

На правах рукописи

ЕСЬКИН СТАНИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ
(SiO₂)_n ДЛЯ НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Саратов 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: **Кособудский Игорь Донатович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Арзамасцев Сергей Владимирович**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет
им. Гагарина Ю.А.»,
профессор кафедры «Химическая
технология»

Заварина Светлана Викторовна
кандидат технических наук,
ОАО «Саратовский институт стекла»,
заведующая отделом стекловарения

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Саратовский
государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится 4 октября 2013 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., корп. 1, ауд. 319.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.».

Автореферат разослан «4» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день актуальной проблемой стекольной промышленности является разработка стекол с повышенным оптическим пропусканием и прочностью на изгиб.

В большинстве случаев для увеличения оптического пропускания наиболее распространенного натриево-кальциевого силикатного стекла на его поверхность наносят однослойное или многослойное просветляющее покрытие, которое позволяет уменьшить отражение излучения от поверхностей подложки за счет «деструктивной» интерференции. Для нанесения таких покрытий часто применяются относительно дорогостоящие и сложные PVD-, CVD-процессы, вакуумное магнетронное напыление. Альтернативным методом получения нанопокровтий на стекле может служить золь-гель технология. В частности, экономичный и простой метод адсорбции из раствора (dip coating) позволяет получать равномерные наноструктурированные покрытия заданной толщины на листовом или моллированном стекле.

Увеличения прочности стекла на изгиб в основном достигают посредством закалки, ионообменного упрочнения и обработки стекла различными растворами. Однако прочность стекла на изгиб также может быть повышена посредством нанесения специального тонкого покрытия, «залечивающего» суб- и микротрещины на поверхности стекла и предотвращающего их появление в процессе эксплуатации материала.

Поэтому **актуальной задачей** является получение многофункционального покрытия, позволяющего повысить оптическое пропускание и прочность на изгиб натриево-кальциевого силикатного стекла.

Подходящим материалом для такого покрытия является аморфный диоксид кремния, который обладает низким показателем преломления ($n=1,46$ на $\lambda=550$ нм) и схож по структуре со стеклом, что позволяет «залечивать» суб- и микротрещины на поверхности стекла.

В связи с этим **целью работы** является разработка многофункционального полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$ для натриево-кальциевого силикатного стекла, позволяющего повысить его оптическое пропускание и прочность на изгиб.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) отработка методики синтеза фрактальных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$ и нанесения покрытия на их основе на стекло методом адсорбции из раствора;

2) исследование структуры и свойств фрактальных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$ и покрытия на их основе, а также композиционного материала стекло + полимерное покрытие (оптического пропускания, прочности на изгиб и др.);

3) исследование влияния состава, вязкости золя $(\text{SiO}_2)_n$, технологических параметров нанесения на толщину наносимого полимерного покрытия;

4) исследование влияния эксплуатационных факторов на свойства композиционного материала стекло + полимерное покрытие.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

-при нанесении разработанного полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$ заданной толщины на натриево-кальциевое силикатное стекло методом адсорбции из раствора оптическое пропускание стекла увеличивается на 2,5-3,5% на длине волны 550 нм за счет «деструктивной» интерференции отраженных от границ раздела воздух-покрытие и покрытие-стекло волн;

- при нанесении разработанного полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$ заданной толщины на натриево-кальциевое силикатное стекло методом адсорбции из раствора прочность стекла на центрально-симметричный изгиб (ЦСИ) увеличивается не менее, чем на 25% с обеих лицевых поверхностей за счет «залечивания» его поверхностных дефектов;

-разработанное полимерное покрытие на основе $(\text{SiO}_2)_n$ предотвращает образование блюма («морщинистой» текстуры) на нижней поверхности стекла при его повторной термообработке, т.к. препятствует диффузии кислорода в стекло, следовательно, Sn^{+2} не окисляется, не происходят дальнейшие процессы, ведущие к образованию данного порока.

Практическая значимость работы заключается в получении натриево-кальциевого силикатного стекла с повышенным оптическим пропусканием и прочностью на центрально-симметричный изгиб при нанесении на него разработанного многофункционального полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$.

Обладая высокой твердостью, стойкостью к истиранию, влагостойкостью, полимерное покрытие защищает стекло от повреждений.

Полученное стекло с разработанным полимерным покрытием может найти применение в качестве защитного стекла фотоэлектрических преобразователей солнечных панелей; витринного и багетного остекления, очковых линз, объективов фотоаппаратов и др.

Достоверность результатов и выводов обусловлена использованием в исследованиях стандартной сертифицированной измерительной аппаратуры и подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов: малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектроскопии), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), адсорбционной порометрии и др.

Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, работающих в области наноматериалов и нанотехнологий.

На защиту выносятся **следующие результаты и положения:**

1) структура полимерных частиц $(\text{SiO}_2)_n$ и покрытия на их основе;
2) увеличение оптического пропускания натриево-кальциевого силикатного стекла в среднем на 2,5-3,5% на длине волны 550 нм при нанесении на него разработанного полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$;

3) увеличение прочности натриево-кальциевого силикатного флоат-стекла на ЦСИ не менее, чем на 25% с обеих лицевых поверхностей при нанесении на него разработанного полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на XXII Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2012); XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2012); VI Международной конференции «Стеклопрогресс-XXI» (Саратов, 2012); Международной конференции «Наукоемкие технологии и интеллектуальные системы в наноинженерии» (Саратов, 2012); Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013); 21st International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Санкт-Петербург, 2013); VI Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 2013).

Публикации. По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 статьи в международных и отечественных журналах из списка ВАК, 6 - в материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке и проведении экспериментов, интерпретации и систематизации полученных данных, формулировке выводов и опубликовании результатов исследований в статьях и материалах конференций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-08-00351).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованной литературы (130 наименований), содержит 132 страницы, а также включает 71 рисунок, 7 таблиц. Обзор литературных данных по данной тематике приведен в первой главе, во второй главе описаны используемые в работе материалы, методы и методики исследования. Основные обсуждения результатов приведены в последующих двух главах.

Благодарности. Автор считает своим долгом выразить особую благодарность генеральному директору ОАО «Саратовский институт стекла», к.т.н. Жималову А.Б. и другим сотрудникам данной организации, а также коллегам из лаборатории субмикронной электроники СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН: зав. лаб., проф., д.ф.-м.н. Ушакову Н.М., к.т.н. Подвигалкину В.Я.; к.т.н. Кульбацкому Д.М., к.т.н. Музалеву П.А., научному руководителю департамента нанотехнологий Образовательно-научного института наноструктур и биосистем СГУ, д.х.н. Горину Д.А. за помощь в проведении исследований, полезные обсуждения и интерпретацию результатов, полученных в диссертационной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводится обзор современного состояния существующей проблемы, обоснована актуальность темы работы, рассмотрены новизна, практическая значимость, сформулированы цель работы, основные задачи исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту, краткое содержание, структура и объем диссертации, апробация работы, а также список публикаций.

Первая глава содержит аналитический обзор по теме диссертации. В ней рассмотрены: основные достоинства и недостатки натриево-кальциевого силикатного стекла, методы увеличения его оптического пропускания и прочности; обоснование выбора материала многофункционального покрытия для натриево-кальциевого силикатного стекла; структура и свойства полимера $(\text{SiO}_2)_n$; методы нанесения полимерного покрытия на основе $(\text{SiO}_2)_n$ на стекло; методы синтеза полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$.

В результате литературного обзора и патентно-информационного поиска было установлено, что на сегодняшний день существует потребность в увеличении оптического пропускания и прочности на изгиб натриево-кальциевого силикатного стекла. Подавляющее большинство существующих методов улучшения этих свойств не носят комплексный характер, т.е. позволяют увеличить либо оптическое пропускание, либо прочность. Поэтому в диссертационной работе принято решение разработать многофункциональное покрытие, увеличивающее оптическое пропускание стекла и его прочность на изгиб. Наиболее подходящим материалом для такого покрытия являются фрактальные полимерные наночастицы $(\text{SiO}_2)_n$, которые наносятся на стекло методом адсорбции из раствора.

