

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук

*На правах рукописи*



**ЛОКТЕВА АЛЁНА АЛЕКСЕЕВНА**

**НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЁНКИ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ,  
ПОЛИМЕРОВ И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ  
НА ИХ ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ  
НА СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

**Троицкий Борис Борисович**

Нижний Новгород

2019

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, НАНОПОРИСТЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	13
1.1. Композиционные и нанокompозиционные материалы .....	13
1.2. Классификация нанокompозиционных материалов .....	14
1.3. Тонкоплёночные покрытия и методы их получения.....	16
1.3.1. Физические методы получения тонкоплёночных покрытий .....	17
1.3.2. Химические методы получения тонкоплёночных покрытий. Золь-гель процесс .....	19
1.4. Пористые покрытия и методы их получения.....	23
1.4.1. Метод самоорганизации наноструктур (EISA).....	24
1.4.2. Метод «ядро-оболочка» .....	27
1.4.3. Эмульсионная полимеризация как метод получения полимерных частиц .....	33
1.5. Просветляющие плёнки на основе нанопористых покрытий .....	37
1.6. Заключение из литературного обзора.....	45
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	47
2.1. Применяемые материалы .....	47
2.1.1. Мономеры .....	47
2.1.2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).....	47
2.1.3. Растворители .....	47
2.1.4. Инициаторы.....	47

2.1.5. Дополнительные реактивы .....	48
2.2. Эмульсионная полимеризация ММА.....	48
2.2.1. Безэмульгаторная эмульсионная полимеризация ММА .....	48
2.2.2. Эмульсионная полимеризация ММА в присутствии ПАВ .....	48
2.2.3. Эмульсионная сополимеризация ММА с ДМАЭМАК.....	49
2.2.4. Эмульсионная сополимеризация ММА с МОПТМС.....	49
2.3. Получение низкомолекулярного ПММА с низким коэффициентом полидисперсности .....	49
2.4. Очистка динитрилазобисизомаасляной кислоты (ДАК) .....	50
2.5. Получение наночастиц ПММА диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикронного размера.....	50
2.6. Синтез золя диоксида кремния.....	50
2.7. Получение нанокомпозитной плёнки SiO <sub>2</sub> в присутствии органической добавки .....	51
2.8. Получение нанокомпозитной плёнки SiO <sub>2</sub> в присутствии блок-сополимера F127.....	51
2.9. Получение нанопористой плёнки на основе SiO <sub>2</sub> .....	51
2.10. Нанесение покрытий на стекло методом погружения .....	52
2.11. Методы исследований .....	53
2.11.1. Определение размера частиц ПММА.....	53
2.11.2. Определение молекулярно-массового распределения.....	53
2.11.3. Термогравиметрический анализ органических добавок.....	53
2.11.4. Исследование светопропускания стекла с просветляющим покрытием.....	53
2.11.5. Изучение твёрдости плёнок .....	54
2.11.6. Изучение поверхности плёнок.....	57

2.11.7. Определение показателя преломления и толщины плёнки.....	57
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	58
3.1. Получение полимерных наночастиц.....	58
3.1.1. Синтез наночастиц ПММА методом эмульсионной полимеризации .....	58
3.1.2. Получение наночастиц ПММА диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикронного размера .....	71
3.2. Получение прозрачных тонкоплёночных нанокомпозитов.....	81
3.3. Термогравиметрический анализ органических добавок.....	87
3.4. Получение нанопористых просветляющих покрытий. Изучение зависимости светопропускания от различных параметров.....	90
3.4.1. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ , ПММА и сополимеров ММА .....	91
3.4.2. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и АЛМ-10;7;2.....	92
3.4.3. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и ППГ 425–4000 .....	99
3.4.4. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и F127 .....	104
3.5. Твёрдость нанопористых покрытий.....	109
ВЫВОДЫ .....	116
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
БЛАГОДАРНОСТИ .....	132

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Бурное развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к созданию большого числа новых функциональных наноматериалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Использование данных материалов с уникальными свойствами позволило получить выдающиеся результаты практически во всех сферах человеческой деятельности: космонавтике, авиастроении, машиностроении, строительстве и т.д.

Частным случаем в этой области является создание новых прозрачных органо-неорганических, керамических композиционных плёночных наноматериалов. В настоящее время они находят применение, а в будущем будут ещё шире использоваться в качестве просветляющих покрытий в оптических изделиях интенсивно развивающейся солнечной энергетики, в сельском хозяйстве (теплицы), в лазерной оптике и других областях.

В практике существует два основных направления получения композиционных плёночных наноматериалов. Первое направление связано с физическими методами нанесения плёночных покрытий, а второе направление, экономически более выгодное, основано на химических методах нанесения плёнок. Во втором случае для получения композиционных покрытий широко используется золь-гель процесс, основанный на синтезе золь-композиций диоксида кремния, содержащих различные органические добавки, такие как олигомеры, полимеры, статистические и блок-сополимеры.

Несмотря на то, что в научной и патентной литературе предложен ряд золь-композиций, позволяющих получать композиционные плёночные просветляющие покрытия, возникает необходимость синтеза новых золь-композиций для получения покрытий с улучшенными оптико-механическими свойствами. Кроме этого важно учитывать экологичность процесса и его экономические характеристики.

**Степень разработанности темы.** В настоящее время накоплен большой теоретический и экспериментальный материал, касающийся синтеза и исследования свойств композиционных органо-неорганических наноматериалов. Что касается тонкоплёночных (100–200 нм) прозрачных в интервале длин волн 300–1100 нм композиционных органо-неорганических наноматериалов, то основные работы выполнены на бинарных системах, содержащих ПАВ (катионактивные, анионактивные, неионогенные поверхностно-активные вещества и диоксид кремния). В литературе опубликовано лишь незначительное количество работ, посвящённых получению, исследованию свойств тонкоплёночных прозрачных органо-неорганических наноматериалов, состоящих из органических олигомеров, полимеров, статистических и блок-сополимеров и диоксида кремния.

**Цели и задачи работы.** Целью настоящей работы являлось получение органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок из органических олигомеров, полимеров, сополимеров и диоксида кремния; синтез просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния. Определённое внимание уделялось исследованию оптических и прочностных свойств прозрачных нанокомпозитных покрытий.

В соответствии с поставленной целью исследования решались следующие задачи:

– разработка методов синтеза наночастиц полимеров (ПММА, статистических сополимеров ММА) с использованием приёмов эмульсионной полимеризации;

– разработка методов получения прозрачных золь-композиций, состоящих из органических добавок, таких как АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с  $MM = 425-4000$ , амфифильный блок-сополимер F127, наночастиц типа «ядро-оболочка», где ядро – наночастицы полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата, а оболочка  $SiO_2$  и дисперсионной среды – экологически чистых, дешёвых и доступных растворителей – воды, низкомолекулярных

спиртов алифатического ряда (этанола, изопропанола), смесей воды с данными спиртами;

– разработка методики нанесения золь-композиций  $\text{SiO}_2$  на силикатное стекло для получения органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок; исследование оптических и термических свойств тонкоплёночных покрытий на силикатном стекле;

– получение нанопористых покрытий из органо-неорганических прозрачных нанокомпозитных плёнок с низким показателем преломления ( $n = 1.23\text{--}1.30$ ), хорошим просветляющим эффектом (максимальное светопропускание 98.0–99.0%) и повышенной твёрдостью и абразивостойкостью.

#### **Объекты и методы исследования.**

– наночастицы ПММА, наночастицы статистических и блок-сополимеров ММА;

– прозрачные золь-композиции, содержащие олигомеры, полимерные наночастицы и наночастицы диоксида кремния, дисперсионная среда – вода, этиловый, изопропиловый спирты, смеси этих растворителей;

– прозрачные в интервале длин волн 300–1100 нм тонкоплёночные (100–200 нм) композиционные органо-неорганические покрытия;

– прозрачные тонкоплёночные керамические покрытия на основе нанопористого диоксида кремния.

Для исследования свойств наночастиц полимеров, свойств золь-композиций и композиционных тонкоплёночных покрытий применялись следующие методы:

– гель-хроматография – определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров;

– метод динамического рассеяния света (*DLS*) – определение размера (гидродинамического диаметра) наночастиц и распределения наночастиц по размерам полимеров, сополимеров, диоксида кремния;

– метод эллипсометрии – определение показателя преломления прозрачных тонкоплёночных просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния;

– термогравиметрический метод – изучение термораспада органических соединений;

– спектроскопический метод – определение светопропускания в интервале длин волн 300–1100 нм композиционных органо-неорганических тонкоплёночных покрытий и нанопористых неорганических покрытий на силикатном стекле;

– твёрдость прозрачных нанопористых керамических покрытий определялась на приборе «Твердомер карандашного типа» по ГОСТ Р 54586-2011 (*ISO 15184*);

– поверхность покрытий изучали методом атомно-силовой микроскопии с применением атомно-силового зондового сканирующего микроскопа *Solver-P47*.

#### **Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.**

– определены оптимальные условия синтеза наночастиц ПММА в интервале размеров 10–400 нм в зависимости от различных параметров эмульсионной полимеризации ММА;

– впервые разработан простой метод синтеза наночастиц полиметилметакрилата размером 15–50 нм из более крупных 200–300 нм латексных частиц полимера, полученных методом как безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, так и эмульсионной полимеризацией в присутствии ПАВ;

– определены гидродинамические радиусы  $R_h$  макромолекул полимера в зависимости от  $M_w$  ( $PDI = 1.05–1.2$ ):  $R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.3733}$  ( $R^2 = 0.9525$ ) – *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O (85:15 об.%) при  $T = 30^\circ\text{C}$  и  $R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.4641}$  ( $R^2 = 0.9673$ ) – *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O (80:20 об.%) при  $T = 25^\circ\text{C}$ ;

– изученные бинарные синергические смеси спирт:вода (каждый из компонентов является нерастворителем полимера), при температурах  $T = 25^\circ\text{C}$  и  $30^\circ\text{C}$  являются худшими растворителями ПММА, чем  $\Theta$ -растворитель хлористый бутил при  $\Theta$ -температуре  $34.5^\circ\text{C}$  ( $R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.4907}$  ( $R^2 = 0.9988$ ));

– синтезированы новые золь-композиции диоксида кремния, содержащие органические добавки АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с  $MM = 425–4000$ ,

амфифильный блок-сополимер F127. Дисперсионная среда – экологически чистые, дешёвые и доступные растворители – этиловый, изопропиловый спирты, смеси спиртов с водой;

– получены прозрачные органо-неорганические нанокompозитные тонкоплёночные покрытия на силикатном стекле. Установлено, что кривые светопропускания стекла с плёнками нанокompозитов не уменьшают светопропускания стекла в интервале длин волн 300–1100 нм, что свидетельствует о том, что полученные нанокompозитные плёнки являются прозрачными;

– показано, что золь-композиции на основе диоксида кремния с добавками АЛМ-2, АЛМ-7, АЛМ-10, олигоэфиров ППГ с ММ = 425–4000 можно использовать для получения нанопористых однослойных просветляющих покрытий на силикатном стекле с максимумом светопропускания до 99.0%. Максимум светопропускания стекла без покрытия равен 91.0%. Приемлемая для практического применения твёрдость покрытия 2Н–4Н наблюдается при содержании воздуха в нанопорах покрытия 23.2–25.3 об.% (максимум светопропускания стекла с покрытием 96.8–97.0%), при увеличении содержания воздуха в нанопорах до 33.7 об.% твёрдость уменьшается до 5В;

– установлено, что введение в золь диоксида кремния неионогенного амфифильного блок-сополимера F127 позволяет получать просветляющие покрытия на силикатном стекле с максимумом светопропускания до 99.0%. С ростом концентрации F127 в растворе максимум светопропускания полученных стёкол сдвигается в длинноволновую область. Твёрдость исследуемых покрытий коррелирует с содержанием F127 в исходном растворе, при этом композиции, содержащие меньше 2.0 моль/л блок-сополимера, обнаруживают твёрдость 8Н–9Н, дальнейшее повышение концентрации приводит к резкому снижению твёрдости;

– добавки некоторых статистических сополимеров (ММА-ДМАЭМАК, ММА-МОПТМС) в золь диоксида кремния способствуют образованию на силикатном стекле прозрачных органо-неорганических тонкоплёночных

покрытий. Нагревание стекла с данными композиционными покрытиями до 400–450°C приводит к термическому разрушению органической фазы с образованием просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния.

**На защиту выносятся положения:**

- синтез наночастиц ПММА, сополимеров ММА, влияние различных условий эмульсионной полимеризации на размер полимерных наночастиц;
- получение наночастиц ПММА из субмикронных латексных частиц, синтезированных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации;
- разработка золь-композиций диоксида кремния с добавками органических олигомеров, амфифильного блок-сополимера, наночастиц полимеров, статистических сополимеров;
- получение прозрачных органо-неорганических нанокомпозитных тонкоплёночных покрытий на силикатном стекле;
- синтез просветляющих покрытий на основе нанопористого диоксида кремния, исследование оптических свойств стёкол с покрытиями, твёрдости покрытий.

**Степень достоверности результатов.** Высокая степень достоверности результатов проведённых исследований подтверждается тем, что в ходе выполнения диссертационной работы использован целый ряд различных современных физико-химических методов анализа, как УФ-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, динамическое светорассеяние лазерного излучения и другие.

**Личный вклад автора.** Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: от постановки задач, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления результатов. Большая часть представленных в диссертации экспериментальных данных получена автором самостоятельно.

**Апробация работы.** Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на Международной молодежной школе-конференции по металлоорганической и координационной химии (г. Нижний Новгород, 2013 г.), Международной конференции-школе для молодых исследователей «Проблемы и достижения в области металлоорганической и координационной химии» [VI RAZUVAEV LECTURES] (г. Нижний Новгород, 2015 г.), 12<sup>й</sup> и 14<sup>й</sup> конференции молодых учёных (г. Санкт-Петербург, 2016, 2018 гг.), XIII [Технические науки], XIX и XX [Естественные, математические науки] Нижегородской сессии молодых учёных (г. Нижний Новгород, 2013–2015 гг.), 6<sup>й</sup> Всероссийской Каргинской конференции [Полимеры-2014] (г. Москва, 2014 г.). По результатам исследований, выполненных в рамках диссертации, автору была присуждена стипендия имени академика Г.А. Разуваева, дипломы за лучшие доклады на научных конференциях.

**Публикации.** По материалам диссертационного исследования опубликовано **18** научных работ, в том числе **6** статей в научных журналах, индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования *Web of Science* и *Scopus*; **1** патент Российской Федерации на изобретение; **11** тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа включает введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводы, список литературы, благодарности. Диссертация содержит **132** страницы машинописного текста, включает **83** рисунка и **10** таблиц. Список цитированной литературы включает **132** наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по своей актуальности, цели, решаемым задачам и полученным результатам соответствует п. 4 («Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение

и стабилизация полимеров и композиционных материалов») и п. 9 («Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники») паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

**Работа выполнена** в рамках Госзадания (п. 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема 8: Синтез и изучение свойств новых наноструктурированных материалов для различных областей применения), при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 14.607.21.0004 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы») и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-97026 р\_поволжье\_a).

# ГЛАВА 1. ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, НАНОПОРИСТЫЕ ПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1. Композиционные и нанокompозиционные материалы

В современном мире во многих областях человеческой деятельности на смену природным материалам пришли синтетические материалы, получившие своё широкое распространение за счёт большого разнообразия свойств. Очевидным преимуществом синтетических материалов является возможность их дальнейшего совершенствования с целью оптимизации эксплуатационных характеристик в конкретных условиях технологического процесса.

Наиболее перспективными с точки зрения развития технологий получения и последующего применения являются **композиционные материалы (композиты)** (от лат. *compositio* – составление), представляющие собой систему из двух и более различных твёрдых фаз, одна из которых – дисперсионная среда (матрица), а другая распределена в ней в виде частиц, волокон, плёнок (дисперсная фаза) [1]. Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических свойств компонентов и прочности связи между ними. Принципы, заложенные в получении композиционных материалов, дают возможность регулировать такие свойства, как прочность, упругость, эластичность, пластичность, жаростойкость, истираемость, звукопоглощаемость, электропроводность и другие [1].

Большое значение для достижения заданных свойств композиционных материалов имеют форма и размеры частиц наполнителя. Новый класс композиционных материалов, так называемые нанокompозиты, появился относительно недавно. **Нанокompозиты** – это материалы, сформированные при введении наноразмерных частиц (наполнителей) в структурообразующую твёрдую фазу (матрицу). Нанокompозиты отличаются от обычных

композиционных материалов благодаря значительной площади поверхности частиц наполнителя. При этом отношение поверхность/объем для фазы наполнителя имеет очень высокие значения. В связи с этим свойства нанокompозитов в большей степени, по сравнению с обычными композиционными материалами, зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз. Обязательным условием является то, что частицы наполнителя должны иметь не менее одного значащего геометрического размера (длина, ширина или толщина), лежащего в нанометровом диапазоне (1–100 нм) [2].

Синтез композиционных наноматериалов описан в работах, проводившихся до 1980 г., хотя этот термин там не использовался [3]. Наноразмерные частицы глинистых минералов с середины 50-х годов широко используются для регулирования вязкостных свойств растворов полимеров и для стабилизации гелей; так, они традиционно используются в качестве обогащающей добавки в косметических препаратах.

## 1.2. Классификация нанокompозиционных материалов

Характер влияния наночастиц на свойства нанокompозиционных материалов и направления их использования в значительной степени зависят от матрицы – среды, в которой диспергируются наночастицы. По типу матрицы нанокompозиты классифицируют на две основные группы – органические и неорганические [4]. В литературе особое внимание уделяется полимерматричным органическим нанокompозитам. Так, например, в работе [5] исследованы и охарактеризованы нанокompозиты на основе различных полимеров с неорганической дисперсной средой – диоксидом кремния  $\text{SiO}_2$  (рис. 1.1).

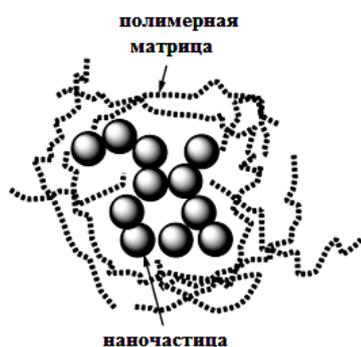


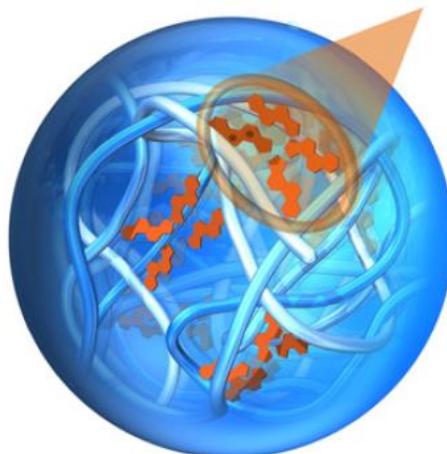
Рис. 1.1. Схема распределения наночастиц в полимерной матрице

Подобные композиционные материалы находят широкое применение в катализе и хроматографии (полиэтилакрилат/ $\text{SiO}_2$ ), оптике и микроэлектронике (полиметилметакрилат/ $\text{SiO}_2$ , полиимид/ $\text{SiO}_2$ , полифениленвинилен/ $\text{SiO}_2$ ), в медицине и стоматологии (поликапролактон/ $\text{SiO}_2$ ) [6].

Модифицирующие наночастицы диоксида титана  $\text{TiO}_2$  способствуют увеличению прочности материала. За счёт этого получаемые нанокомпозиты используются в качестве газоразделительных мембран (полиамидимид/ $\text{TiO}_2$ ) [7]. Введение наноразмерного оксида цинка  $\text{ZnO}$  в композиции на основе акрилатов оказывает влияние не только на прочностные, но и на оптические свойства материала [8]. Нанокомпозиционные материалы с полимерной матрицей (полиимид, полинонборнен, полистирол, полидиметилсилоксан) и многоядерными олигомерными силсесквиоксанами в виде неорганического наполнителя обладают высокой температурой стеклования и, в целом, высокой термической стабильностью, а также низкой воспламеняемостью. Такие нанокомпозиты применяются в производстве лакокрасочных покрытий, упаковочных материалов и пластиков [9].

Полимерные гели (гидрогели) – ещё один вид полимерных нанокомпозитов. Такие системы представляют собой сшитые полимерные сетки, набухшие в присутствии воды и неорганических наночастиц различного размера. Сшитые полимеры образует сетку посредством химических или физических взаимодействий (рис. 1.2). Химические взаимодействия обусловлены образованием ковалентных связей и являются постоянными. Физические взаимодействия (ионные взаимодействия, водородные связи, вандерваальсовы взаимодействия) по своей природе являются нековалентными. Сшитые полимерные сетки способны к обратимому изменению объёма в зависимости от изменения внешних факторов (температуры, pH среды). Наиболее распространенными полимерными матрицами нанокомпозитных гидрогелей являются полиакриламид, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт [10].

**физические  
межмолекулярные  
взаимодействия**



**Рис. 1.2.** Схематическое изображение полимерного гидрогеля [11, 12]

Наноккомпозиты на основе неорганической матрицы условно можно разделить на два вида. В первом случае олигомеры или полимеры, содержащие функциональные группы, включены в неорганическую матрицу, не образуя ковалентных связей друг с другом. Во втором случае неорганические и органические компоненты ковалентно связаны. Это гидролитически стабильные химические связи между элементом, который образует неорганическую сетку и органическими составляющими [13].

### **1.3. Тонкоплёночные покрытия и методы их получения**

Среди многообразия наноккомпозиционных материалов особый интерес уделяется разработке тонкоплёночных покрытий на их основе. Под тонкоплёночными наноккомпозитами подразумевают тонкий слой вещества, образующийся на границе раздела фаз размером от 10 до 100 нм. Тонкие плёнки являются чрезвычайно важными системами, так как они приносят много разных дополнительных функций на поверхности любого вида материала. Тонкие плёнки можно разделить на две большие группы: естественные, которые появляются на границе раздела фаз, и искусственные, полученные физическими или химическими методами синтеза плёнок. Также плёнки можно классифицировать по агрегатному состоянию вещества [14-16]:

1) жидкие плёнки на жидкой поверхности, состоящие из амфифильных молекул (фосфолипиды, искусственные липиды, производные жирных кислот и другие длинноцепочечные соединения) – плёнки Ленгмюра;

2) жидкие плёнки на твёрдой поверхности – плёнки Ленгмюра – Блоджетт. Метод Ленгмюра – Блоджетт позволяет получить тонкие упорядоченные органические плёнки путём многократного переноса мономолекулярного слоя, предварительно сформированного на поверхности воды, на твёрдый слой (субстрат);

3) твёрдые плёнки на твёрдой поверхности.

### ***1.3.1. Физические методы получения тонкоплёночных покрытий***

К физическим методам получения плёночных нанокompозитов относят методы вакуумного напыления (*Sputtering Deposition*) покрытий на поверхность различных объектов. Покрытия, полученные с использованием метода вакуумирования, обычно имеют толщину в области от нескольких ангстрем до нескольких микрон и представляют собой однослойный или многослойный материалы. Объект, на который наносится покрытие, называется субстратом (подложкой) и может быть представлен большим разнообразием материалов, таких как полупроводниковые пластины, элементы солнечных батарей, оптические элементы и т.д. Применяемыми материалами также могут быть атомы элементов (металлы и неметаллы) или молекулы (оксиды, нитриды, карбиды и другие). Наиболее важными и широко используемыми физическими методами получения плёночных нанокompозитов являются физическое осаждение из паровой фазы (PVD, *Physical Vapour Deposition*) и химическое осаждение из паровой фазы (CVD, *Chemical Vapour Deposition*).

В PVD-процессе покрытия – тонкие плёнки толщиной до 5 мкм – получают путём прямой конденсации пара наносимого материала в вакууме. Различают следующие основные стадии PVD-процесса:

1. Испарение жидкого или твёрдого материала с образованием паров напыляемых частиц (атомов или молекул).

2. Перенос паров частиц к субстрату.
3. Конденсация паров частиц на субстрате и формирование покрытия.

PVD-методы отличаются способами испарения. Для создания пара наносимого материала используют термический нагрев, испарение электронным и лазерным лучами, а также испарение электрической дугой. Материалами для напыления в PVD-процессе служат графит, алюминий, титан, вольфрам, молибден, железо, никель, медь, хром и их сплавы [17]. Одним из примеров тонких плёнок, полученных с помощью PVD-метода, являются плёнки на основе оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  на стеклянной подложке, обладающие хорошими структурными, оптическими и электрическими характеристиками, что позволяет использовать такие плёнки в оптоэлектронных устройствах [18].

CVD-процесс разработан для получения твёрдых покрытий повышенной чистоты. Суть данного метода состоит в том, что конечный продукт образуется на подложке в результате взаимодействия газообразных веществ. При этом вещества при нормальных условиях могут представлять собой не только газы, но и твёрдые вещества или жидкости. В этом случае их возгоняют или испаряют в специальной зоне реактора, а затем транспортируют к подложке с помощью инертного газа-носителя. Получение плёнок на поверхности подложки производят при пониженном атмосферном давлении ( $\sim 10^{-6}$  Па) или в глубоком вакууме в зависимости от требуемых свойств покрытий. Наряду с тонкоплёночными покрытиями, CVD-процесс позволяет получать различные материалы: кремний, углеродное волокно, углеродные нанотрубки, диоксид кремния, вольфрам, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид титана, различные диэлектрики, а также синтетические алмазы [19]. Так, например, в работе [20] приводятся сведения о нанокompозитных плёнках, состоящих из наночастиц золота и матрицы – диоксида титана, полученных CVD-методом. Синтезированные Au–TiO<sub>2</sub> плёнки охарактеризованы различными методами анализа, обладают высокой термической стабильностью вплоть до 800°C. Плёнки на основе оксида олова SnO<sub>2</sub> (150–300 нм), обладают средним коэффициентом

светопропускания  $\sim 60\%$  в видимой и ближней инфракрасной области спектра ( $\lambda = 400\text{--}1100$  нм).

Главным недостатком вакуумных технологий является применение дорогостоящего оборудования, причём размеры используемой подложки ограничены размерами вакуумной камеры напылительной установки. Очевидно, что с увеличением размеров субстрата увеличивается и стоимость проводимых процессов напыления.

Наиболее дешёвым и технологичным методом получения тонких плёнок является метод электроосаждения металлов (*Electrolytic Deposition*), который осуществляется в одну стадию при низких температурах, не превышающих  $90^\circ\text{C}$ . Нанесение покрытий осуществляют на проводящей поверхности под воздействием электрического тока при погружении подложки в ванну, в которой содержится раствор осаждаемого материала [21].

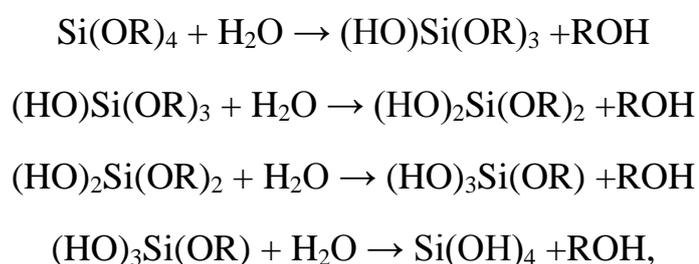
### ***1.3.2. Химические методы получения тонкоплёночных покрытий.***

#### ***Золь-гель процесс***

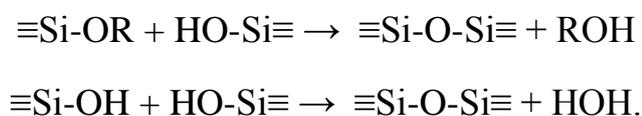
К химическим способам получения плёночных нанокомпозитов относят методы осаждения из жидких растворов (CSD, *Chemical Solution Deposition* или LPD, *Liquid Phase Deposition*). С помощью CSD- и LPD-методов получают плёнки простых и сложных оксидов. Сначала готовится раствор, который наносится на поверхность подложки. Затем при низкой температуре происходит высушивание и формирование аморфной плёнки, а после высокотемпературной обработки образуется кристаллическая плёнка требуемого состава [22].

Наибольшие успехи в получении плёночных нанокомпозитов были достигнуты с использованием золь-гель технологии. Золь-гель технология получения композитных наноматериалов основана на проведении реакции гидролиза молекулярных химических материалов-прекурсоров, образующих при этом наноразмерные частицы, диспергированные в растворителе («золь»). Далее стимулируется поликонденсация частиц золя, при которой наноразмерные частицы образуют кластеры, формирующие объемную матрицу, называемую

«мокрым гелем» и содержащую в своих порах молекулы растворителя. Последующее испарение растворителя при нагревании «мокрого геля» позволяет получить лёгкое твёрдое тело с развитой внутренней поверхностью, называемое «ксерогель». Золь-гель синтез проводится при относительно низких температурах и позволяет получить материалы, однородные по своему строению и свойствам, а также предоставляет возможность легко вводить в их состав частицы самой различной природы. Примером применения такой технологии является следующая схема синтеза. Сначала алкоколяты кремния (титана, циркония, алюминия или бора) подвергают гидролизу:



Параллельно протекают реакции поликонденсации гидроксидов:



В результате этих реакций образуется золь, содержащий сшитые наночастицы диоксида кремния в виде сетки (рис. 1.3). Поскольку золь-гель реакция, протекающая обычно в спиртовых растворах алкоколятов неорганического предшественника  $\text{M(OR)}_n$ , не требует высокой температуры, в реакционные схемы удаётся включать органические соединения, как в виде активных олигомеров, так и готовых полимеров.

В качестве органического компонента используют многие соединения (полистирол, полиимид, полиамид, полибутадиен, полиметилметакрилат и другие полимеры/сополимеры) и в зависимости от условий реакции и содержания компонентов получают материалы с разной надмолекулярной организацией. Таким образом, можно создать высокодисперсные нанокомпозиты на основе полидиметилсилоксана и тетраэтоксисилана с включёнными в неорганическую сетку олигомерами.

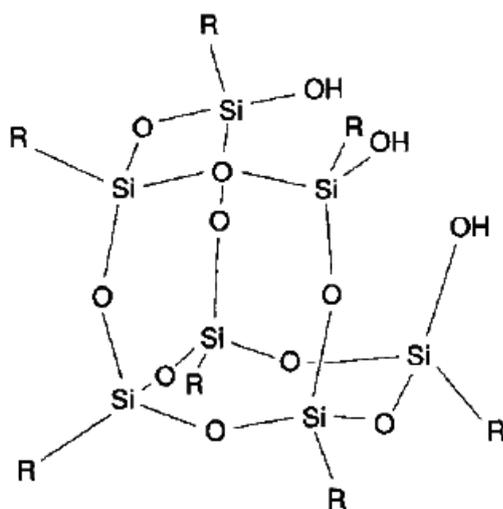


Рис. 1.3. Трёхмерная сетка диоксида кремния [13]

Золь-гель процесс прост в экспериментальном исполнении и может быть использован для нанесения покрытий на подложки больших размеров. При использовании золь-гель технологии можно получать плёнки разной толщины, которую легко варьировать путём изменения вязкости золя. Для нанесения раствора на подложку используют метод вращения (*Spin-coating*), метод вальцевания (*Roll-coating*), метод распыления (*Spray-coating*), метод окунания (*Dip-coating*) (рис. 1.4–1.7).



Рис. 1.4. Метод вращения

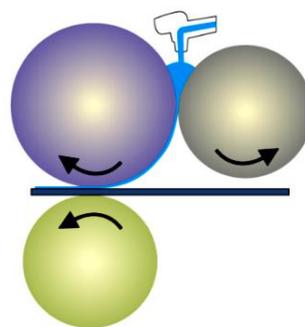


Рис. 1.5. Метод вальцевания

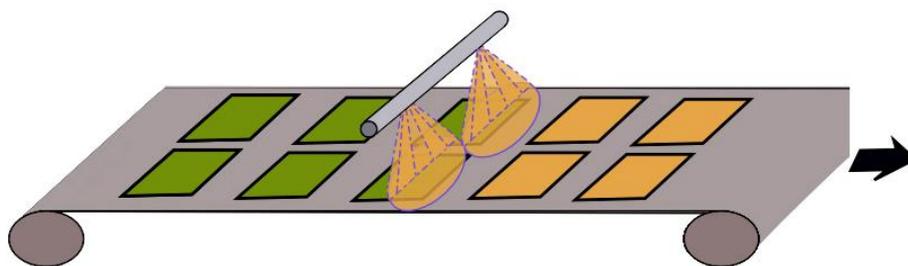


Рис. 1.6. Метод распыления

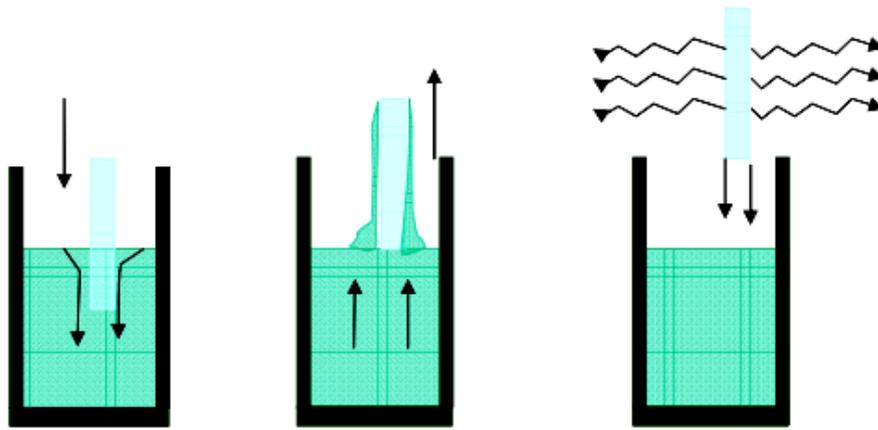


Рис. 1.7. Метод окунания

В методе вращения раствор в избытке наносится на подложку, которая вращается с высокой скоростью ( $\sim 3000$  об/мин). Центробежные силы заставляют распространиться раствор на края подложки, оставив на поверхности тонкую плёнку. Скорость вращения и ускорение оказывают влияние на свойства покрытия. Недостатком метода *Spin-coating* является ограниченность диаметра подложки (3–150 мм), используемой для нанесения плёнок. Также этот метод является труднопроизводимым, поскольку даже незначительное варьирование параметров процесса приводят к резким изменениям свойств покрытия [23, 24].

При получении покрытия методом *Roll-coating* тонкая плёнка формируется на непрерывно движущейся подложке с использованием вращающихся валиков. Данный метод применяется для нанесения маловязких жидкостей с высокой скоростью. Типичные покрытия имеют толщину 1–50 мкм, а скорость нанесения покрытия может достигать 15 м/с [25].

Методика нанесения покрытия способом *Spray-coating* позволяет получить тонкую плёнку на подложке любой формы. Этот метод является одним из наиболее широко используемых методов нанесения и включает в себя как ультразвуковое, так и воздушное распыление. Раствор, который наносится на подложку, помещается в распылитель, расположенный на определённом расстоянии от подложки. Распылитель и подложка обычно движутся относительно друг друга, тем самым обеспечивая равномерное осаждение раствора [24, 26-28].

Метод *Dip-coating* – процесс, в котором подложка погружается в ванну с жидкостью (композицией), после чего извлекается при контролируемых условиях окружающей среды, что, в конечном итоге, приводит к нанесению покрытия. Процесс нанесения покрытия этим методом можно разделить на следующие этапы: погружение; выдержка подложки в ванне; подъём подложки с покрытием из ванны; испарение растворителя из покрытия с образованием мокрого геля.

Толщина покрытия определяется скоростью подъёма подложки: чем ниже скорость её подъёма, тем тоньше плёнка. Вязкость жидкости и содержание твёрдых компонентов также влияют на толщину покрытия. Среди перечисленных технологий метод погружения является наиболее дешёвым и простым в эксплуатации. Он позволяет наносить покрытия на подложку больших размеров любой формы одновременно с двух сторон. Благодаря этому покрытие получается одинаковым по толщине, что трудно осуществить при использовании методов вращения и распыления. Среди недостатков этого метода можно отметить неконтролируемую скорость испарения жидкости из ванны, для чего необходимо регулярное добавление композиции в ванну.

Пока покрытая плёнка остаётся жидкой и сохраняет вертикальную ориентацию, она подвержена провисанию: композиция медленно стекает к краю подложки, причём более толстая плёнка стекает быстрее, чем более тонкая плёнка. Открытая поверхность ванны также является приёмником мелких частиц, которые могут оседать на поверхности плёнки при нанесении, что снижает качество покрытия. Чистота композиции, безусловно, является основным требованием для получения качественных тонких плёнок [29-31].

#### **1.4. Пористые покрытия и методы их получения**

Особое место среди тонкоплёночных покрытий занимают пористые плёнки. Пористость (отношение объёма пустот в материале к его полному объёму) оказывает влияние на свойства и применение плёнок. Пористые материалы классифицируют по размеру пор: микропористые (размер пор до 2 нм),

мезопористые (размер пор от 2 до 50 нм), макропористые (размер пор больше 50 нм). Тонкие плёнки с большим содержанием пор необходимы для создания материалов, характеризующихся малой диэлектрической постоянной, низким показателем преломления и низкой теплопроводностью. Пористые материалы обладают большой поверхностью раздела, большим объёмом пор, коллоидной стабильностью, инертностью и широкими возможностями химической модификации внутренней поверхности пор [32].

В 1992 г. американскими учёными (*Mobil Oil Corp.*) сделано важное открытие в области синтеза новых наноматериалов. Ими разработан матричный синтез мезопористых силикатов и алюмосиликатов. Впервые синтезирована группа мезопористых материалов M41S (MCM-41 – гексагональная мезофаза, MCM-48 – кубическая мезофаза, MCM-50 – ламеллярная мезофаза) с регулярной, хорошо выраженной системой наноразмерных структур путём проведения золь-гель процесса в присутствии катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Мезопористые силикаты и алюмосиликаты были получены только в виде порошков и нашли широкое практическое применение в качестве катализаторов при переработке нефти [33-37].

#### ***1.4.1. Метод самоорганизации наноструктур (EISA)***

В настоящее время особое внимание уделяется получению тонких плёнок на основе мезопористого диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Наночастицы  $\text{SiO}_2$  обладают достаточно высокой биосовместимостью, каталитической активностью, упорядоченностью системы пор, а также представляют существенный интерес с точки зрения создания своеобразных контейнеров для различных функциональных соединений (в том числе лекарственных препаратов), способных локально высвободить своё содержимое под воздействием таких факторов, как изменение температуры, pH среды и т.д. Впервые мезопористые тонкие плёнки из диоксида кремния были получены в 1997 г. проф. С.Д. Бринкером [38]. Им был открыт важный для нанотехнологии

метод самоорганизации наноструктур, вызванный испарением растворителя (*Evaporation-Induced Self-Assembly, EISA*).

