16.3	490	97.0	84.5		
		19.2	530	97.3	85.0		
0.3	4.10	12.5	490	97.7	85.0	1.30	5В
		16.3	530	98.6	85.5		
		19.2	540	98.0	86.3		
		28.8	570	97.0	86.5		
0.3	5.20	12.5	520	99.0	92.3	1.27	5В
		16.3	550	98.8	92.5		
		19.2	600	98.7	93.6		
		28.8	550	98.0	88.8		

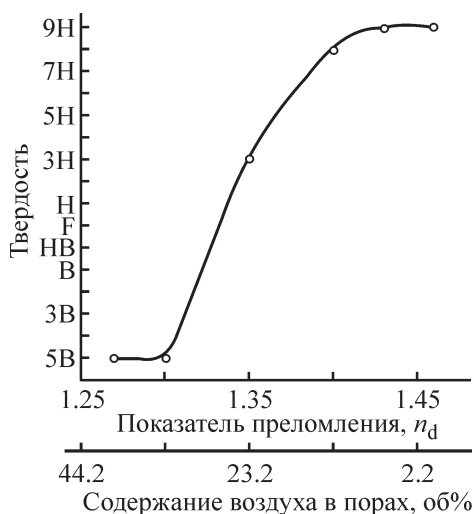


Рис. 5. Зависимость твердости просветляющих покрытий, полученных из золь-диоксида кремния с добавками гексадецилтриметиламмоний бромида, от показателя преломления и содержания воздуха в нанопорах просветляющих покрытий.

на силикатных стеклах просветляющих покрытий с повышенным светопропусканием (рис. 2–4).

Расчитанные из эксперимента значения максимальных при $\lambda_{\max} = 520\text{--}550$ нм и минимальных при $\lambda_{\min} = 1100$ нм величин светопропускания стекол с покрытиями, а также определенные экспериментально показатели преломления покрытий и их твердость приведены в таблице.

Зависимость твердости просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния от показателя преломления покрытий и от объемного процента нанопор в покрытиях не является прямой (рис. 5).

Содержание воздуха в нанопорах рассчитывали по формуле Бруггемана [8], приняв показатель преломления аморфного диоксида кремния равным 1.46 и используя экспериментально определенные показатели преломления нанопористых покрытий (см. таблицу). На основе полученных экспериментальных данных можно констатировать следующее.

1. Максимум светопропускания силикатного стекла с однослойным двухсторонним покрытием, полученным из золь-диоксида кремния без ПАВ, увеличивается на 2.1% по сравнению с аналогичной величиной стекла без покрытия (см. таблицу, рис. 1, а), что, вероятно, связано с меньшим показателем преломления покрытия 1.45 по сравнению со стеклом — 1.51. Минимальное значение светопропускания при 1100 нм также возрастает на 1.2% (см. таблицу).

2. Максимумы светопропускания стекла с просветляющими покрытиями, полученными из золь-диок-

сида кремния со СТАВ, монотонно возрастают с 94.6 до 99.0% с увеличением концентрации ПАВ в золе с $1.37 \cdot 10^{-2}$ (0.5 мас%) до $5.20 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ (1.9 мас%) (см. таблицу, рис. 1–4). Величина 99.0% является предельной величиной максимального светопропускания данного сорта стекла с просветляющими покрытиями, так как стекло содержит примеси, вероятно, оксидов железа, которые дополнительно поглощают свет. Возрастание максимума светопропускания стекол с АОП связано с монотонным уменьшением показателя преломления покрытий с 1.43 до 1.27 (см. таблицу), что свидетельствует об увеличении в них объемной доли нанопор (рис. 5). Минимальное значение светопропускания при 1100 нм также возрастает с 84.7 до 93.6% при возрастании концентрации ПАВ в золе с $1.37 \cdot 10^{-2}$ (0.5 мас%) до $5.20 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ (1.9 мас%) (см. таблицу, рис. 1–4).