Во **второй главе** рассматриваются материалы, методика синтеза полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$, технология их нанесения на стекло, а также основные методы исследований структуры и свойств

синтезированных полимерных частиц, покрытия на их основе и композиционного материала стекло + полимерное покрытие.

Полимерные наночастицы $(\text{SiO}_2)_n$ синтезировали из кремнийсодержащего прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде этилового спирта при pH от 3 до 5. Покрытие наносили на стекло (на обе лицевые поверхности) методом адсорбции из раствора. Для увеличения адгезии покрытия к стеклу, «залечивания» поверхностных трещин стекла и увеличения твердости покрытия осуществляли температурную обработку образцов в муфельной печи. Режим тепловой обработки: плавный ($11,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) нагрев до температуры $500 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; изотермическая выдержка в течение $15 \pm 1 \text{ мин}$; медленное охлаждение ($1,4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Технологическая схема процесса получения разработанного полимерного покрытия на стекле представлена на рис. 1.

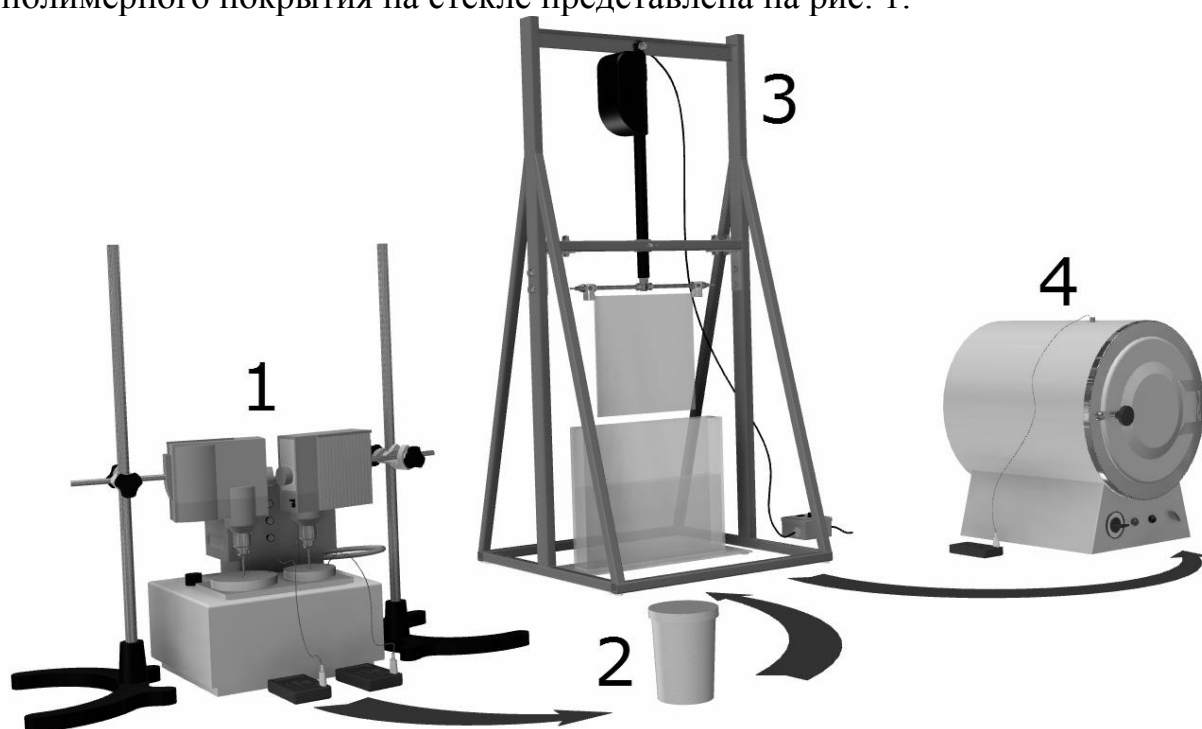


Рис. 1. Технологическая схема получения полимерного покрытия на стекле: 1 – синтез золя $(\text{SiO}_2)_n$; 2 – созревание золя; 3 – нанесение покрытия методом адсорбции из раствора; 4 – термообработка композита стекло + полимерное покрытие

Нанесение покрытия методом адсорбции из раствора осуществлялось на специально разработанной нами установке, фотография которой представлена на рис. 2. Представленная установка позволяет вытягивать стекло размером до $1000 \times 400 \times 10 \text{ мм}^3$ с равномерной скоростью от 50 до 300 мм/мин. Контроль скорости движения штока актуатора [рис. 2 (3)] осуществляется при помощи контроллера широтно-импульсной модуляции (ШИМ) [рис. 2 (4)].

Для исследования структуры и свойств полученных материалов использовался комплекс физико-химических методов: МРР, ИК-Фурье спектроскопия, РФА, СЭМ, адсорбционная порометрия, дифференциальный термический и термогравиметрический анализы (ДТА

и ТГ), оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ), эллипсометрия, профилометрия и др.

Определение прочности стекла с полимерным покрытием на ЦСИ, микротвердости, испытания покрытия на влагостойкость и стойкость к истиранию производились согласно методическим требованиям ОАО «Саратовский институт стекла» и европейскому стандарту EN 1096-2 «Стекло в строительстве – Стекло с покрытием. Часть 2: Требования и методики испытаний покрытий классов А, В и S».

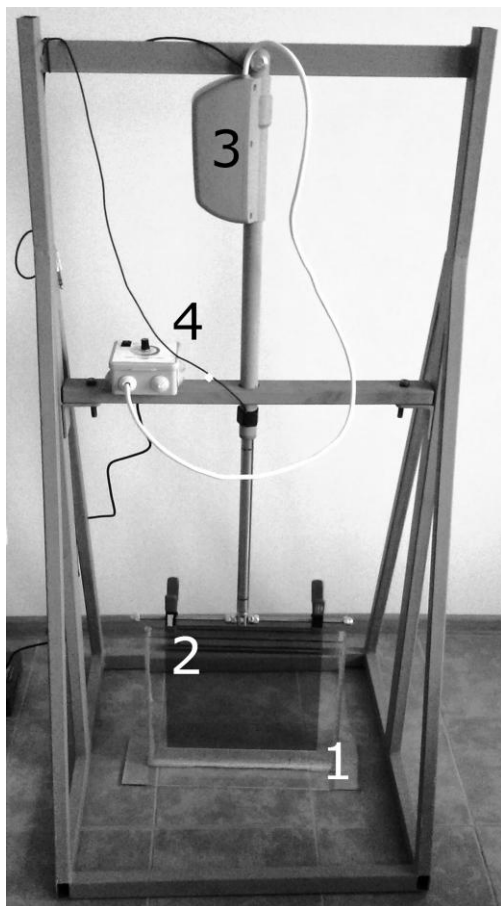


Рис. 2. Фотография экспериментальной установки для нанесения покрытий методом адсорбции из раствора: 1 – кювета с золевм (SiO_2)_n; 2 – стекло; 3 – актуатор; 4 – контроллер ШИМ скорости движения штока актуатора

В третьей главе рассмотрены: механизмы реакций синтеза полимерных наночастиц (SiO_2)_n; определение оптимального состава и условий синтеза золя (SiO_2)_n; структура частиц дисперсной фазы золя; определение оптимального режима термообработки композиционного материала стекло + полимерное покрытие; контроль толщины наносимого полимерного покрытия.

Важнейшим технологическим параметром процесса получения рассматриваемого полимерного покрытия на стекле методом адсорбции из раствора является стабильность золя (SiO_2)_n. Поэтому, прежде чем исследовать структуру синтезированных полимерных наночастиц (SiO_2)_n, топографию покрытия на их основе и его свойства, мы провели ряд экспериментов для определения оптимальных условий синтеза стабильного золя (SiO_2)_n, а также выявили необходимый режим термообработки композиционного материала стекло + полимерное покрытие.

В ходе исследований варьировали концентрацию каждого из компонентов раствора (ТЭОС, воды, этанола, уксусной кислоты), условия синтеза (длительность и температуру перемешивания раствора) и определяли их влияние на время гелеобразования золя (интервала времени с начала созревания золя до образования геля), которое характеризует его стабильность.