Сущность метода заключается в следующем. К золю диоксида кремния в концентрации меньшей критической концентрации мицеллообразования (ККМ) добавляется ПАВ с образованием прозрачного коллоидного раствора. При нанесении этого раствора на стекло, например, методом погружения (*Dip-coating*) происходит испарение растворителя, что приводит к увеличению концентрации ПАВ, и самопроизвольно образуются различные мицеллярные и жидкокристаллические структуры. Наночастицы диоксида кремния адсорбируются на поверхности данных структур с образованием наноструктурированной плёнки  $\text{SiO}_2$ . В качестве примера Бринкер [38] приводит фазовую диаграмму катионоактивного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), изображённую на рис. 1.8.

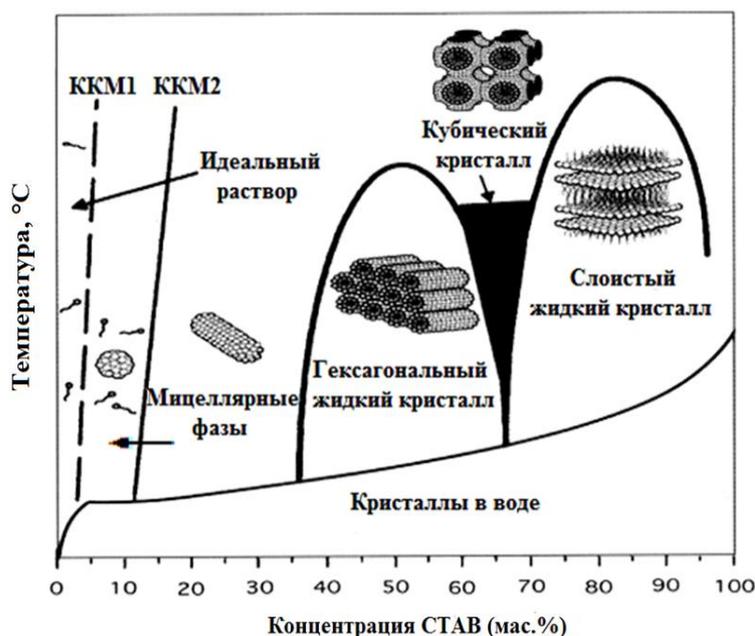
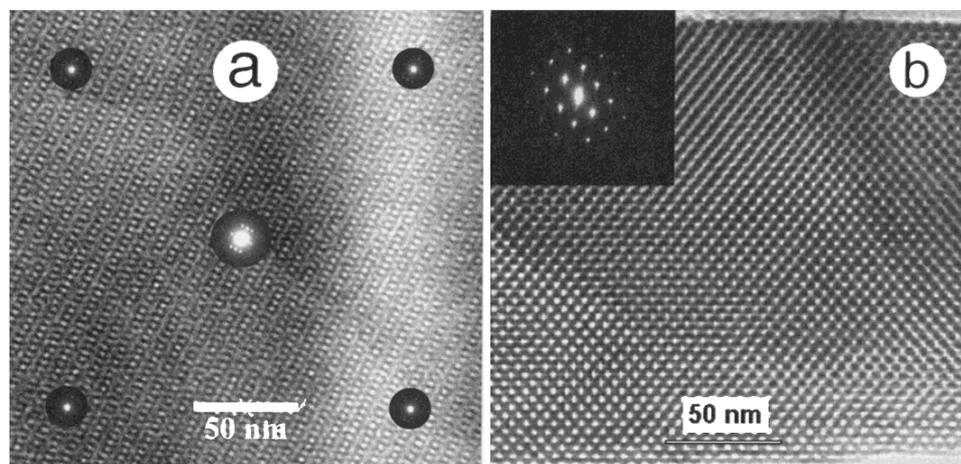


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма ЦТАБ в воде

Из фазовой диаграммы видно, что с увеличением концентрации ЦТАБ в воде при достижении первой ККМ образуются сферические мицеллы, после достижения второй ККМ образуются палочкообразные мицеллы, из которых при последующем увеличении концентрации ЦТАБ последовательно получают три жидкокристаллических фазы: гексагональная, кубическая и ламеллярная.

Используя просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ) показано, что при формировании тонкой плёнки из золя диоксида кремния со ЦТАБ и последующем прогреве до 500°C (для термического разрушения ПАВ) образуется регулярная кубическая мезофаза (рис. 1.9).



**Рис. 1.9.** ТЕМ-изображение кубической мезофазы тонкой плёнки, полученной из золя диоксида кремния со ЦТАБ и прокаленной при повышенной температуре [38]

Упорядоченную структуру мезопористого диоксида кремния можно получить, используя в качестве шаблонов неионогенные полиэтиленоксидные (PEO) поверхностно-активные вещества в кислой среде. Например, кубическая структура мезопористого SiO<sub>2</sub> была синтезирована в присутствии C<sub>16</sub>EO<sub>10</sub>, в то время как трёхмерная гексагональная структура мезопористого диоксида кремния получена при использовании C<sub>18</sub>EO<sub>10</sub>. ПАВ с короткими этиленоксидными (EO) сегментами имеют тенденцию к образованию слоистого мезоструктурированного SiO<sub>2</sub> при комнатной температуре [39].

Наряду с низкомолекулярными ПАВ в качестве шаблонов для синтеза мезопористых нанокомпозитов используются амфифильные диблок- и триблок-сополимеры. В литературе особое внимание уделяется неионогенным амфифильным блок-сополимерам типа *Pluronic* H(EO)<sub>m</sub>(PO)<sub>n</sub>(EO)<sub>m</sub>OH и азотсодержащим блок-сополимерам типа *Tetronic* H(PO)<sub>n</sub>(EO)<sub>m</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N((EO)<sub>m</sub>(PO)<sub>n</sub>H)<sub>2</sub>, где EO – гидрофильные этиленоксидные блоки –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–, PO – гидрофобные пропиленоксидные блоки –OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>–, *m* и *n* – число EO- и PO-блоков, соответственно [39, 40].

Установлено [39, 40], что амфифильные блок-сополимеры позволяют получать мезопористый диоксид кремния с регулярной гексагональной структурой, с большим размером пор (47–300 Å), с большим объемом пор (до 2.5 см<sup>3</sup>/г), с более толстыми стенками пор (31–64 Å), чем MCM-41, синтезированный с использованием стандартного низкомолекулярного катионоактивного ПАВ – ЦТАБ. Механизм образования регулярных структур мезопористого диоксида кремния детально обсуждается в обзоре [41].

Подобно низкомолекулярным ПАВ амфифильные блок-сополимеры способны самоорганизоваться в растворе в различные наноструктуры: мицеллы, везикулы и другие. Однако высокомолекулярные амфифильные блок-сополимеры имеют значительные преимущества перед низкомолекулярными ПАВ:

- 1) имеют небольшую по величине (или совсем не имеют) критическую концентрацию мицеллообразования;
- 2) обладают повышенной кинетической устойчивостью;
- 3) позволяют получить большое разнообразие структур и молекулярный масс, как в гидрофобном, так и в гидрофильном блоках;
- 4) могут содержать два, три и большее количество различных как по химическому строению, так и по молекулярной массе блоков;
- 5) способны реагировать на изменение внешних параметров среды: температуры, pH, давление и т.д. [42].

Различные способы получения амфифильных блок-сополимеров приведены в обзорных работах [43-46]. Широкое использование амфифильных блок-сополимеров в золь-гель процессе открывает новые возможности для получения мезопористых материалов и новых областей их практического применения [35, 47-52].

#### ***1.4.2. Метод «ядро-оболочка»***

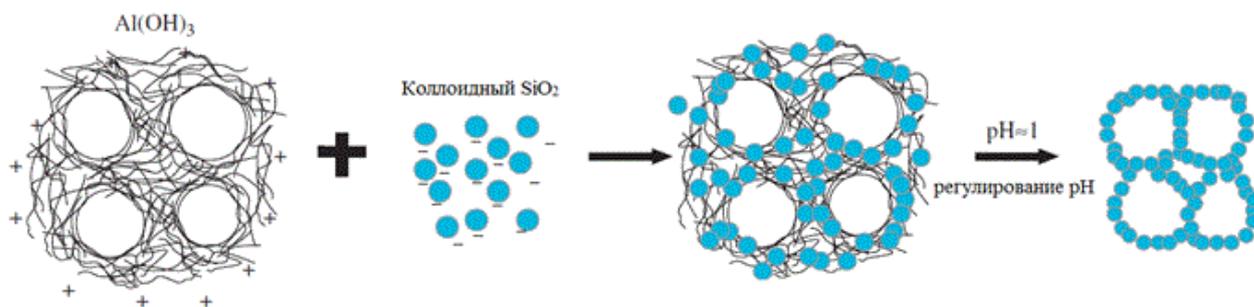
Второе направление синтеза нанопористых покрытий связано с получением золь-гель диоксида кремния, содержащих пористые или полые наночастицы SiO<sub>2</sub>. В литературе [37] предложены различные способы

получения полых или пористых наночастиц  $\text{SiO}_2$ . Одним из лучших способов получения мезопористых и полых наночастиц диоксида кремния является так называемый темплатный синтез [53]. Сначала синтезируют наночастицы типа «ядро-оболочка», в которых ядром (темплатом) могут быть соли металлов, низкомолекулярные ПАВ, олигомеры, полимеры и сополимеры, а оболочкой – диоксид кремния. По окончании синтеза ядро удаляют путём высокотемпературной или химической обработки с образованием пористых или полых наночастиц (рис. 1.10).



**Рис. 1.10.** Схема синтеза частиц типа «ядро-оболочка»

В зависимости от природы ядра различают жёсткий темплатный метод (*Hard Templating Method*) и мягкий темплатный метод (*Soft Templating Method*) [54, 55]. В *Soft Templating Method* в качестве мягкого шаблона для формирования полых частиц  $\text{SiO}_2$  используются различные микроэмульсии (например, эмульсия типа «вода в масле») и жидкие растворы [53]. В работе [19] мягким шаблоном был нанопузырь, который окружён гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Затем проводили реакцию осаждения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Изменяя pH суспензии, частично растворяли гидроксид алюминия. При pH  $\sim 7$  осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  имел гелеобразную структуру с многочисленными порами. При pH  $< 4$  непрозрачная суспензия стала полностью прозрачной. При pH  $\sim 1$  осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  практически полностью растворился. Далее к суспензии добавляли коллоидный  $\text{SiO}_2$ , который абсорбировался на поверхности нанопузырьков. Продукт хорошо суспендировался в воде. Наночастицы диоксида кремния осаждали, собирали методом фильтрации и высушивали при  $T = 110^\circ\text{C}$  (рис. 1.11).



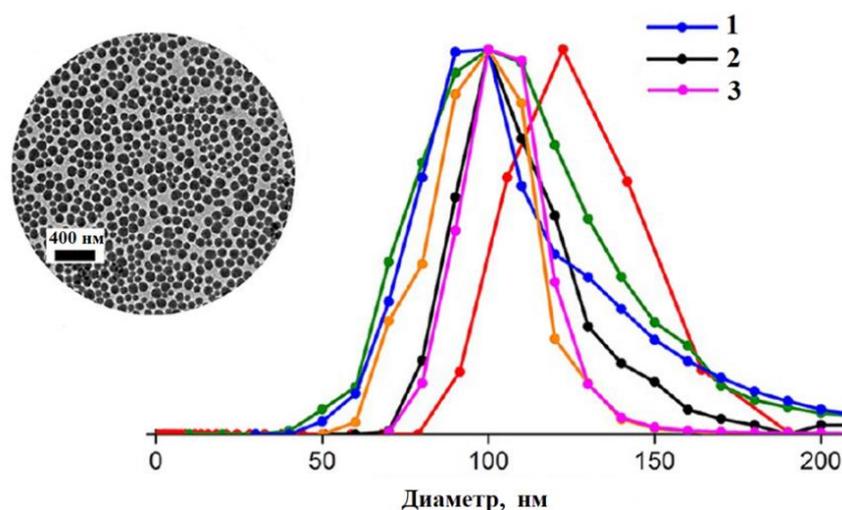
**Рис. 1.11.** Схема образования полых наночастиц  $\text{SiO}_2$  из суспензии  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Полые микросферы из диоксида кремния, которые были изготовлены путём быстрого гидролиза и конденсации ТЭОС (как источника  $\text{SiO}_2$ ), проходящего вокруг многослойных везикул с октиламином  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$  (темплат), были получены в работе [56]. Морфология везикул фиксируется быстрым процессом гелеобразования, в результате чего образуются полые органо-кремнезёмные сферы. После удаления темплата путём прокаливании в полых оболочках образуются нанопоры, имеющие бимодальное распределение: диаметр 2.1 нм и 0.62 нм для мезопор и микропор, соответственно.

Для получения пористого диоксида кремния также используется золь-эмульсия-гель процесс (*Sol-Emulsion-Gel process, SEG*) с добавлением поверхностно-активного вещества. В этом методе за основу берётся эмульсионная полимеризация типа «вода в масле», где вода заменяется водным золем (например, золь  $\text{SiO}_2$ ), а масло представляет собой органическую жидкость, несмешивающуюся с водой (например, *n*-гексан). Водная золь-фаза диспергируется в неполярной масляной фазе с образованием эмульсии. Высокое межфазное натяжение между водной и масляной фазами уменьшается за счёт добавления амфифильного ПАВ. Концентрацией эмульгатора и вязкостью капель золя контролируется образование сфер  $\text{SiO}_2$ . Таким методом получают полые частицы диоксида кремния размером 50 мкм и с размером пор 8–9 нм [57].

Классическим подходом к синтезу наночастиц диоксида кремния является метод Штобера [58]. Это наиболее практичный способ получения наночастиц регулируемого размера, формы и морфологии. В 1968 г. В. Штобер совместно

с коллегами представил метод получения наноразмерных сфер диоксида кремния из водно-спиртовых растворов алкоксидов кремния в присутствии гидроксида аммония как катализатора. Метод Штобера является примером золь-гель процесса, который был описан выше как один из способов получения тонкоплёночных покрытий [59, 60]. Согласно этому методу, путём регулирования условий реакции гидролиза могут быть получены частицы различной формы и морфологии с размером от 40 нм до 2 мкм. В работе [61] методом Штобера были получены частицы  $\text{SiO}_2$  размером 100–400 нм, которые охарактеризованы такими методами, как центробежное осаждение, просвечивающая электронная микроскопия и динамическое светорассеяние (рис. 1.12).



**Рис. 1.12.** Распределение частиц  $\text{SiO}_2$  по размерам, измеренное с помощью дифференциального центробежного осаждения (1), просвечивающей электронной микроскопии (2), динамического светорассеяния (3)

В работе [62] авторы изучили влияние концентрации тетраэтоксисилана и катализатора (аммиака) на размер частиц диоксида кремния. Было установлено, что параметры, способствующие увеличению скорости гидролиза, приводят к образованию больших размеров частиц. На рис. 1.13 представлено схематическое изображение многофункциональных наночастиц  $\text{SiO}_2$ , полученных модифицированным методом Штобера. Строение частиц было подтверждено методами микроскопии, спектроскопии и физико-химического анализа. В синтезе таких частиц гидрофобные внутренние поры были сформированы путём

совместной конденсации фенилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана (показано жёлтым цветом на рис. 1.13). Внешняя оболочка частиц с гидрофильными радикалами была получена путём добавления различных количеств 3-(тригидроксипропил)пропилметилфосфоната (показано серым цветом на рис. 1.13) [63].

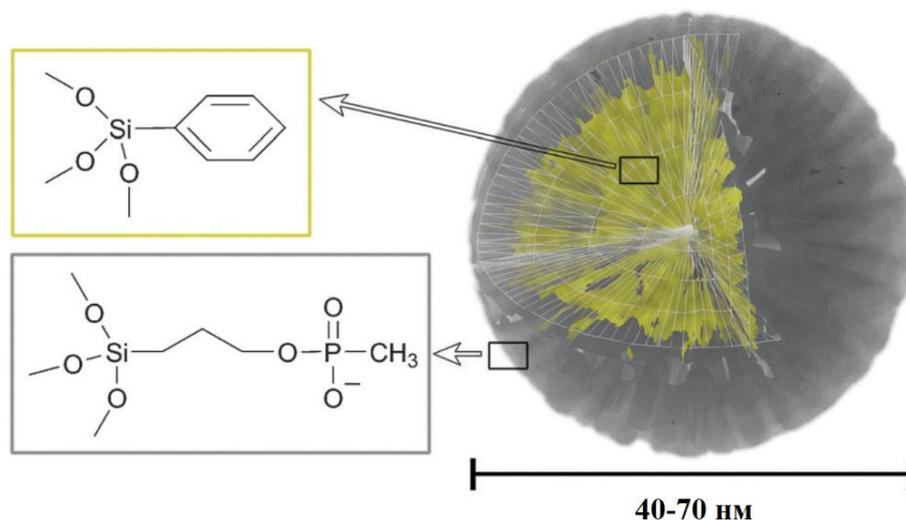


Рис. 1.13. Поперечное сечение многофункциональной наночастицы  $\text{SiO}_2$  [63]

Наиболее популярным жёстким темплатом являются полимерные темплаты на основе полистирола (ПС) и его производных, формальдегидной смолы и полиметилметакрилата (ПММА). В работе [64] впервые синтезированы частицы типа «ядро-оболочка» ПС- $\text{SiO}_2$  и полые частицы  $\text{SiO}_2$ . Гидролиз и конденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС) или тетраметоксисилана (ТМОС) приводит к образованию наночастиц  $\text{SiO}_2$ , которые путём самоорганизации слой за слоем образуют оболочку на поверхности полистирольных частиц. Полые частицы  $\text{SiO}_2$  получали после термического удаления полистирольного ядра.

В литературе [65] синтез мезопористых наносфер диоксида кремния проводился с использованием поливинилпирролидона и различных органических темплатов, которые обладают свойствами поверхностно-активных веществ. Как правило, использовались такие амины, как бромид цетилтриметиламмония, *n*-октиламин, бромид тетрапропиламмония. При использовании других аминов, которые не обладали свойствами ПАВ (*n*-пропиламин, диэтиламин, триэтиламин, триэтаноламин) рост частиц не происходил, однако при добавлении

поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (ДСН) рост частиц наблюдался со всеми аминами. Следовательно, образование частиц обуславливается природой ПАВ. Для синтеза диоксида кремния использовали ТЭОС. Таким образом, были получены полые сферические частицы размером 300 нм с размером пор 20–50 нм и толщиной оболочки 25 нм.

В работе [66] полые частицы  $\text{SiO}_2$  были получены на кубическом темплате карбоната марганца  $\text{MnCO}_3$ . Диаметр таких частиц составлял 1–3 мкм. В качестве источника диоксида кремния использовался ТЭОС. Толщина оболочки  $\text{SiO}_2$  составляла от 50 до 130 нм и зависела от концентрации тетраэтоксисилана.

В обзоре [67] описано получение полых наночастиц диоксида кремния с использованием триблок-сополимеров (например, поли(стирол /2-винилпиридин/этиленоксид)). Данные блок-сополимеры самопроизвольно образуют в водных растворах мицеллы, в которых ядром является блок полистирола, оболочкой – блок винилпиридина, а короной – блок этиленоксида. При гидролизе ТЭОС в кислой среде протонированный блок винилпиридина играет роль катализатора и стабилизатора продуктов гидролиза, образующих на ядре (блок стирола) оболочку из диоксида кремния. Корона из блока этиленоксида стабилизирует наночастицы и предотвращает их взаимное слипание.

По сравнению с другими жёсткими темплатами, темплат на основе полимеров является самым удобным и распространённым благодаря относительной лёгкости удаления ядра [68]. В качестве жёстких темплатов зачастую используют полимеры, синтезируемые эмульсионной полимеризацией. Именно с её помощью можно получить полимерные наночастицы, которые представляют собой ядро в частицах типа «ядро-оболочка» с последующим получением полых (пористых) наночастиц [69-71].

Сравнивая вышеописанные методы необходимо отметить, что метод *EISA* имеет несколько преимуществ перед вторым направлением получения нанопористых плёночных покрытий, основанном на использовании зольей, содержащих наночастицы типа «ядро-оболочка»:

1. Наночастицы типа «ядро-оболочка» образуются самопроизвольно (*in situ*) при формировании плёнки. Нет необходимости в специальной разработке методики для получения ядра и оболочки наночастиц. Вместе с этим устраняется проблема, связанная с устойчивостью зольей наночастиц типа «ядро-оболочка».

2. Не нужно специально синтезировать пористые или полые наночастицы диоксида кремния и разделять их с помощью последовательных операций осаждения (например, центрифугирования) и пептизации осаждённого золя в чистых растворителях. В методе *EISA* поры образуются при нагреве наноструктурированной плёнки термическим разрушением ПАВ.

Также отметим, что при практическом использовании результатов научной работы определяющую роль играют не только преимущества в теоретических аспектах вышеприведённых процессов, но и экономические факторы, в первую очередь, стоимость производства нанопористых покрытий.

#### ***1.4.3. Эмульсионная полимеризация как метод получения полимерных частиц***

Эмульсионная полимеризация – это способ проведения полимеризации в сложной многокомпонентной микрогетерогенной системе – водной эмульсии нерастворимого в воде мономера (или смеси мономеров) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) – эмульгаторов, приводящий к образованию полимерной суспензии со средними размерами частиц от 50 до 300 нм. Впервые в 1912 г. использовать водную эмульсию мономера предложил К. Готтлоб, который во время синтеза каучука использовал «вязкие жидкости», такие как белок яйца, крахмал, желатин, молоко или сыворотка крови в качестве стабилизаторов. Первоначально полимеризация проводилась в автоклаве при перемешивании в течение нескольких недель при повышенных температурах в атмосфере кислорода, причём в ходе процесса не использовались инициаторы и катализаторы.

В 1920-х гг. в работах, посвященных полимеризации диенов, впервые было описано использование типичных поверхностно-активных веществ: олеатов аммония, натрия и калия, а также алкил- и арилсульфонатов [72]. Одновременно

с использованием ПАВ стали применяться инициаторы (пероксиды). Уже более 80 лет эмульсионная полимеризация является наиболее распространенным способом получения полимерных латексов (латекс – дисперсия полимерных частиц в водном растворе). В настоящее время этот метод используют не только для полимеризации диенов, но и других различных мономеров, включая стирол, акриловую и метакриловую кислоты, винилхлорид, этилен.

Как правило, простейшая эмульсионная полимеризация осуществляется в присутствии следующих компонентов:

- вода – дисперсионная среда;
- мономер с низкой растворимостью в воде – дисперсная фаза (акрилаты и метакрилаты, стирол, винилацетат, винилхлорид и др.);
- водорастворимый инициатор (пероксиды и персульфаты).

Механизм эмульсионной полимеризации подробно изучен и описан во многих работах по синтезу высокомолекулярных соединений [18, 73]. Эмульсионная полимеризация состоит из трех основных стадий: инициирование, рост цепи (образование полимерно-мономерных частиц и последующая полимеризация мономеров) и обрыв цепи (реакции рекомбинации и диспропорционирования). Образование полимерно-мономерных частиц может происходить из мицелл эмульгатора, микрокапель мономера, а также по механизму гомогенной нуклеации (из макромолекул или макрорадикалов, достигших определенной степени полимеризации) [74]. Возможность одновременного формирования полимерно-мономерных частиц по разным механизмам приводит к получению полимерных латексов с широким распределением частиц по размерам. Варьируя условия получения и состав эмульсионной системы, можно регулировать механизм образования полимерно-мономерных частиц и, следовательно, получать полимерные суспензии с заданным диаметром частиц и степенью их дисперсности.

Для стабилизации эмульсии используют ПАВ, такие как олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др. По способности

к диссоциации в воде ПАВ классифицируют на ионогенные (анионоактивные и катионоактивные) и неионогенные. Анионоактивные и катионоактивные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона и катиона, соответственно. Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы; их поверхностно-активные свойства регулируются изменением, например, длины полиоксиэтиленовой цепи. Использование ПАВ в эмульсионной полимеризации предотвращает процесс коагуляции (слипания) полимерных частиц также в значительной мере влияют на механизм образования частиц, кинетику процесса и размер образующихся глобул латекса. Кроме того, эмульсионная полимеризация может протекать без добавления ПАВ в реакционную смесь. Такая полимеризация называется безэмульгаторной и способствует образованию крупных латексных частиц [75-77].

В зависимости от размера частиц и агрегативной устойчивости эмульсии различают макроэмульсионную, миниэмульсионную и микроэмульсионную полимеризации. В макроэмульсионной полимеризации капли обладают наибольшими размерами (1–100 мкм), а также низкой устойчивостью. Миниэмульсионная полимеризация позволяет создавать функционализированные полимеры, причём мономер полимеризуется в устойчивых наноразмерных каплях по сравнению с макроэмульсионной полимеризацией, в процессе которой мономер полимеризуется в мицеллах [78-80]. Микроэмульсионная полимеризация характеризуется наименьшим размером капель порядка 10–100 нм, которые являются термодинамически устойчивыми. Для образования микроэмульсий требуется добавлять большое количество эмульгатора. Формирование частиц идёт преимущественно по механизму нуклеации в каплях [81, 82].

Эмульсионная полимеризация по сравнению с другими методами полимеризации имеет ряд преимуществ:

1) лёгкость управления процессом (можно осуществлять тонкую регулировку температуры вплоть до глубоких степеней превращения мономера);

2) синтезированный латекс во многих случаях может использоваться непосредственно без дальнейшего деления;

3) процесс эмульсионной полимеризации позволяет увеличить молекулярную массу полимера без снижения скорости полимеризации.

Одним из существенных недостатков эмульсионной полимеризации является загрязнение полимера остатками эмульгатора.

Осуществление синтеза полимерных частиц определённого размера обусловлено их практическим применением в различных областях: биомедицине (доставка лекарственных препаратов), каталитических процессах, фотонике (получение фотонных кристаллов) [83]. Так, например, получены латексные частицы сополимера метилметакрилата с бутилметакрилатом размером до 1144 нм. В качестве инициатора был использован персульфат калия; эмульгатором являлся додецилсульфат натрия. Следует отметить, что наименьший размер частиц 50 нм был достигнут при достаточно большом содержании ПАВ 2.0 мас.% [69]. Авторами [82] была проведена микроэмульсионная полимеризация, при которой сначала в реактор добавляли небольшое количество мономера, а затем к полимеризационной среде по каплям добавляли оставшийся мономер. В качестве ПАВ использовали додецилтриметиламмония бромид. Массовое соотношение ПАВ/мономер – 0.09. Выход частиц ПММА составлял всего 6.0–24.0 мас.% в микролатексах; размер частиц был не ниже, чем 33–46 нм. Также микроэмульсионной полимеризацией были получены наночастицы ПММА со средним диаметром 18 нм. Мономер ММА равномерно подавали в реакционную среду в качестве газовой фазы, что позволяло получать более узкое распределение по размеру при достаточно низком содержании ПАВ – додецилсульфат натрия (ДСН). Массовое соотношение ПАВ/мономер – 0.15. Таким же способом были получены наночастицы полиметилметакрилата/полистирола [81]. Как было отмечено ранее, полимеры, синтезированные эмульсионной полимеризацией, можно использовать для получения полых наночастиц типа «ядро-оболочка». Так, например, на основе ПММА получены пористые полые частицы  $\text{SiO}_2$  с диаметром пор 350 нм и толщиной оболочки 10 нм. Ядро ПММА удаляли нагреванием при  $T = 550^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  в течение пяти часов [84].

### 1.5. Просветляющие плёнки на основе нанопористых покрытий

В настоящее время плёночные нанопористые покрытия находят широкое применение в производстве солнечных батарей, фотодетекторов, экранов дисплеев, волоконных световодов и т.д. [85, 86].

Эффект просветления оптических деталей из силикатного стекла был открыт немецким физиком Й. Фраунгофером в 1817 г. [87]. В общем случае отражение света происходит на границе раздела двух фаз, например, силикатного стекла и воздуха. При показателе преломления стекла 1.51 от двух поверхностей раздела стекла и воздуха отражается 8.6% падающего под углом  $0^\circ$  света (рис. 1.14).

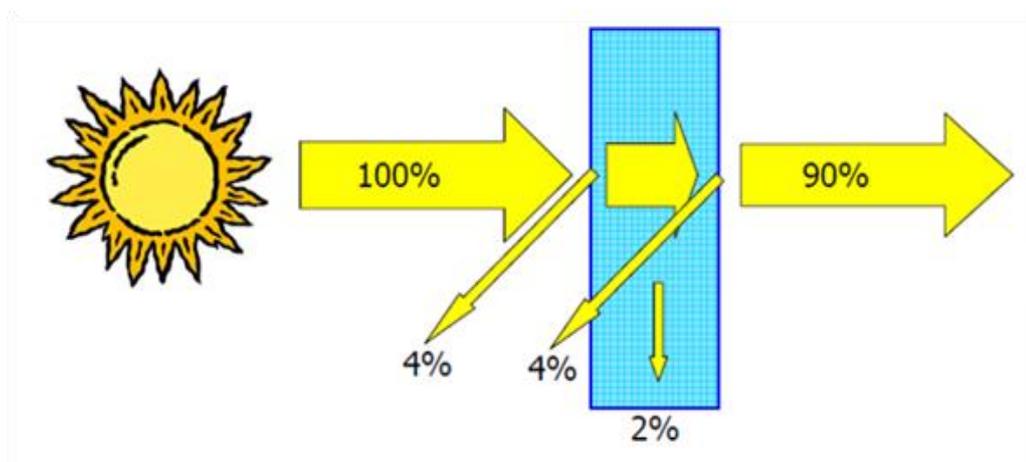


Рис. 1.14. Отражение света от поверхностей раздела фаз «стекло–воздух»

Теоретически, чтобы уменьшить до нуля отражение света с длиной волны  $\lambda$ , нужно покрыть стекло прозрачной плёнкой с низким показателем преломления ( $n \sim 1.23$ ) и оптической толщиной  $\lambda/4$  (рис. 1.15).

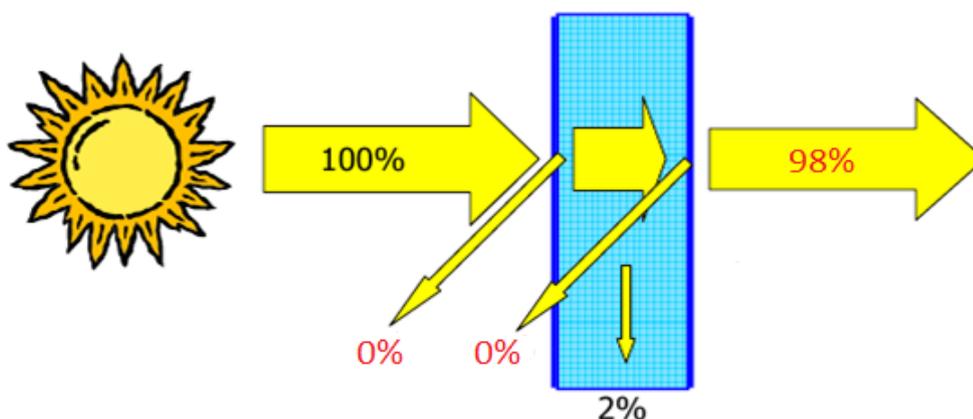


Рис. 1.15. Отражение света от стекла с просветляющим покрытием

Плёнкообразующих материалов с таким низким показателем преломления в природе не существует. Поэтому в практике просветления оптических деталей широкое применение нашли многослойные плёночные покрытия: двухслойные, трёхслойные, четырёхслойные и другие [88].

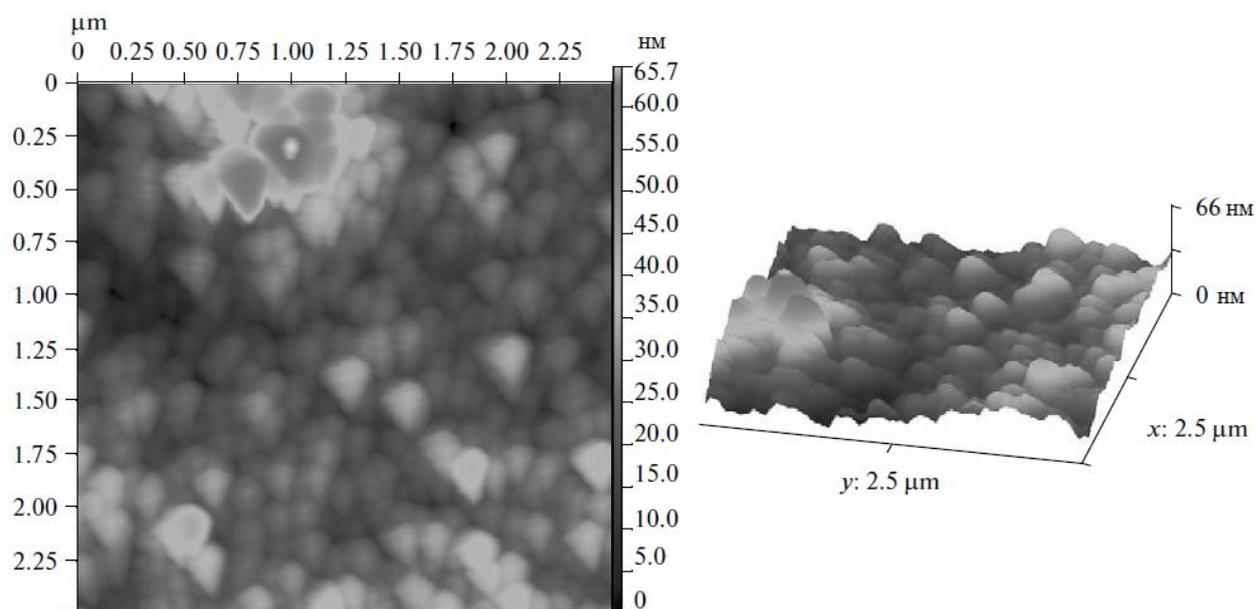
В двухслойных плёнках внутреннее, примыкающее к стеклу, покрытие (M) имеет показатель преломления от 1.6 до 1.9, внешнее покрытие (L) – менее 1.6. Трёхслойные плёночные покрытия имеют структуру M/H/L, с показателями преломления для внутреннего покрытия (M) 1.6–1.9, для промежуточного покрытия (H) – более 1.9 и для внешнего покрытия (L) менее 1.6. Четырёхслойные плёночные покрытия имеют структуру H/L/H/L, шестислойные – H/L/H/L/H/L и т.д. Материалами, которые имеют высокий показатель преломления, являются, например,  $\text{TiO}_2$  (2.35),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (2.25),  $\text{ZrO}_2$  (2.05–2.08),  $\text{SnO}_2$  (2.0),  $\text{CeO}_2$  (1.95) и другие. Материалами с низким показателем преломления являются, например,  $\text{SiO}_2$  (1.46),  $\text{MgF}_2$  (1.38) и другие. Материалами со средним показателем преломления (1.6–1.9) являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.65),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (1.85),  $\text{LaF}_3$  (1.54),  $\text{CeF}_3$  (1.57),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (1.78) и другие. Различные варианты многослойных просветляющих покрытий на силикатном стекле хорошо известны и детально рассмотрены, например, в патентах [89-99]. Однако многослойные покрытия имеют ряд недостатков, связанных, прежде всего, со сложностью и дороговизной их получения. Каждое покрытие должно наноситься на предыдущее покрытие и иметь определённые показатель преломления и толщину. При отклонении этих величин от заданных возможны искажения светопропускания в оптическом изделии. Кроме этого, многослойные покрытия значительно снижают светопропускание при увеличении угла падения излучения на поверхность изделия.

Одновременно с развитием многослойных просветляющих покрытий в 80–90-х гг. прошлого столетия практическое применение в США и Франции находят однослойные нанопористые покрытия с низким показателем преломления в качестве просветляющих покрытий оптических элементов сверхмощных лазеров [100-104]. Важно отметить, что порог разрушения лазерным излучением

покрытия, полученного золь-гель методом, в несколько раз выше аналогичной величины для просветляющих покрытий, полученных физическими методами. Недостатком предложенных методов является то, что получение золя диоксида кремния и отверждение нанопористого покрытия происходит в атмосфере токсичного газа – аммиака. Способы получения нанопористых просветляющих покрытий с низким показателем преломления в атмосфере аммиака используются и в настоящее время [105]. Например, нанопористые отражающие покрытия с высоким коэффициентом пропускания изготовлены с использованием двухслойных покрытий на основе диоксида кремния. В качестве нижнего слоя использовалось мезопористое покрытие с регулярной структурой и равномерным размером пор. После прокаливания первого (нижнего) слоя вторым слоем без прокаливании наносили золь  $\text{SiO}_2$ , модифицированный полипропиленгликолем. Для стабилизации двухслойного покрытия его обрабатывали парами аммиака. Средний коэффициент пропускания покрытия был больше, чем 99.0% в диапазоне длин волн от 360 до 920 нм. Кроме того, такие покрытия показали высокие механические характеристики и хорошую стабильность к окружающей среде [106].

При получении нанопористых просветляющих покрытий уделяют внимание таким характеристикам покрытий, как пористость и толщина, показатель преломления, а также прочность (твёрдость) и гидрофобность. Пористость однослойного антиотражающего покрытия с  $n \sim 1.23$  и показателем преломления матрицы  $n \sim 1.46$  (в случае  $\text{SiO}_2$ ) должна составлять 0.45–0.50 [107]. В работе [108] были подобраны оптимальные параметры синтеза золь диоксида кремния и условия нанесения антиотражающего покрытия на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  с высоким коэффициентом пропускания в видимом диапазоне длин волн. Синтезированные золи  $\text{SiO}_2$  содержали в себе размер части от 17 до 227 нм разной концентрации. Полидисперсность золь варьировалась в широком диапазоне значений от 0.002 до 0.467. Наибольшее увеличение оптического пропускания в видимом диапазоне длин волн было зафиксировано при нанесении золя с частицами среднего диаметра 88–105 нм и низкой полидисперсностью.

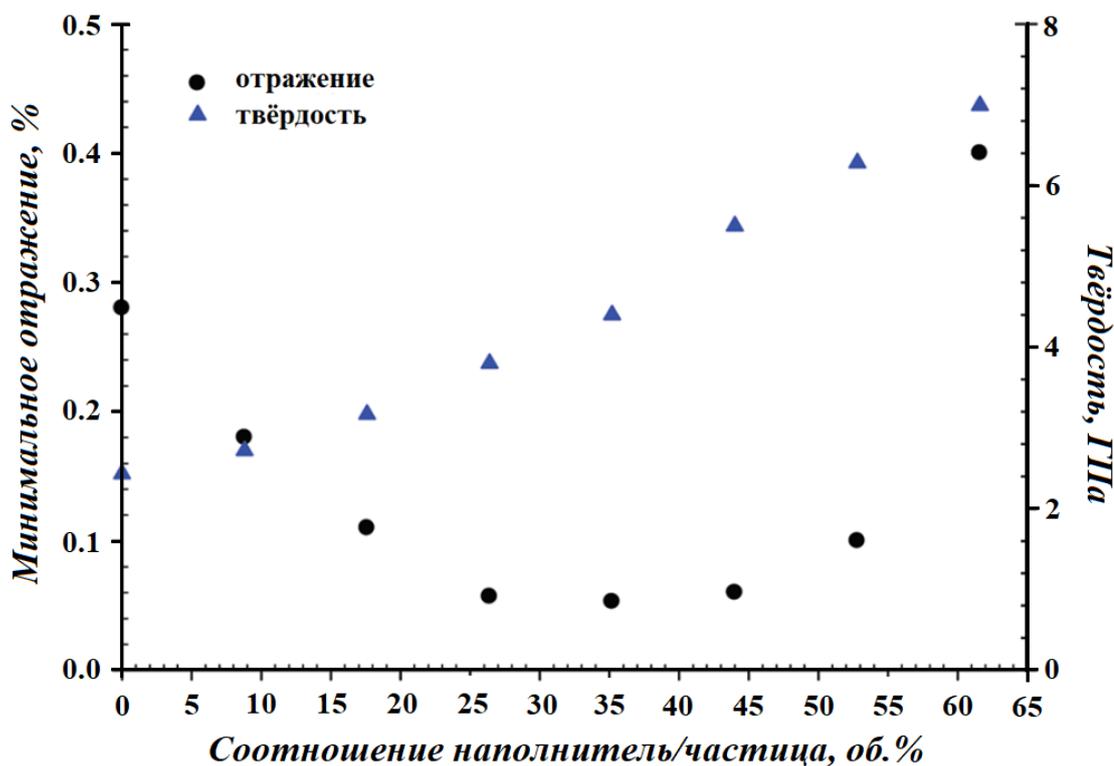
По результатам атомно-силовой микроскопии шероховатость поверхности не превышала 66 нм, а покрытие состоит из слоёв сферических наночастиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 1.16).