3. Твердость покрытий уменьшается с 9Н до 6Н при понижении показателя преломления с 1.45 до 1.37, при этом объемное содержание воздуха в нанопорах возрастает с 2.2 до 19.0% (рис. 5). Твердость покрытий резко уменьшается с 6Н до $\leq 5В$ с дальнейшим понижением показателя преломления с 1.37 до 1.32, а объемное содержание воздуха в нанопористых покрытиях возрастает с 19.0 до 30.0% (рис. 5). При дальнейшем понижении показателя преломления покрытий до 1.27 содержание нанопор в них возрастает до 40.0 об%, а твердость остается предельно низкой — $\leq 5В$ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что приемлемая для практического использования твердость покрытий $\geq 3Н\text{--}4Н$ может быть достигнута только при условии, если показатель преломления покрытий $\geq 1.35\text{--}1.36$, а предельное объемное содержание нанопор в них не более 20.0–23.0 об%.

4. Если сравнить экспериментальные данные по максимумам светопропускания стекла с покрытиями (см. таблицу, рис. 1–4) и данные по твердости покрытий (рис. 5), то приходим к выводу, что приемлемую для практики твердость покрытий $\geq 3Н\text{--}4Н$ можно достичь при условии, если максимум светопропускания $\leq 96.0\text{--}97.0\%$.

Выводы

В результате проведенных систематических исследований светопропускания силикатного стекла с покрытиями, твердости покрытий, полученных методом окунания стекла в золь-композиции диоксида кремния, содержащих разные концентрации ПАВ, нагреванием «мокрых» покрытий при 500°C в течение 1 ч с целью термического разрушения ПАВ с образованием нанопор и одновременным отверждением

покрытия, выбрана модельная, простейшая золь-композиция диоксида кремния, полученная кислотным гидролизом в водно-спиртовом (изопропиловый спирт) растворе широко применяемого в практике и наиболее дешевого кремнийсодержащего соединения тетраэтоксисилана. К данному золю добавляли разные концентрации классического варианта ПАВ — катионактивного гексадецилтриметиламоний бромида [2–4]. При повышенной концентрации ПАВ в золе получены стекла с нанопористыми просветляющими покрытиями с предельным максимумом светопропускания 99.0%. Однако такие покрытия обладают очень низкой твердостью ≤ 5 В и не могут быть использованы в практике. Приемлемую для практики твердость покрытий можно достичь при условии, если максимум светопропускания стекла с однослойным двухсторонним покрытием ≤ 96.0 – 97.0% .

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках выполнения госзадания Института металлоорганической химии РАН, тема 45.8 (рег. № АААА-А16-116122110057-9) при поддержке ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Троцкий Борис Борисович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4964-200X>

Локтева Алёна Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9801-6235>

Новикова Мария Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9254-4798>

Лопатина Татьяна Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4476-7574>

Федюшкин Игорь Леонидович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2664-2266>

Список литературы

- [1] Buskens P., Burghoorn M., Mourad M. C. D., Vroon Z. Antireflective coatings for glass and transparent polymers // *Langmuir*. 2016. V. 32. N 27. P. 6781–6793. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00428>
- [2] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // *Nature*. 1992. N 359. P. 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- [3] Pat. US 5098684 (publ. 1992). Synthetic mesoporous crystalline material.
- [4] Kresge C. T., Roth W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective // *Chem. Soc. Rev.* 2013. N 42. P. 3663–3670. <https://doi.org/10.1039/C3CS60016E>
- [5] Lu Y., Ganguli R., Drewien C. A., Anderson M. T., Brinker C. J., Gong W., Guo Y., Soyez H., Dunn B., Huang M. H., Zink J. I. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating // *Nature*. 1997. V. 389. P. 364–368. <https://doi.org/10.1038/38699>
- [6] Brinker C. J., Lu Y., Sellinger A., Fan H. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy // *Advanced Mater.* 1999. V. 11. N 7. P. 579585. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199905\)11:73.O.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:73.O.CO;2-R)
- [7] Faustini M., Boissière C., Nicole L., Grosso D. From chemical solutions to inorganic nanostructured materials: a journey into evaporation-driven processes // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 1. P. 709–723. <https://doi.org/10.1021/cm402132y>
- [8] Hutchinson N. J., Coquil T., Navid A., Pilon L. Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin films // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. N 8. P. 2141–2146. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.048>