На основании экспериментальных результатов мы выявили, что наиболее оптимальным составом и условиями синтеза золя $(\text{SiO}_2)_n$ являются:

- молярное соотношение компонентов смеси ТЭОС/вода/этанол/уксусная кислота - 0,25/0,95/8,00/0,10;
- массовая доля полимерных частиц $(\text{SiO}_2)_n$ в золе – 3,3 %;
- температура синтеза раствора - 20 ± 1 °С;
- длительность перемешивания раствора – 120 ± 5 мин.

Соблюдая данные параметры, можно синтезировать золь $(\text{SiO}_2)_n$, стабильный на протяжении 3 месяцев (рис. 3), который подходит для получения равномерного покрытия на стекле методом адсорбции из раствора.

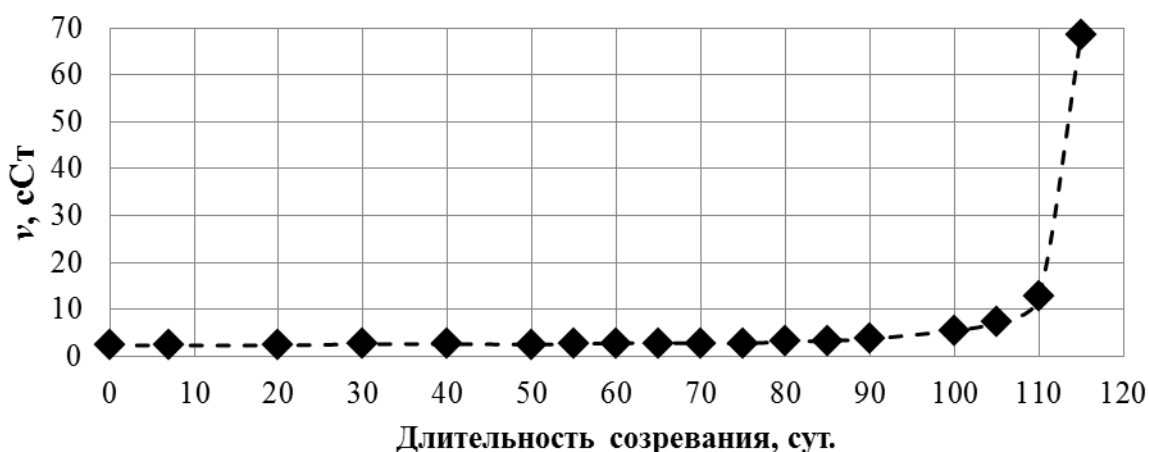


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости золя от длительности его созревания

Методом МРР было определено, что синтезированные при таких оптимальных параметрах полимерные наночастицы имели фрактальную структуру. Результаты измерений фрактальной размерности (d_f , отражающей плотность заполнения частицей занимаемого ей пространства) и радиуса гирации (R_g , среднеквадратичного расстояния от центра тяжести фрактальной частицы до каждого составляющего ее атома) синтезированных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$ показали, что $d_f \approx 1,5$ и $R_g = 11,7 \pm 0,94$ нм. Длительность созревания золя на момент измерений составляла 168 ± 1 ч.

Для того, чтобы подтвердить, что полимерные наночастицы действительно являлись $(\text{SiO}_2)_n$, исследовали порошок, полученный путем высушивания синтезированного золя, методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 4).

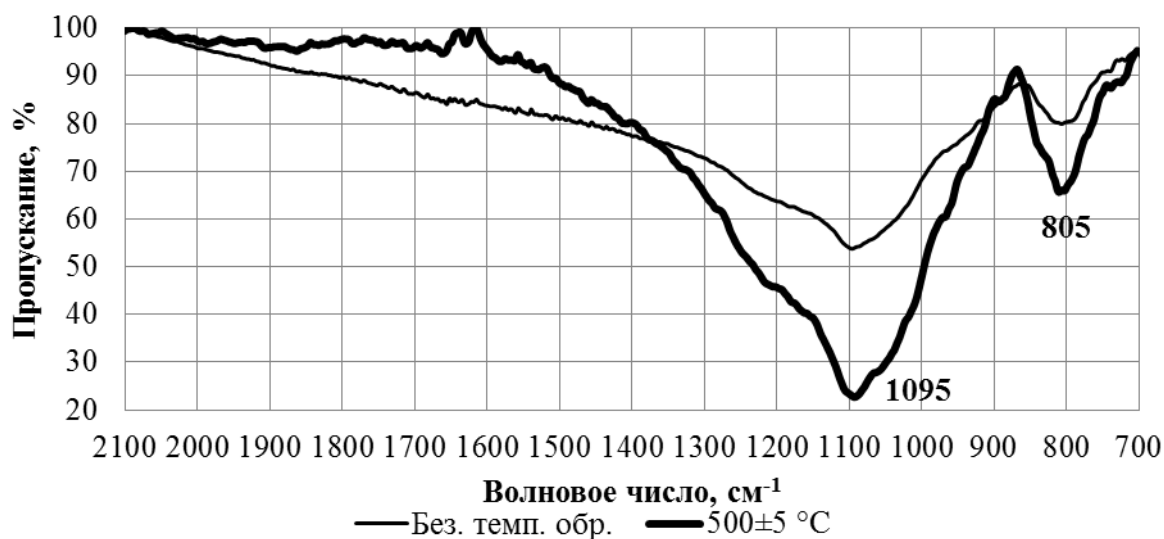


Рис. 4. ИК-Фурье спектры порошка $(\text{SiO}_2)_n$ без термообработки и выдержанного в печи в течение 15 ± 1 мин при температуре 500 ± 5 °C

На ИК-Фурье спектрах порошка $(\text{SiO}_2)_n$ вне зависимости от его температурной обработки присутствуют полосы поглощения, характерные для диоксида кремния. Полосы поглощения при 1095 см^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям связей Si-O-Si, а полосы при 805 см^{-1} - к симметричным валентным колебаниям Si-O-Si. Примечательно, что рассмотренные полосы поглощения более интенсивны для термообработанного порошка $(\text{SiO}_2)_n$. Это свидетельствует об увеличении количества Si-O-Si связей в образце при его температурной обработке.

Зная структуру и радиус гирации синтезированных полимерных наночастиц, мы вычислили их среднюю степень полимеризации, $N \approx 450 \pm 60$, и среднюю молекулярную массу - 27000 ± 3600 г/моль.

Т.о., мы определили оптимальные параметры для синтеза фрактальных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$.

Термообработка композиционного материала стекло + полимерное покрытие необходима для придания покрытию высоких показателей твердости и влагостойкости, а также «залечивания» поверхностных дефектов стекла.

На рис. 5 представлены результаты измерений толщины полимерного покрытия в зависимости от температуры его изотермической выдержки. Из гистограммы следует, что с увеличением температуры обработки толщина покрытия уменьшается.

Увеличение длительности изотермической выдержки с 15 ± 1 мин до 180 ± 5 мин практически не влияет на толщину покрытия.

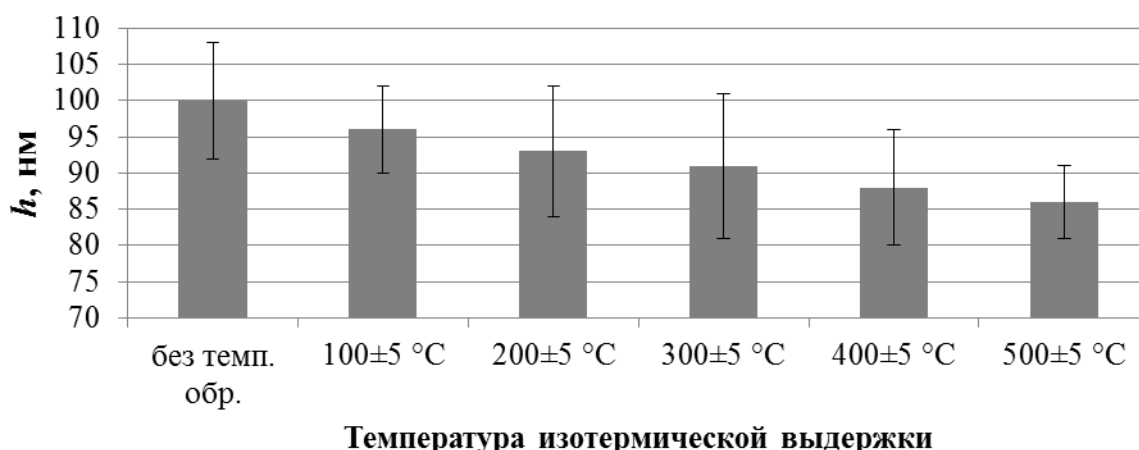


Рис. 5. Зависимость толщины полимерного покрытия от температуры его изотермической выдержки в печи (длительность изотермической выдержки - 15 ± 1 мин)

Данные ДТА и ТГ показали, что основная потеря массы ($\approx 9\%$) порошка $(\text{SiO}_2)_n$ происходит в диапазоне от 100 до 200 °C. Это связано с десорбцией физически связанных молекул воды с поверхности частиц $(\text{SiO}_2)_n$. При более высокой температуре усадка покрытия происходит за счет удаления силанольных групп $(\text{SiO}_2)_n$, протекания реакции поликонденсации (1) между наночастицами и структурной релаксации – необратимого процесса, при котором свободная энергия уменьшается за счет реструктуризации химических связей без потери массы.