**Рис. 1.16.** Изображение атомно-силовой микроскопии покрытия  $\text{SiO}_2$  [108]

Один из лучших результатов по получению просветляющих покрытий представлен авторами работы [109], в которой использовались пористые наночастицы диоксида кремния для получения однослойных нанопористых покрытий с низким показателем преломления 1.20–1.25 и высоким светопропусканием стекла с покрытием (максимум до 99.8–99.9%), низкой температурой отверждения «мокрого» геля в ксерогель ( $T \sim 100^\circ\text{C}$ ) и повышенной твёрдостью поверхности покрытия (5Н). Просветляющее покрытие получали из золя диоксида кремния (35 об.%), содержащего 65 об.% пористых наночастиц диоксида кремния. Золь диоксида кремния синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана в изопропиловом спирте в присутствии соляной кислоты как катализатора. Коллоидный раствор пористых наночастиц диоксида кремния (5.6 мас.%) размером 20–30 нм (размер пор 3 нм) в осушенном метаноле был предоставлен немецкой фирмой *NanoScape AG*. Золь диоксида кремния играет роль клея, прочно связывающего между собой химическими связями пористые наночастицы диоксида кремния в прочную прозрачную нанопористую плёнку

с низким показателем преломления 1.20 (светопропускание стекла с однослойным двухсторонним покрытием 99.9%) и высокой твёрдостью 5Н по карандашу. Способ получения пористых наночастиц диоксида кремния в работе не раскрывается. Важным результатом работы [109] является установление зависимости доли отражения света от покрытия (в %) и его твёрдости (в ГПа) от соотношения наполнитель/частица (рис. 1.17).



**Рис. 1.17.** Зависимость доли отражения света от покрытия и его твёрдости от соотношения наполнитель/частица [109]

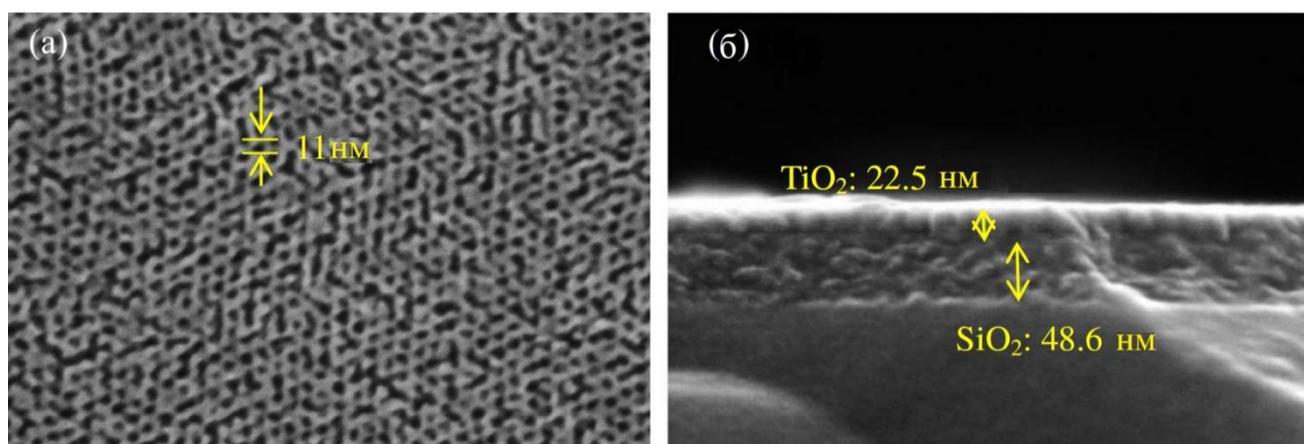
Минимальное отражение от стекла с нанесённым мезопористым  $\text{SiO}_2$  составляет 0.28%. После добавления ТЭОС это отражение снижается до 0.07%, однако количество добавляемого компонента ограничено. Максимальное соотношение наполнитель/частица, которое может быть достигнуто без потери оптических свойств, составляет 30–45 об.%. Из рис. 1.17 также видно, что даже при соотношении 52.8 об.% оптические свойства остаются приемлемыми, но выше этого значения оптические свойства ухудшаются. По мере увеличения содержания наполнителя твёрдость покрытия повышается.

В работе [110] рассматриваются антиотражающие покрытия, содержащие сшитые полимеры, полифункциональные мономеры, содержащие акриловые и эпоксидные группы, смеси таких мономеров и содержащие также наночастицы  $\text{SiO}_2$  размером 20–100 нм (по данным измерений методом динамического рассеяния) и имеющие поры диаметром 20–100 нм на прозрачных органических подложках (например, на плёнках триацетилцеллюлозы). Светопропускание таких покрытий составляет  $\geq 90\%$ , отражение –  $\leq 2\%$  при длине волны 500 нм. В работе [111] изучены свойства двухслойного покрытия на основе диоксида кремния на стеклянной подложке. Метод изготовления покрытия включает в себя напыление  $\text{SiO}_2$  и последующую термообработку стекла при  $T = 110\text{--}400^\circ\text{C}$ . В результате определено светопропускание стекла с покрытием, которое на 2.5–3.5% больше по сравнению с непокрытыми стёклами. Показатель преломления полученных покрытий составляет 1.31–1.42 в диапазоне длин волн 380–1100 нм. Твёрдость покрытий находится в пределах 2Н–4Н.

Китайскими специалистами были получены различные многослойные пористые покрытия. Количество слоёв варьировалось от двух до пяти. Например, первый слой состоял из наночастиц диоксида кремния размером 20 нм, второй слой содержал полые частицы  $\text{SiO}_2$  размером 80 нм, а затем три слоя, состоящие из мезопористого кварца. Полученный максимальный коэффициент пропускания света был на уровне 96.1% ( $\lambda = 530$  нм). В другой работе тех же авторов было получено двухслойное покрытие. Стеклянную подложку покрывали слоем мезопористого  $\text{SiO}_2$  методом кислотного катализа, второй слой из мезопористого  $\text{TiO}_2$  наносили методом окунания. Светопропускание составляло 96.9% ( $\lambda = 620$  нм). Такие покрытия показали хорошие гидрофильные свойства за счёт наличия  $\text{TiO}_2$  [112-114].

Аналогично вышеописанным покрытиям в работе [115] рассмотрены двухслойные покрытия  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ , которые последовательно наносились на стекло методом погружения с использованием комбинированного золь-гель процесса (гидролиз тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана). Первый слой представлял собой функционализированный нанопористый  $\text{SiO}_2$ ; второй слой – ультратонкий

слой нанопористого  $\text{TiO}_2$ . Покрытие  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  содержит однородные сферические поры диаметром 6–20 нм, из которых более 35% имеют диаметр 11 нм (рис. 1.18а). Было установлено, что узкодисперсное распределение нанопор по размерам в слое  $\text{SiO}_2$  позволяет скомпенсировать поглощение края полосы  $\text{TiO}_2$  за счёт оптической интерференции, которая возникает между двумя слоями. Толщины слоёв  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  составляли 48.6 нм и 22.5 нм, соответственно (рис. 1.18б). Использование полученных двухслойных покрытий  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  позволяет увеличить светопропускание стекла в среднем на 3.4% в области длин волн 400–800 нм.

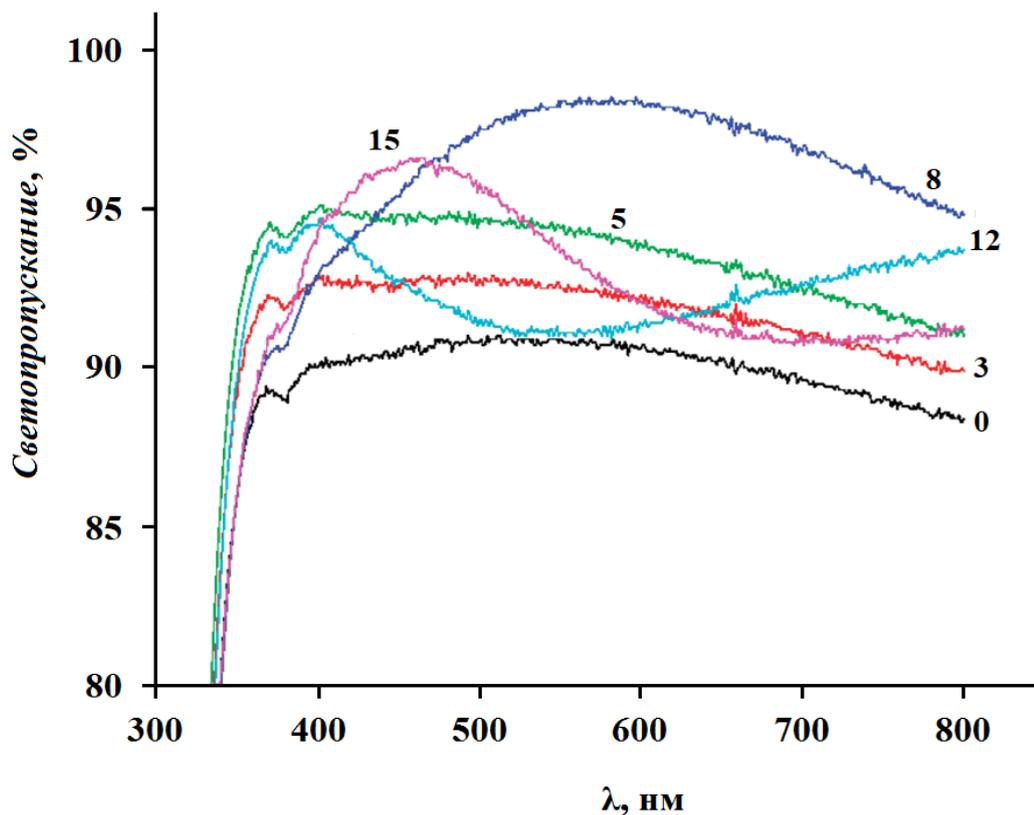


**Рис. 1.18.** Изображения сканирующей электронной микроскопии двухслойного покрытия  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  [115]

Плёнки с хорошей износостойкостью и высокой твёрдостью – 5Н по карандашу – были получены с использованием гибридной эмульсии полиакрилат/наночастицы  $\text{SiO}_2$  с высоким содержанием диоксида кремния, размером приблизительно 60 нм. Светопропускание таких покрытий очень низкое, чуть больше 90.0% [116].

Авторами работы [117] описаны многослойные супергидрофильные просветляющие покрытия на основе  $\text{SiO}_2$  и хлорида полидиаллилдиметиламмония (ПДДА). Для получения покрытий были использованы композиции ПДДА/ $\text{SiO}_2$  (30 нм) и ПДДА/ $\text{SiO}_2$  (150 нм), где в скобках указан размер частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных методом Штобера. Покрытия представляли собой последовательно нанесённые слои ПДДА/ $\text{SiO}_2$  (30 нм) или чередование слоёв ПДДА/ $\text{SiO}_2$  (30 нм)

и ПДДА/SiO<sub>2</sub> (150 нм); количество слоёв варьировалось от 3 до 15. Покрытия отжигали при температуре  $T = 500^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов. Максимальное светопропускание 98.5% при длине волны 560–600 нм достигнуто при нанесении на стекло восьми слоёв ПДДА/SiO<sub>2</sub> (30 нм). Соответствующие спектры светопропускания приведены на рис. 1.19.



**Рис. 1.19.** Спектры светопропускания стекла без покрытия (0) и стёкол с покрытиями ПДДА/SiO<sub>2</sub> (3, 5, 8, 12, 15); в скобках указано количество слоёв ПДДА/SiO<sub>2</sub> [117]

## 1.6. Заключение из литературного обзора

Как видно из литературного обзора, основные работы связаны с получением прозрачных органо-неорганических тонкоплёночных покрытий на основе золь-композиций диоксида кремния с некоторыми поверхностно-активными веществами, подробным изучением их строения на наноуровне различными физическими методами, получением на их основе нанопористых покрытий. Проведены некоторые исследования, посвящённые изучению оптических свойств нанопористых керамических плёнок, применяемых в качестве просветляющих покрытий различных оптических материалов. Однако для реального практического применения новых прозрачных композиционных материалов существует необходимость в синтезе новых золь-композиций с более дешёвыми и экологически чистыми органическими и неорганическими компонентами. При этом требуется более детально изучить влияние состава исходных золь-композиций и условий их нанесения на стекло на свойства как органо-неорганических тонкоплёночных прозрачных композиционных покрытий, так и физические и оптические свойства прозрачных нанопористых просветляющих покрытий из диоксида кремния. С этой целью частью данной работы является разработка и подробное изучение золь-композиций диоксида кремния, в которых компонентами являются экологически чистые, дешёвые и доступные отечественные вещества: растворители – изопропиловый и этиловый спирты, органические добавки – неионогенные ПАВ (АЛМ-2; АЛМ-7; АЛМ-10), олигомеры пропиленгликоля.

В литературном обзоре также приведены методы синтеза частиц типа «ядро-оболочка», в которых ядро – полимер (например, полистирол, полиметилметакрилат), а оболочка – диоксид кремния. Недостатком этих работ является то, что полученные ядра имеют субмикронные или микронные размеры. Частицы с такими размерами невозможно использовать для получения прозрачных органо-неорганических плёночных покрытий, так как будет наблюдаться сильное рассеивание света, и плёнки будут мутными. В связи с этим

основная часть диссертации посвящена разработке методик синтеза полимерных частиц размером менее 100 нм и возможному использованию некоторых из них для получения прозрачных органо-неорганических плёночных покрытий.

В российских и международных научных статьях практически отсутствуют сведения о технологии получения тонкоплёночных просветляющих покрытий и их эксплуатационных характеристиках. Подобная информация, имеющая потенциальное прикладное назначение, представлена, в большей степени, в международных патентах. Также один раздел диссертации посвящён отработке оптимальных технологических параметров получения прозрачных просветляющих покрытий из нанопористого диоксида кремния на лабораторной установке методом окупания (*Dip-coating*).

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Применяемые материалы

#### 2.1.1. Мономеры

- метилметакрилат, очищали перегонкой в вакууме,  $n_d = 1.415$ ;
- диметиламинэтилметакрилат, очищали перегонкой в вакууме,  $n_d = 1.438$ ;
- метакрилоксипропилтриметоксисилан, очищали перегонкой в вакууме;  $n_d = 1.43$ .

#### 2.1.2. Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

##### Анионактивные ПАВ:

- натриевая соль сульфоксиэтилированного нонилфенола (Диспонил AES 60,  $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}SO_3Na$ ) (BASF, Германия);
- додецилсульфат натрия (ДСН,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) (Sigma-Aldrich, США).

##### Катионактивное ПАВ:

- гексадецилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ,  $C_{19}H_{42}BrN$ ) (Fluka, США).

##### Неионогенные ПАВ:

- АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2 («Завод Синтанолов», г. Дзержинск, Россия)  $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mH$ , где  $n = 12-14$ ,  $m = 10, 7$  и  $2$ ;
- амфифильный тройной блок-сополимер F127 (BASF, Германия)  $H(OCH_2CH_2)_{106}(OCH(CH_3)CH_2)_{70}(OCH_2CH_2)_{106}OH$ .

#### 2.1.3. Растворители

- вода бидистиллят;
- изопропиловый спирт, х.ч.;
- трет-бутиловый спирт, х.ч.

#### 2.1.4. Инициаторы

- персульфат калия  $K_2S_2O_8$ , х.ч.;
- динитрил азобисизомасляной кислоты  $C_8H_{12}N_4$ .

### **2.1.5. Дополнительные реактивы**

- тетраэтоксисилан  $(C_2H_5O)_4Si$ , х.ч.;
- соляная кислота  $HCl$  (0.1 Н раствор);
- стандартные узкодисперсные по молекулярной массе ( $PDI = 1.05$ ) образцы полиметилметакрилата (*Sigma-Aldrich*, США):  $M_w = 173.0$  кДа;  $M_w = 361.0$  кДа;  $M_w = 603.0$  кДа;  $M_w = 790.0$  кДа;
- полипропиленгликоль  $HO[-CH_2-CH(CH_3)O-]_nH$  ( $M_w = 425-4000$  кДа);
- 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат  $C_{17}H_{31}NS_3$  (передатчик цепи).

## **2.2. Эмульсионная полимеризация ММА**

### **2.2.1. Безэмульгаторная эмульсионная полимеризация ММА**

Безэмульгаторную эмульсионную полимеризацию ММА проводили в водной среде при объёмных соотношениях мономер:вода 1:5, 1:10 и 1:15 в трёхгорлой стеклянной колбе объёмом 50 мл с нагревательной рубашкой для контроля температуры полимеризации. Колбу снабжали мешалкой, обратным холодильником и входным отверстием для аргона. 4.0, 9.0 или 14.0 мл воды наливали в колбу и добавляли 1.0 мл мономера. Эмульсию ММА в воде в колбе продували аргоном в течение 30 минут и нагревали в термостате до  $(80 \pm 1.0)^\circ C$  при перемешивании (200 об/мин). Затем введением раствора инициатора (0.07 мас.%) в 1.0 мл воды инициировали полимеризацию. Через 5 часов полимеризацию прекращали. Процент превращения мономера в полимер составлял не менее 95.0%.

### **2.2.2. Эмульсионная полимеризация ММА в присутствии ПАВ**

Эмульсионную полимеризацию ММА в присутствии ПАВ Диспонил AES 60 (ДСН/ЦТАБ/АЛМ-10;7;2/F127) проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4.1 при объёмном соотношении мономер:вода 1:15. Концентрацию каждого ПАВ в воде варьировали от 0 до 1.0 мас.%. Полимеризацию проводили в течение 5 часов; процент превращения мономера в полимер составлял не менее 95.0%.

### **2.2.3. Эмульсионная сополимеризация ММА с ДМАЭМАК**

Эмульсионную сополимеризацию ММА с ДМАЭМАК проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4.1 в присутствии ПАВ F127 концентрацией 2 мас.%. Мольное соотношение мономеров ММА:ДМАЭМАК составляло 90:10. Объёмное соотношение мономер:вода – 1:10. Полимеризацию проводили в течение 5 часов; процент превращения мономера в полимер составлял не менее 95.0%. Размер полученных частиц сополимера ММА/ДМАЭМАК составил 60 нм.

### **2.2.4. Эмульсионная сополимеризация ММА с МОПТМС**

Эмульсионную сополимеризацию ММА с МОПТМС проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4.1 в присутствии ПАВ Диспонила AES 60 концентрацией 0.3 мас.%. Мольное соотношение мономеров ММА:МОПТМС составляло 95:15. Объёмное соотношение мономер:вода – 1:15. Полимеризацию проводили в течение 5 часов; процент превращения мономера в полимер составлял не менее 95.0%. Размер полученных частиц сополимера ММА/МОПТМС составил 70 нм.

## **2.3. Получение низкомолекулярного ПММА с низким коэффициентом полидисперсности**

Образцы ПММА с низкой молекулярной массой получали путём регулируемой радикальной полимеризации мономера ММА (метод RAFT) в блоке в запаянных ампулах. В качестве передатчика цепи использовали 2-циано-2-пропилдодецилтретиокарбонат, который был синтезирован по методике, описанной в работе [118]. В качестве инициатора использовали динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК). Температура полимеризации составляла 80°C; время полимеризации – 4 часа. Молекулярные массы ПММА:  $M_w = 33.0$  кДа (PDI = 1.1);  $M_w = 43.0$  кДа (PDI = 1.1);  $M_w = 81.8$  кДа (PDI = 1.2);  $M_w = 90.2$  кДа (PDI = 1.2).

## 2.4. Очистка динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК)

Динитрилазобисизомасляной кислоты (ДАК) массой 5.0 г быстро растворяли в 50.0 мл этанола, подогревая раствор до 40°C на водяной бане и фильтровали на воронке горячего фильтрования с водяным обогревом. Колбу с фильтратом охлаждали холодной водой. Кристаллы, выпавшие при охлаждении, отфильтровали и сушили под вакуумом в течение 3 часов.

## 2.5. Получение наночастиц ПММА диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикронного размера

Латексы ПММА, полученные методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (раздел 2.4.1) при соотношениях мономер:вода 1:15 и 1:10, содержали ~ 6.2 мас.% и ~ 9.3 мас.% полимера, соответственно. Полученные латексы нагревали до  $T = 25^{\circ}\text{C}$  и разбавляли *i*-PrOH или до  $T = 30^{\circ}\text{C}$  и разбавляли *t*-BuOH (соотношение компонентов в жидкой фазе 80 об.% *i*-PrOH и 20 об.% H<sub>2</sub>O или 85 об.% *t*-BuOH и 15 об.% H<sub>2</sub>O) до концентрации полимера 1.0–2.5 мас.%. Латексы за короткий промежуток времени (5–20 мин) превращаются в прозрачные бесцветные растворы. Размер полученных частиц составил 15–50 нм. Аналогично получали наночастицы ПММА из латексов, синтезированных по методике, описанной в разделе 2.4.2.

## 2.6. Синтез золя диоксида кремния

Золь оксида кремния получали гидролизом ТЭОС. В стеклянную колбу помещали 0.2 м ТЭОС (41.6 г), 5.4 мл дистиллированной воды и 9.0 мл 0.1 Н раствора соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин с использованием магнитной мешалки. Далее добавляли 40.8 мл изопропилового спирта. Концентрация полученного раствора составляла 2 моль/л. Необходимую концентрацию золя SiO<sub>2</sub> (0.45 моль/л) получали разбавлением изопропиловым спиртом. Средний размер наночастиц диоксида кремния составил 9–10 нм.

### **2.7. Получение нанокompозитной плёнки SiO<sub>2</sub> в присутствии органической добавки**

По методике, описанной в разделе 2.2, получали золь диоксида кремния с концентрацией SiO<sub>2</sub>, равной 0.45 моль/л. Затем при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляли Диспонил AES 60 (АЛМ-10;7;2 /ППГ 425–4000/F127) разной концентрации (0.5–8.0 мас.%). Полученную композицию наносили на стеклянную подложку методом погружения (раздел 2.3). Нанокompозитную плёнку отжигали при температуре  $T = 100^{\circ}\text{C}$ .

### **2.8. Получение нанокompозитной плёнки SiO<sub>2</sub> в присутствии блок-сополимера F127**

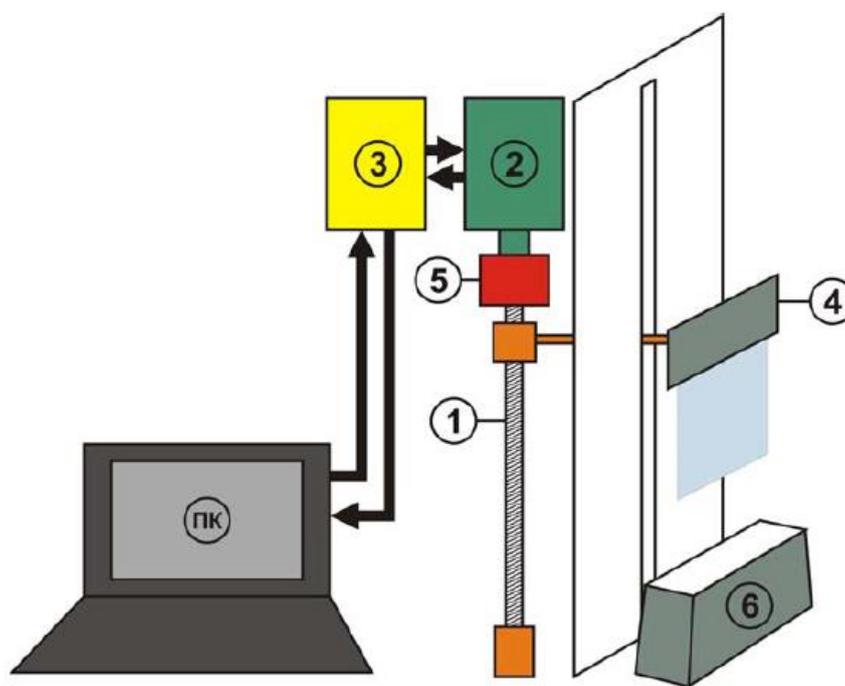
К 29.35 мл этилового спирта при перемешивании добавляли по каплям необходимое количество 0.1 Н раствора соляной кислоты (0.03, 0.07, 0.09, 0.12, 0.14 мл), после чего объём смеси был доведён до 30.00 мл дистиллированной водой. Затем к полученному раствору добавляли целевое количество блок-сополимера F127 (0, 0.208, 0.416, 0.624, 0.832, 1.040, 1.247, 1.455 г) и перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. К образовавшемуся прозрачному раствору добавляли по каплям ТЭОС (3.12 г, 15 ммоль) и перемешивали в течение 12 часов. Золь созрел 18 часов при комнатной температуре. Концентрация полученного золя в пересчёте на SiO<sub>2</sub> составляла 0.45 моль/л; концентрация F127 – 0.5–5.5 мас.%.

### **2.9. Получение нанопористой плёнки на основе SiO<sub>2</sub>**

Для получения нанопористых плёнок сначала получали нанокompозитные плёнки на основе SiO<sub>2</sub> и органической добавки по методике, описанной в разделе 2.3. Затем стёкла с нанокompозитными покрытиями отжигали в муфельной печи при  $T = 300\text{--}500^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов для удаления органической добавки.

## 2.10. Нанесение покрытий на стекло методом погружения

Из большого числа технологических приёмов нанесения тонкоплёночных антиотражающих покрытий из золь-композиций нами для практического использования был выбран метод погружения. Этот метод наиболее прост в экспериментальном исполнении и позволяет наносить просветляющие покрытия одновременно на обе стороны оптического изделия с высокой точностью по толщине. В качестве подложки использовали предметные силикатные стёкла для микроскопии размером  $25 \times 75 \times 1$  мм. Показатель преломления силикатного стекла  $n = 1.506$ . Поверхность стёкол очищали от загрязнений погружением в раствор щёлочи с перекисью водорода; стёкла промывали водой, дистиллированной водой и сушили в термостате при  $150^\circ\text{C}$  в течение 6–8 часов. Покрытия наносили на стекло при температуре  $20\text{--}25^\circ\text{C}$  и влажности 40–60%. Для этого использовали сконструированную и изготовленную в лаборатории установку для нанесения покрытий (рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Схема установки для нанесения покрытий методом погружения: 1 – высокоточный червячный механизм; 2 – электрический шаговый двигатель, приводящий в движение червячный механизм, блок питания двигателя; 3 – программируемый блок управления шагового двигателя *SMSD-3.0*; 4 – держатель образца стекла, расположенный на червячном механизме; 5 – специальная муфта *SRJ-20C*; 6 – специальная ванна для золь-композиции

## 2.11. Методы исследований

### 2.11.1. Определение размера частиц ПММА

Размер частиц определяли методом динамического рассеяния лазерного излучения (*DLS*) на приборе *Brookhaven Omni Nanobrook*. Кювету с 5 мл отфильтрованного через фильтр *Chromafil CA-20/25* раствора полимера в водно-спиртовой смеси помещали в измерительную ячейку и проводили измерения при температуре 25°C. Время одного измерения – 300 с; количество измерений – 5.

### 2.11.2. Определение молекулярно-массового распределения

Молекулярно-массовое распределение полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии с использованием хроматографа *Knauer Smartline* с колонками *Phenogel Phenomenex* (300×7.8 мм). Размер пор – 0.2 мкм; средний диаметр пор –  $10^4$ – $10^5$  Å; детектор – рефрактометр. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран (ТГФ) со скоростью потока 2 мл/мин при температуре 40°C. Калибровка была проведена с использованием полистирольных стандартов (ММ = 2700–2570000).

### 2.11.3. Термогравиметрический анализ органических добавок

Термогравиметрический анализ (ТГА) Диспонила AES 60 (АЛМ-10;7;2 /ППГ 425–4000/F127) проводили на приборе *Pyris 6 TGA Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer* в атмосфере воздуха со скоростью потока 80 мл/мин. Скорость нагревания составляла 5 °С/мин.

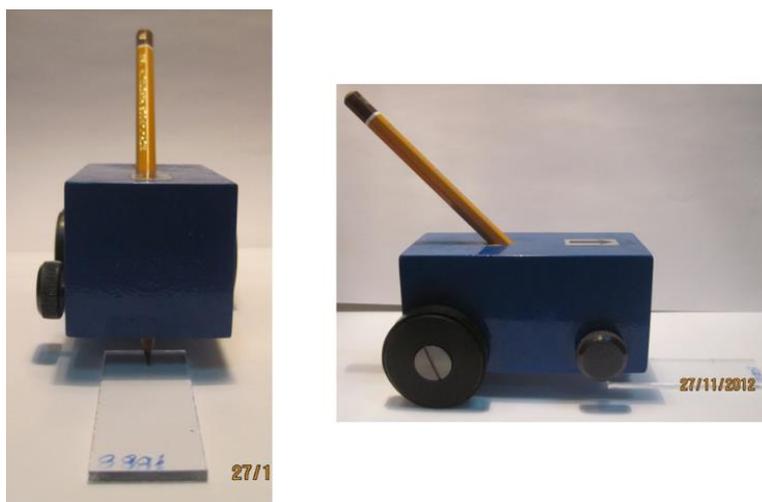
### 2.11.4. Исследование светопропускания стекла с просветляющим покрытием

Стекло с однослойным двухсторонним просветляющим покрытием (методика нанесения покрытий на силикатное стекло методом погружения приведена в разделе 2.3) помещается в камеру спектрометра *Perkin Elmer Lambda 25*, и записывается спектр светопропускания стекла с покрытием в интервале длин волн 300–1100 нм. Для сравнения может записываться спектр светопропускания стекла без покрытия. Данные по светопропусканию

представляются в графическом виде в координатах «светопропускание (0–100%) – длина волны (300–1100 нм)». На графиках допускается размещение нескольких кривых, после чего проводится анализ графических зависимостей. На кривых светопропускания стекла с однослойным просветляющим покрытием имеется максимум. Характеристикой просветляющего покрытия является максимальное значение светопропускания при определенной длине волны. Кроме того, при необходимости определяется интегральное светопропускание в определённом интервале длин волн, например, в видимой области спектра 400–800 нм или во всём исследованном интервале длин волн 300–1100 нм.

### 2.11.5. Изучение твёрдости плёнок

Твёрдость покрытий определяется по ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184) на приборе «Твердомер карандашного типа» (рис. 2.2).



**Рис. 2.2.** Внешний вид «Твердомера карандашного типа»

Сущность метода заключается в следующем. Имеется набор из 16 стандартных карандашей (рис. 2.3) с возрастающей твёрдостью, которая обозначается символами 5В, 4В, 3В, 2В, В, НВ, F, Н, 2Н, 3Н, 4Н, 5Н, 6Н, 7Н, 8Н, 9Н, где 5В – самая низкая твёрдость, 9Н – самая высокая твёрдость.



**Рис. 2.3.** Набор стандартных карандашей различной твёрдости

Специальной механической точилкой снимают 5–6 мм дерева от кончика карандаша таким образом, чтобы грифель оставался нетронутым, неповрежденным, гладким, в форме цилиндра. Кончик грифеля должен иметь гладкое круглое поперечное сечение без крошек и зазубрин по кромке. Для этого, удерживая карандаш под углом  $90^\circ$  (перпендикулярно) к абразивной бумаге, его перемещают по ней вперёд-назад до получения требуемого качества сечения. Эту операцию повторяют перед каждым использованием карандаша.

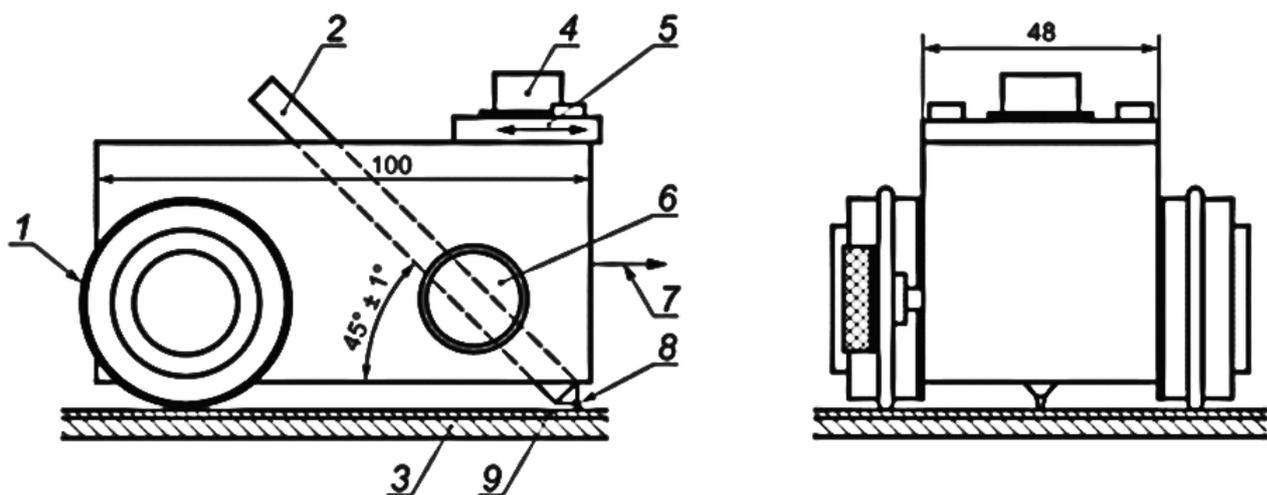
Стекланную пластинку с покрытием помещают на ровную твёрдую горизонтальную поверхность. Вставляют карандаш в устройство для испытаний и зажимают в нужном положении. Устройство должно быть расположено горизонтально на пластинке, а кончик грифеля должен упираться в поверхность покрытия. Сразу после того, как кончик грифеля упрётся в покрытие, толкают устройство для испытаний в направлении от оператора со скоростью (0.5–1) мм/с на расстояние не менее 7 мм. Покрытие осматривают невооруженным глазом для обнаружения воздействия, оставленного карандашом. Виды повреждения лучше видны после удаления с покрытия фрагментов карандашного грифеля с помощью мягкой ткани или ватного тампона. Для оценки повреждений по согласованию можно использовать лупу или микроскоп с 6- или 10-кратным увеличением. Если повреждения не обнаружены, испытание повторяют на новых участках пластинки, используя карандаши большей твёрдости (увеличивая твёрдость карандаша), до тех пор, пока не будет обнаружено повреждение размером не менее 3 мм. После обнаружения повреждения повторяют испытание, снижая твёрдость, пока не перестанет оставаться след повреждения. Определяют виды повреждения, оставленные на поверхности покрытия. Виды повреждений, оставляемые карандашом на поверхности покрытия:

– пластическая деформация – вмятина на поверхности покрытия без когезионного разрушения;

– когезионное разрушение – наличие видимых царапины, штриха или разрыва на поверхности покрытия, удаление слоя покрытия (нарушение сплошности);

– сочетание описанных выше видов повреждений.

Механическое устройство для испытаний, схематическое изображение которого представлено на рис. 2.4, состоит из металлического блока, оснащённого двумя колёсиками (по одному с каждой стороны; посередине блока имеется цилиндрическое отверстие, наклонённое под углом  $(45 \pm 1)^\circ$ ) и зажима (с его помощью карандаши в устройстве закрепляют таким образом, что они всегда находятся в одинаковом положении). В верхней части устройства имеется уровень, используемый для контроля горизонтального движения устройства. Устройство сконструировано таким образом, что в горизонтальном положении кончик карандаша передаёт на покрытие нагрузку, равную  $(750 \pm 10)$  г. За твёрдость покрытия по карандашу принимают твёрдость самого твёрдого карандаша с грифелем определенных размера и формы, который не оставил повреждений на поверхности испытуемого лакокрасочного покрытия. За результат испытаний на твёрдость покрытия по карандашу принимают результат двух параллельных испытаний, которые не отличаются друг от друга. Для сравнения: твёрдость 2В соответствует твёрдости поверхности поликарбоната; твёрдость 2Н–3Н – твёрдости лакового покрытия автомобиля; твёрдость 4Н–5Н – твёрдости поверхности гранита.



**Рис. 2.4.** Схема прибора «Твердомер карандашного типа»: 1 – резиновое уплотнительное кольцо; 2 – карандаш; 3 – окрашиваемая поверхность; 4 – уровень; 5 – небольшой подвижный груз; 6 – зажим; 7 – направление движения устройства; 8 – карандашный грифель; 9 – покрытие

### **2.11.6. Изучение поверхности плёнок**

Латекс выливали в чашку Петри и высушивали в течение 24 часов при комнатной температуре с образованием плёнки полимера. Далее плёнку сушили в вакуумном шкафу при 80°C до постоянной массы. Процент превращения мономера в полимер составлял не менее 95.0%. Поверхность плёнки изучали методом АСМ с применением атомно-силового зондового микроскопа *Solver-P47*.

### **2.11.7. Определение показателя преломления и толщины плёнки**

Толщину и показатель преломления плёночных покрытий определяли с использованием эллипсометра ЛЭФ-3М-1 (рис. 2.5). Рабочая длина волны лазера – 632.8 нм; диапазон возможных углов падения – 50–90°.



**Рис. 2.5.** Внешний вид эллипсометра ЛЭФ-3М-1

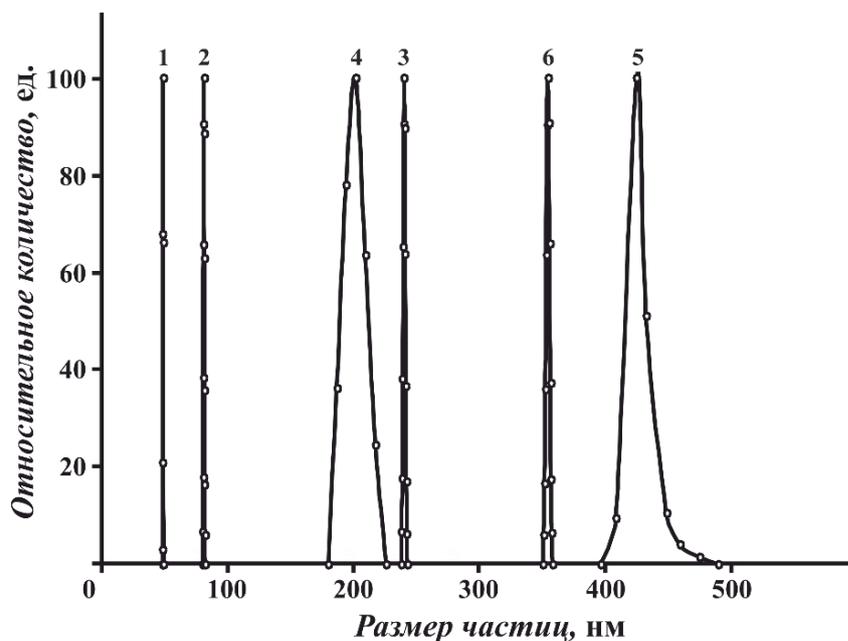
## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзоре сведений литературы (глава 1) было отмечено, что для получения **мезопористых тонкоплёночных нанокомпозитов** на основе диоксида кремния используются два основных метода – получение покрытий из золь-гелей диоксида кремния, содержащих наночастицы типа «ядро-оболочка» и метод *EISA*.

### 3.1. Получение полимерных наночастиц

#### 3.1.1. Синтез наночастиц ПММА методом эмульсионной полимеризации

Первый способ синтеза нанопористых покрытий, связан с получением золь-гелей диоксида кремния, содержащих наночастицы типа «ядро-оболочка». В качестве ядра при получении наночастиц типа «ядро-оболочка» и полых (пористых) наночастиц используют наноразмерные частицы латексов [119]. Несмотря на большое число публикаций [18, 20, 73, 119-123] существует необходимость проведения исследования эмульсионной полимеризации, позволяющей получать полимерные дисперсии с узким распределением латексных частиц по размеру (10–400 нм) путём варьирования концентрации и природы эмульгатора. Как было сказано в заключении литературного обзора, основная часть диссертации посвящена разработке методик синтеза полимерных частиц размером менее 100 нм и возможному использованию некоторых из них для получения прозрачных органо-неорганических плёночных покрытий. В соответствии с этим нами решалась задача, связанная с получением полимерных частиц размером до 100 нм [124]. Таким образом, были синтезированы латексы ПММА методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации при различных соотношениях мономер:вода. Полученные латексы разбавляли водой до 1.0 мас.% и определяли размер частиц ПММА методом динамического светорассеяния. На рис. 3.1 представлен график распределения по размерам наночастиц ПММА.



**Рис. 3.1.** Распределение по размерам наночастиц ПММА, синтезированных методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации, при разных соотношениях MMA:вода:

1 – 49 нм (1:100); 2 – 81 нм (1:60); 3 – 240 нм (1:30);  
4 – 200 нм (1:15); 5 – 420 нм (1:10); 6 – 354 нм (1:5)

Из графика видно, что при изменении соотношения мономер:вода от 1:5 до 1:30 размер частиц ПММА варьируется от 200 до 400 нм. С уменьшением концентрации мономера в воде размер частиц ПММА резко уменьшается от нескольких сотен до нескольких десятков нм; необходимый размер частиц 50 нм достигается только при соотношении мономер:вода 1:100, но при таком соотношении выход полимера очень низкий.

Далее были синтезированы латексы ПММА в присутствии добавки Диспонила AES 60. Концентрация эмульгатора варьировалась от 0 до 0.3 мас.%, соотношение мономер:вода 1:5, 1:10 и 1:15. В табл. 1 представлены данные по средним размерам наночастиц ПММА.

Средний размер наночастиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, в зависимости от концентрации Диспонила AES 60 при отношении мономер:вода 1:5, 1:10 и 1:15

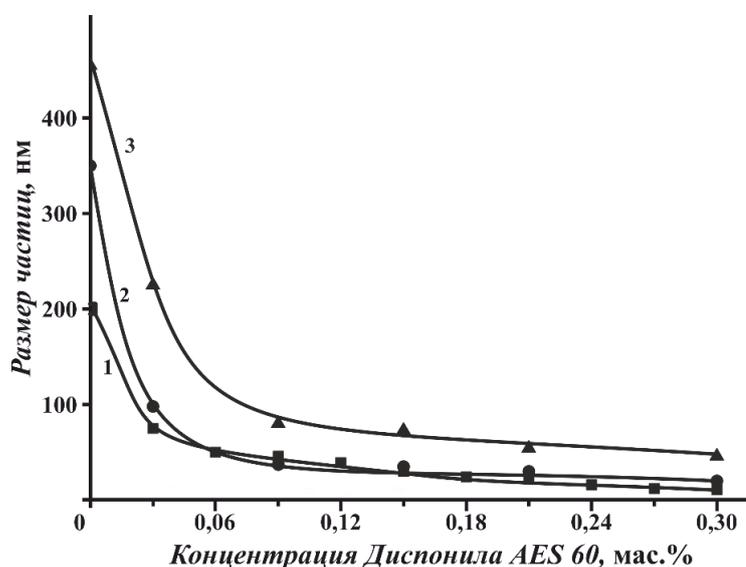
Средний размер частиц, нм			
Концентрация Диспонила AES 60, мас.%	ММА:Н <sub>2</sub> О		
	1:15	1:10	1:5
0	200	455	350
0.03	75	76	93
0.06	50	—	—
0.09	46	37	80
0.12	39	—	—
0.15	30	35	73
0.18	24	—	—
0.21	22	30	54
0.24	16	—	—
0.27	12	—	—
0.3	11	20	46

Из этих данных следует несколько выводов:

1) при полимеризации в отсутствие ПАВ (безэмульгаторная эмульсионная полимеризация) размер частиц равен 200–455 нм и в несколько раз больше размера частиц, полученных при полимеризации в присутствии ПАВ; при увеличении соотношения мономер:вода от 1:5 до 1:15 размер частиц уменьшается от 455 до 200 нм;

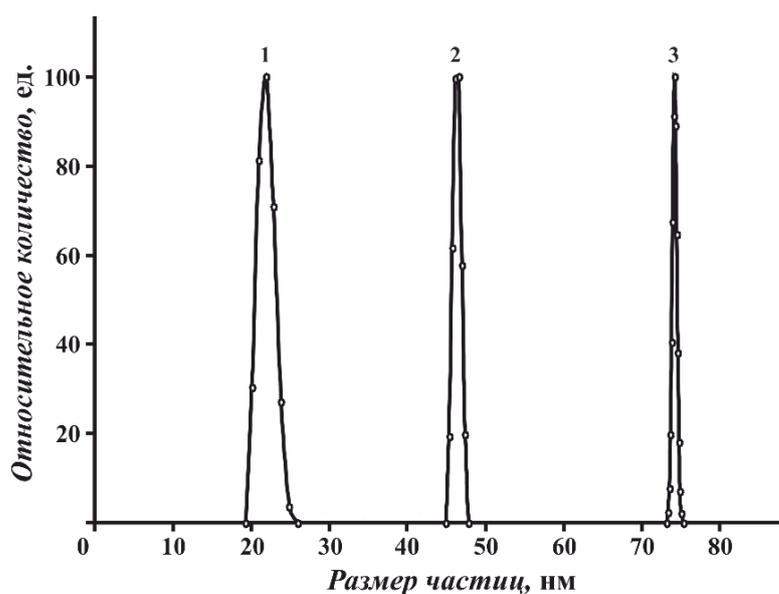
2) при введении в систему небольших количеств 0.03–0.2 мас.% ПАВ размер наночастиц резко падает и далее изменяется незначительно с последующим увеличением концентрации ПАВ до 0.5–1.0 мас.%; при увеличении соотношения мономер:вода от 1:5 до 1:10 при одной и той же концентрации ПАВ размер наночастиц латекса несколько уменьшается, при дальнейшем увеличении

соотношения до 1:15 размер наночастиц практически не изменяется. Поэтому исследования с другими ПАВ проводили при соотношении мономер:вода 1:15 (табл. 1, рис. 3.1, 3.2).



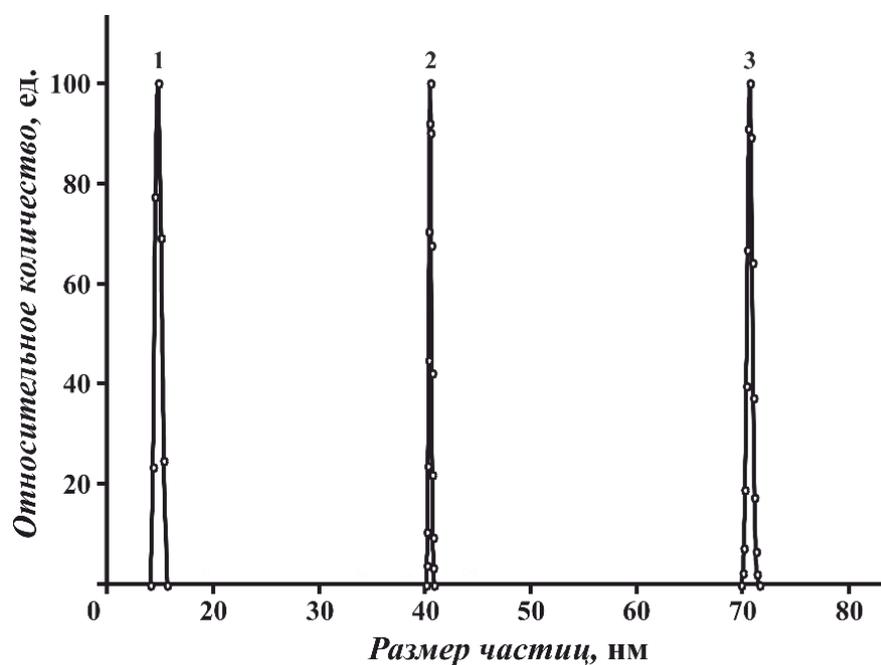
**Рис. 3.2.** Влияние концентрации Диспонила AES 60 на размер частиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, при разных соотношениях мономер:вода:  
1 – 1:5, 2 – 1:10; 3 – 1:15

На рис. 3.3 в качестве примера приведены кривые распределения по размеру наночастиц латексов ПММА, синтезированных в присутствии добавки Диспонила AES 60.

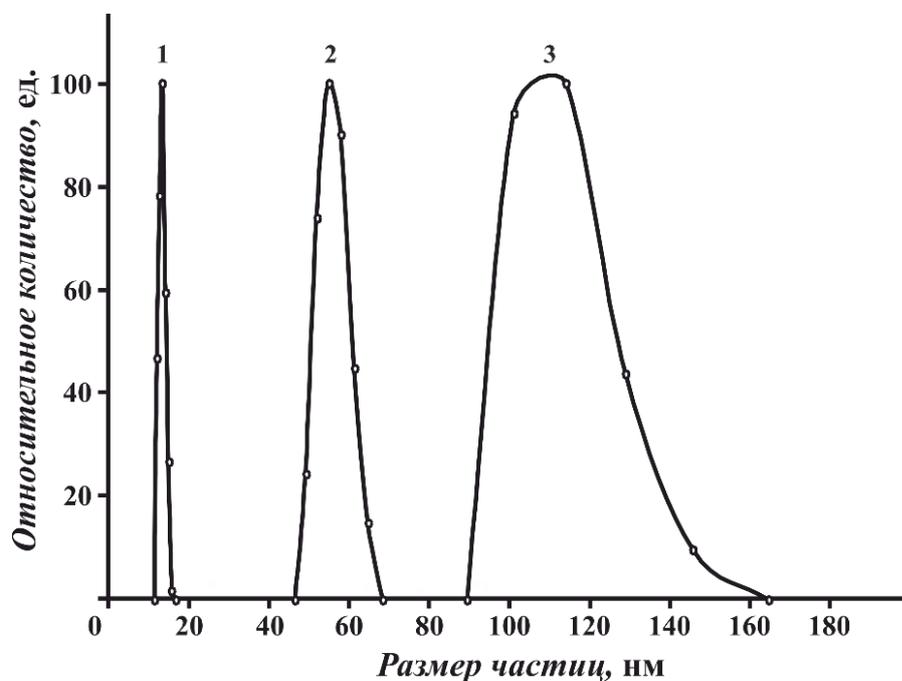


**Рис. 3.3.** Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ Диспонила AES 60: 1 – 0,7 мас.%; 2 – 0,1 мас.%; 3 – 0,03 мас.%

Наблюдается узкое распределение наночастиц по размерам с отклонением от максимума не более 3–4 нм. Аналогичные зависимости получены для наночастиц латексов, синтезированных с другими ПАВ (рис. 3.4–3.8).



**Рис. 3.4.** Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ ДСН: **1** – 0.6 мас.%; **2** – 0.1 мас.%; **3** – 0.03 мас.%



**Рис. 3.5.** Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ ЦТАБ: **1** – 0.9 мас.%; **2** – 0.2 мас.%; **3** – 0.03 мас.%

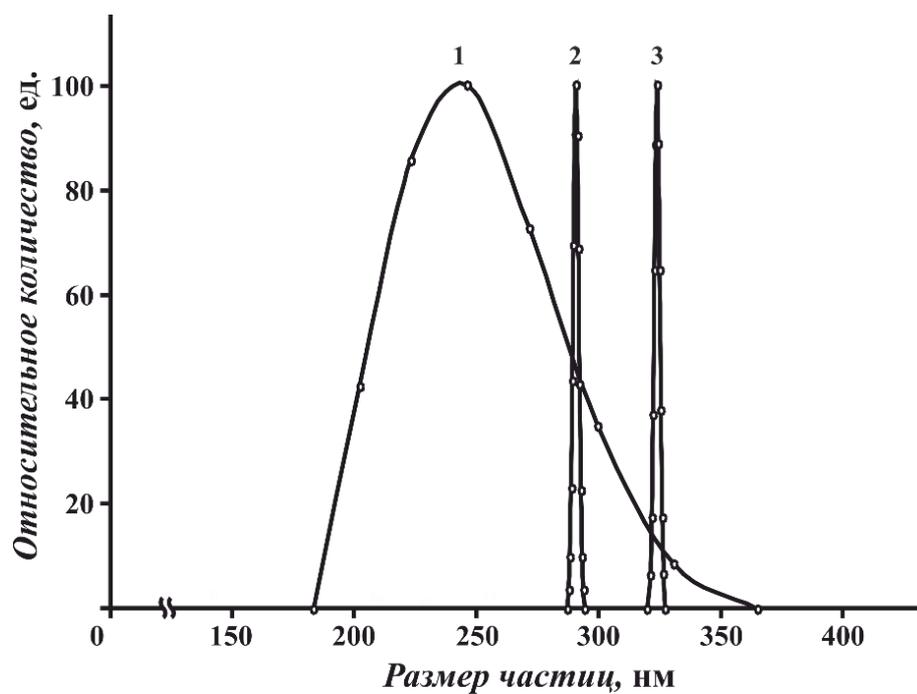


Рис. 3.6. Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ АЛМ-7: **1** – 0.1 мас.%; **2** – 1 мас.%; **3** – 0.6 мас.%

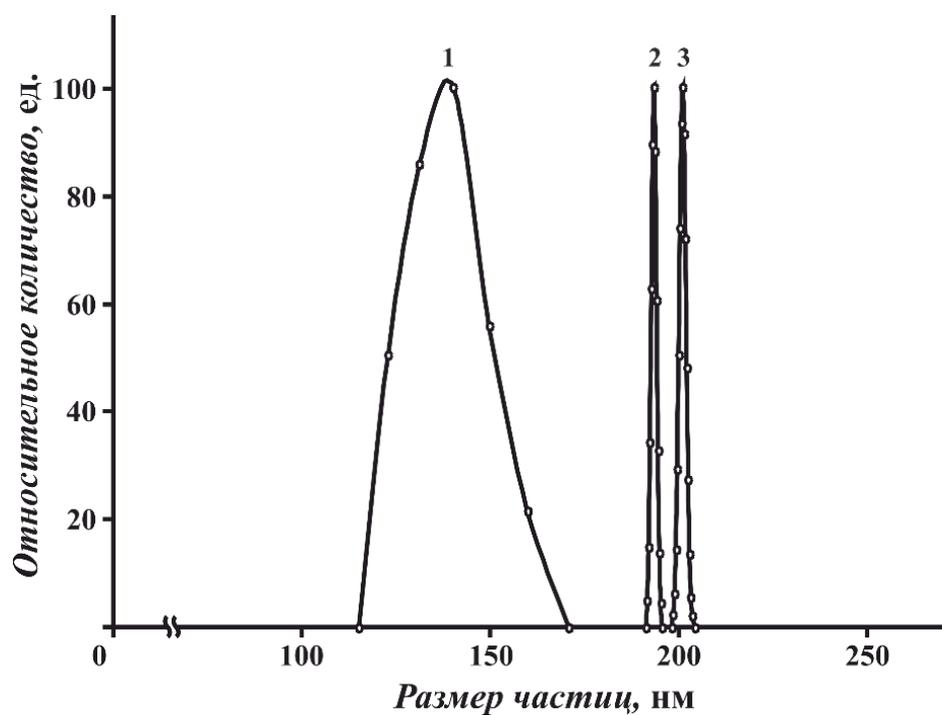
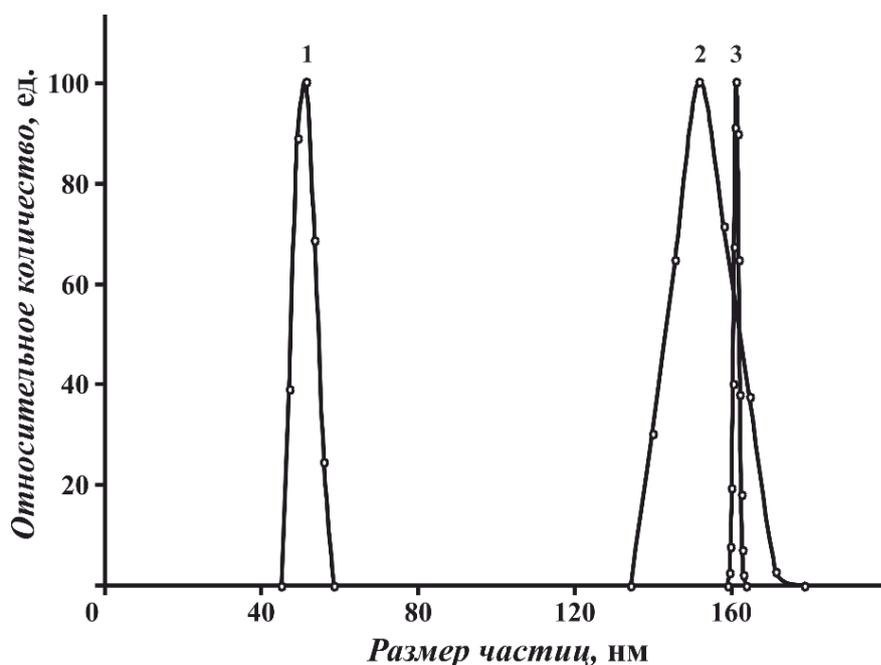
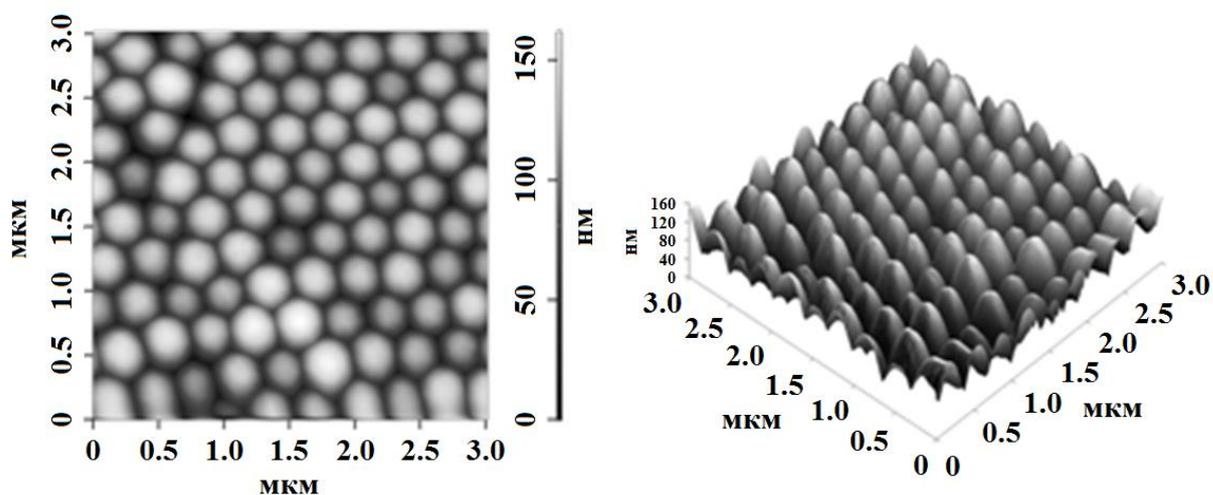


Рис. 3.7. Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ АЛМ-10: **1** – 0.2 мас.%; **2** – 0.7 мас.%; **3** – 1.0 мас.%



**Рис. 3.8.** Распределение по размеру наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ F127: **1** – 1.0 мас.%; **2** – 0.2 мас.%; **3** – 0.1 мас.%

В качестве примера на рис. 3.9 приведены изображения поверхности плёнки, полученной из частиц латекса, синтезированного в присутствии АЛМ-7.



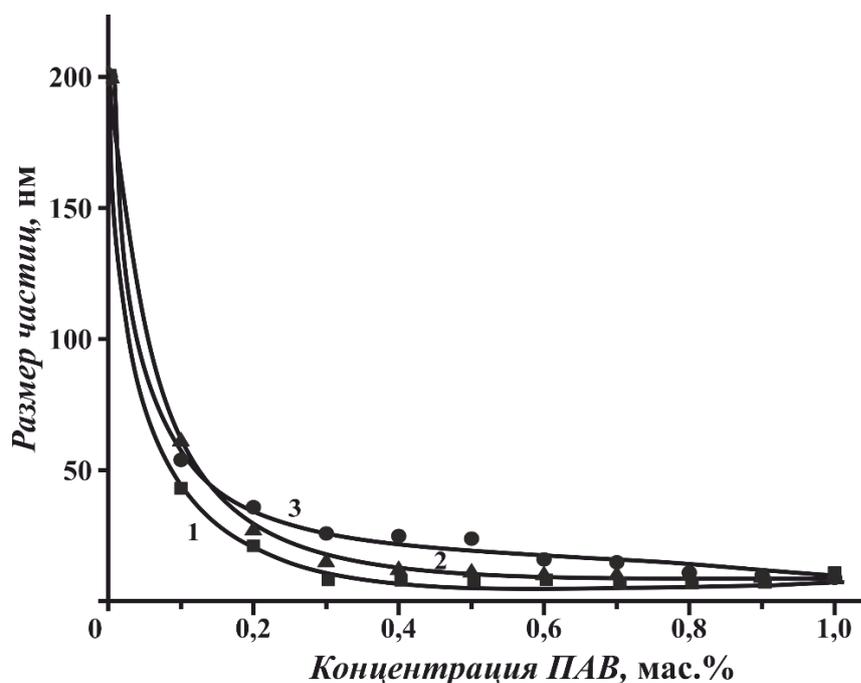
**Рис. 3.9.** Изображение поверхности плёнки, полученной из наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ПАВ АЛМ-7

В табл. 2 приведены данные по размерам наночастиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, в зависимости от концентрации ПАВ различного типа при отношении мономер:вода 1:15.

Средний размер наночастиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризации, в зависимости от концентрации ПАВ при соотношении мономер:вода 1:15

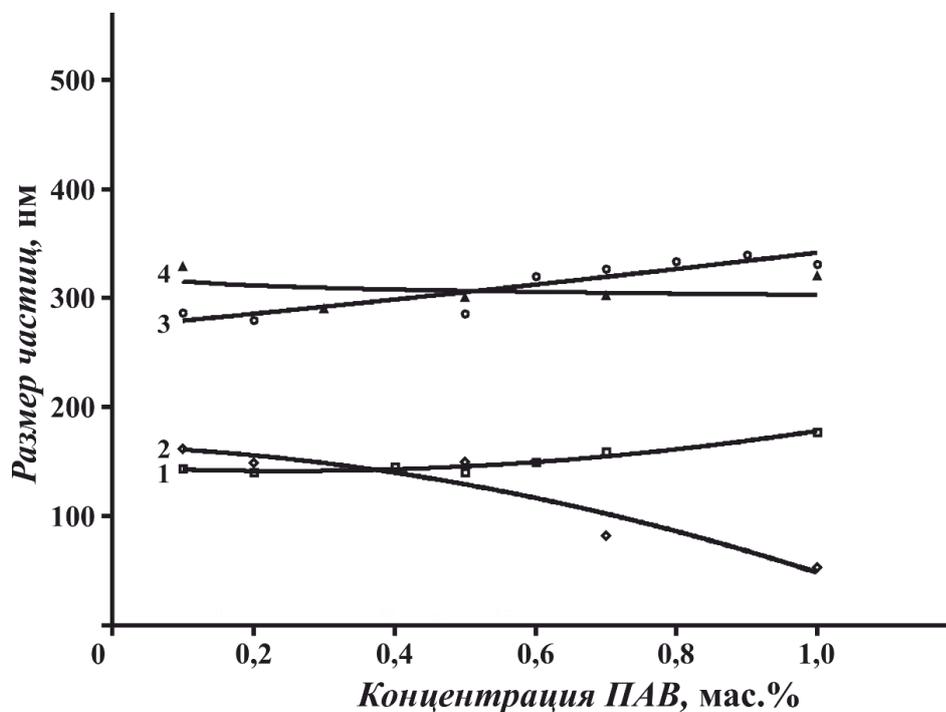
Средний размер частиц, нм							
С мас. %	Ионогенные ПАВ			Неионогенные ПАВ			
	Диспони́л АЕС 60	ДСН	ЦТАБ	АЛМ-10	АЛМ-7	АЛМ-2	F127
0	200						
0.03	75	121	114	—	—	—	—
0.06	50	101	92	—	—	—	—
0.1	46	61	—	171	249	329	162
0.15	30	—	—	—	—	—	—
0.2	24	27	54	150	280	—	149
0.3	11	15	36	180	279	290	—
0.4	11	12	26	160	286	—	—
0.5	11	11	25	159	281	300	140
0.6	10	10	24	170	320	—	—
0.7	10	10	16	190	320	289	82
0.8	10	10	15	—	319	—	—
0.9	10	10	13	—	325	—	—
1.0	10	10	9	200	296	320	53

Из полученных данных следует, что для других изученных ионогенных ПАВ – как анионактивного ДСН (рис. 3.10, кривая 2; табл. 2), так и катионактивного ЦТАБ (рис. 3.10, кривая 3; табл. 2) наблюдаются одинаковые закономерности в изменении размера наночастиц с увеличением концентрации эмульгатора, что и для Диспони́л АЕС 60 (рис. 3.10, кривая 1; табл. 2), то есть при изменении содержания ПАВ от 0 до 0.3 мас.% наблюдается резкое уменьшение размера частиц латекса, далее размер наночастиц уменьшается до предельно малых размеров 9.0–10.0 нм.



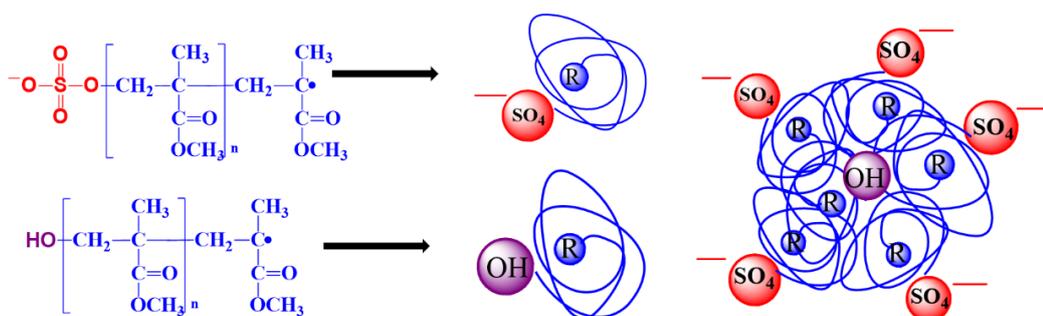
**Рис. 3.10.** Влияние концентрации ионогенных ПАВ при эмульсионной полимеризации ММА на размер частиц полимера: 1 – Диспонил AES 60; 2 – ДСН; 3 – ЦТАБ

Другие закономерности наблюдаются с изученными неионогенными ПАВ. На рис. 3.11 отражено влияние концентрации неионогенных ПАВ при эмульсионной полимеризации ММА на размер частиц полимера.



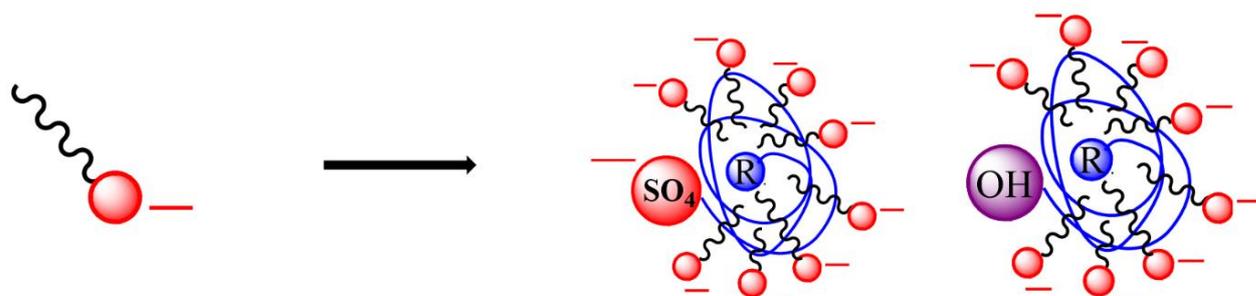
**Рис. 3.11.** Влияние концентрации неионогенных ПАВ при эмульсионной полимеризации ММА на размер частиц полимера: 1 – АЛМ-10; 2 – F127; 3 – АЛМ-7; 4 – АЛМ-2

С возрастанием концентрации АЛМ-10 (рис. 3.11, кривая 1; табл. 2) размер частиц латекса незначительно уменьшается от 200 до 150–190 нм, а с увеличением концентрации АЛМ-7 (рис. 3.11, кривая 3; табл. 2) и АЛМ-2 (рис. 3.11, кривая 4; табл. 2) размер частиц латекса возрастает от 200 до 320 нм. Особое положение занимает амфифильный блок-сополимер F127 (рис. 3.11, кривая 4; табл. 2). Размер наночастиц монотонно уменьшается с 200 до 53 нм с увеличением концентрации ПАВ от 0 до 1.0 мас.%, то есть при эмульсионной полимеризации MMA F127 ведёт себя аналогично ионогенным ПАВ и различие заключается лишь в том, что тройной блок-сополимер имеет бóльшую молекулярную массу (12600 кДа), чем изученные низкомолекулярные ионогенные ПАВ. Это позволяет с большей точностью дозировать концентрацию эмульгатора и, следовательно, более аккуратно и точно регулировать размер частиц латекса ПММА. Основываясь на теоретических положениях эмульсионной полимеризации [18, 20, 73, 120-122], полученные в работе экспериментальные данные можно объяснить следующим образом. При безэмульгаторной полимеризации MMA анион-радикал, образующийся при распаде персульфата калия, инициирует полимеризацию мономера с образованием макромолекулы, которая обладает свойствами ПАВ за счёт наличия гидрофобной (макромолекула) и гидрофильной (сульфат-анион на конце макромолекулы) частей. Подобные макромолекулы в водной фазе самоорганизуются с образованием латексных частиц ПММА довольно большого размера (200–400 нм) при данных условиях полимеризации. Схема образования наночастиц в процессе безэмульгаторной полимеризации представлена на рис. 3.12.



**Рис. 3.12.** Схематическое изображение образования наночастиц ПММА в процессе безэмульгаторной эмульсионной полимеризации ( $n \sim 30-40$ )

Основной фактор стабилизации латексных частиц от коалесценции – двойной электрический слой на их поверхности. При введении в водную фазу ионогенного эмульгатора (Диспонил AES 60, ДСН, ЦТАБ) и с увеличением его концентрации до 1.0 мас.% размер образующихся наночастиц постоянно уменьшается и в пределе приближается к одной и той же величине 9.0–10.0 нм (табл. 2) независимо от химического строения ПАВ и заряда наночастиц. Всё это свидетельствует о том, что в данном случае эмульсионной полимеризации (частичная растворимость мономера в воде, большое соотношение мономер:вода 1:15, водорастворимый инициатор) при формировании латексных частиц ПАВ играет лишь вспомогательную роль стабилизатора образовавшихся на более ранней стадии полимерных частиц, то есть первая стадия образования наночастиц ПММА такая же, как и при безэмульгаторной полимеризации мономера. Вероятно, при увеличении в системе концентрации ионогенного ПАВ наблюдается возрастающая стабилизация и уменьшается скорость коалесценции образующихся наночастиц и при концентрациях ПАВ около 1.0 мас.% образуются минимальные и в то же время одинаковые по размеру независимо от ионогенного ПАВ наночастицы размером 9–10 нм (рис. 3.13).



**Рис. 3.13.** Схематическое изображение образования наночастиц ПММА в процессе эмульсионной полимеризации в присутствии ПАВ

Можно предположить, что такие же по размеру наночастицы образуются и в первой стадии безэмульгаторной эмульсионной полимеризации MMA. Основная роль ПАВ заключается в уменьшении скорости коалесценции образующихся наночастиц. Изученные неионогенные эмульгаторы, как уже отмечалось выше, по-другому влияют на размер частиц латексов,

чем ионогенные ПАВ. АЛМ-10, АЛМ-7 и АЛМ-2 различаются количеством звеньев  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)_n$  в гидрофильной части молекулы ( $n = 10, 7$  и  $2$ , соответственно). Так как в гидрофильной части данных соединений отсутствуют ионы, то возможное стабилизирующее действие их на латексные частицы может быть обусловлено стерическими факторами. Вероятно, стерический фактор связан с величиной  $n$ , то есть чем больше эта величина, тем больше стабилизирующее действие ПАВ. Эксперименты показывают (рис. 3.11, табл. 2), что данные эмульгаторы не стабилизируют латексные частицы ПММА. В случае АЛМ-10 образующиеся частицы ПММА 150–190 нм лишь несколько меньше частиц 200 нм, полученных в отсутствие ПАВ. В присутствии АЛМ-7 и АЛМ-2 образующиеся частицы даже больше, чем в отсутствие ПАВ (280–320 и 200 нм). F127 является неионогенным амфифильным тройным блок-сополимером, содержащим две гидрофильные группы, каждая из которых имеет по 106 звеньев  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$ . Введение этого ПАВ с увеличивающейся концентрацией до 1.0 мас.% при эмульсионной полимеризации ММА приводит к монотонному уменьшению размеров частиц полимера от 200 до 53 нм. Вероятно, в данном случае стабилизирующее влияние на устойчивость латексных частиц к агрегации оказывают стерические факторы, определяемые большими гидрофильными группами неионогенного блок-сополимера. В табл. 3 и 4 приведены данные по молекулярно-массовому распределению ПММА синтезированного методом эмульсионной полимеризации, в присутствии неионогенных и ионогенных ПАВ, соответственно.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии неионогенных ПАВ

Добавка	C, мас.%	$M_w$ , кДа	$M_n$ , кДа	PDI
АЛМ-10	0.1	172.5	58.5	2.951
	0.5	270.5	88.4	3.060
	1.0	251.4	76.3	3.297
АЛМ-7	0.1	201.8	56.4	3.582
	0.5	173.6	71.6	2.425
	1.0	126.5	48.4	2.615
АЛМ-2	0.1	89.9	58.9	1.525
	0.5	438.0	147.4	2.972
	1.0	134.3	55.5	2.418
F127	0.1	145.8	49.0	2.974
	0.5	141.6	60.3	2.347
	1.0	155.0	58.1	2.667

Таблица 4

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии ионогенных ПАВ

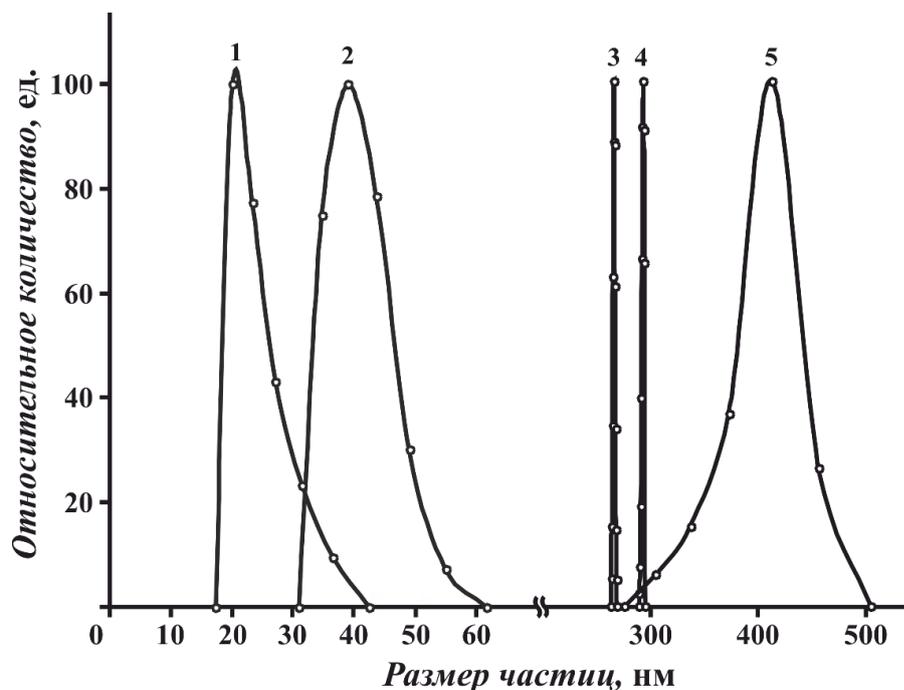
Добавка	C, мас.%	$M_w$ , кДа	$M_n$	PDI
Диспонил AES 60	0.03	253.8	89.7	2.830
	0.1	248.5	99.0	2.762
	0.5	296.6	90.1	3.291
	1.0	362.6	123.5	2.936
ДСН	0.1	591.6	205.7	2.876
	0.5	501.0	227.1	2.206
	1.0	1247.6	629.3	1.983
ЦТАБ	0.06	721.2	585.9	1.231
	0.5	785.5	599.7	1.310
	1.0	1013.7	44.8	2.259

### 3.1.2. Получение наночастиц ПММА диаметром 15–50 нм из латексных частиц субмикронного размера

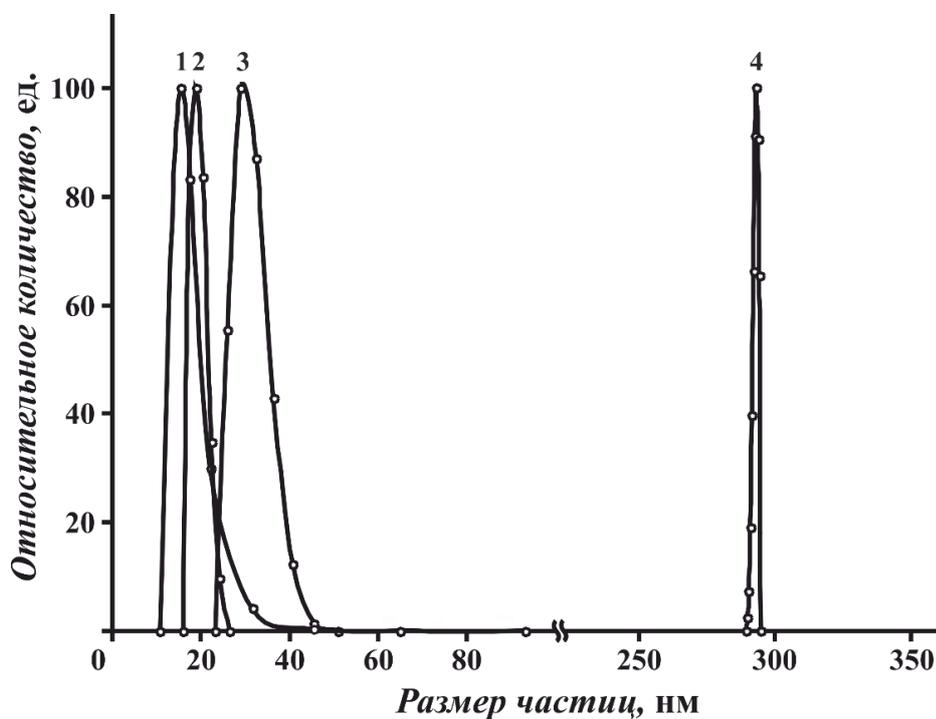
Итак, был установлен размер частиц ПММА в воде. Из вышесказанного следует, что небольшой размер частиц (меньше или равно 50 нм) можно получить при концентрации ПАВ 0.5–1.0 мас.%. Так как для получения нанокомпозитных покрытий на основе наночастиц ПММА мы используем спиртовой раствор полимера, то возникла необходимость оценить размер частиц ПММА в ИПС и трет-бутиловом спирте и их смесях с водой [125].