Т.к. в большинстве сфер применения необходимо использовать композиционный материал стекло + полимерное покрытие на открытом пространстве (под воздействием влаги и абразивных частиц), то режим термообработки должен обеспечивать получение полимерного покрытия с высокой влагостойкостью и стойкостью к истиранию.

Для определения влагостойкости разработанного полимерного покрытия в различных условиях были проведены испытания согласно ГОСТ Р 52172-2003 «Стеклопакеты для наземного транспорта. Технические условия» (несмотря на то, что по данному стандарту определяется влагостойкость стеклопакетов, а не покрытий) и европейскому стандарту EN 1096-2 «Glass in building — Coated glass. Part 2: Requirements and test methods for class A, B and S coatings». Испытания на влагостойкость, предусмотренные обоими стандартами, проводились в камере влажности Г-4. Различными были условия проведения испытаний: относительная влажность, температура и время выдержки.

Результаты испытаний покрытий на влагостойкость по ГОСТ Р 52172-2003 (относительная влажность $\phi=95-100\%$; температура испытаний $T=55 \pm 5$ °C; длительность выдержки в камере $t=7$ ч) показали, что полимерное покрытие, термообработанное при температуре ниже 200 ± 5 °C включительно, не обладает необходимой влагостойкостью. После испытаний были зафиксированы множественные дефекты покрытия

размерами более 3 мм в одном направлении. Образцы стекла с нанесенным полимерным покрытием, прошедшие изотермическую выдержку при температуре 300 ± 5 °С включительно и выше, прошли спектрофотометрический контроль, т.к. изменение их коэффициента оптического пропускания до и после испытания составляло не более 0,2% на длинах волн $\lambda=550$ нм и $\lambda=900$ нм.

Более длительные испытания ($\varphi=95-100\%$; $T=40 \pm 1,5$ °С; $t=21$ день) образцов стекла с нанесенным полимерным покрытием согласно требованиям европейского стандарта EN 1096-2 «Glass in building — Coated glass. Part 2: Requirements and test methods for class A, B and S coatings» выявили, что влагостойкостью, соответствующей классу А, обладает полимерное покрытие, прошедшее изотермическую выдержку при температуре 500 ± 5 °С. Длительность изотермической выдержки образцов в обоих испытаниях равнялась 15 ± 1 мин.

Испытания на стойкость к истиранию показали, что разработанное полимерное покрытие вне зависимости от температуры его изотермической выдержки соответствует классу А согласно требованиям европейского стандарта EN 1096-2 «Glass in building — Coated glass. Part 2: Requirements and test methods for class A, B and S coatings», т.е. может быть использовано для наружного применения.

Т.о., мы определили оптимальный режим термообработки композиционного материала стекло + полимерное покрытие: изотермическая выдержка при 500 ± 5 °С в течение 15 ± 1 мин.

Наибольшее влияние на толщину наносимого на стекло полимерного покрытия оказывают: скорость вытягивания подложки из золя $(\text{SiO}_2)_n$ и его вязкость.

Для определения влияния скорости вытягивания (V) стекла из золя $(\text{SiO}_2)_n$ на толщину наносимого полимерного покрытия были получены и исследованы соответствующие образцы при различных V (от 50 до 250 мм/мин с шагом 50 мм/мин) (рис. 6).

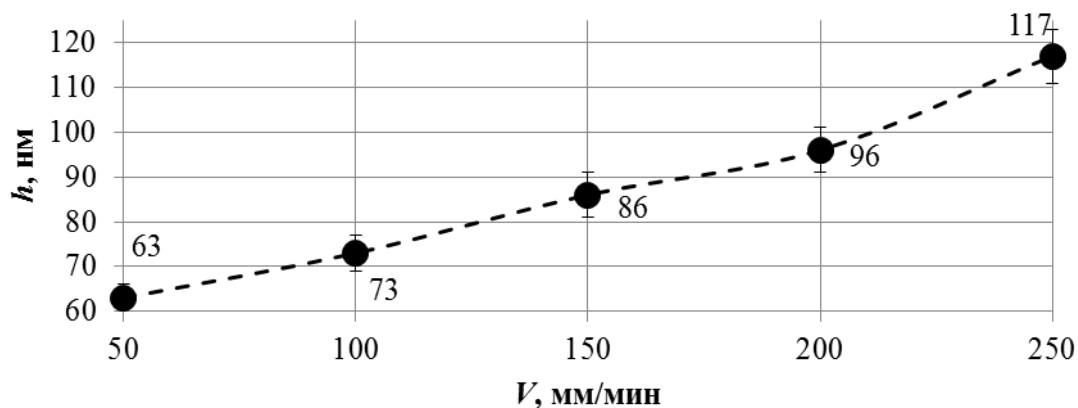


Рис. 6. Зависимость толщины наносимого полимерного покрытия (термообработанного) от скорости вытягивания стекла из золя $(\text{SiO}_2)_n$

Выбор граничного значения $V=250$ мм/мин был обусловлен тем, что при бóльшей скорости покрытие наносится на стекло неравномерно, образуются наплывы, т.к. не успевают произойти гелеобразование и другие процессы формирования покрытия, поэтому золь стекает с подложки.

Из рис. 6 следует, что с увеличением V толщина наносимого полимерного покрытия также возрастает, т.к. преимущественно сила вязкого трения препятствует стеканию золя с подложки под действием силы тяжести. При этом максимум увеличения оптического пропускания стекла смещается в сторону длинноволновой области спектра (рис. 7), т.к. выполняется фазовое условие просветления ($\frac{k\lambda}{4} = nh$, $k = 2n - 1$, $n \in N$, где λ – длина волны падающего излучения; n – показатель преломления покрытия, соответствующий λ ; h – геометрическая толщина покрытия).

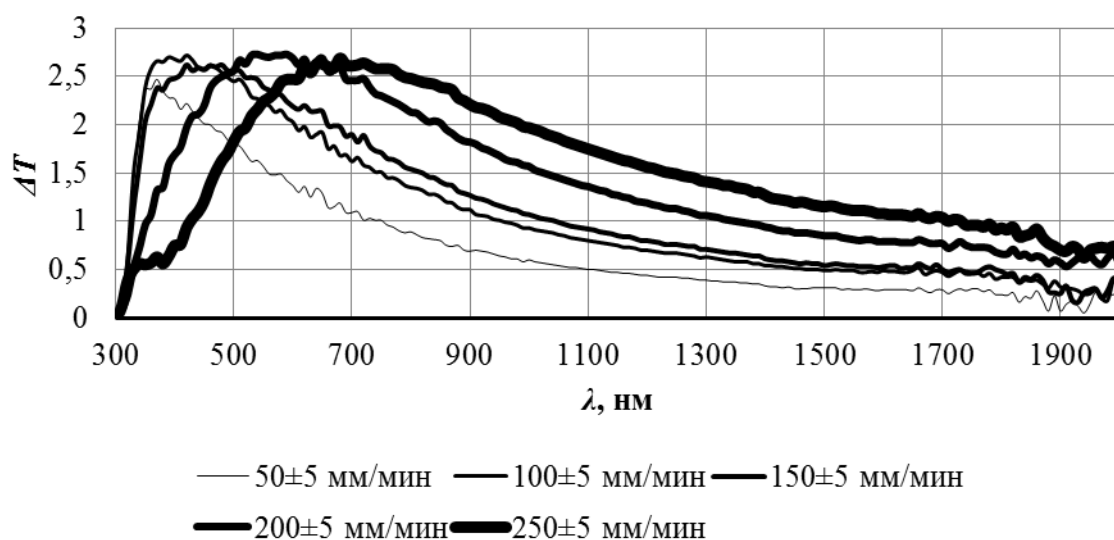


Рис. 7. Изменение оптического пропускания стекла с полимерным покрытием относительно стекла без покрытия ($\Delta T = T_{\text{стекло с покрытием}} - T_{\text{стекло}}$) в зависимости от скорости вытягивания подложки из золя

При использовании золя $(\text{SiO}_2)_n$ оптимального состава (см. выше) при нанесении полимерного покрытия на стекло, для получения покрытия, увеличивающего оптическое пропускание стекла преимущественно в видимой области спектра, скорость вытягивания подложки из золя должна составлять 150 ± 5 мм/мин. В дальнейших исследованиях (глава 4) нанесение полимерного покрытия на стекло осуществлялось с такой скоростью.

Четвертая глава посвящена исследованиям: топографии полимерного покрытия и равномерности его нанесения на стекло; оптических и физико-механических свойств композиционного материала стекло + полимерное покрытие. В ней также рассмотрено влияние полимерного покрытия на появление бляма.

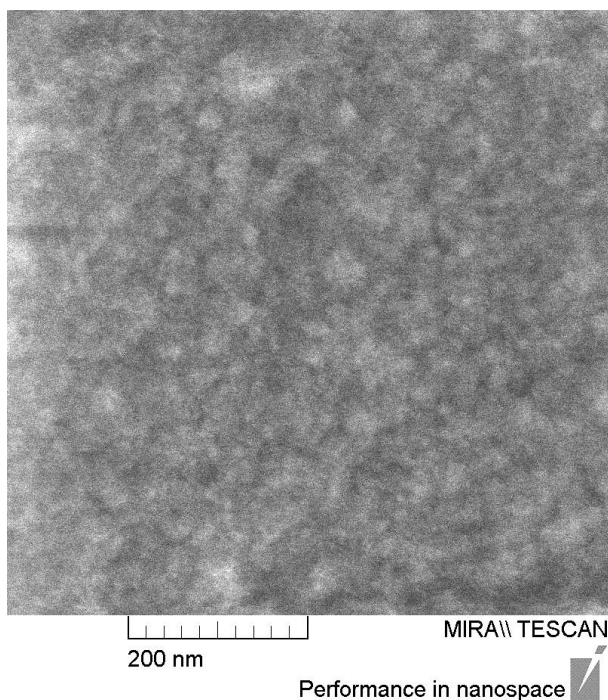


Рис. 8. Фотография (СЭМ) термообработанного покрытия

Т.к. рассматриваемое полимерное покрытие планируется использовать для увеличения оптического пропускания стекла, важно, чтобы оно имело однородную структуру с незначительным количеством наноразмерных дефектов. Более того, известно, что поверхность оптического покрытия заметно рассеивает падающее на него излучение при величине наибольшей высоты его профиля (R_{\max}) более 10% от λ , поэтому, для видимого света значение R_{\max} покрытия не должно превышать 100 нм.

Результаты СЭМ (рис. 8) показали, что покрытие

однородно, без наноразмерных дефектов.

Исследования топографии поверхности полимерного покрытия и подложки, стекла, посредством АСМ (рис. 9), выявили, что средняя высота профиля покрытия равнялась 9 ± 6 нм, а наибольшая – 26 ± 20 нм. При этом средняя высота профиля подложки составляла 4 ± 1 нм при наибольшей высоте - 27 ± 20 нм.

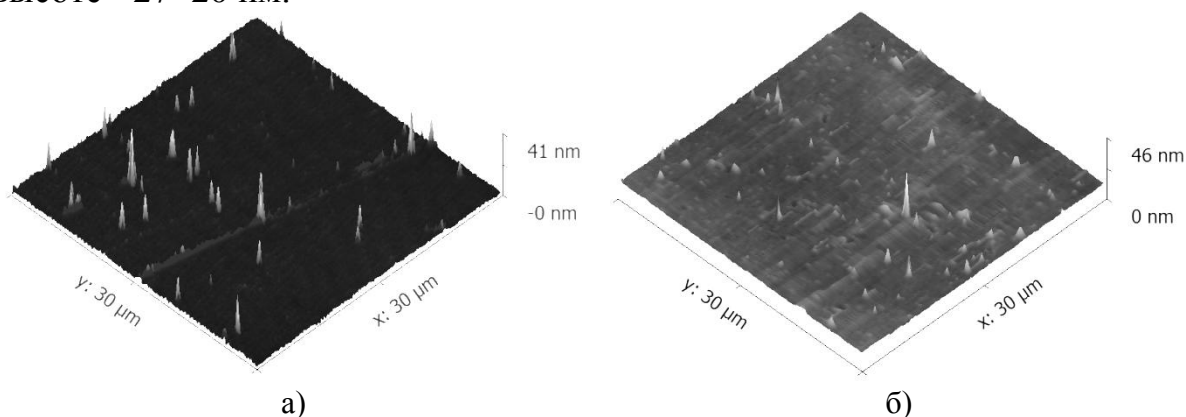


Рис. 9. Трехмерные изображения (АСМ) рельефа поверхности стекла (а), а также термообработанного покрытия (б)

Т.о., полученное нами полимерное покрытие удовлетворяет вышеуказанным условиям однородности, следовательно, может использоваться в качестве просветляющего (антиотражающего) покрытия для стекла.

Промышленное внедрение представляемой в диссертации разработки требует равномерности нанесения полимерного покрытия на листовое

стекло. Для того, чтобы оценить этот параметр, были проведены соответствующие исследования. Полимерное покрытие нанесли на листовое стекло размером 300x300x5 мм³, после чего композиционный материал стекло+покрытие прошел термообработку (см. главу 2). Из разных областей стекла с покрытием вырезали образцы для исследования их оптического пропускания.

Результаты исследований показали, что разность между максимальным (T_{\max}) и минимальным (T_{\min}) значениями оптического пропускания вырезанных образцов стекла с покрытием не превышала 0,3% на $\lambda=550$ нм и 0,2% на $\lambda=900$ нм. Полученное полимерное покрытие имеет практически одинаковую толщину на всей площади поверхности подложки.

В диссертационной работе в основном получали и исследовали полимерное покрытие для просветления видимой области спектра натриево-кальциевого силикатного стекла, преимущественно в диапазоне λ от 500 до 600 нм. В главе 3 рассмотрено покрытие различной толщины, позволяющее увеличить оптическое пропускание стекла в других диапазонах длин волн.

Показатель преломления полимерного покрытия [рис. 10 (а)] соответствует показателю преломления плотного аморфного диоксида кремния.