Латексы ПММА получали методом безэмульгаторной полимеризации ММА при соотношении мономер:вода 1:15. Синтезированные латексы содержали ~ 6.2 мас.% полимера. Полученные латексы разбавляли в *i*-PrOH при  $T = 25^\circ\text{C}$  и в *t*-BuOH при  $T = 30^\circ\text{C}$  (соотношения *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O и *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O (об.%) составляли 80.0:20.0 и 85.0:15.0, соответственно) до концентрации полимера 1.0–2.5 мас.%; за короткий промежуток времени (5–20 минут) латексы превращаются в прозрачные бесцветные растворы. Средний размер полученных латексных частиц ПММА в воде равен 285 нм (рис. 3.14, кривая 4),  $M_w = 413.7$  кДа,  $M_n = 190.7$  кДа, PDI = 2.17. Из рис. 3.14 видно, что средний размер наночастиц 1.0 мас.% ПММА в смеси *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O (80.0:20.0 об.%) при 25°C равен 20 нм (рис. 3.14, кривая 1), а средний размер наночастиц 2.5 мас.% ПММА в этой же смеси равен 43 нм (рис. 3.14, кривая 2). Если концентрацию ПММА увеличить до  $\geq 3.5$  мас.%, то размер частиц сильно увеличивается и переходит в субмикронную область (на рис. 3.14 не показано), Интересно отметить, что средний диаметр частиц латекса увеличивается до 425 нм в смеси *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O (50.0:50.0 об.%).

На рис. 3.15 представлена зависимость распределения частиц по размерам ПММА от состава жидкой фазы (об.%) *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 30^\circ\text{C}$ . Средний размер наночастиц 1.0 мас.% раствора ПММА в смеси *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O (85.0:15.0 об.%) при 30°C равен 15 нм (рис. 3.15, кривая 1); средний размер наночастиц 2.0 мас.% раствора ПММА равен 20 нм (рис. 3.15, кривая 2); средний размер наночастиц 2.5 мас.% раствора ПММА равен 33 нм (рис. 3.15, кривая 3). Средний размер частиц исходного латекса в воде равен 285 нм (рис. 3.15, кривая 4).



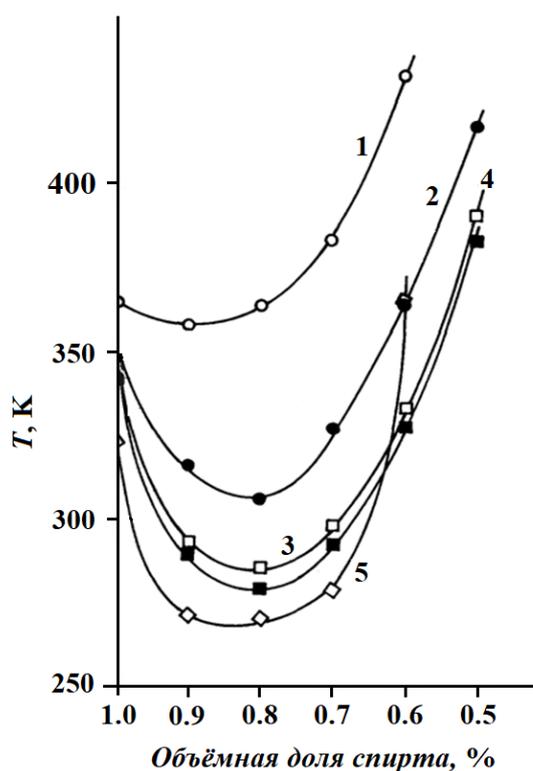
**Рис. 3.14.** Зависимость распределения частиц по размерам ПММА, синтезированного методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации от состава жидкой фазы (об.%) *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 25^\circ\text{C}$ : **1** – 1.0 мас.% ПММА в 80.0:20.0; **2** – 2.5 мас.% ПММА в 80.0:20.0; **3** – 0.1 мас.% в *i*-PrOH; **4** – 0.1 мас.% в H<sub>2</sub>O; **5** – 0.1 мас.% в 50.0:50.0



**Рис. 3.15.** Зависимость размера частиц ПММА, синтезированного методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации от концентрации полимера и состава жидкой фазы (об.%) *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 30^\circ\text{C}$ : **1** – 1.0 мас.% ПММА в 85.0:15.0; **2** – 2.0 мас.% ПММА в 85.0:15.0; **3** – 2.5 мас.% ПММА в 85.0:5.0; **4** – 0.1 мас.% в H<sub>2</sub>O

Из экспериментальных данных (рис. 3.14 и 3.15) видно, что наночастицы имеют широкое распределение по размерам. Например, на рис. 3.14 кривая **1** – диаметр частиц равен  $(20 \pm 5)$  нм, кривая **2** –  $(43 \pm 7)$  нм; на рис. 3.15 кривая **3** –  $(33 \pm 5)$  нм. Вероятно, это связано с тем, что наночастицы состоят из разного количества макромолекул с разной молекулярной массой, так как исходный полимер имеет широкий индекс полидисперсности ( $PDI = 2.17$ ). Увеличение размера наночастиц с возрастанием концентрации полимера в растворе, вероятно, связано с дальнейшим объединением макромолекул в более крупные частицы.

Низшие алифатические спирты при температурах, близких к комнатной, не являются растворителями для ПММА. Высшие критические температуры растворения (ВКТР) для ПММА ( $M_w = 48.0$  кДа,  $PDI = 1.8$ ,  $3.0$  мас.%) в метаноле, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле, трет-бутаноле составляют  $100, 77, 67, 67, 47^\circ\text{C}$ , соответственно [126]. Вода является абсолютным нерастворителем для полимера, то есть даже при температуре начала термической деструкции ПММА ( $T \sim 300^\circ\text{C}$ ) полимер не растворяется в воде. ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях зависит от объёмной доли спирта. На рис. 3.16 представлен график, иллюстрирующий изменение растворимости ПММА в зависимости от объёмной доли спирта в смеси с водой.



**Рис. 3.16.** Растворимость ПММА в водно-спиртовых растворах при разной температуре,  $C(\text{ПММА}) = 3.0$  мас.%,  $M_w = 48.0$  кДа,  $PDI = 1.8$ , **1** – MeOH; **2** – EtOH; **3** – PrOH; **4** – *i*-PrOH; **5** – *t*-BuOH

При введении в спирт воды (осадителя ПММА) наблюдается эффект синергизма (усиление), и растворимость ПММА улучшается. Наилучший эффект наблюдается для трет-бутанола и ИПС: при соотношении спирт:вода 80.0:20.0 об.% наблюдается минимальная температура растворения ПММА ( $T = 0^\circ\text{C}$ ). Важно отметить, что эта зависимость приведена для низкомолекулярного ПММА ( $M_w = 48.0$  кДа,  $PDI = 1.8$ ,  $C = 3.0$  мас.%). ВКТР ПММА в водно-спиртовых смесях увеличивается с возрастанием молекулярной массы полимера. Например, для смесей  $i\text{-PrOH:H}_2\text{O}$ :  $5^\circ\text{C} - 48.0$  кДа,  $13^\circ\text{C} - 337.0$  кДа,  $17^\circ\text{C} - 439.0$  кДа,  $22^\circ\text{C} - 830.0$  кДа [126]. Наиболее эффективными синергическими смесями, имеющими минимальные значения ВКТР, являются  $i\text{-PrOH:H}_2\text{O}$  (80.0:20.0 об.%) и  $t\text{-BuOH:H}_2\text{O}$  (85.0:15.0 об.%). Используемый в нашей работе ПММА имеет следующие молекулярно-массовые характеристики:  $M_w = 413.7$  кДа,  $M_n = 190.7$  кДа,  $PDI = 2.17$ . Поэтому выбранные нами температуры растворения несколько выше ВКТР и равны  $25$  и  $30^\circ\text{C}$  для смесей  $i\text{-PrOH:H}_2\text{O}$  (80.0:20.0 об.%) и  $t\text{-BuOH:H}_2\text{O}$  (85.0:15.0 об.%), соответственно. Если 2.0% раствор наночастиц ПММА в  $i\text{-PrOH:H}_2\text{O}$  (80.0:20.0 об.%) или в  $t\text{-BuOH:H}_2\text{O}$  (85.0:15.0 об.%) оставить на ночь при  $T = 17\text{--}18^\circ\text{C}$ , то выпадает осадок полимера и происходит разделение фаз. Если осадок полимера нагреть до  $T = 25\text{--}30^\circ\text{C}$ , то снова образуются наночастицы размером 15–43 нм. Следовательно, процесс образования осадка полимера из раствора наночастиц при температуре ниже или равной ВКТР и образование наночастиц из полимерного осадка при температуре выше критической является обратимым. В литературе отсутствуют данные о термодинамическом поведении синергических смесей низкомолекулярные спирты алифатического ряда: вода в качестве растворителей ПММА.

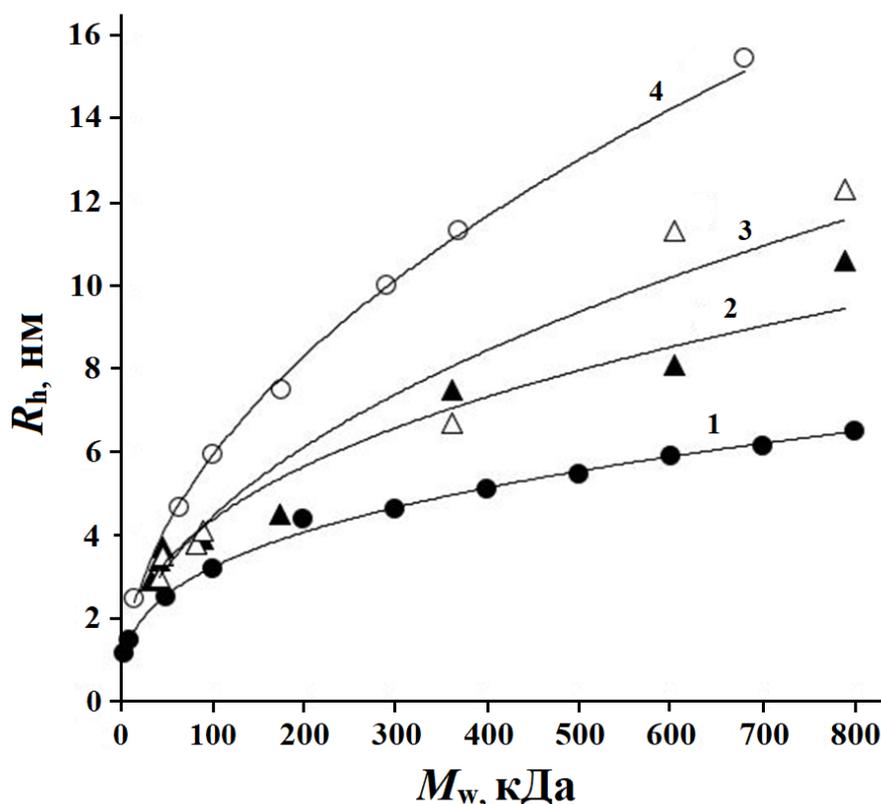
На рис. 3.17 представлены зависимости гидродинамических радиусов  $R_h$  макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы  $M_w$  в разных растворителях. Размеры макромолекул определялись методом *DLS*. Уравнение (1) описывает зависимость  $R_h$  от  $M_w$  шарообразных глобул, не содержащих растворитель (рис. 3.17, кривая 1):

$$R_h = 6.84 \cdot 10^{-2} M_w^{0.3348} \quad (R^2 = 0.9993). \quad (1)$$

Точки рассчитывались по уравнению (2) [127]:

$$R_h = (3M_w / (4\pi\rho N_A))^{1/3}, \quad (2)$$

где  $\rho = 1.17 \text{ г/см}^3$  – плотность ПММА;  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$  молекул/моль – число Авогадро.



**Рис. 3.17.** Зависимость гидродинамических радиусов  $R_h$  макромолекул ПММА от весовой молекулярной массы  $M_w$  в растворителях: **1** – глобулы полимера без растворителя; **2** – смесь  $t$ -BuOH:H<sub>2</sub>O (85.0:15.0 об.%) при 30°C; **3** –  $i$ -PrOH:H<sub>2</sub>O (80.0:20.0 об.%) при 25°C; **4** – хлористый бутил при 34.5°C ( $\Theta$ -температура)

Кривые **2**, **3** (рис. 3.17) отображают зависимость гидродинамического радиуса макромолекул в смесях  $t$ -BuOH:H<sub>2</sub>O (85.0:15.0 об.%) при температуре 30°C и  $i$ -PrOH:H<sub>2</sub>O (80.0:20.0 об.%) при температуре 25°C, соответственно, от весовой молекулярной массы для образцов полимера с узким молекулярно-массовым распределением ( $PDI = 1.05$ – $1.2$ ). Концентрация полимера 0.5 мас.%. Кривые **2**–**4** описываются уравнениями (3–5):

$$R_h = 5.94 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.3733} \quad (R^2 = 0.9525), \quad (3)$$

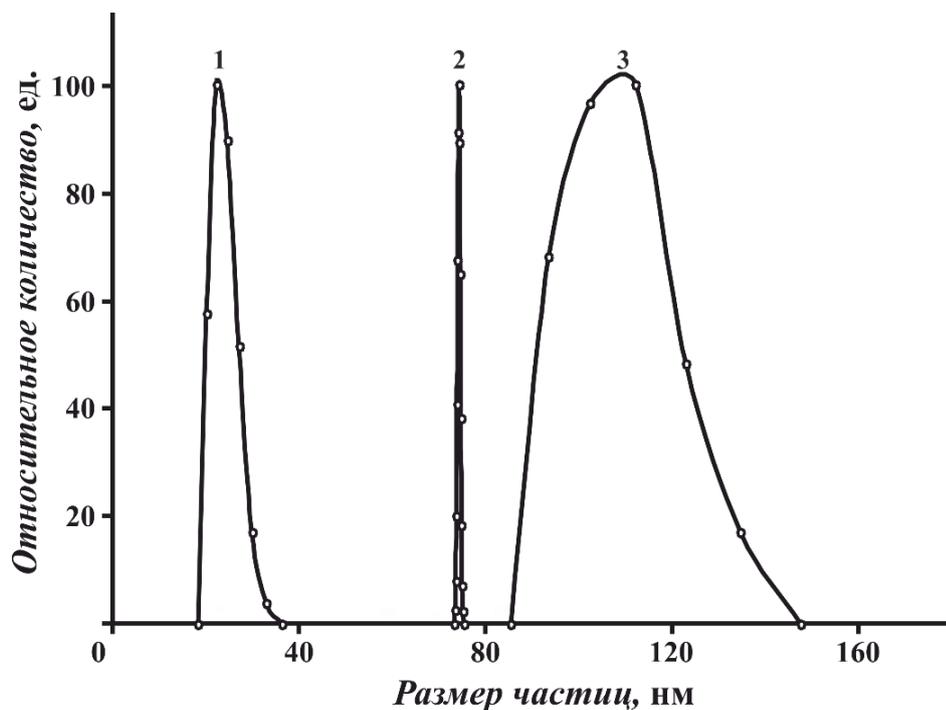
$$R_h = 2.12 \cdot 10^{-2} \cdot M_w^{0.4641} \quad (R^2 = 0.9673), \quad (4)$$

$$R_h = 2.08 \cdot 10^{-2} M_w^{0.4907} \quad (R^2 = 0.9988). \quad (5)$$

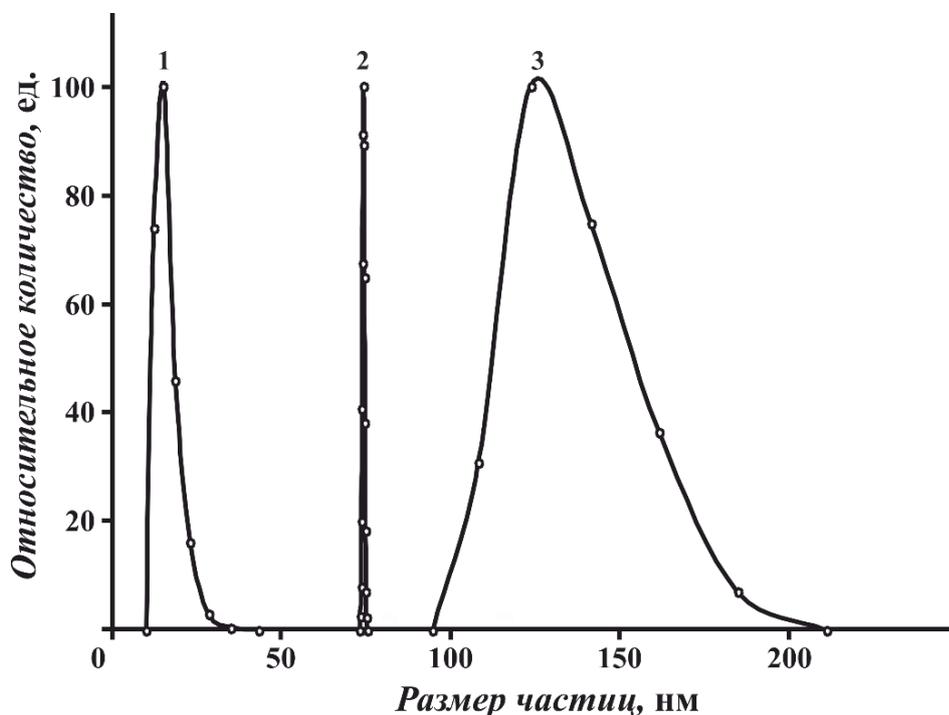
Кривая **4** проведена по экспериментальным данным работы [128], в которой методом *DLS* определялись зависимости коэффициента диффузии макромолекул ПММА от  $M_w$  и гидродинамического радиуса от коэффициента диффузии в  $\Theta$ -растворителе хлористом бутиле при 34.5°C ( $\Theta$ -температура). Если сравнить кривые **1** и **4** (рис. 3.17), то видно, что отношение радиуса макромолекулярного клубка в  $\Theta$ -растворителе к радиусу глобулы возрастает с увеличением  $M_w$ : 1.28 (10 кДа), 1.83 (100 кДа), 2.27 (400 кДа), 2.53 (800 кДа). Объём клубков в  $\Theta$ -растворителе возрастает по сравнению с объёмом глобул в несколько раз:  $1.28^3 = 2.1$  (10 кДа),  $1.83^3 = 6.13$  (100 кДа), 11.7 (400 кДа), 16.19 (800 кДа). Если сравнить кривые **1–3** (рис. 3.17), то отношение радиуса клубка к радиусу глобулы и объёма клубка к объёму глобулы в изученных растворителях значительно меньше, чем для  $\Theta$ -растворителя (кривая **4**): 1.35 (2.47) – 100 кДа, 1.427 (2.9) – 400 кДа (кривые **1** и **2**); 1.37 (2.58) – 100 кДа, 1.64 (4.43) – 400 кДа (кривые **1** и **3**). Видно, что макромолекулярный клубок в изученных растворителях содержит большой объём ПММА: от 40.0 об.% (100 кДа) до 23.0 об.% (400 кДа), поэтому подобные макромолекулярные клубки одновременно можно отнести и к глобулам, то есть назвать их наночастицами. Вероятно, в данных растворителях энергия взаимодействия между фрагментами макромолекул несколько больше энергии взаимодействия между молекулами растворителя и макромолекулами (показатели степенных функций меньше 0.5). В  $\Theta$ -растворителе эти энергии взаимодействия сравниваются (показатель степенной функции  $\sim 0.5$ ), то есть изученные бинарные синергические смеси спирт:вода при данных температурных условиях являются худшими растворителями ПММА, чем  $\Theta$ -растворитель при  $\Theta$ -температуре. Отметим, что наночастицы, образующиеся при растворении субмикронных латексных частиц ПММА с  $M_w = 413.7$  кДа и широким PDI = 2.17 (рис. 3.14–3.15),

значительно больше по размеру 15–43 нм, чем наночастицы, полученные растворением образцов полимера с узким PDI = 1.05–1.2. (рис. 3.17, кривая 1). Возможно, это связано с большей концентрацией полимера в растворе и с объединением нескольких макромолекул в одну наночастицу. Механизм синергического действия бинарной смеси спирт:вода при растворении ПММА в настоящее время не известен [126, 129]. Можно предположить, что объединённые водородными связями молекулы спирта и воды более интенсивно взаимодействуют с полярными карбонильными группами, ослабляя диполь-дипольные взаимодействия фрагментов макромолекул. С другой стороны, гидрофобные взаимодействия метильных групп спиртов с метильными группами полимера уменьшают взаимодействия между фрагментами макромолекул. Возможно, гидрофобные взаимодействия играют роль «смазки», уменьшая потенциальный барьер вращения и перемещения соседних фрагментов относительно друг друга. Суммарное действие полярных и гидрофобных взаимодействий проявляется в синергизме смесей спирт:вода при растворении ПММА.

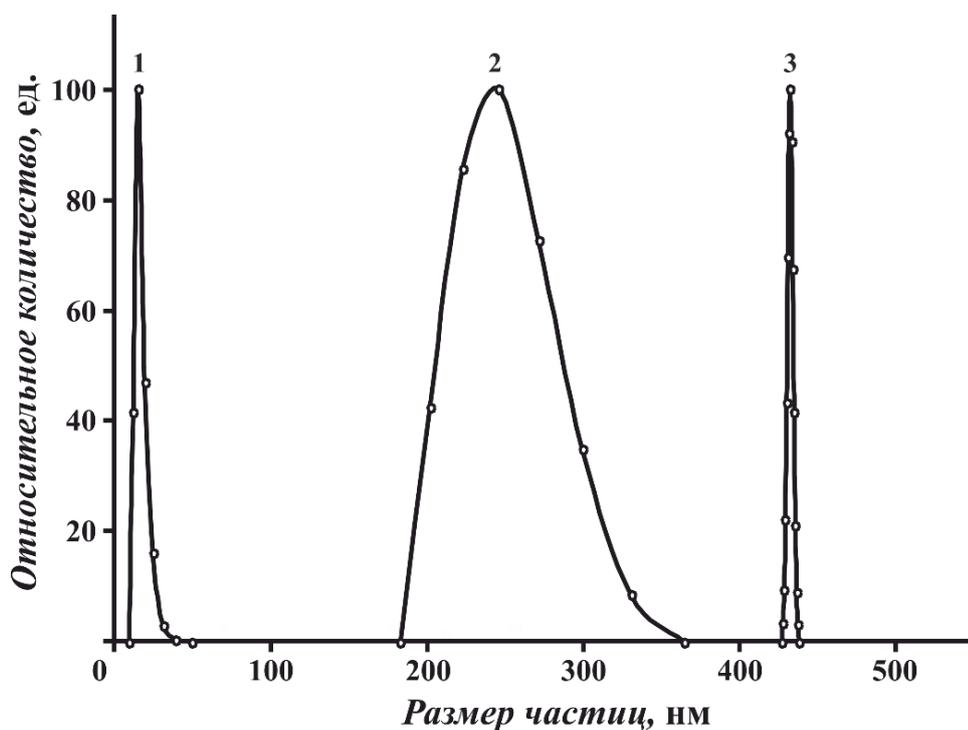
Также был изучен размер частиц в бинарных системах спирт:вода и для ПММА, синтезированного в присутствии эмульгаторов. В качестве примера на рис. 3.18–3.21 приведено распределение по размерам наночастиц ПММА, синтезированных в присутствии ионогенного Диспонила AES 60 и неионогенного АЛМ-7 в бинарных системах *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O и *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O. Видно, что и в 100.0% ИПС и 100.0% *t*-BuOH размер частиц сильно увеличивается, спектр имеет достаточно широкий диапазон. В синергическом соотношении *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O (80.0:20.0 об.%) и *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O (85.0:15.0 об.%) размер частиц значительно уменьшается.



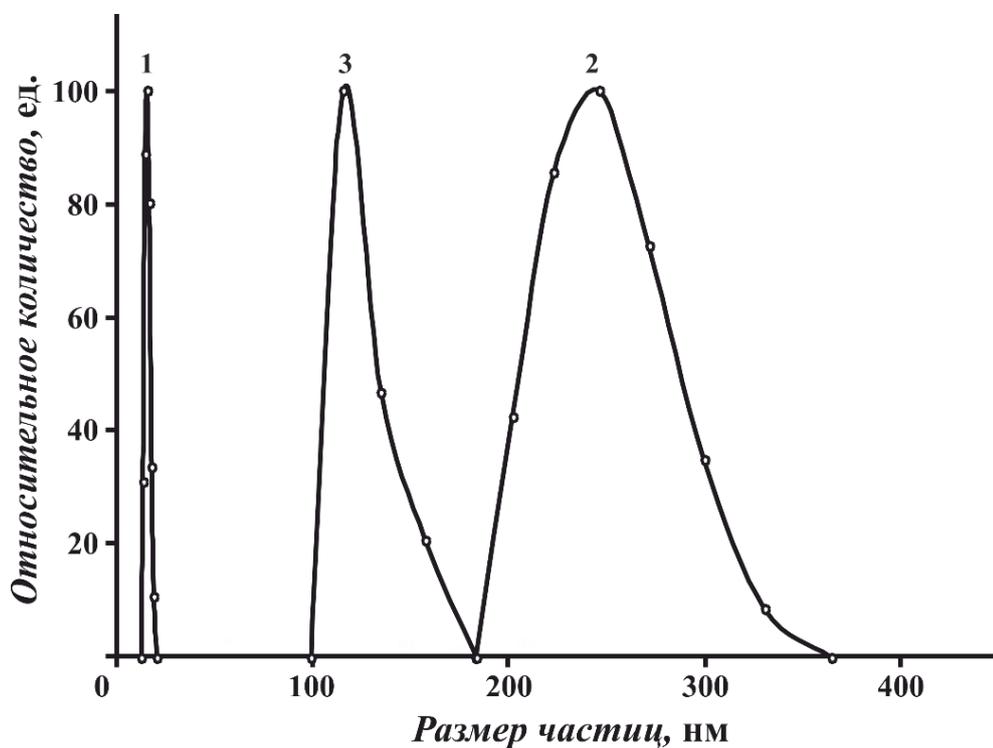
**Рис. 3.18.** Зависимость размера частиц ПММА ( $C = 1.0$  мас.%), синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии ионогенного Диспонил AES 60 в бинарной системе  $i$ -PrOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 25^\circ\text{C}$ : **1** –  $i$ -PrOH: H<sub>2</sub>O (80.0 об.%) (20.0 об.); **2** – H<sub>2</sub>O; **3** –  $i$ -PrOH



**Рис. 3.19.** Зависимость размера частиц ПММА ( $C = 1.0$  мас.%), синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии ионогенного Диспонил AES 60 в бинарной системе  $t$ -BuOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 30^\circ\text{C}$ : **1** –  $t$ -BuOH (85.0 об.%) – H<sub>2</sub>O (15.0 об.); **2** – H<sub>2</sub>O; **3** –  $t$ -BuOH



**Рис. 3.20.** Зависимость размера частиц ПММА ( $C = 1.0$  мас.%), синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии неионогенного АЛМ-7 в бинарной системе  $i$ -PrOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 25^\circ\text{C}$ : **1** –  $i$ -PrOH (80.0 об.%) – H<sub>2</sub>O (20.0 об.); **2** – H<sub>2</sub>O; **3** –  $i$ -PrOH



**Рис. 3.21.** Зависимость размера частиц ПММА ( $C = 1.0$  мас.%), синтезированного методом эмульсионной полимеризации в присутствии неионогенного АЛМ-7 в бинарной системе  $t$ -BuOH:H<sub>2</sub>O при  $T = 30^\circ\text{C}$ : **1** –  $t$ -BuOH (85.0 об.%) – H<sub>2</sub>O (15.0 об.); **2** – H<sub>2</sub>O; **3** –  $t$ -BuOH

В табл. 5 приведены значения размера частиц ПММА, синтезированных методом эмульсионной полимеризацией в присутствии ионогенных и неионогенных ПАВ при небольших концентрациях в синергических смесях спирт:вода.

Таблица 5

Распределение по размерам наночастиц ПММА (0.1 мас.%), синтезированных методом эмульгаторной эмульсионной полимеризацией в бинарной системе ROH:H<sub>2</sub>O

Эмульгатор	C, мас.%	Размер частиц, нм		
		H <sub>2</sub> O	<i>i</i> -PrOH:H <sub>2</sub> O (80.0:20.0 об.%)	<i>t</i> -BuOH:H <sub>2</sub> O (85.0:15.0 об.%)
Диспонил AES 60	0.03	75	21	15
	0.1	46	20	13
	0.2	21	15	13
ДСН	0.03	121	23	8
	0.1	61	18	13
	0.6	10	27	17
ЦТАБ	0.06	91	12	10
	0.2	54	20	14
	0.9	13	19	11
АЛМ-10	0.1	159	17	14
	0.5	159	14	12
	1.0	200	18	12
АЛМ-7	0.1	246	15	16
	0.4	286	15	11
	1.0	296	14	15
АЛМ-2	0.1	307	21	14
	0.5	300	21	14
	1.0	320	20	12
F127	0.1	160	11	23
	0.7	82	12	12
	1.0	53	15	13

Далее рассмотрим два способа получения **мезопористых тонкоплёночных нанокомпозитов** на основе диоксида кремния – получение покрытий из золь-диоксида кремния, содержащих наночастицы типа «ядро-оболочка» и метод *EISA*.

### **3.2. Получение прозрачных тонкоплёночных нанокомпозитов.**

Мы изучаем двухкомпонентные однослойные покрытия, состоящие из наночастиц диоксида кремния и органической добавки. Поскольку целевые тонкоплёночные нанокомпозиты применяются для увеличения светопропускания стекла, то особое внимание уделяется следующим этапам их синтеза:

1. Стёкла, с нанесёнными органо-неорганическими нанокомпозитными плёнками, должны обладать лучшим светопропусканием по сравнению со стеклом без покрытия в интервале длин волн 300–1100 нм.

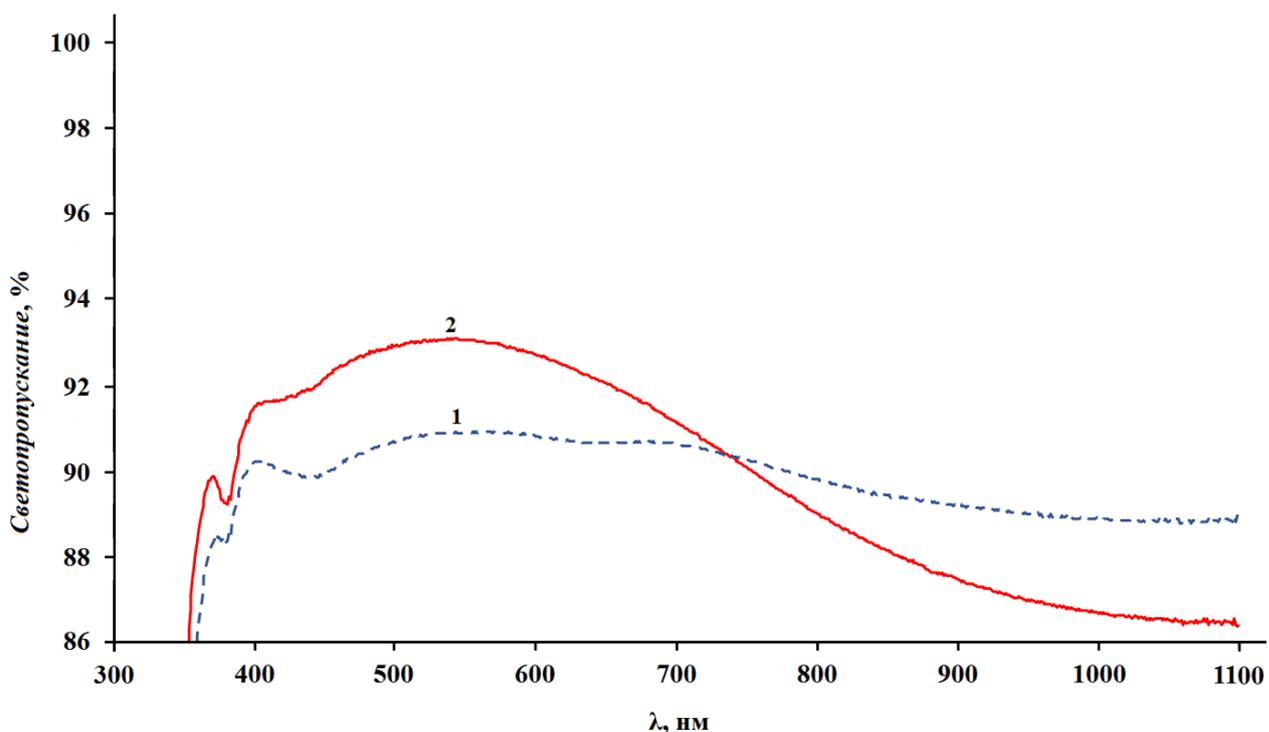
2. Вводимая органическая добавка должна термически распадаться до соответствующих газообразных продуктов в температурном интервале 300–500°C.

3. После термического отжига добавки должно образовываться прозрачное покрытие на основе нанопористого  $\text{SiO}_2$ , характеризующееся низким показателем преломления ( $n = 1.23\text{--}1.38$ ), хорошим просветляющим эффектом (максимальное светопропускание 96.0–99.0%) и высокой абразивостойкостью.

Рассмотрим вышеперечисленные стадии синтеза мезопористых нанокомпозитов подробнее для каждого способа.