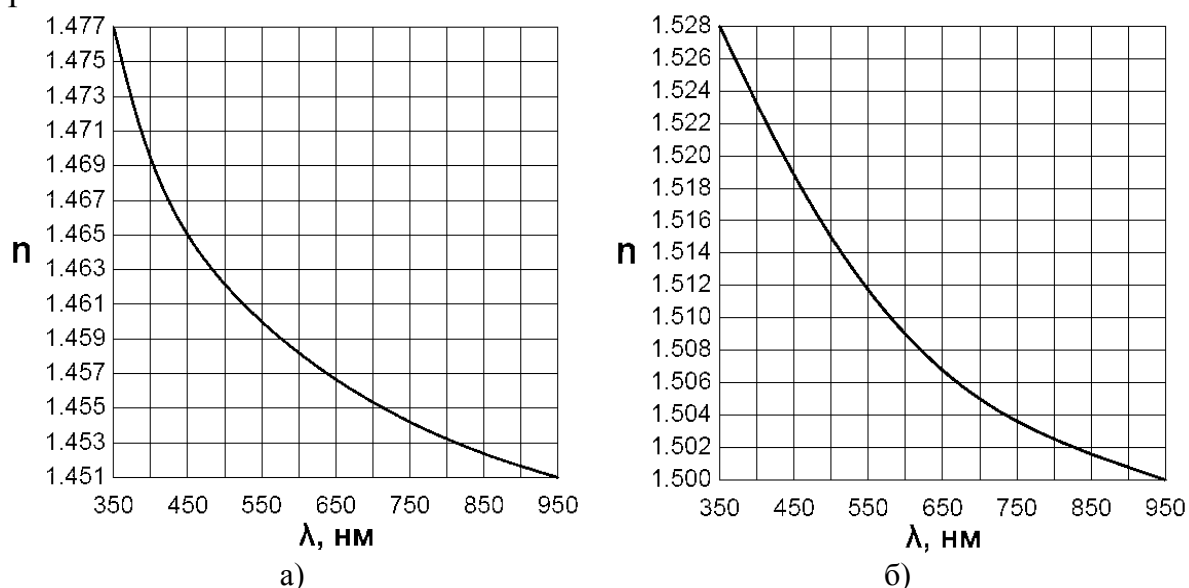


Рис. 10. Показатели преломления: а – стекла; б – термообработанного полимерного покрытия. Измеренная при помощи эллипсометра толщина покрытия составила 90 ± 3 нм

Нанесение такого покрытия толщиной 86 ± 5 нм (измерения производились при помощи профилометра) на обе лицевые поверхности стекла, показатель преломления которого представлен на рис. 10 (б), позволило повысить оптическое пропускание подложки более, чем на 2,5% на $\lambda \approx 400-550$ нм при угле падения излучения на образец, близком к нормальному (рис. 11).

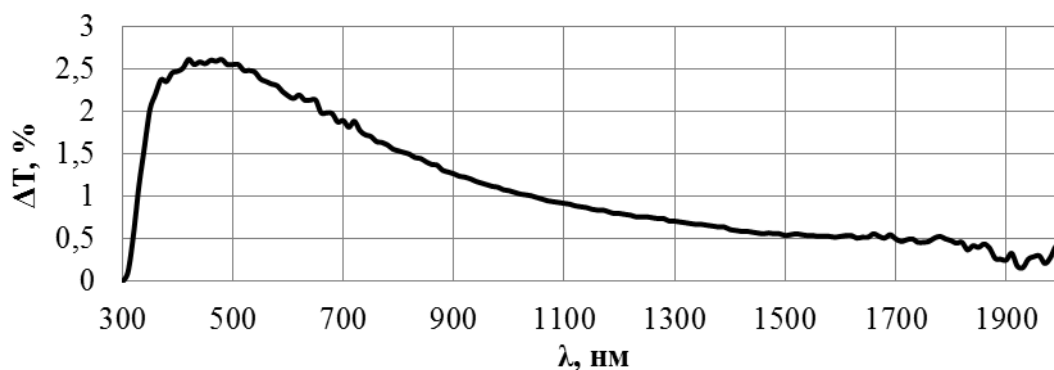


Рис. 11. Изменение оптического пропускания стекла с покрытием относительно стекла без покрытия ($\Delta T = T_{\text{стекло с покрытием}} - T_{\text{стекло}}$) при угле падения излучения на образец, близком к нормальному

При этом в результате наших исследований показано, что показатели преломления используемых натриево-кальциевых силикатных стекол отличались друг от друга. Поэтому в некоторых случаях (при более высоком показателе преломления подложки) при помощи такого просветляющего покрытия можно увеличить оптическое пропускание стекол более чем на 3% на определенной длине волны.

Из рис. 12 видно, что увеличение оптического пропускания стекла (рис. 11) происходит за счет снижения отражения излучения от его поверхностей.

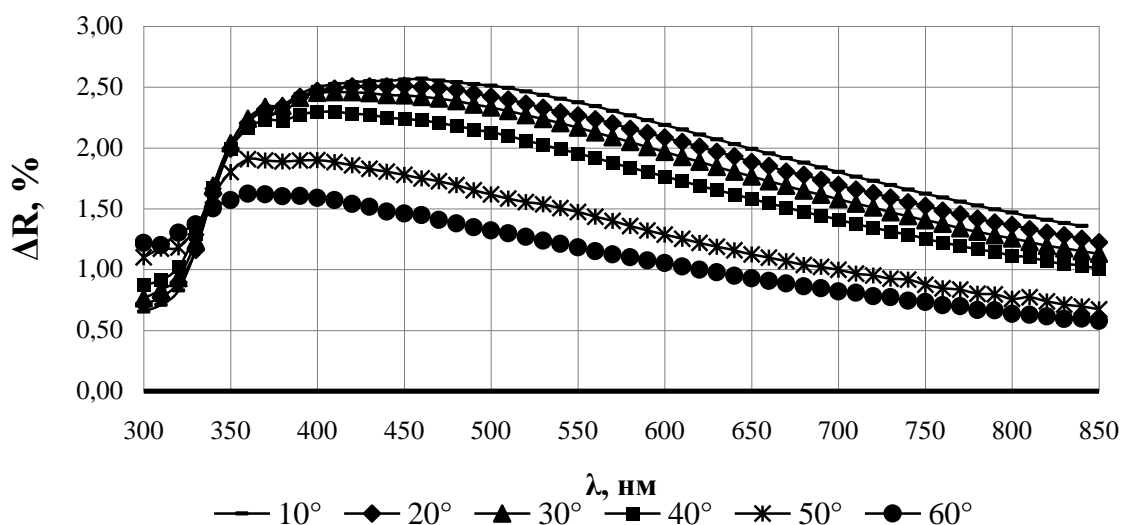


Рис. 12. Изменение коэффициента зеркального отражения стекла без покрытия относительно стекла с покрытием ($\Delta R = R_{\text{стекло}} - R_{\text{стекло с покрытием}}$) в зависимости от угла падающего излучения

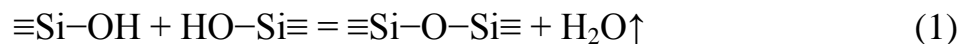
С увеличением отклонения угла падающего на образец излучения от нормали эффективность просветляющего покрытия ухудшается, а максимум снижения отражения смещается в сторону коротковолновой области спектра. Очевидно, что изменяются разность хода между интерферирующими лучами (отраженными от границ воздух-покрытие и покрытие-стекло) и коэффициент отражения границ раздела.

Т.о., разработанное полимерное покрытие заданной толщины увеличивает оптическое пропускание натриево-кальциевого силикатного стекла на 2,5-3,5% на длине волны 550 нм за счет «деструктивной» интерференции отраженных от границ раздела воздух-покрытие и покрытие-стекло волн.

Помимо оптических свойств важно рассмотреть физико-механические свойства полимерного покрытия и композиционного материала стекло + полимерное покрытие.

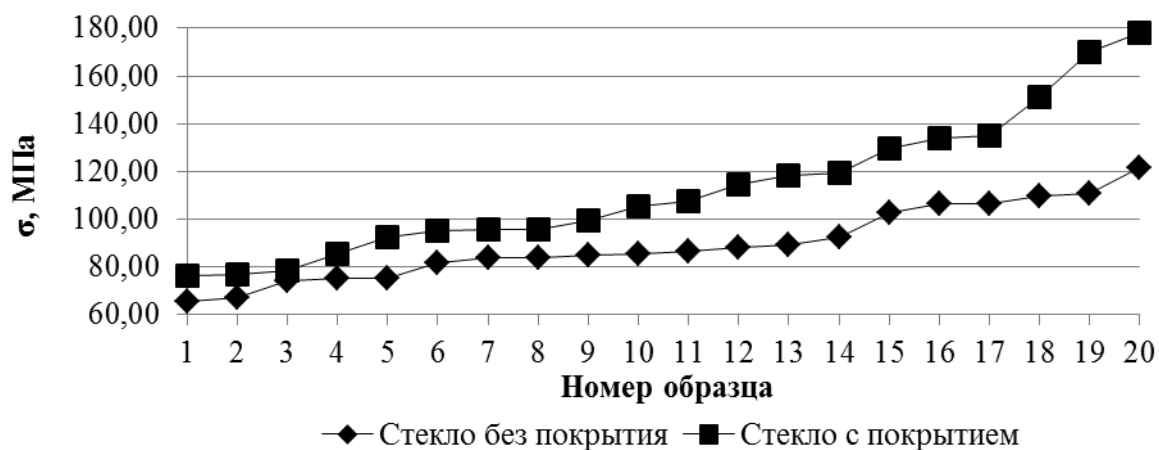
Нанотвердость покрытия без термообработки ($1,59 \pm 0,08$ ГПа) на 43% меньше нанотвердости исходного стекла ($2,76 \pm 0,05$ ГПа). Однако после температурной обработки нанотвердость покрытия ($2,78 \pm 0,48$ ГПа) вновь становится сравнимой с нанотвердостью стекла.