Были синтезированы прозрачные композиции из золь-диоксида кремния, содержащего наночастицы типа «ядро-оболочка». Ядром являются частицы ПММА и сополимеров ПММА размером ~ 80 нм; оболочка –  $\text{SiO}_2$ . Для получения покрытий методом *EISA* были синтезированы золь-композиции с содержанием органических добавок, таких как АЛМ-10;7;2; ППГ-425–4000 и F127. Из данных композиций методом *Dip-coating* получены нанокомпозитные тонкие плёнки на стекле. Так как первое требование, которое мы предъявляем нашим нанокомпозитным плёнкам это прозрачность, то далее используя метод электронной спектроскопии, было изучено светопропускание исследуемых

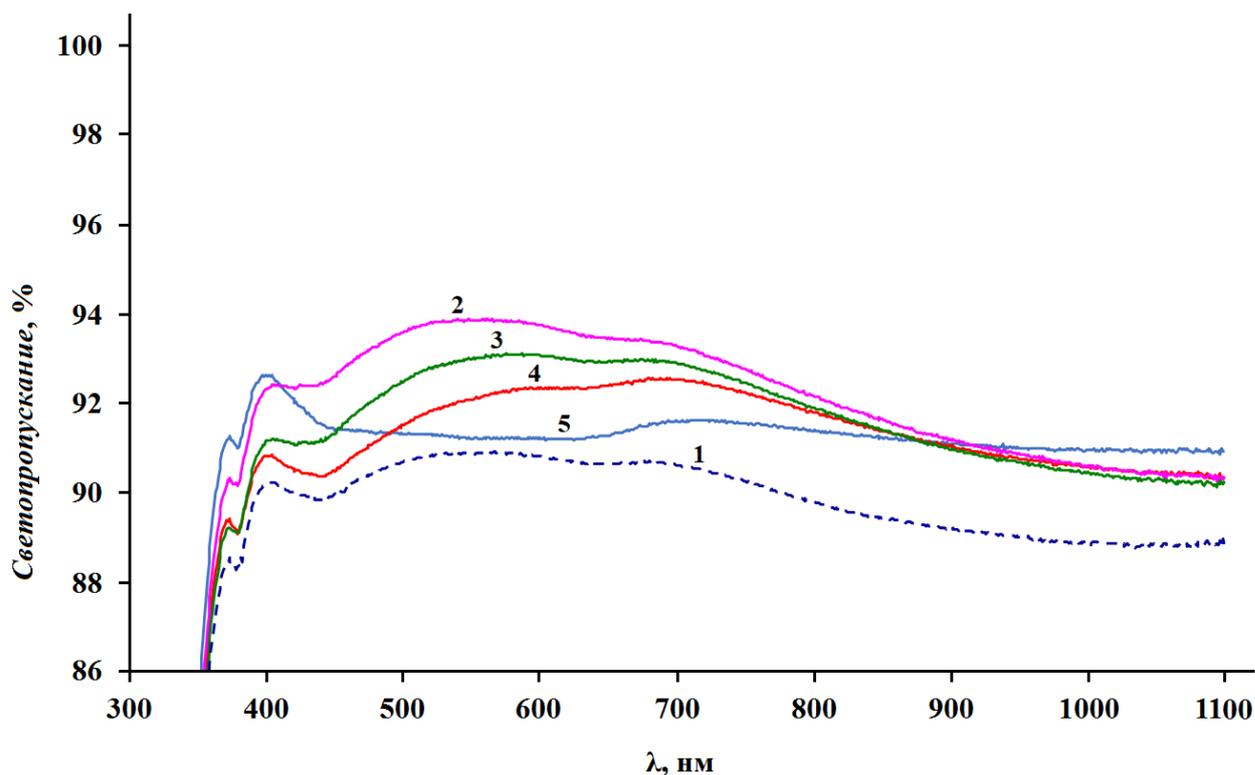
нанокompозитов в ближнем УФ-диапазоне, видимой области и ближней ИК-области. На рис. 3.22 представлены кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стекла с покрытием, полученным из золей  $\text{SiO}_2$ , содержащего наночастицы типа «ядро-оболочка», где ядро – наночастицы ПММА (80 нм, 2 мас.%), при  $T = 100^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.22.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стекла с покрытием, полученным из золя  $\text{SiO}_2$ , содержащего наночастицы ПММА ( $T = 100^\circ\text{C}$ ):

**1** – стекло без покрытия; **2** – 2 мас.%

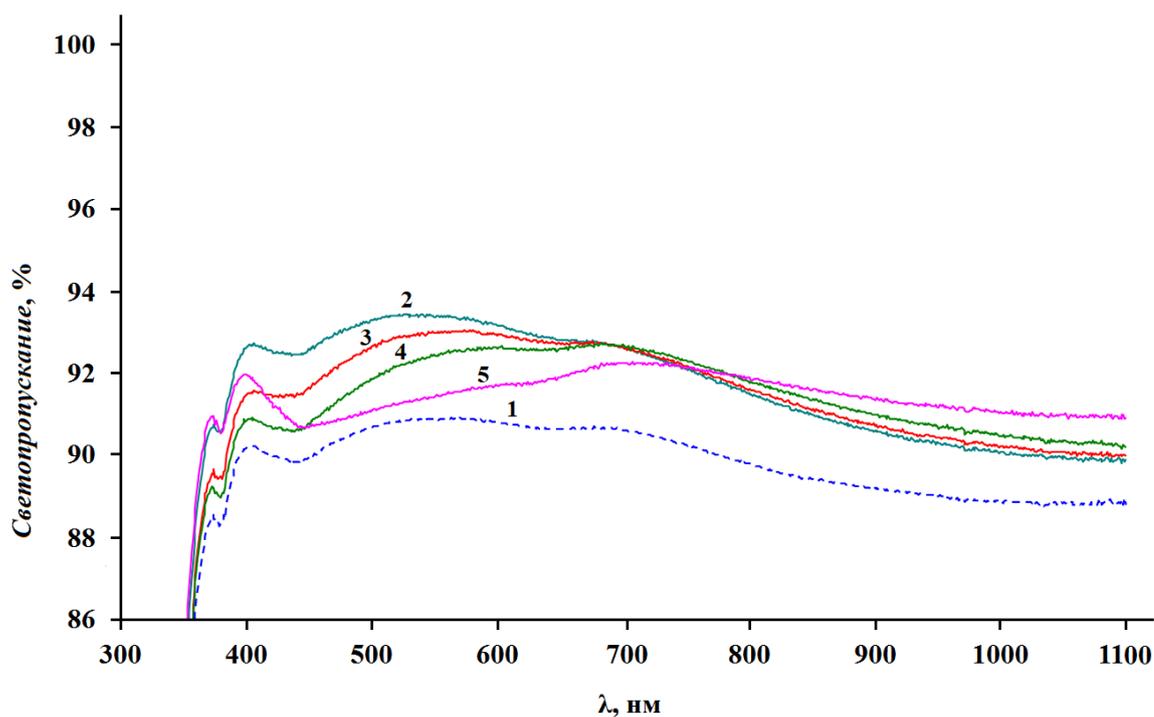
Из рис. 3.22 видно, что максимальное светопропускание силикатного стекла при длине волны 520 нм составляет 91.0% (кривая **1**). Кривая светопропускания стекла с нанокompозитным покрытием лежит выше кривой светопропускания стекла без покрытия, что свидетельствует о прозрачности нанокompозитной плёнки. Далее представлены результаты по светопропусканию нанокompозитных плёнок, полученных методом *EISA*. На рис. 3.23 приведены кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавкой АЛМ-10 различной концентрации ( $T = 100^\circ\text{C}$ ).



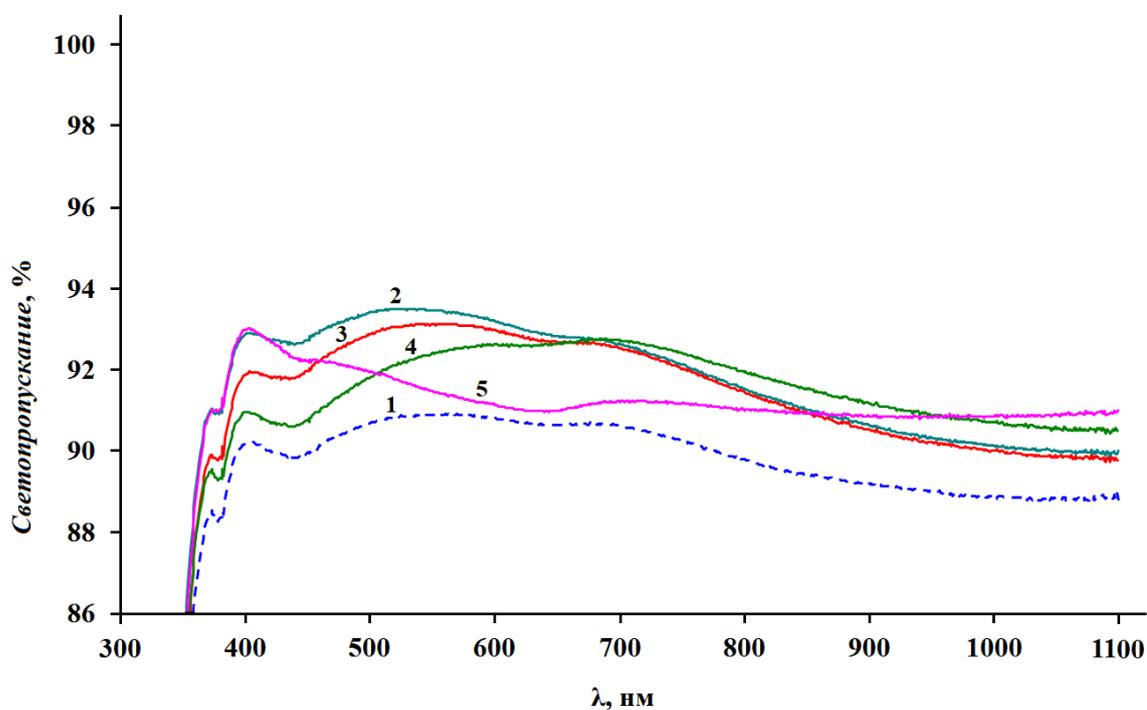
**Рис. 3.23.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавкой АЛМ-10 различной концентрации ( $T = 100^\circ\text{C}$ ):  
**1** – стекло без покрытия; **2** – 0.5 мас.%; **3** – 1.0 мас.%; **4** – 2.0 мас.%; **5** – 4.0 мас.%

Кроме того, с увеличением концентрации добавки светопропускание ухудшается. Так, максимальное светопропускание (94.0%) достигается при введении 0.5 мас.% добавки АЛМ-10 (кривая **2**).

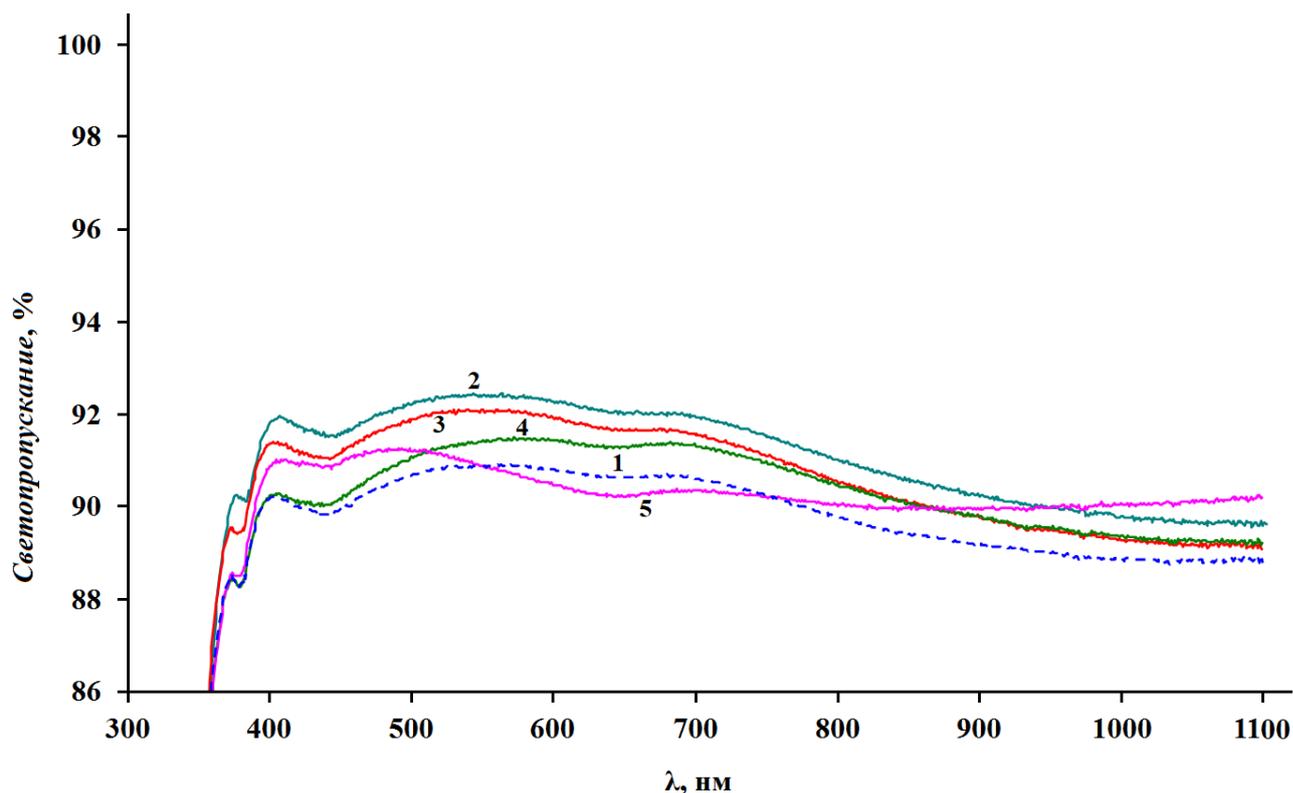
Также нами были получены нанокомпозиты с другими добавками разной концентрации. В качестве примеров на рис. 3.24–3.26 приведены кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавками ППГ-425, ППГ-4000 и F127 разной концентрации, соответственно, при  $T = 100^\circ\text{C}$ .



**Рис. 3.24.** Кривые светопроектирования силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой ППГ-425 различной концентрации ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ):  
**1** – стекло без покрытия; **2** – 0.5 мас.%; **3** – 1.0 мас.%; **4** – 2.0 мас.%; **5** – 4.0 мас.%



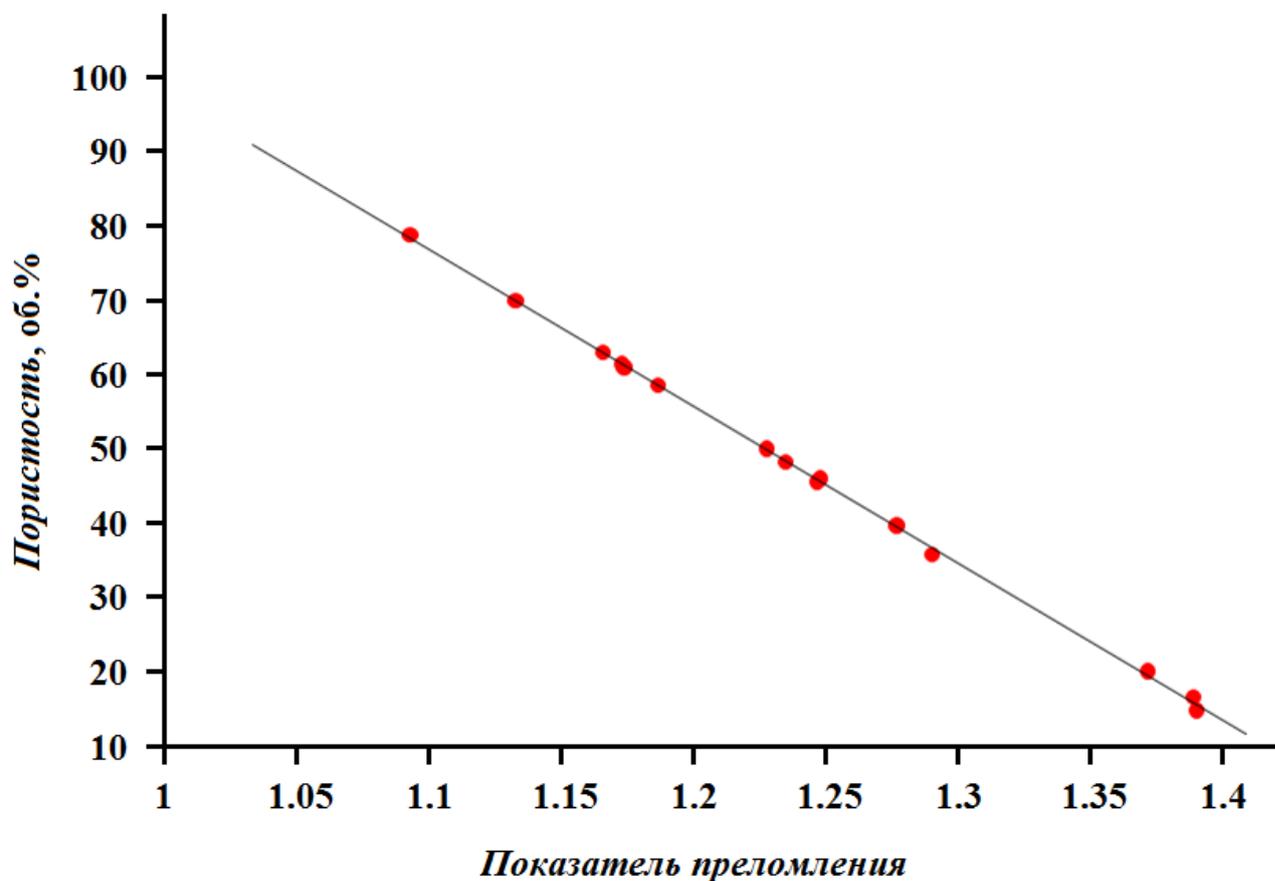
**Рис. 3.25.** Кривые светопроектирования силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой ППГ-4000 различной концентрации ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ):  
**1** – стекло без покрытия; **2** – 0.5 мас.%; **3** – 1.0 мас.%; **4** – 2.0 мас.%; **5** – 4.0 мас.%



**Рис. 3.26.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавкой F127 различной концентрации ( $T = 100^\circ\text{C}$ ):  
 1 – стекло без покрытия; 2 – 0.5 мас.%; 3 – 1.5 мас.%; 4 – 2.0 мас.%; 5 – 4.0 мас.%

Как видно из рис. 3.24–3.26 для полученных нанокомпозитов наблюдается аналогичная тенденция при изменении концентрации, как в случае с добавкой АЛМ-10 (рис. 3.23): все нанокомпозитные плёнки являются прозрачными, поскольку во всех случаях соответствующие кривые светопропускания стёкол с покрытиями лежат выше кривой светопропускания стекла. Однако светопропускание стёкол с нанокомпозитными покрытиями не превышает 94.0%. Очевидно, это связано с малой разницей показателя преломления стекла и покрытия. Чтобы увеличить разницу между показателями преломления стекла и покрытия (покрытие должно иметь значительно меньший показатель преломления, чем стекло) и достигнуть хорошего просветляющего эффекта необходимо органические добавки в органо-неорганических покрытиях заменить на воздух, который имеет наименьший показатель преломления ( $n = 1$ ).

На рис. 3.27 представлен график зависимости объёмного содержания воздуха в нанопорах плёнки диоксида кремния от показателя преломления.



**Рис. 3.27.** Зависимость содержания воздуха (об.%) в нанопорах просветляющего покрытия, полученного на основе SiO<sub>2</sub>, от показателя преломления

Из рис. 3.27 следует, что для достижения показателя преломления 1.20–1.33 просветляющее нанопористое покрытие из диоксида кремния должно содержать в порах 30.0–55.0 об.% воздуха. При этом размер пор не должен превышать 100 нм, так как по закону Рэлея будет наблюдаться рассеяние света, и плёнка помутнеет. Лучше, если размер пор не превышает 1/10 длины волны солнечного излучения. Если принять, что максимум энергии солнечного излучения приходится на диапазон длин волн 500–600 нм, то оптимальный размер пор не должен превышать 60 нм.

### 3.3. Термогравиметрический анализ органических добавок

Так как органическую добавку в органо-неорганическом покрытии необходимо заменить на воздух для получения мезопористого нанокомпозитного покрытия, то лучшим способом является нагревание при повышенной температуре (300–500°C), при которой происходит термическое разложение органических соединений. С этой целью нами был осуществлён термогравиметрический (ТГ) анализ соответствующих добавок. В качестве примеров на рис. 3.28–3.32 представлены ТГ-кривые добавок ПММА, АЛМ-10, ППГ-425, ППГ-4000 и F127, соответственно.

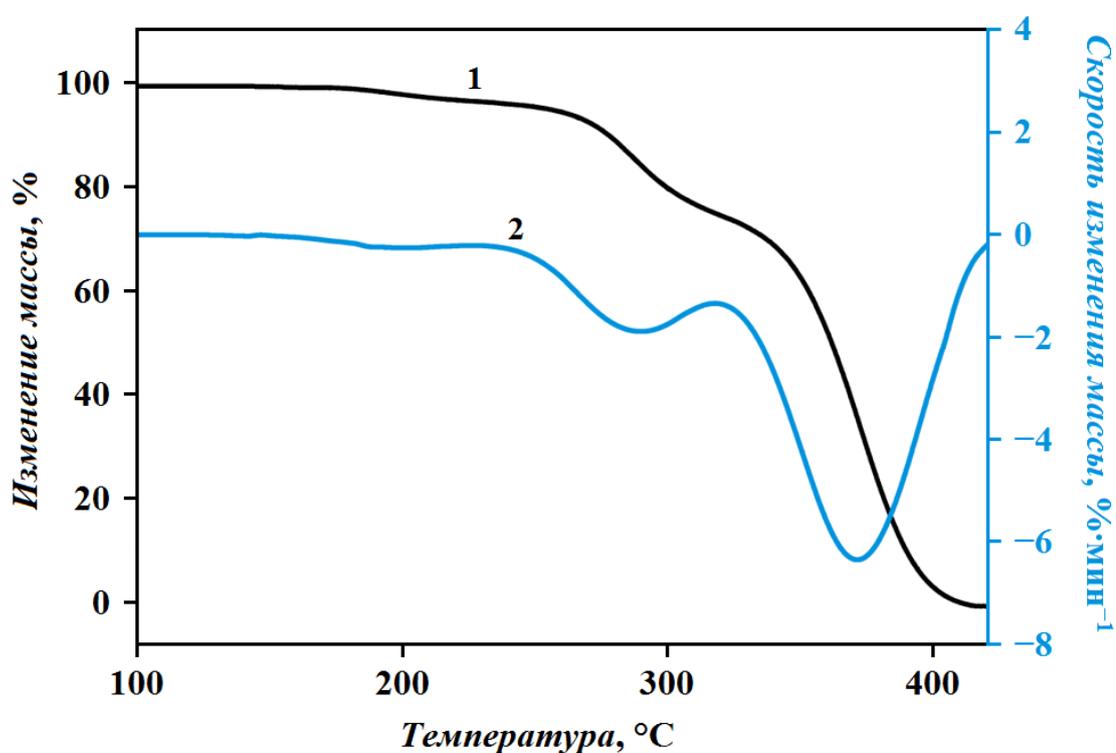


Рис. 3.28. ТГ-кривые добавки ПММА: 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

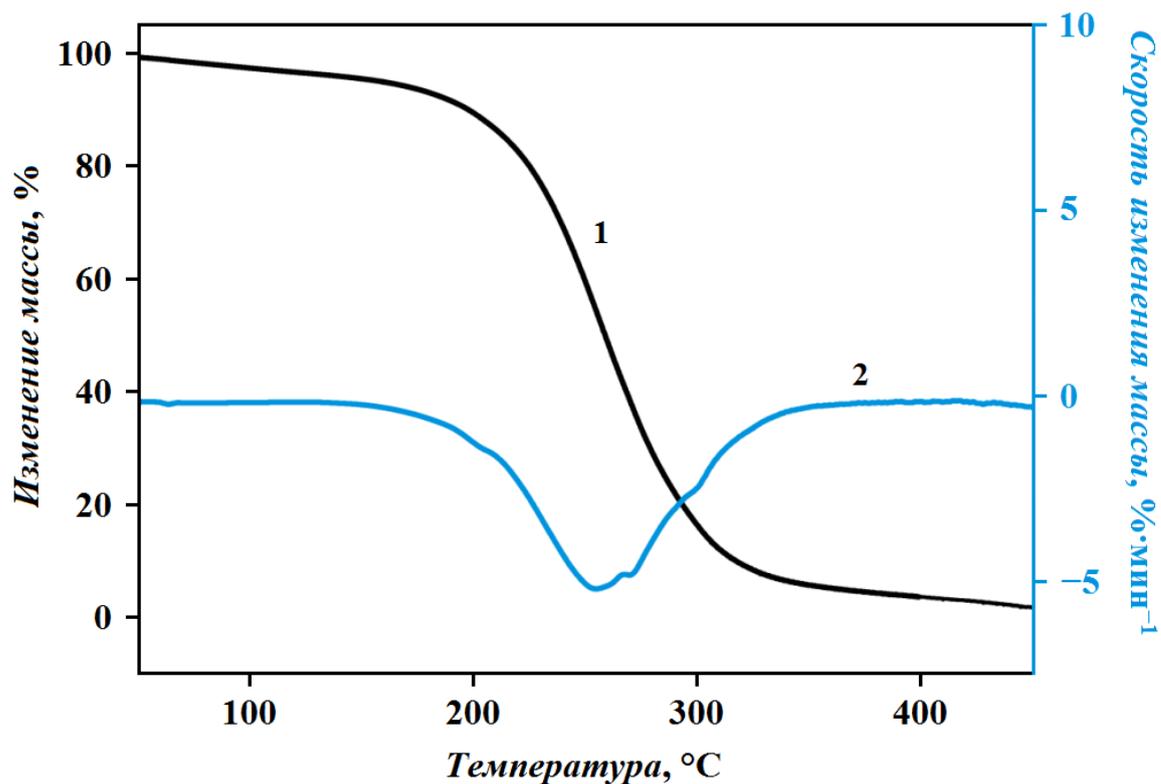


Рис. 3.29. ТГ-кривые добавки АЛМ-10: 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

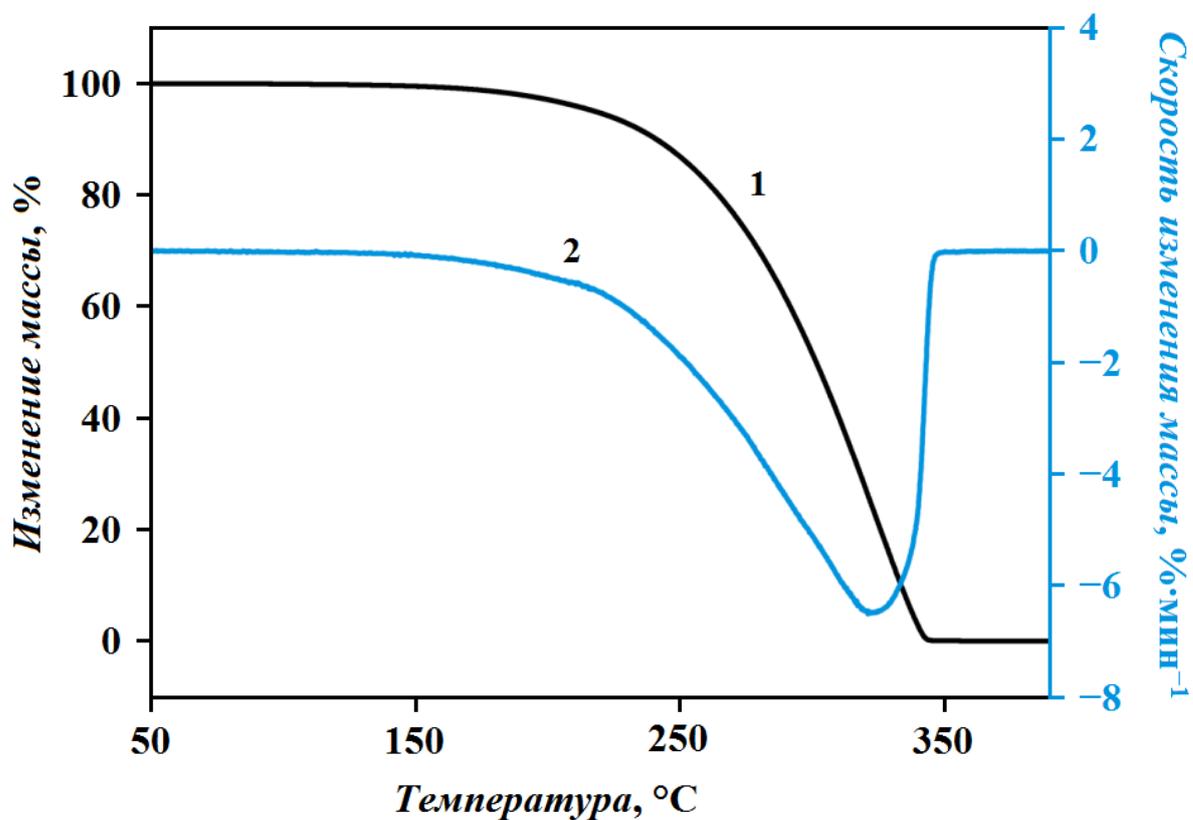


Рис. 3.30. ТГ-кривые добавки ППГ-425: 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

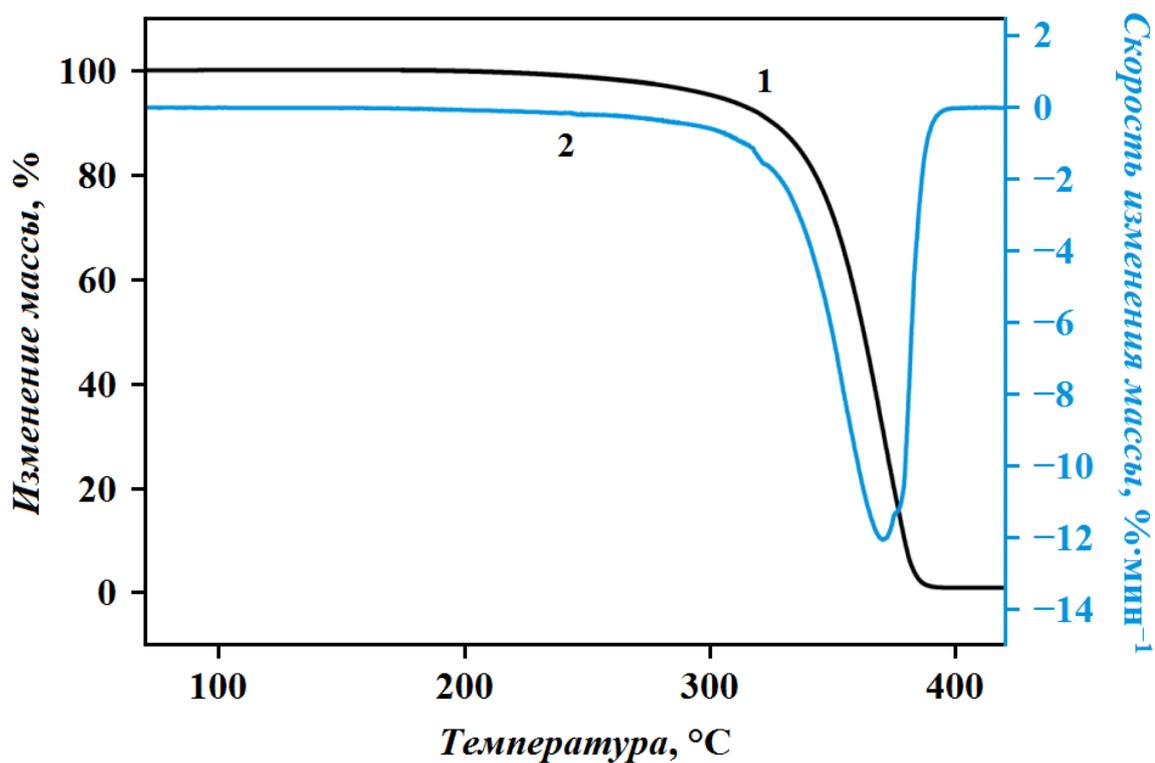


Рис. 3.31. ТГ-кривые добавки ППГ-4000: 1 – интегральная кривая;  
2 – дифференциальная кривая

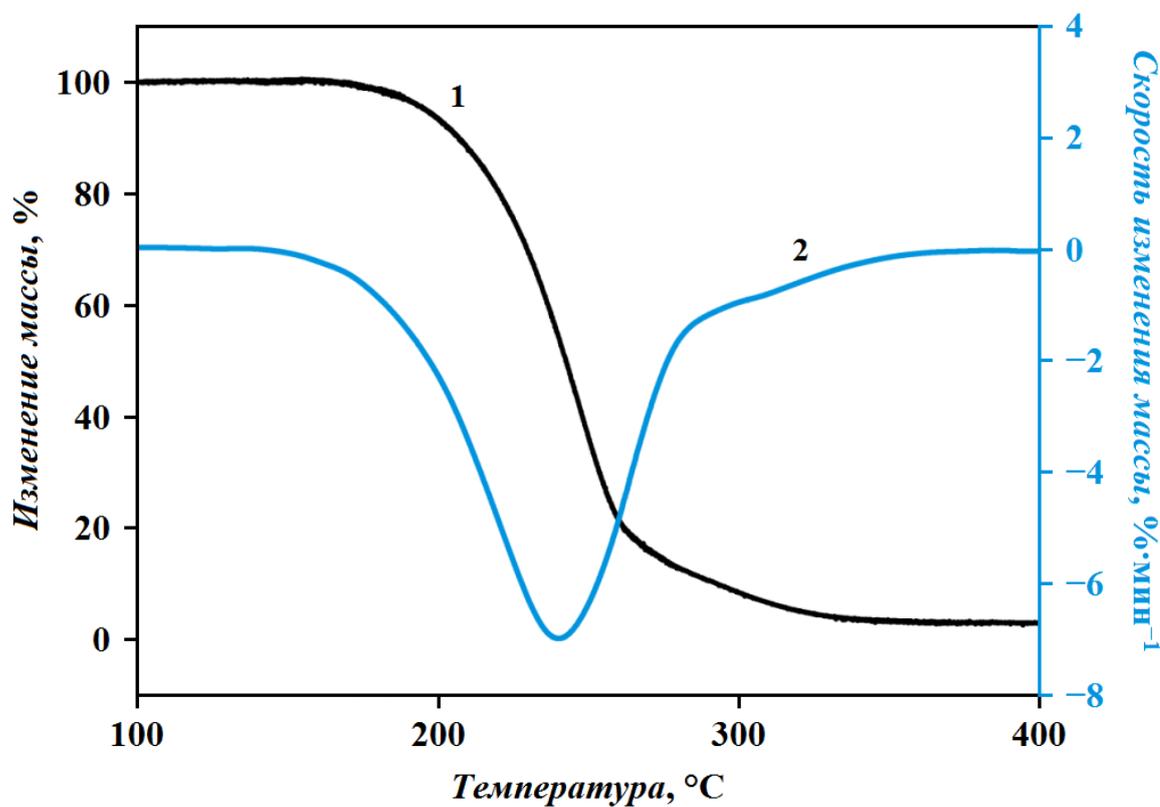


Рис. 3.32. ТГ-кривые добавки F127: 1 – интегральная кривая; 2 – дифференциальная кривая

Результаты ТГ-анализа соответствующих добавок приведены в табл. 6. Из табл. 6 видно, что все добавки полностью распадаются до  $T = 400^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, добавка ППГ-425 обладает меньшей термической стабильностью по сравнению с ППГ-4000 – аналогичной добавкой большей молекулярной массы. Вероятно, данные олигоэфиры начинают распадаться с концов цепи, и скорость распада уменьшается при увеличении молекулярной массы ППГ. Таким образом, использование добавок ПММА, АЛМ-10, ППГ-425 и F127 в золь-композиции  $\text{SiO}_2$  для просветляющего покрытия должно обеспечить максимальный просветляющий эффект стекла уже при  $T = 350^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 6

Результаты термогравиметрического анализа органических добавок

Добавка	Температура начала термического распада $T_0, ^{\circ}\text{C}$	Температура максимальной скорости изменения массы $T_{\text{max}}, ^{\circ}\text{C}$
ПММА	157	320
АЛМ-10	145	255
ППГ-425	150	340
ППГ-4000	210	370
F127	150	240

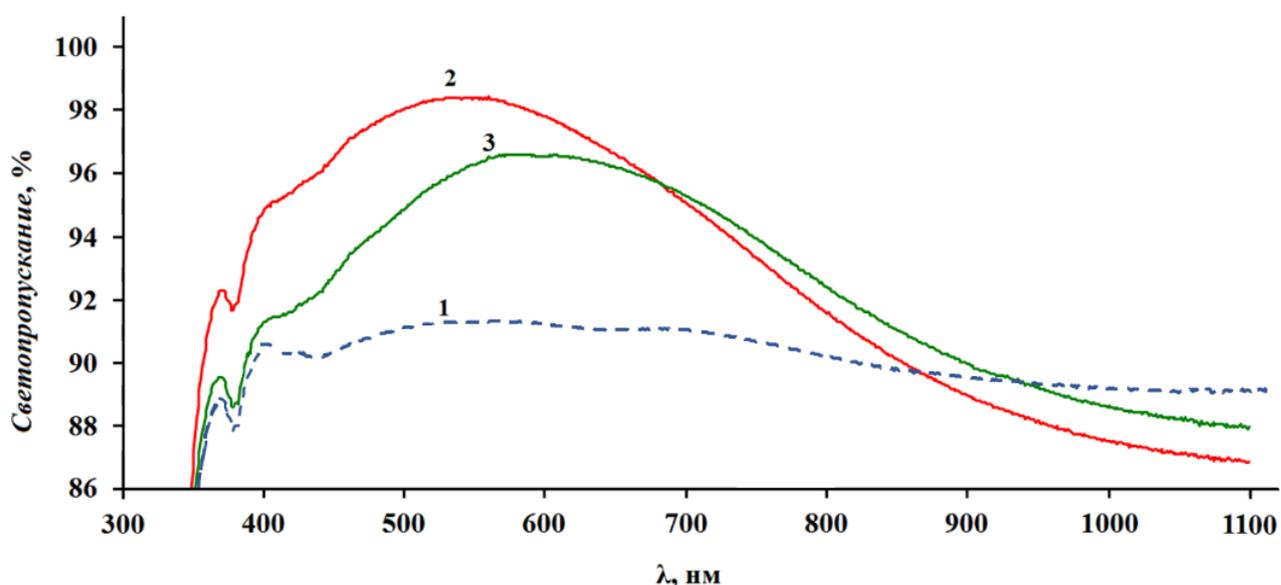
### 3.4. Получение нанопористых просветляющих покрытий.

#### Изучение зависимости светопропускания от различных параметров

После термического отжига нанокомпозитных покрытий с органическими добавками были изучены спектральные характеристики полученных пористых покрытий.

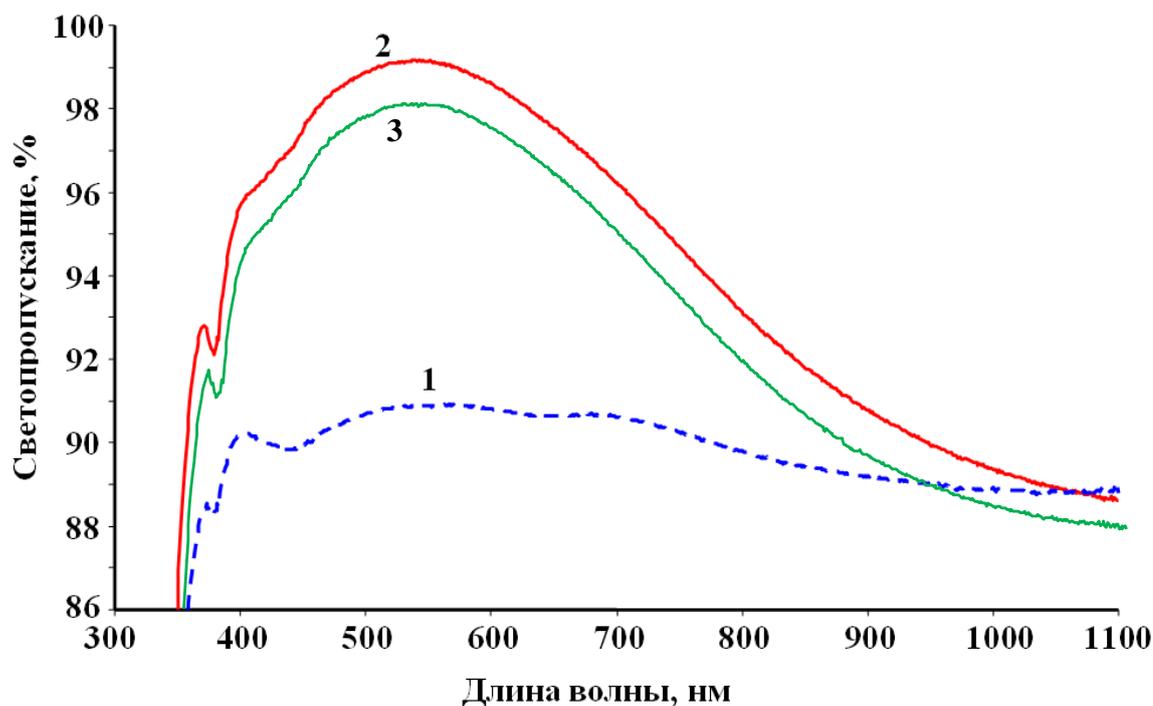
### 3.4.1. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ , ПММА и сополимеров ММА

На рис. 3.33 и 3.34 приведены кривые светопропускания стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными после термического отжига нанокompозитных покрытий на основе золя диоксида кремния, содержащего наночастицы типа «ядро-оболочка». Ядром являются наночастицы ПММА и сополимеров ММА с ДМАЭМАК и МОПТМС размером  $\sim 80$  и  $70$  нм, соответственно; оболочка –  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 3.33.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя  $\text{SiO}_2$  и ПММА ( $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 2.0 мас.%, размер частиц 80 нм

Как видно из приведённого рис. 3.33, введение в золь  $\text{SiO}_2$  наночастиц ПММА приводит к увеличению светопропускания, максимальное значение которого (98.5%) достигается при 1.0 мас.% частиц ПММА. Важно отметить, что при содержании в золе  $\text{SiO}_2$  2.0 мас.% наночастиц ПММА наблюдается снижение максимума светопропускания по сравнению с 1.0 мас.%. На рис. 3.34 также наблюдается высокое светопропускание стекла с покрытием, однако введение в золь 5.0 мас.% наночастиц сополимера ММА:ДМАЭМАК даёт просветление выше практически на 2.0%, чем введение 10.0 мас.% наночастиц сополимера ММА:МОПТМС.

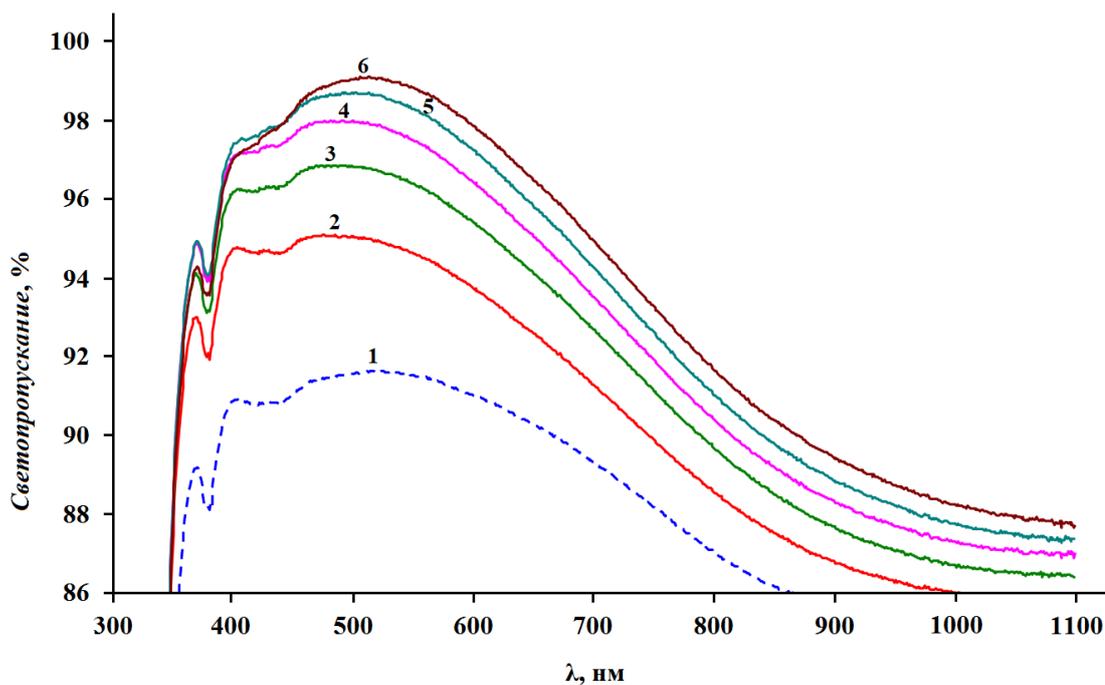


**Рис. 3.34.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стекла с покрытием, полученного из золя  $\text{SiO}_2$  и сополимера MMA ( $T = 500^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 5.0 мас.% MMA:DMAЭМАК; размер частиц 70 нм; **3** – 10.0 мас.% MMA:МОПТМС; размер частиц 70 нм

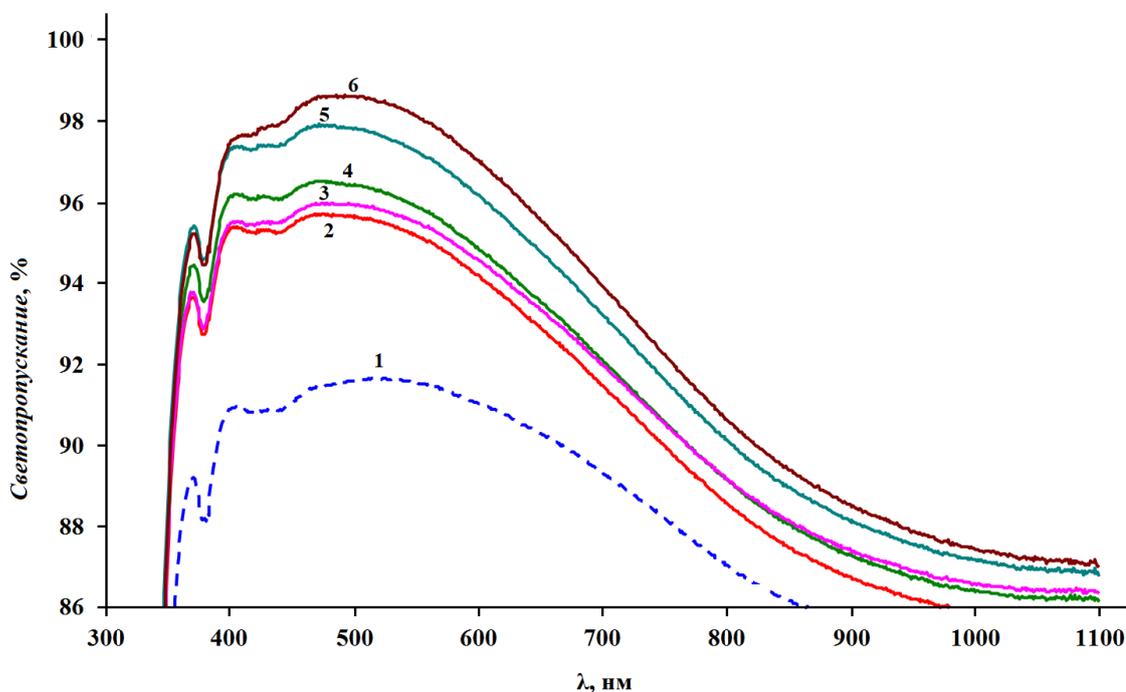
Далее на примере мезопористых покрытий, полученных удалением органической добавки из органо-неорганических композиций, синтезированных методом *EISA*, рассмотрим влияние различных параметров (концентрации и ММ органической добавки, температуры удаления органической добавки, вязкости золь-композиции) на максимум светопропускания стекла с покрытием.

### **3.4.2. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и АЛМ-10;7;2**

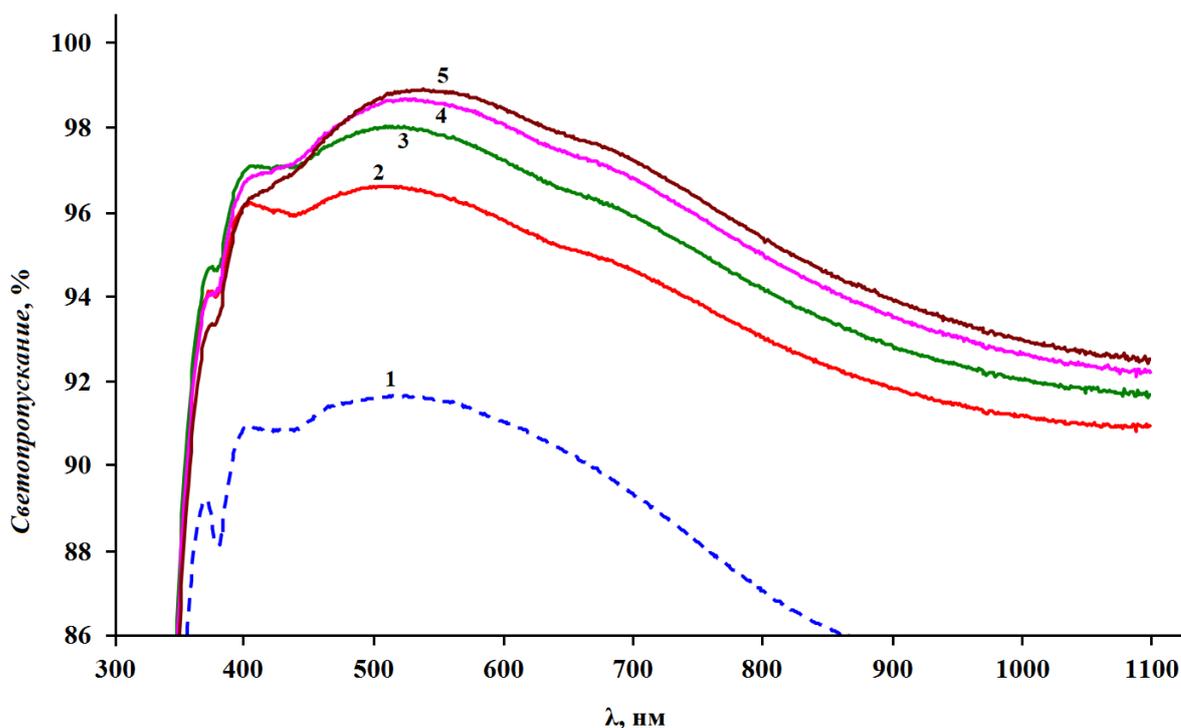
На рис. 3.35–3.37 представлены кривые светопропускания стёкол без покрытия (кривая **1**) и с двусторонними однослойными покрытиями на основе нанопористого диоксида кремния. Эти покрытия получены из золь-композиций диоксида кремния с добавками АЛМ-10 (рис. 3.35), АЛМ-7 (рис. 3.36) и АЛМ-2 (рис. 3.37).



**Рис. 3.35.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из зольей  $\text{SiO}_2$  с добавкой АЛМ-10 различной концентрации ( $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.5 мас.%; **4** – 2.0 мас.%; **5** – 2.5 мас.%; **6** – 3.0 мас.%



**Рис. 3.36.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из зольей  $\text{SiO}_2$  с добавкой АЛМ-7 различной концентрации ( $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.2 мас.%; **4** – 1.5 мас.%; **5** – 2.0 мас.%; **6** – 3.0 мас.%



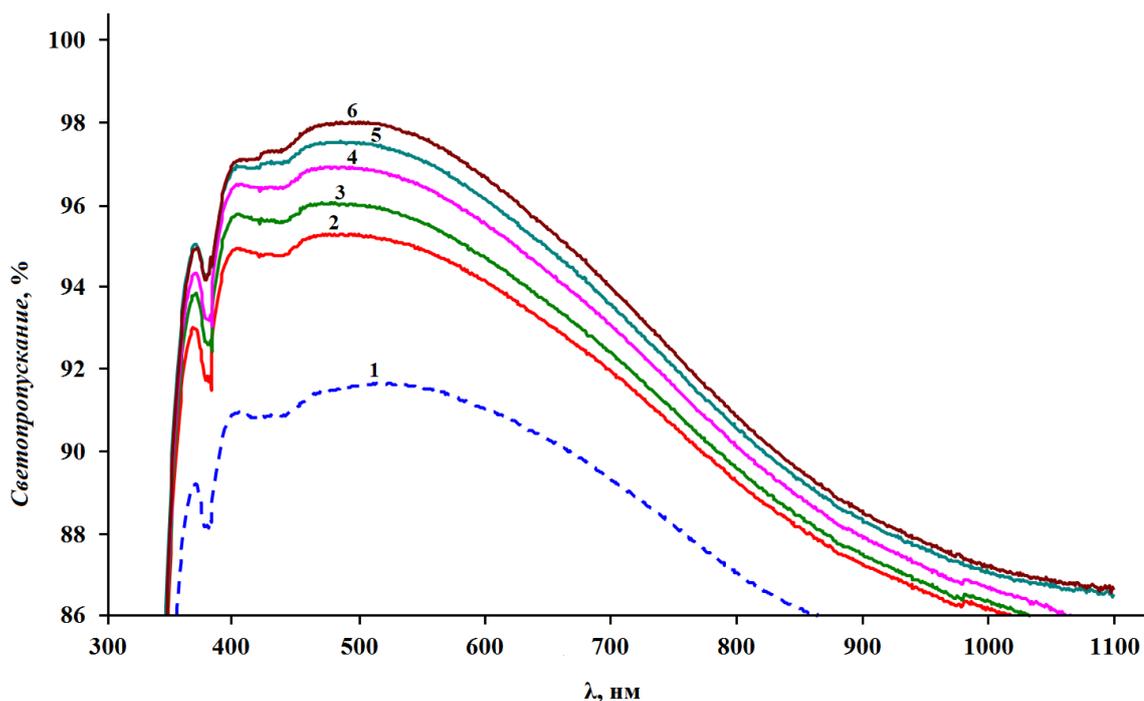
**Рис. 3.37.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавкой АЛМ-2 различной концентрации ( $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.5 мас.%; **4** – 2 мас.%; **5** – 3.0 мас.%

Из рис. 3.35–3.37 видно, что введение всех трёх ПАВ в золь  $\text{SiO}_2$  способствует образованию на стекле прозрачных покрытий с высоким просветляющим эффектом. Чем выше на кривой максимальное значение светопропускания при длинах волн 480–490 нм, тем, как правило, выше светопропускание образца во всём изученном интервале длин волн 300–1100 нм. Максимальный просветляющий эффект (99.0%) стекла с покрытием наблюдается при введении в золь диоксида кремния 3.0 мас.% ПАВ.

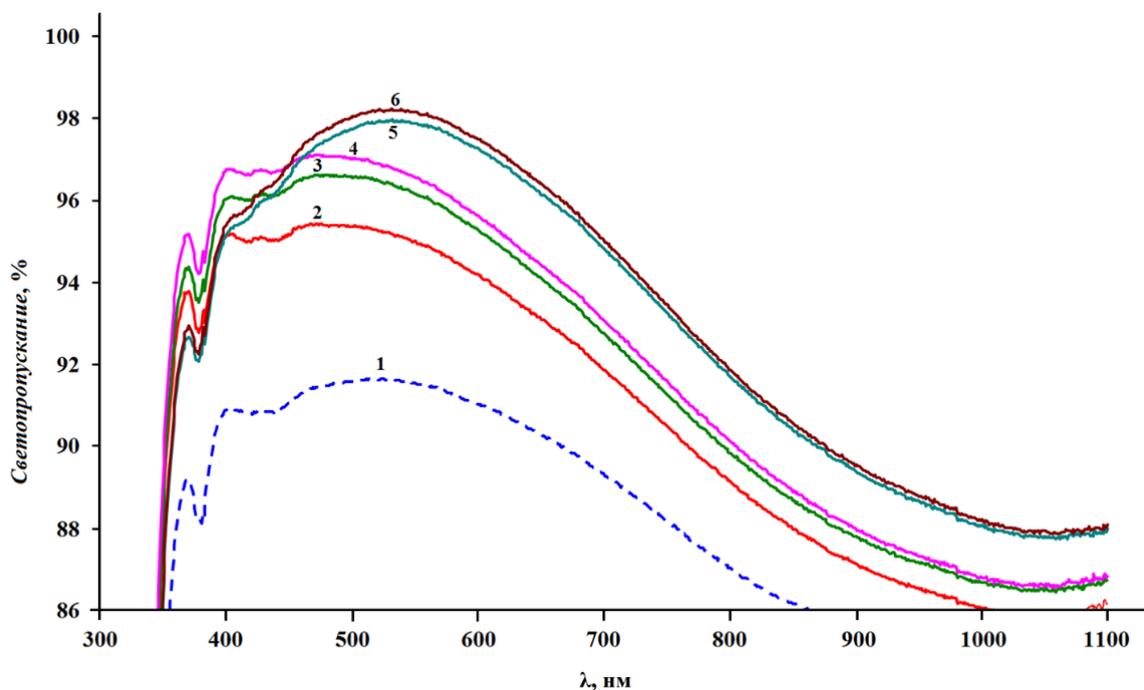
Если добавки АЛМ-10 и АЛМ-7 в золе  $\text{SiO}_2$  приводят к покрытиям стекла примерно с одинаковыми просветляющими эффектами (рис. 3.35, 3.36), то введение добавки АЛМ-2 даёт два существенных отличия (рис. 3.37). Во-первых, при небольших концентрациях АЛМ-2, равных 1.0 мас.%, этот ПАВ более эффективен, чем АЛМ-10 и АЛМ-7, что следует из максимумов на кривых светопропускания: 98.5% (рис. 3.37, кривая **2**) и 95.0% (рис. 3.35, кривая **2**), 95.5% (рис. 3.36, кривая **2**). Во-вторых, для практического использования стёкол

с просветляющими покрытиями важное значение имеет не только максимальное значение на кривых светопропускания при определённой длине волны, но и среднее значение светопропускания в определённом интервале длин волн, например, в области спектра 400–800 нм или в интервале 400–1100 нм. Среднее арифметическое светопропускания стекла с покрытием из золя с АЛМ-2 в видимой области спектра (рис. 3.37, кривая **5**) равно 97.2%, из золя с АЛМ-10 – 96.2% (рис. 3.35, кривая **6**), из золя с АЛМ-7 – 95.6% (рис. 3.36, кривая **6**) в интервале длин волн 400–1100 нм, АЛМ-2 – 95.7%, АЛМ-10 – 93.3%, АЛМ-7 – 92.6%. То есть среднее арифметическое светопропускания стекла с покрытиями из золя диоксида кремния с АЛМ-2 в интервалах длин волн 400–800 нм и 400–1100 нм выше, чем для стёкол с покрытиями из золь с добавками АЛМ-10 и АЛМ-7. Отметим, что для стекла без просветляющего покрытия величина среднего светопропускания в интервале 400–800 нм равна 91.0%, а в интервале 400–1100 нм – 88.2%, что на 4.0–6.0% меньше соответствующих величин для стёкол с однослойными просветляющими покрытиями на основе нанопористого диоксида кремния.

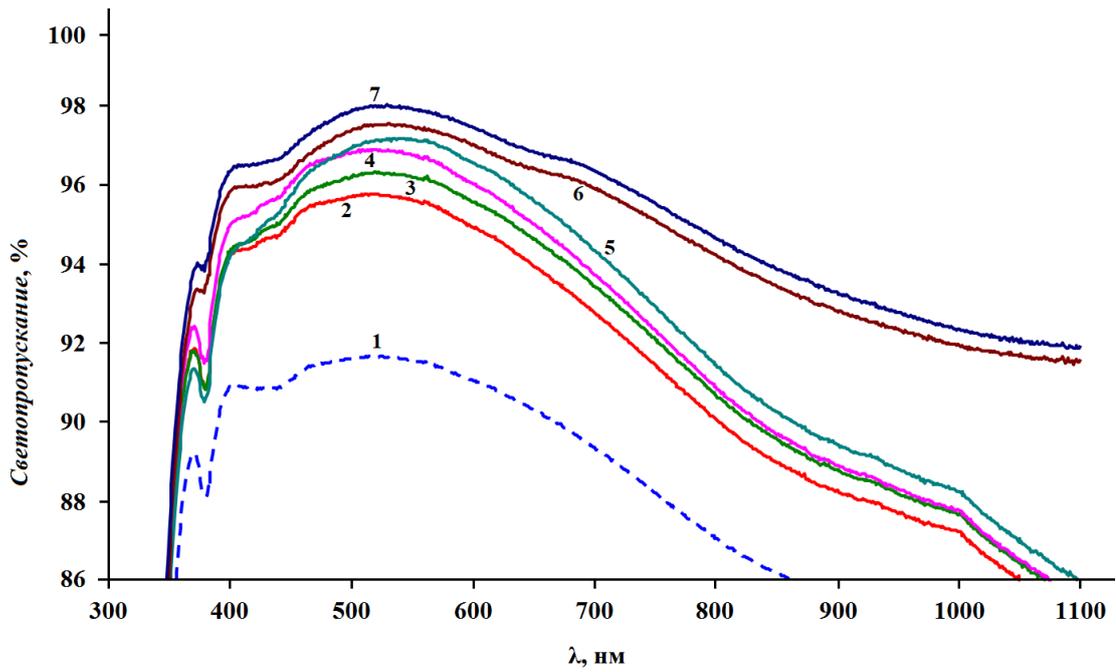
На рис. 3.38–3.40 и 3.41–3.43 представлены аналогичные кривые светопропускания просветляющих покрытий, полученных при температурах отжига нанокмпозитов  $T = 500^{\circ}\text{C}$  и  $T = 300^{\circ}\text{C}$ , соответственно. Таким образом, при введении в золь-композицию добавок АЛМ-10, АЛМ-7 и АЛМ-2 концентрацией 3 мас.% можно получить нанопористое просветляющее покрытие на силикатном стекле с максимумом светопропускания выше 98% при температуре  $T = 300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ .



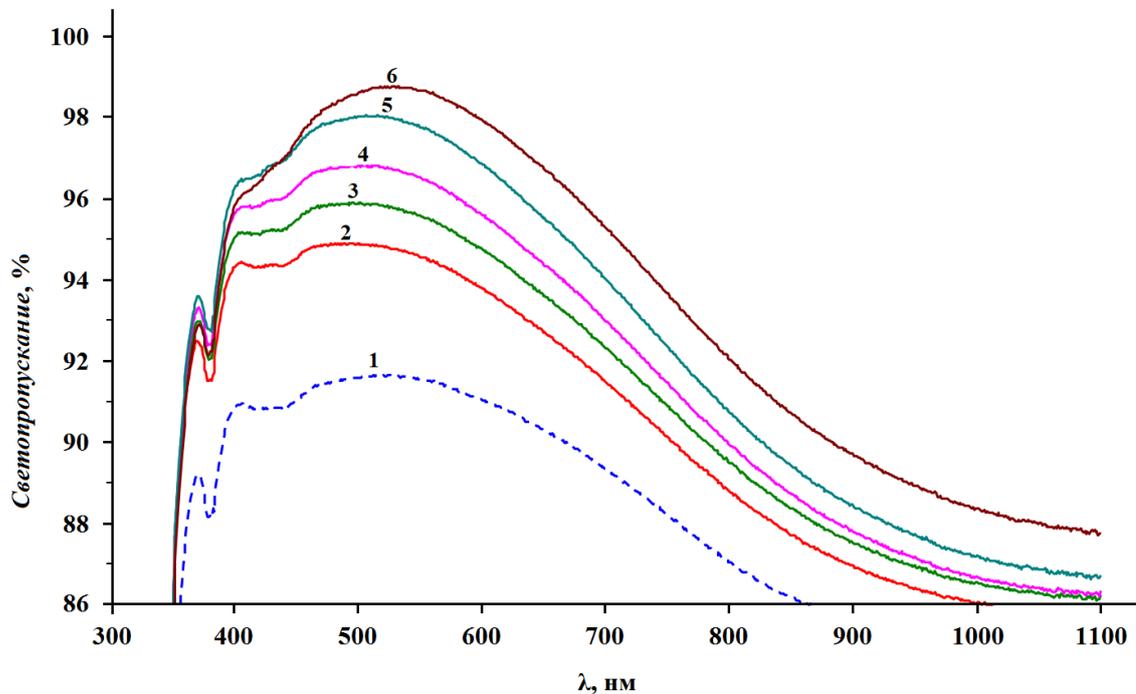
**Рис. 3.38.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из зольей SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-10 различной концентрации ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.2 мас.%; **4** – 1.5 мас.%; **5** – 1.7 мас.%; **6** – 2.0 мас.%



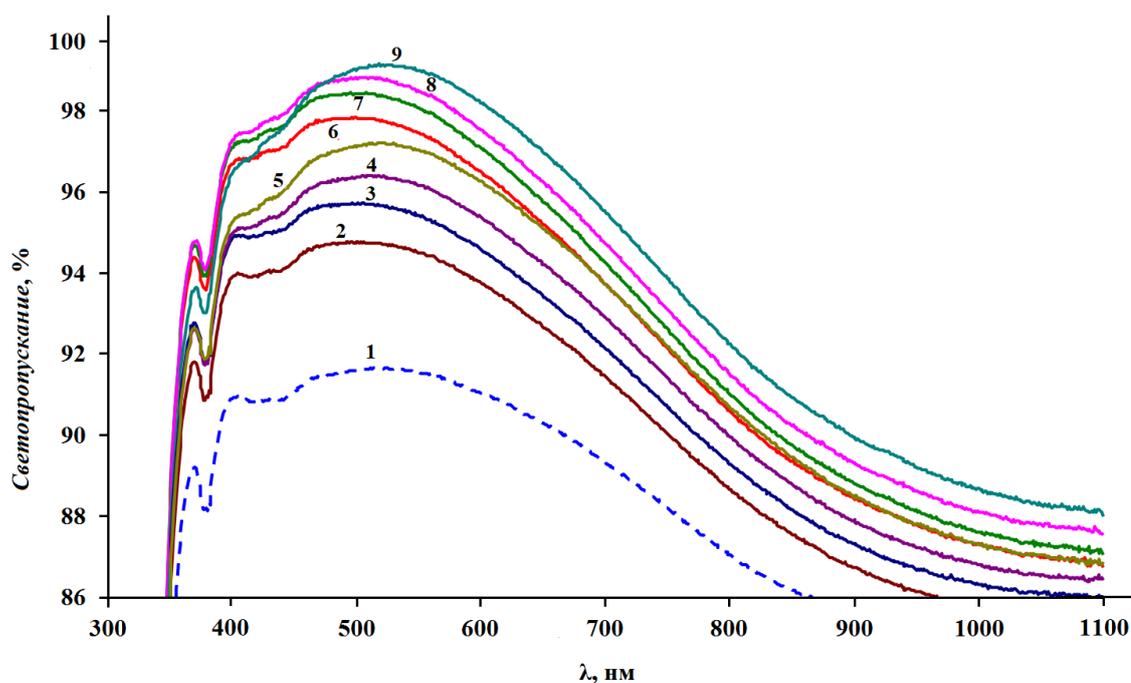
**Рис. 3.39.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из зольей SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-7 различной концентрации ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.2 мас.%; **4** – 1.5 мас.%; **5** – 1.7 мас.%; **6** – 2.0 мас.%



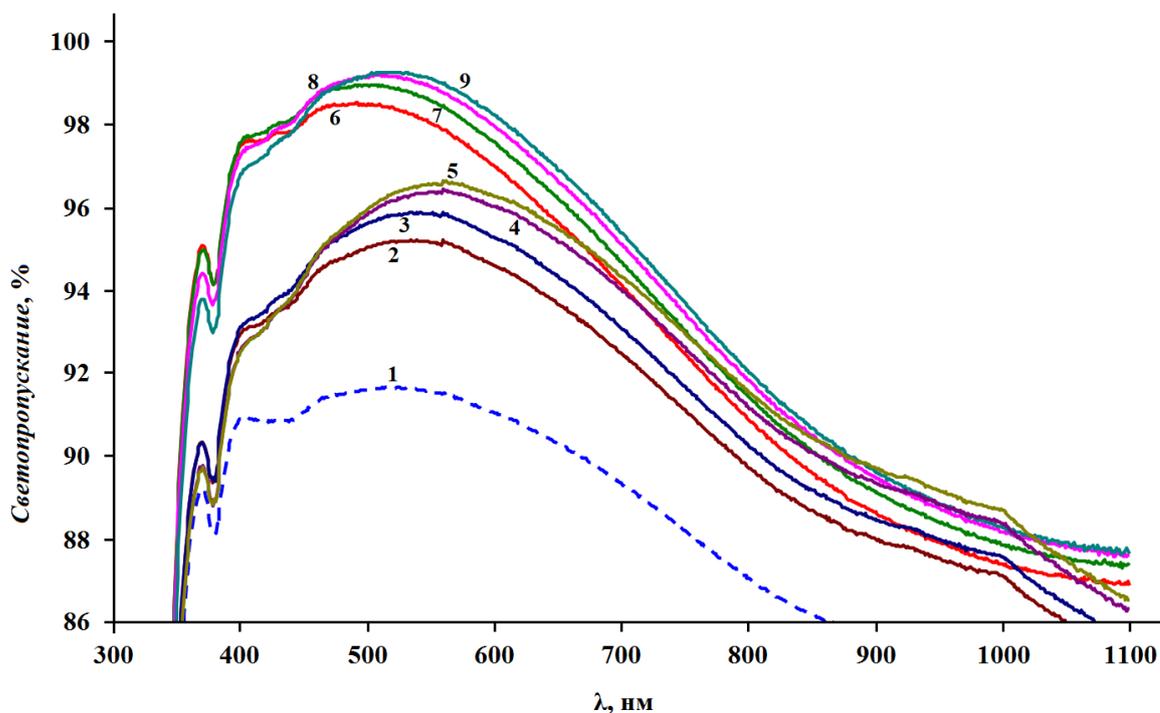
**Рис. 3.40.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-2 различной концентрации ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 0.4 мас.%; **3** – 0.6 мас.%; **4** – 0.8 мас.%; **5** – 1.0 мас.%; **6** – 1.5 мас.%; **7** – 2.0 мас.%



**Рис. 3.41.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-10 различной концентрации ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 1.0 мас.%; **3** – 1.2 мас.%; **4** – 1.5 мас.%; **5** – 2.0 мас.%; **6** – 3.0 мас.%



**Рис. 3.42.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-7 различной концентрации ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 0.4 мас.%; **3** – 0.6 мас.%; **4** – 0.9 мас.%; **5** – 1.1 мас.%; **6** – 1.3 мас.%; **7** – 1.5 мас.%; **8** – 2.0 мас.%; **9** – 3.0 мас.%

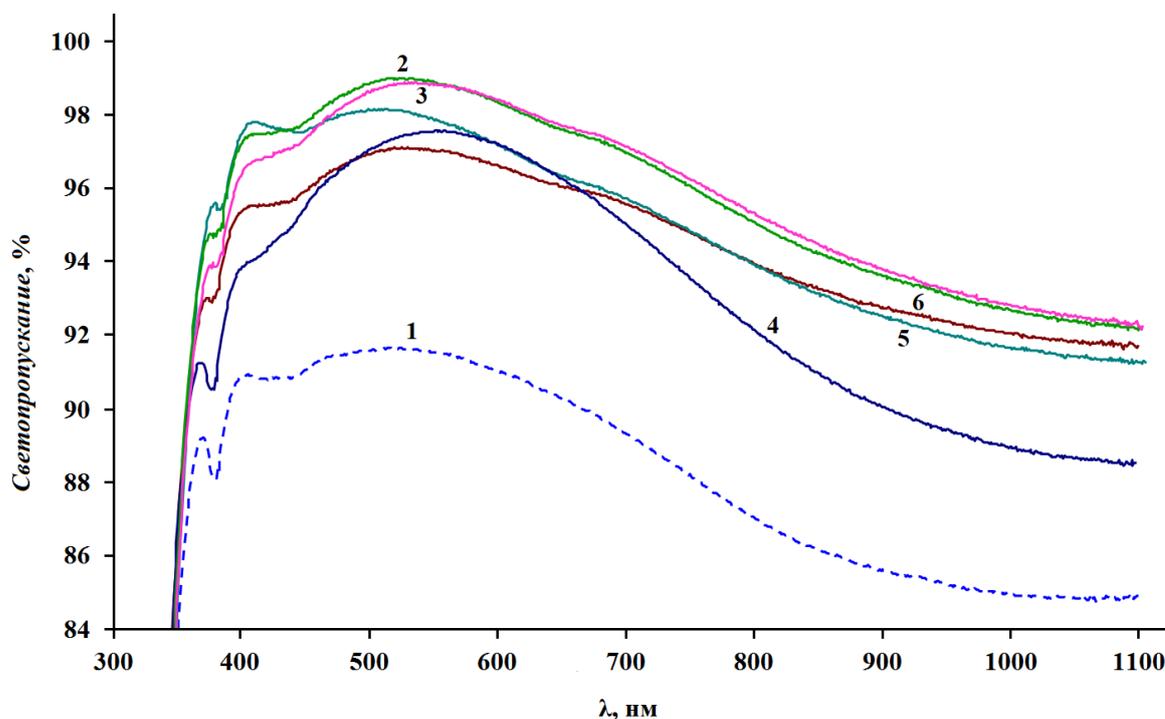


**Рис. 3.43.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой АЛМ-2 различной концентрации ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 0.4 мас.%; **3** – 0.6 мас.%; **4** – 0.8 мас.%; **5** – 1.0 мас.%; **6** – 1.5 мас.%; **7** – 2.0 мас.%; **8** – 2.5 мас.%; **9** – 3.0 мас.%

### 3.4.3. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и ППГ 425–4000

Нами было установлено [130], что светопропускание стекла с покрытием зависит от таких параметров, как изменение концентрации добавки в золе, от молекулярной массы добавки, а так же от температуры отжига покрытия. Рассмотрим влияние каждого параметра по отдельности на примере олигоэфиров ППГ с молекулярной массой 400–4000.

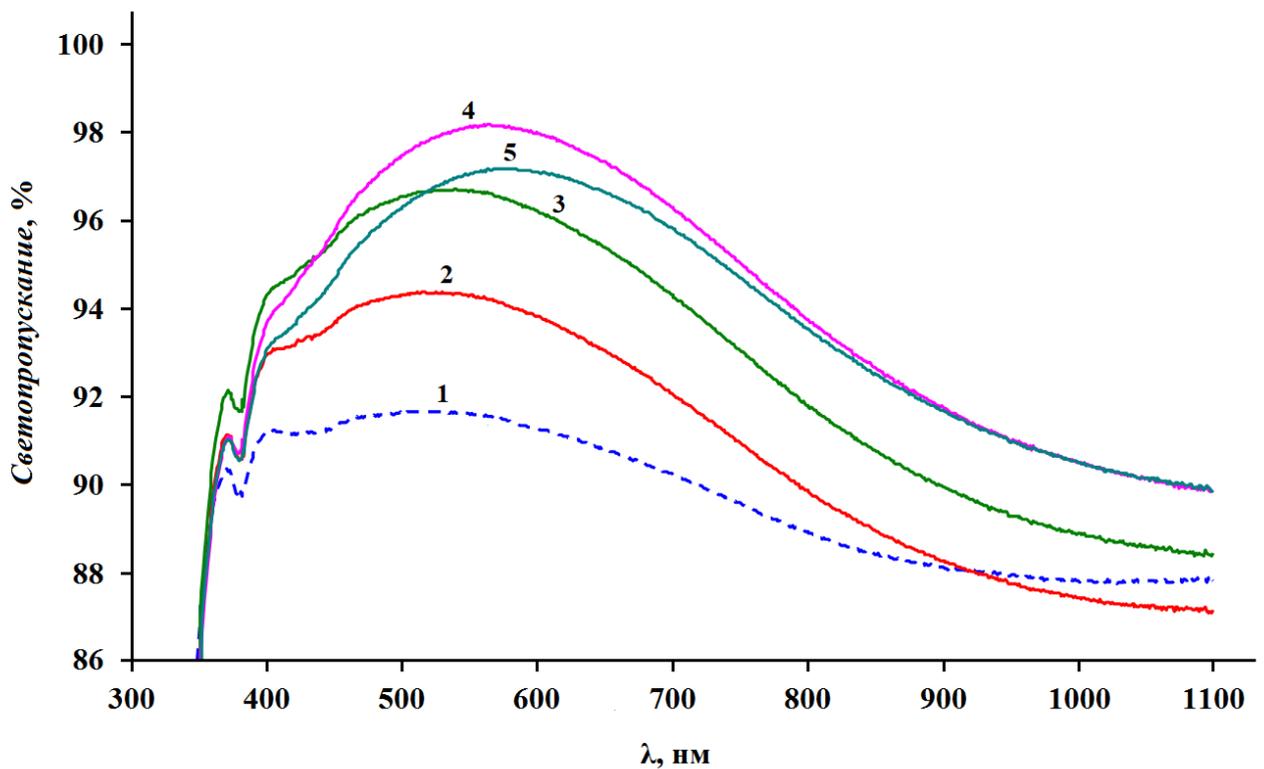
На рис. 3.44 показано, что при температуре отжига  $T = 400^\circ\text{C}$  нанокompозитного покрытия, содержащего ППГ 425–4000  $C = 3.0$  мас.% позволяет получить просветляющие покрытия с максимумом светопропускания 97.0–99.0%.



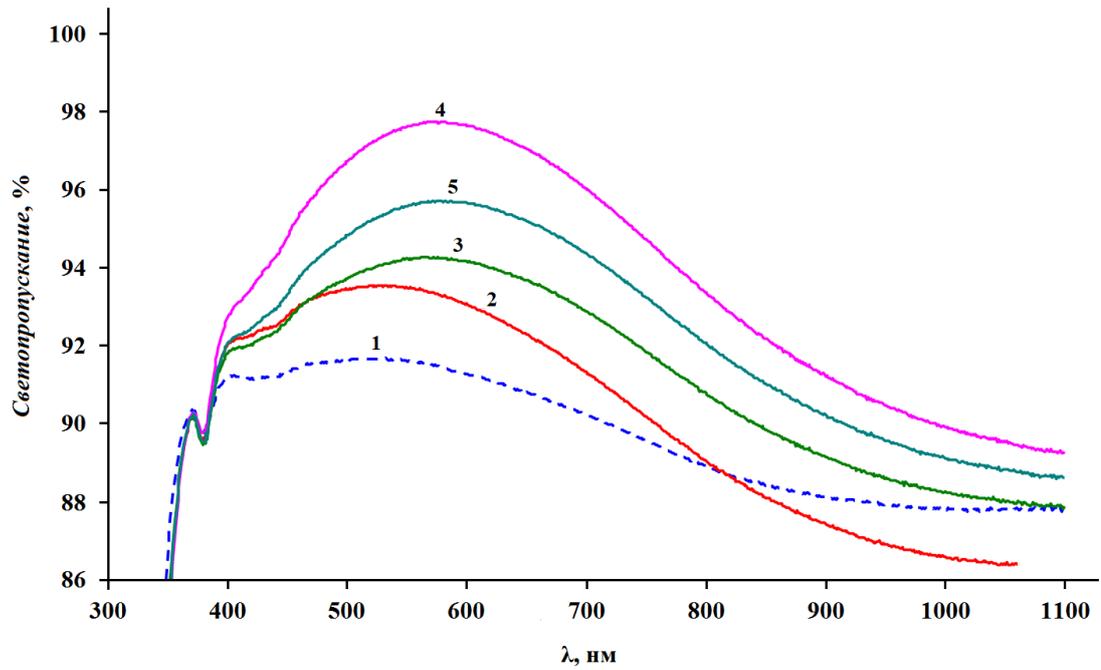
**Рис. 3.44.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ различной молекулярной массой ( $C = 3.0$  мас.%;  $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – ППГ-4000; **3** – ППГ-2700; **4** – ППГ-1000; **5** – ППГ-725; **6** – ППГ-425

Рассмотрим светопропускание стёкол с покрытиями, полученными при температуре отжига  $T = 200^\circ\text{C}$  нанокompозитных покрытий на основе золя  $\text{SiO}_2$  и добавки ППГ различной молекулярной массы (рис. 3.45–3.49).