Столь значительное увеличение нанотвердости покрытия обусловлено, прежде всего, образованием химических связей между составляющими его полимерными частицами $(\text{SiO}_2)_n$. Известно, что на поверхности частиц диоксида кремния присутствует значительное количество силанольных групп, концентрация которых характеризуется силанольным числом. Для большинства полимерных частиц $(\text{SiO}_2)_n$ оно составляет 4,6 (–ОН) - групп на нм^2 . При температуре свыше 190 ± 10 °С происходит ассоциативная десорбция атомов водорода и кислорода в результате химической реакции между поверхностными силанольными группами:

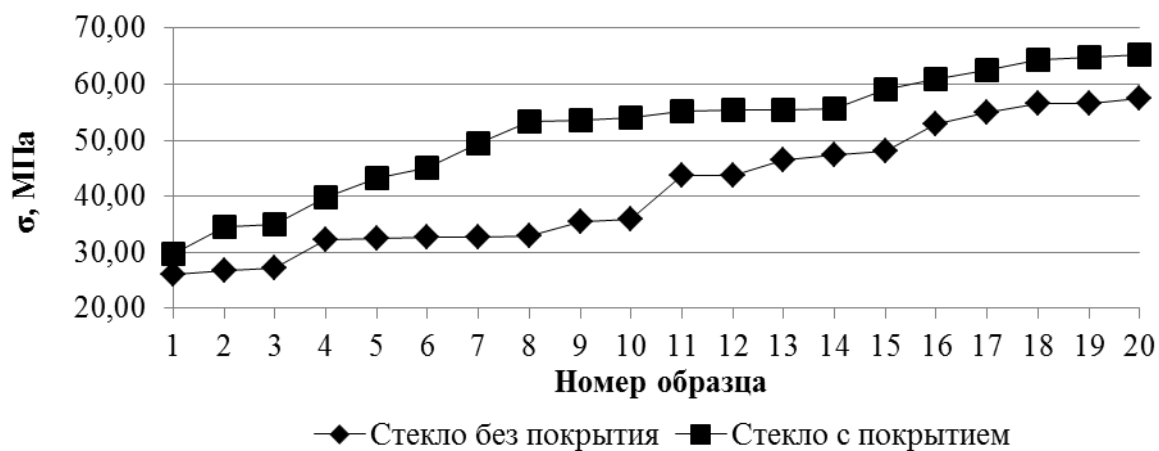


Поэтому между полимерными частицами образуются прочные силоксановые связи ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). Очевидно, что при повышении температуры нагрева композиционного материала стекло + полимерное покрытие число силоксановых связей возрастает. Однако температура размягчения натриево-кальциевого силикатного стекла составляет около 550 °С (для разных составов стекол она варьируется и может достигать больших значений). Поэтому целесообразно ограничить температуру изотермической выдержки стекла с полимерным покрытием значением около 500 °С (если нет необходимости закалки).

Для того, чтобы оценить эффект повышения прочности стекла за счет нанесения на него покрытия (в сравнении со стеклом без покрытия, прошедшим аналогичную термообработку – изотермическая выдержка при температуре 500 ± 5 °С в течение 15 ± 1 мин), были проведены соответствующие испытания. Согласно полученным результатам (рис. 13 и табл. 1), при нанесении покрытия прочность на ЦСИ стекол возросла как со стороны верхней поверхности, так и со стороны нижней на 26%.



а)



б)

Рис. 13. Дифференциальные кривые распределения значений прочности на ЦСИ термообработанных стекол (а - верхняя поверхность; б – нижняя поверхность) с полимерным покрытием и без него

Средняя толщина покрытия находилась в диапазоне от 85 до 95 нм.

Таблица 1

Результаты измерений прочности на ЦСИ термообработанных стекол с покрытием и без него

	Верхняя поверхность стекла				Нижняя поверхность стекла			
	$\sigma_{ср}$, МПа	Дисперсия, МПа ²	Среднекв. откл., МПа	Доверительный интервал, МПа	$\sigma_{ср}$, МПа	Дисперсия, МПа ²	Среднекв. откл., МПа	Доверительный интервал, МПа
Стекло без покрытия	89,51	239,27	15,47	7,24	41,11	118,41	10,88	5,09
Стекло с покрытием	112,84	861,57	29,35	13,74	51,81	113,95	10,67	5,00

Увеличение прочности стекла при нанесении на него покрытия может быть обусловлено двумя факторами. С одной стороны, полимерное покрытие на основе $(\text{SiO}_2)_n$, обладая относительно высокой твердостью, выполняет защитную функцию, предотвращая повреждение поверхности стекла. С другой стороны, при термообработке стекла с покрытием может иметь место «залечивание» субмикротрещин и частично микротрещин за счет протекания реакции поликонденсации (1) между частицами покрытия и подложкой. Этот эффект является следствием сходства структуры подложки (стекла) и синтезированных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$. Более того, силанольное число у этих материалов практически одинаковое. Следовательно, при «залечивании» уменьшается глубина трещин и увеличивается их радиус закругления. Из соотношений

$$\sigma_c = \sigma_m \left(1 + \sqrt{\frac{a}{r}}\right), \quad (2)$$

где σ_c – концентрация напряжений (локальное напряжение у кончика трещины); σ_m – приложенное напряжение; a – половина большой оси эллипса; r – радиус закругления кончика трещины; для острых трещин, у которых глубина $c=a$; $a \gg r$:

$$\sigma_c = 2\sigma_m \sqrt{\frac{c}{r}}, \quad (3)$$

(теория распределения напряжений вокруг плоской эллиптической трещины) следует, что это ведет к уменьшению локального напряжения у кончиков трещин и, следовательно, к увеличению прочности стекла.

Т.о. разработанное полимерное покрытие увеличивает прочность натриево-кальциевого силикатного флоат-стекла на центрально-симметричный изгиб (ЦСИ) не менее, чем на 25% с обеих лицевых поверхностей за счет «залечивания» поверхностных дефектов стекла.

В ходе производства листового стекла флоат-способом сваренная стекломасса выливается на слой расплавленного олова. Равномерно растекаясь, стекло формирует гладкую поверхность. Однако во время этого процесса олово из ванны расплава диффундирует в нижний слой стекла в среднем приблизительно на глубину до 9 мкм, а также на обеих лицевых поверхностях стекла образуется оловянный слой толщиной в десятки Å. При этом большая часть олова в приповерхностном слое находится в степени окисления +2, а глубже - Sn^{+4} . При повторной термообработке флоат-стекла ($T > T_g$), например, для придания ему изогнутой формы, молекулы кислорода из воздуха диффундируют в приповерхностный слой стекла, насыщенный оловом, окисляя Sn^{+2} до Sn^{+4} . В результате на поверхности стекла образуются кристаллы SnO_2 размером около 1 нм, а Sn^{+2} диффундирует из глубины стекла в приповерхностный слой, чтобы скомпенсировать снижение концентрации Sn^{+2} в связи с его окислением. Впоследствии нижняя поверхность флоат-стекла становится

«морщинистой» из-за разницы между значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекла и насыщенного оловом приповерхностного слоя. Данный порок стекла называется блюмом.

Мы обнаружили, что разработанное полимерное покрытие на основе $(\text{SiO}_2)_n$ позволяет предотвратить образование блюма на нижней поверхности флоат-стекла. Изотермическая выдержка композиционного материала стекло + полимерное покрытие производилась при температуре 750 ± 10 °С в течение 30 ± 5 мин.

Результаты АСМ (рис. 14) рассматриваемого образца показали, что нижняя поверхность стекла без покрытия с блюмом имела среднюю высоту профиля 425 ± 106 нм и наибольшую высоту профиля - 716 ± 236 нм. В то время как средняя высота профиля полимерного покрытия составляла 16 ± 15 нм, а наибольшая - 43 ± 37 нм. Т.к. средняя и наибольшая высоты профиля нижней поверхности стекла с блюмом близки к размерам длин волн видимого излучения, то при падении на образец света он отражается от нее диффузно, т.е. рассеивается во все стороны. Поэтому «морщинистая» поверхность стекла - матовая. Полимерное покрытие, напротив, гладкое, с относительно небольшими значениями средней и наибольшей высот профиля.

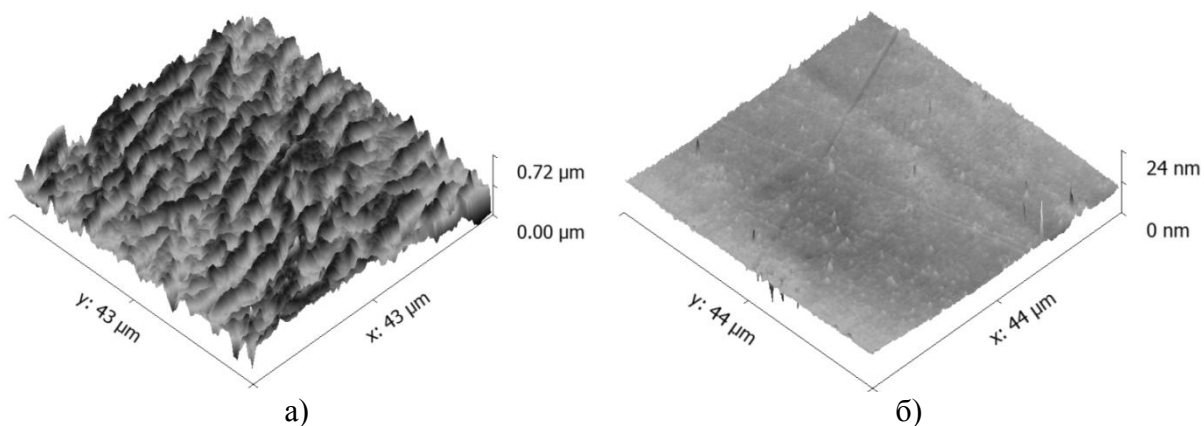


Рис. 14. Трехмерные изображения рельефа поверхности (АСМ): а – стекла (блюм); б – термообработанного покрытия

Как было указано ранее, главной причиной образования блюма на нижней поверхности флоат-стекла (помимо наличия в нем олова) является диффузия молекул кислорода в приповерхностный слой стекла (приблизительно на глубину 300 нм). Т.е., разработанное полимерное покрытие препятствует диффузии кислорода в стекло, следовательно, Sn^{+2} не окисляется, не происходят дальнейшие процессы, ведущие к образованию «морщин».

ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1) Оработаны методика синтеза фрактальных полимерных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$ и нанесение покрытия на их основе на стекло методом адсорбции из раствора. Методом МРР определено, что синтезированные полимерные наночастицы имели фрактальную структуру ($d_f \approx 1,5$; $R_g = 11,7 \pm 0,94$ нм). Средняя степень полимеризации частиц, рассчитанная по данным МРР, равнялась 450 ± 60 , а средняя молекулярная масса - 27000 ± 3600 г/моль. Наличие характерных для полимера $(\text{SiO}_2)_n$ силоксановых связей подтвердили методом ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что полимерные наночастицы $(\text{SiO}_2)_n$ способны образовывать плотное полимерное покрытие.

2) Разработанное полимерное покрытие на основе $(\text{SiO}_2)_n$ позволяет увеличить оптическое пропускание натриево-кальциевого силикатного стекла в среднем на 2,5-3,5 на длине волны 550 нм и увеличить его прочность на ЦСИ не менее чем на 25% с обеих лицевых поверхностей.

3) Исследовано влияние состава, вязкости золя $(\text{SiO}_2)_n$, технологических параметров нанесения на толщину наносимого полимерного покрытия. Показано, что толщину наносимого полимерного покрытия можно контролировать, варьируя скорость вытягивания подложки из золя и его вязкость. В свою очередь, вязкость золя $(\text{SiO}_2)_n$ зависит от его состава, условий синтеза и длительности созревания. Определен оптимальный режим термообработки композиционного материала стекло + полимерное покрытие – изотермическая выдержка при 500 ± 5 °С в течение 15 ± 1 мин.

4) Исследовано влияние эксплуатационных факторов на свойства композиционного материала стекло + полимерное покрытие. По влагостойкости и стойкости к истиранию покрытие соответствует классу А согласно требованиям европейского стандарта EN 1096-2 «Стекло в строительстве – Стекло с покрытием. Часть 2: Требования и методики испытаний покрытий классов А, В и S». Таким образом, стекло с полимерным покрытием может быть использовано для наружного применения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В ведущих научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК

1. Eskin S.V. Antireflective Coatings Based on SiO_2 Nanoparticles / S.V. Eskin, I.D. Kosobudskiy, A.B. Zhimalov, N. M. Ushakov, D.M. Kulbatskiy, S.V. German // Inorganic Materials. – 2012. – Vol. 48. - №10. – P. 1133-1138.

2. Еськин С.В. Широкополосные просветляющие покрытия на основе аморфного диоксида кремния для стекол / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский, А.Б. Жималов, Н.М. Ушаков, Д.М. Кульбацкий, С.В. Герман

// Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2012. – Т. 12. - №2. – С. 31-36.

3. Eskin S.V. Antireflecting Coatings for Glass Based on Monolayers of Amorphous Silica Nanoparticles / S.V. Es'kin, I.D. Kosobudskii, A.B. Zhimalov, N.M. Ushakov, D.M. Kul'batskii, S.V. German, P.A. Muzalev // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39. - №4. – P. 409-413.

В материалах Международных и Всероссийских конференций

4. Еськин С.В. Пористые антиотражающие покрытия на основе наночастиц SiO₂ / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский, А.Б. Жималов, Н.М. Ушаков // Тезисы докладов XXII Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям / СПбГТИ. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 41-42.

5. Еськин С.В. Просветляющие нанопокрывтия на основе аморфного диоксида кремния / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский, А.Б. Жималов, Н.М. Ушаков // Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» / СевКавГТУ. – Ставрополь, 2012. – С. 288-289.

6. Еськин С.В. Инновационные просветляющие покрытия на основе наночастиц диоксида кремния / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский // Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции «Наукоёмкие технологии и интеллектуальные системы в наноинженерии» / СГТУ им. Гагарина Ю. А. – Саратов, 2012. – С. 79-83.

7. Еськин С.В. Многофункциональное покрытие на основе наночастиц диоксида кремния // Тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении» / ИММ им. А. А. Байкова РАН. – Москва, 2013. – С. 115.

8. Еськин С.В. Функциональное неорганическое полимерное покрытие для натриево-кальциевого силикатного стекла / С.В. Еськин, И.Д. Кособудский, А.Б. Жималов, Н.М. Ушаков // Доклады Международной конференции «Композит-2013» / СГТУ им. Гагарина Ю.А. – Саратов, 2013. – С. 44-45.

9. Es'kin S.V. Fractal, spherical and rodlike silica nanoparticles: synthesis, structure, applications / S.V. Es'kin, G.A. Gvozdev, I.D. Kosobudsky, N.M. Ushakov // 21st Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" / St Petersburg Academic University. - St Petersburg, 2013. – P. 302-303.

ЕСЬКИН СТАНИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ
(SiO₂)_n ДЛЯ НАТРИЕВО-КАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА**

Автореферат

Подписано в печать 29.08.2013

Формат 60×84 1/16

Бум. офсет.

Усл. печ. л. 1,0

Уч.-изд. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 19

ООО «Издательский Дом «Райт-Экспо»

410031, Саратов, Волжская ул., 28

Отпечатано в ООО «ИД «Райт-Экспо»

410031, Саратов, Волжская ул., 28, тел. (8452) 90-24-90