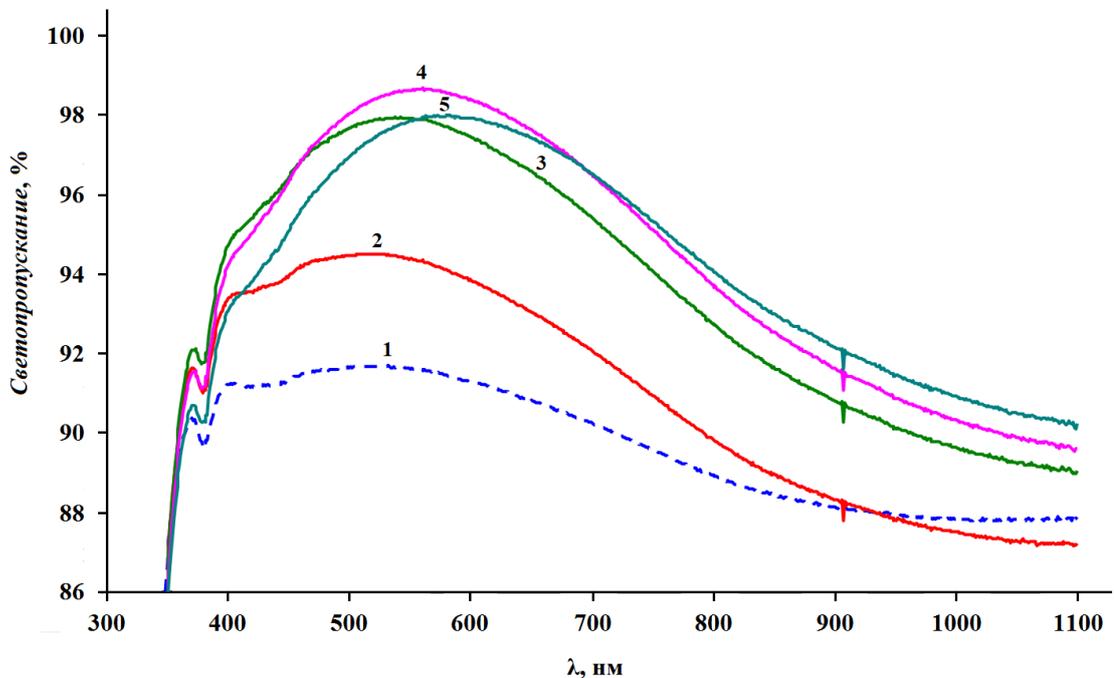
Во-первых, светопропускание стекла с покрытием зависит от концентрации добавки в золе и существует оптимальная концентрация для каждой добавки. Так, для ППГ-425; ППГ-725 и ППГ-1000 оптимальная концентрация составила 6.0 мас.%, при которой достигается максимальное значение светопропускания 98.2% – 560 нм,  $n = 1.28$  (рис. 3.45, кривая **4**), 97.7% – 580 нм,  $n = 1.29$  (рис. 3.46, кривая **4**), 98.7% – 570 нм, 1.26 (рис. 3.47, кривая **4**), соответственно. Для ППГ с большей молекулярной массой 2700 и 4000 максимальное светопропускание 97.9% (605 нм,  $n = 1.29$ ) (рис. 3.48, кривая **3**) и 97.5% (620 нм,  $n = 1.30$ ) при 4.0 мас.% достигается при концентрации 4.0 мас.% (рис. 3.49, кривая **3**).



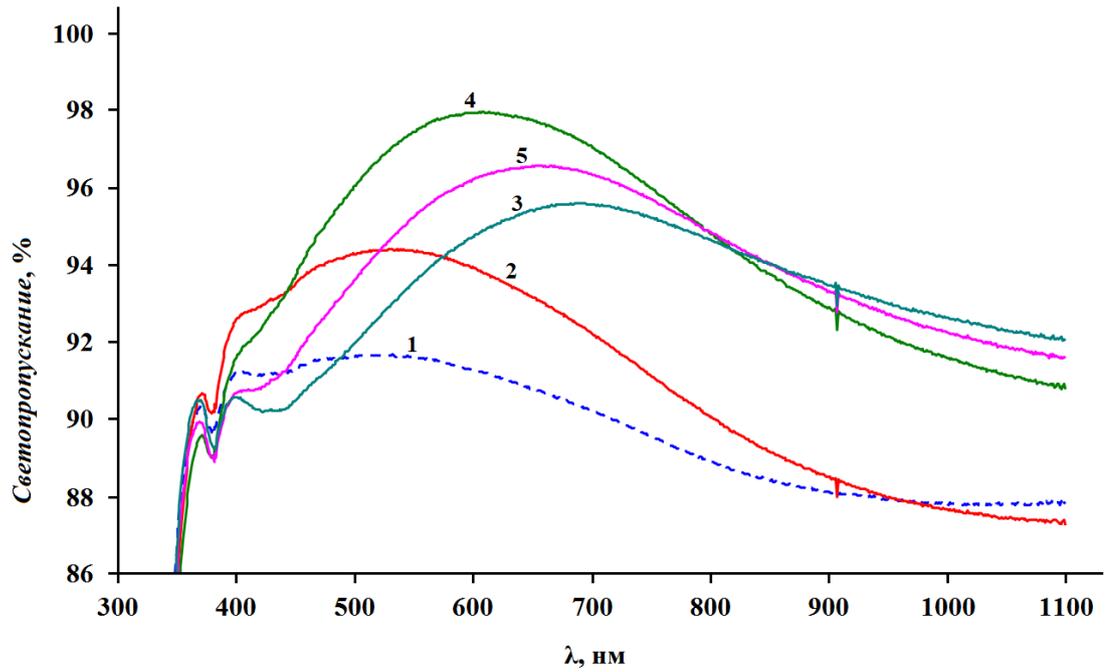
**Рис. 3.45.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золей  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ-425 различной концентрации ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 2.0 мас.%; **3** – 4.0 мас.%; **4** – 6.0 мас.%; **5** – 8.0 мас.%



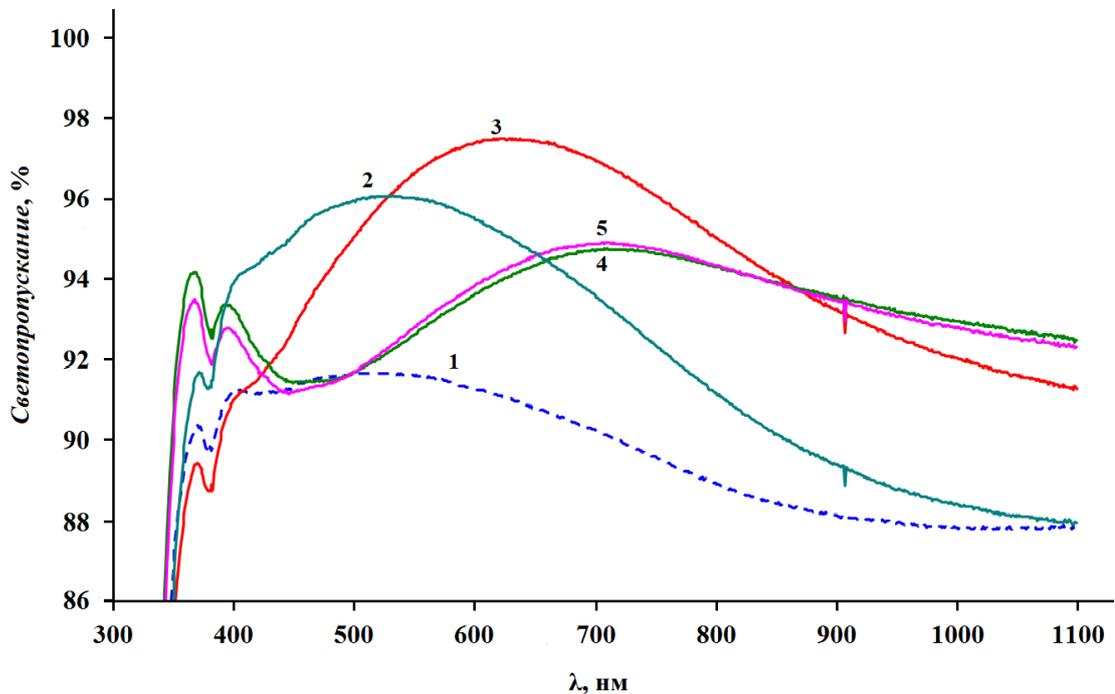
**Рис. 3.46.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ-725 различной концентрации ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): 1 – стекло без покрытия; 2 – 2.0 мас.%; 3 – 4.0 мас.%; 4 – 6.0 мас.%; 5 – 8.0 мас.%



**Рис. 3.47.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ-1000 различной концентрации ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): 1 – стекло без покрытия; 2 – 2.0 мас.%; 3 – 4.0 мас.%; 4 – 6.0 мас.%; 5 – 8.0 мас.%



**Рис. 3.48.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ-2700 различной концентрации ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 2.0 мас.%; **3** – 4.0 мас.%; **4** – 6.0 мас.%; **5** – 8.0 мас.%



**Рис. 3.49.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с нанопористыми покрытиями, полученными из золь  $\text{SiO}_2$  с добавкой ППГ-4000 различной концентрации ( $T = 200^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 2.0 мас.%; **3** – 4.0 мас.%; **4** – 6.0 мас.%; **5** – 8.0 мас.%

Наличие максимального просветления стекла с нанопористым покрытием, полученным из золя с оптимальной концентрацией органической добавки можно объяснить следующим образом. На начальной стадии золь-гель процесса, когда золь наносится на стекло, происходит испарение растворителя, воды и формирование твёрдой плёнки. При этом наблюдается физико-химическое явление – самопроизвольное микроразделение неорганической и органической фаз, и твёрдая плёнка представляет собой органо-неорганический композит, состоящий из микрообъёмов соответствующих фаз. Оптимальная концентрация олигоэфира в золе определяется отношением концентраций диоксида кремния и добавки. С уменьшением этой величины, то есть с увеличением концентрации органического соединения в золе, следует ожидать увеличения размера нанопор и их общего объёма и, соответственно, уменьшение показателя преломления плёнки, возрастание светопропускания стекла с покрытиями, что и наблюдается экспериментально (рис. 3.45–3.49). Однако увеличение размера нанопор плёнок с одновременным возрастанием светопропускания стекла с покрытиями может происходить только до определённого предела, равного величинам длин волн исследуемого спектрального диапазона. При приближении размера пор к этому пределу следует ожидать резкого возрастания рассеяния света, следовательно, и уменьшения светопропускания стекла с покрытиями.

Во-вторых, максимальное светопропускание стекла с просветляющим покрытием зависит от молекулярной массы олигоэфира (рис. 3.45–3.49) и наибольшая величина 98.7% ( $n = 1.26$ ) достигается при введении ППГ с молекулярной массой 1000 (рис. 3.44). Можно предположить, что влияние молекулярной массы, связано с термораспадом олигоэфира. Поэтому при  $T = 200^\circ\text{C}$  ППГ-2700 и, особенно, ППГ-4000 не успевают полностью разложиться до низкомолекулярных соединений и частично остаются в плёнке; поэтому светопропускание таких плёнок значительно ниже (рис. 3.48, 3.49).

В-третьих, с увеличением концентрации ППГ в золе максимумы на кривых светопропускания стекла с покрытием смещаются в сторону больших длин волн (рис. 3.44–3.49), с увеличением молекулярной массы ППГ данный эффект

усиливается. Приведём для сравнения два крайних случая: введение в золь диоксида кремния олигомера с наименьшей молекулярной массой ППГ-425 (рис. 3.45) и олигомера с максимальной из изученных соединений молекулярной массой ППГ-4000 (рис. 3.49). С увеличением концентрации добавки ППГ-425 в золе от 2.0 мас.% до 8.0 мас.% максимум на кривых светопропускания (рис. 3.45, кривые 2–5) смещается от 530 до 580 нм, то есть на 50 нм. В случае ППГ-4000 (рис. 3.49, кривые 2–5) максимум на кривых светопропускания смещается от 530 до 710 нм, то есть на 180 нм.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных следует, что при введении в качестве добавок в золь диоксида кремния ППГ с различной молекулярной массой при оптимальной концентрации соединений, на силикатном стекле образуются нанопористые покрытия на основе  $\text{SiO}_2$  с низким показателем преломления 1.26–1.30. Данные однослойные плёночные покрытия на силикатном стекле дают хороший просветляющий эффект с максимумом пропускания 97.5–98.7% в видимой области спектра.

#### **3.4.4. Нанопористые покрытия, полученные на основе золя $\text{SiO}_2$ и F127**

Далее рассмотрим просветляющие способности нанопористых покрытий, полученных с помощью термического отжига органо-неорганических нанокомпозитов на основе золя  $\text{SiO}_2$  в присутствии амфифильного блок-сополимера F127 различной концентрации [131]. Отжиг нанокомпозитов проводили при  $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$ . В табл. 7 приведены данные электронной спектроскопии, согласно которым просветляющая способность полученных плёночных покрытий возрастает с увеличением концентрации F127 в исходном золе. Так, стёкла с покрытиями, полученными на основе композиций, содержащих F127 с концентрацией 0–5.5 мас.% при  $T = 500^\circ\text{C}$ , демонстрируют рост светопропускания с 92.5% до 98.3% при увеличении содержания блок-сополимера в растворе до 5.5 мас.% (рис. 3.50). Светопропускание стекла без покрытия составляет 91.0%.

Оптические свойства стёкол с покрытиями, отверждёнными при различных температурах, полученными на основе золя  $\text{SiO}_2$  и добавки F127 различной концентрации

C, мас.%	500°C		400°C		300°C	
	Максимум светопропускания, %	$\lambda$ , нм	Максимум светопропускания, %	$\lambda$ , нм	Максимум светопропускания, %	$\lambda$ , нм
0	92.5	510	92.8	517	92.7	533
1.7	92.7	517	93.1	516	93.4	523
2.5	93.9	513	94.5	516	93.8	538
3.0	97.2	510	97.3	524	97.0	576
4.0	97.7	558	97.8	583	97.9	676
5.0	98.2	580	97.7	684	98.1	692
5.5	98.3	672	98.0	692	97.6	724

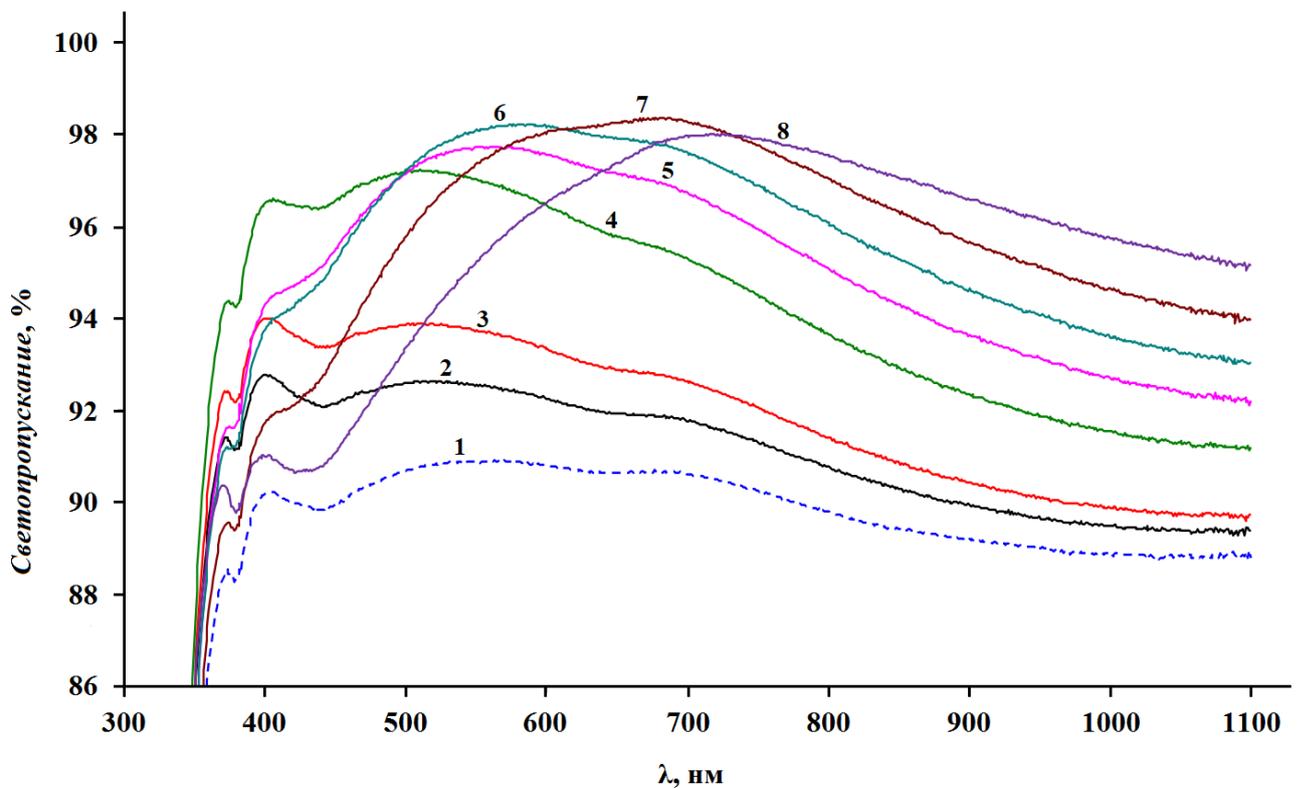


Рис. 3.50. Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя  $\text{SiO}_2$  и F127 ( $T = 500^\circ\text{C}$ ): 1 – стекло без покрытия; 2 – 0.9 мас.%; 3 – 1.7 мас.%; 4 – 2.5 мас.%; 5 – 3.0 мас.%; 6 – 4.0 мас.%; 7 – 5.0 мас.%; 8 – 5.5 мас.%

Просветляющая способность такого типа покрытий обуславливается формированием на основе блок-сополимера F127 мезопористой структуры  $\text{SiO}_2$  [88], образующегося при гидролизе ТЭОС, причём размер наночастиц увеличивается с повышением концентрации блок-сополимера. При отверждении полученных образцов темплатный F127 удаляется, формируя мезопористый каркас  $\text{SiO}_2$ , структура которого обеспечивается сшиванием наночастиц между собой. Таким образом, увеличение содержания F127 приводит к повышению пористости покрытия и, как следствие, снижению показателя преломления (табл. 8). Дальнейшее увеличение содержания F127 до 5.5 мас.% приводит к падению светопропускания вследствие значительного разрыхления и нарушения мезопористой структуры, показатель преломления несколько возрастает.

Таблица 8

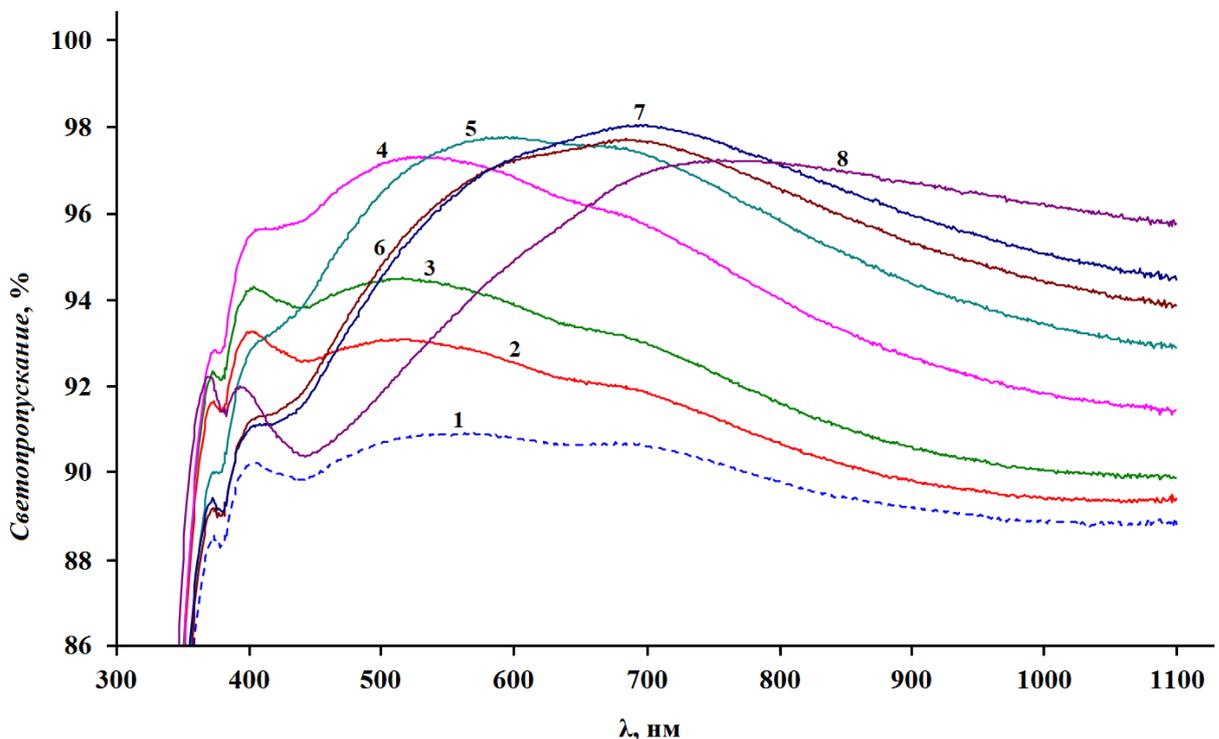
Зависимость показателя преломления и толщины нанопористого покрытия на основе золя  $\text{SiO}_2$  и добавки F127 от концентрации добавки

С, мас.%	Вязкость, сП	Показатель преломления, $n$			Толщина покрытия, нм		
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
0	2.25	—	—	1.447	—	—	50.4
0.9	2.59	—	—	1.456	—	—	55.0
1.7	3.00	—	—	1.436	—	—	89.0
2.5	3.39	1.400	1.412	1.416	109.8	97.7	97.7
3.0	3.40	1.396	1.390	1.375	148.3	112.9	112.8
4.0	4.26	1.335	1.356	1.362	164.0	149.3	134.1
5.0	4.74	1.326	1.330	1.333	176.6	162.3	152.0
5.5	4.95	—	—	1.362	173.5	—	—

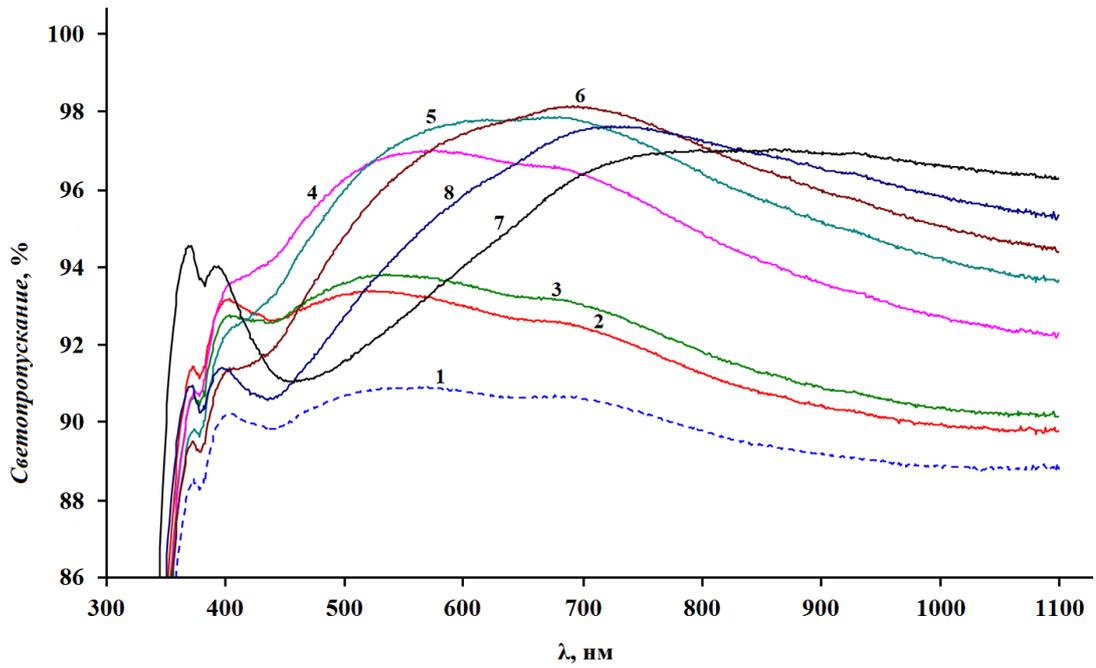
Известно, что длина волны, для которой наблюдается максимум светопропускания, прямо пропорциональна показателю преломления и толщине однослойного просветляющего покрытия ( $\lambda = 4nd$ ). С увеличением концентрации блок-сополимера в растворе вязкость последнего возрастает

(табл. 8), содержание F127 в плёнке увеличивается, что в итоге приводит к увеличению толщины покрытия. Таким образом, с ростом концентрации добавки F127 в растворе максимум светопропускания полученных стёкол сдвигается в длинноволновую область.

На рис. 3.51 и рис. 3.52 представлены кривые светопропускания нанопористых покрытий, полученных при температуре отжига 400°C и 300°C. При понижении температуры отжига образцов стекла с нанесёнными плёночными покрытиями (рис. 3.52) показатель преломления снижается (табл. 8). Предположительно, это происходит вследствие образования менее плотной структуры покрытия при более низкой температуре. Образцы с более высокой концентрацией блок-сополимера F127 (табл. 8,  $C = 3.0\text{--}5.0$  мас.%,  $T = 400^\circ\text{C}$ ), наоборот, демонстрируют ослабление светопропускания в этих условиях, что свидетельствует о ещё большем разрыхлении и нарушении мезопористой структуры плёнки.

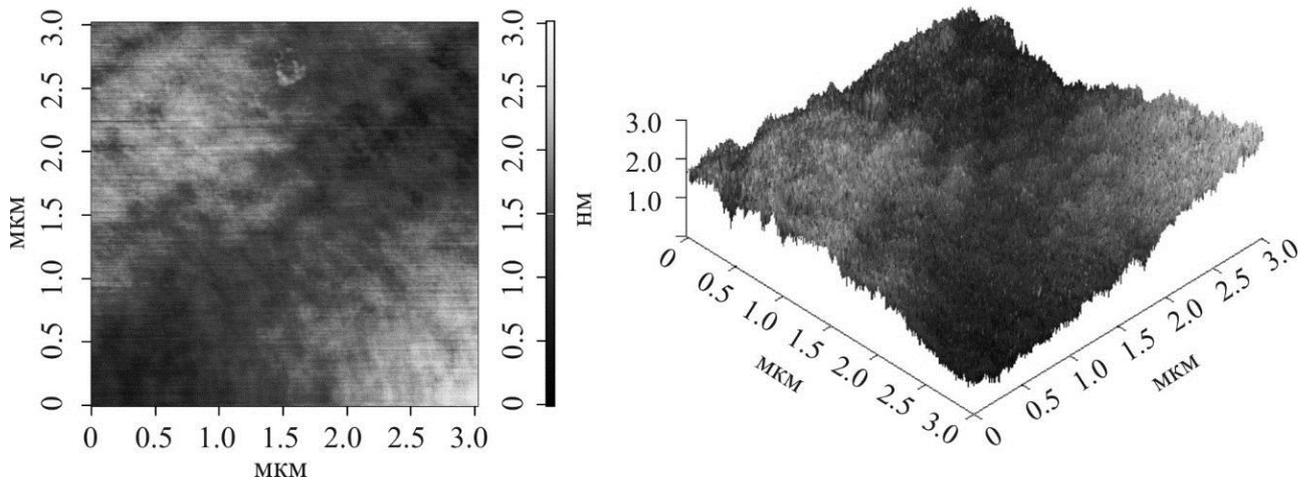


**Рис. 3.51.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя  $\text{SiO}_2$  и F127 ( $T = 400^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 0.9 мас.%; **3** – 1.7 мас.%; **4** – 2.5 мас.%; **5** – 3.0 мас.%; **6** – 4.0 мас.%; **7** – 5.0 мас.%; **8** – 5.5 мас.%



**Рис. 3.52.** Кривые светопропускания силикатного стекла без покрытия и стёкол с покрытиями, полученными из золя  $\text{SiO}_2$  и F127 ( $T = 300^\circ\text{C}$ ): **1** – стекло без покрытия; **2** – 0.9 мас.%; **3** – 1.7 мас.%; **4** – 2.5 мас.%; **5** – 3.0 мас.%; **6** – 4.0 мас.%; **7** – 5.0 мас.%; **8** – 5.5 мас.%

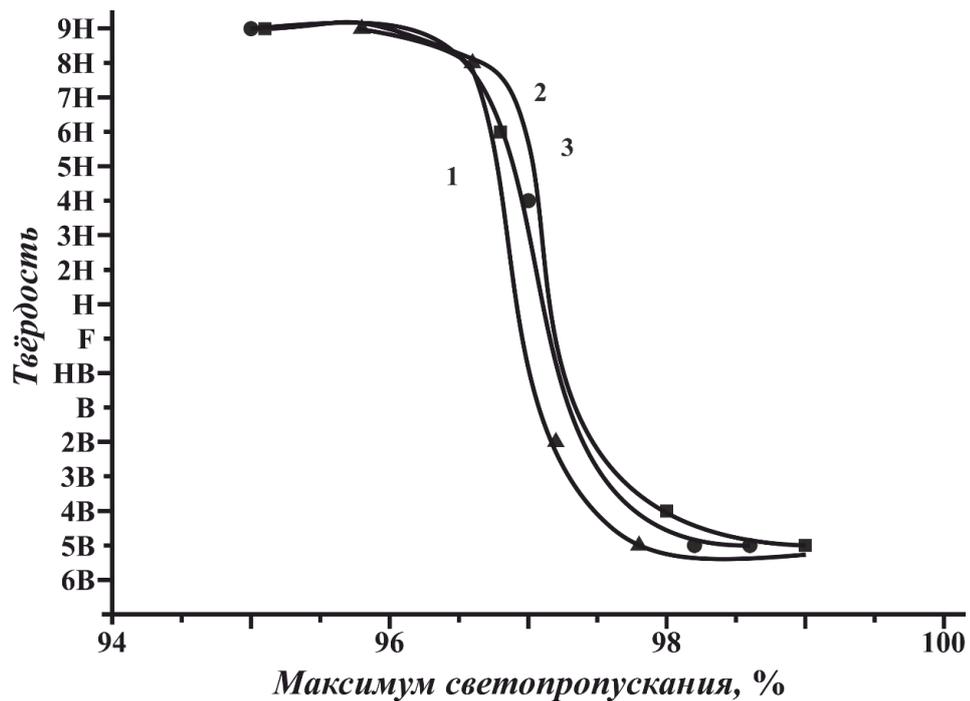
Нами была изучена структура поверхности просветляющих покрытий, полученных из нанокомпозитов на основе золя  $\text{SiO}_2$  и добавки F127. В качестве примера на рис. 3.53 приведена фотография поверхности покрытия. Согласно полученным данным, поверхность является гладкой; высота неровностей не превышает 3 нм.



**Рис. 3.53.** Фотография поверхности покрытия, полученного на основе золя  $\text{SiO}_2$  и добавки F127 ( $C = 5.0$  мас.%,  $T = 500^\circ\text{C}$ )

### 3.5. Твёрдость нанопористых покрытий

Далее нами было изучено влияние состава золь-композиций на основе золь SiO<sub>2</sub> с различными добавками на твёрдость полученных покрытий. На рис. 3.54 представлен график зависимости твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стекла с однослойными двусторонними покрытиями. Максимальное светопропускание определялось из вышеприведённых рис. 3.35–3.37.



**Рис. 3.54.** Зависимость твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стекла с однослойными двусторонними покрытиями, полученных из золь SiO<sub>2</sub> с добавками: **1** – АЛМ-2; **2** – АЛМ-7; **3** – АЛМ-10

Видно, что высокая твёрдость покрытий (8Н–9Н) наблюдается только до максимального светопропускания в 96.5–96.8%, после чего твёрдость резко уменьшается до 5В (покрытие царапается ногтём) при максимуме светопропускания 98.0% ( $n = 1.29$ ). Приемлемая для практического использования твёрдость покрытия 3Н–4Н наблюдается при максимумах светопропускания 96.8% (рис. 3.54, кривая **1**), 97.0% (рис. 3.54, кривая **2**), 97.3% (рис. 3.54, кривая **3**). Этим значениям отвечают показатели преломления покрытий, равные 1.35, 1.34, 1.33, соответственно.

Нанопористый материал можно рассматривать как эффективную среду с оптическими константами, зависящими от объёмных долей составляющих. Существует несколько различных физических моделей, которые связывают макроскопические свойства среды с относительной объёмной долей её компонентов, одной из которых является так называемое приближение эффективной среды Бруггемана:

$$(1 - f_{\text{por}}) \frac{n_{\text{inorg}}^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{inorg}}^2 + 2n_{\text{eff}}^2} + f_{\text{por}} \frac{n_{\text{por}}^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{por}}^2 + 2n_{\text{eff}}^2} = 0,$$

где  $f_{\text{por}}$  – объёмная доля нанопор;  $n_{\text{eff}}$  – полученный эффективный показатель преломления;  $n_{\text{inorg}}$  и  $n_{\text{por}}$  – показатели преломления неорганической матрицы и пор, соответственно [27]. Если  $n_{\text{inorg}} = 1.46$  ( $\text{SiO}_2$ ),  $n_{\text{por}} = 1.0$  (воздух), то при  $n_{\text{eff}} = 1.29, 1.35, 1.34$  и  $1.33$  количество воздуха в нанопорах покрытия, соответственно, равно 36.0, 23.0, 25.0 и 27.0 об.%, то есть при увеличении содержания воздуха в нанопорах просветляющего покрытия от 27.0 до 36.0 об.% наблюдается резкое уменьшение твёрдости от 3Н–4Н до 5В для покрытий, полученных из трёх зольей диоксида кремния, содержащих неионогенные ПАВ с различной длиной гидрофильного фрагмента. Из рис. 3.35 следует, что максимум светопропускания на кривых **2–4** наблюдается при одной и той же длине волны ( $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм); на кривых **5, 6**  $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм и 520 нм, соответственно. Для однослойных просветляющих покрытий:

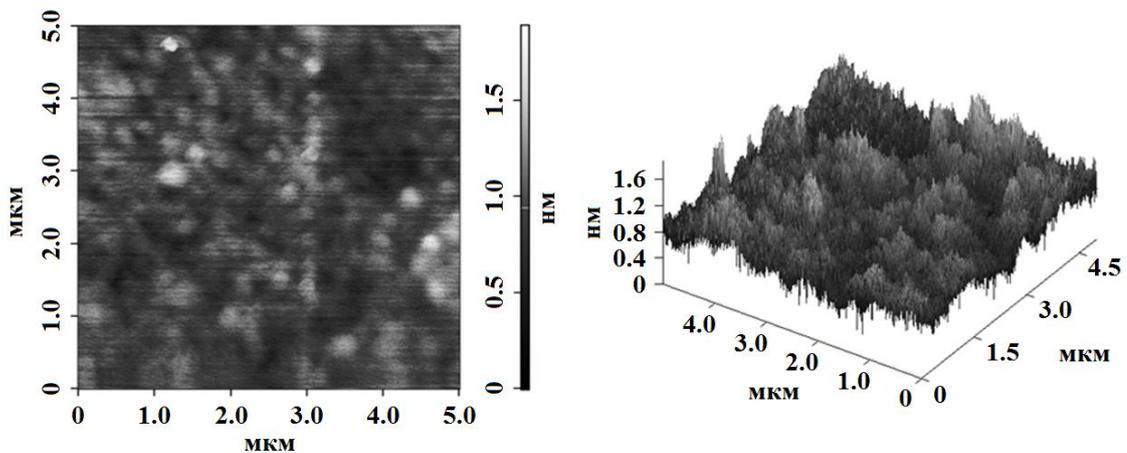
$$h_{\text{opt}} = \frac{\lambda_{\text{max}}}{4},$$

$$h_{\text{phys}} = \frac{h_{\text{opt}}}{n},$$

где  $h_{\text{opt}}$  – оптическая толщина покрытия;  $h_{\text{phys}}$  – физическая толщина покрытия;  $n$  – показатель преломления.  $h_{\text{opt}}$  равна 120 нм, 120 нм, 120 нм, 125 нм и 130 нм (рис. 3.35, кривые **2–6**); показатель преломления покрытий равен 1.44, 1.36, 1.29, 1.25 и 1.23, соответственно.  $h_{\text{phys}}$  равна 83.3 нм, 88,23 нм, 93.0 нм, 100.0 нм и 105.7 нм, соответственно. При уменьшении показателя преломления покрытия

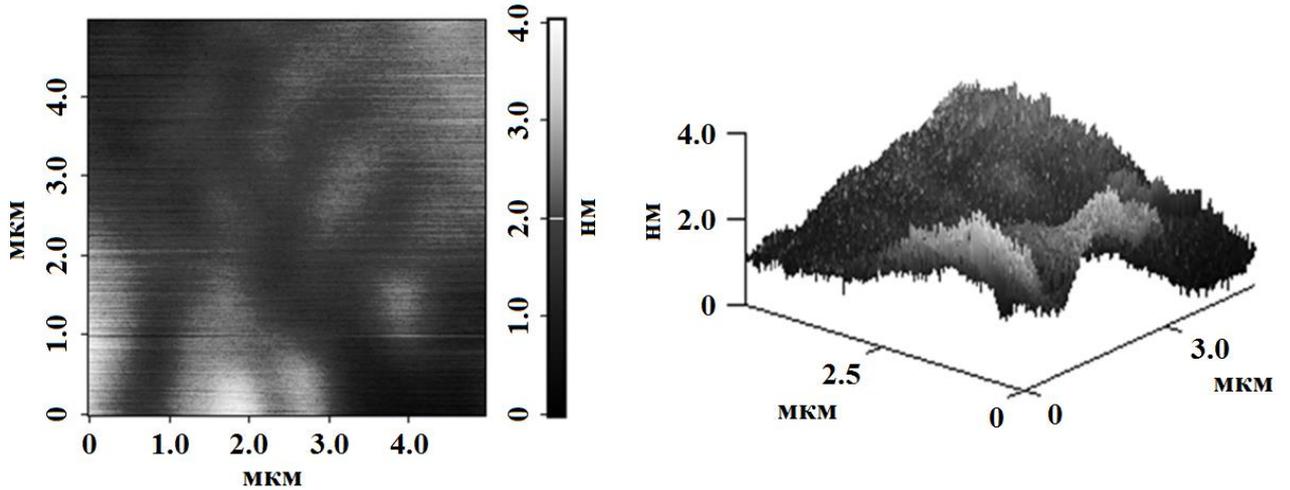
с 1.44 до 1.23 физическая толщина покрытия увеличивается с 83.3 нм до 105.7 нм. Такие же зависимости наблюдаются и для просветляющих покрытий, полученных из золь диоксида кремния с добавками АЛМ-7 и АЛМ-2 (рис. 3.36, 3.37). Можно предположить, что твёрдость нанопористых просветляющих покрытий будет зависеть от толщины стенок между нанопорами и наличием нанотрещин в этих стенках. Увеличение объёмного содержания воздуха в плёночных покрытиях, уменьшение показателя преломления и увеличение физической толщины плёнок, вероятно, приводит к увеличению количества нанопор, их размеров и уменьшению толщины стенок между нанопорами, к увеличению числа нанотрещин и их размеров. При определённом содержании воздуха в плёнках (32.0–36.0 об.%) достигаются критические размеры толщин стенок между нанопорами, критические размеры нанотрещин, что может привести к резкому уменьшению твёрдости покрытий.

Особое значение для оптических покрытий имеет микрорельеф поверхности. Большие по размеру неоднородности на поверхности могут ухудшать как оптические, так и механические свойства покрытий. На рис. 3.55 приведено АСМ-изображение поверхности покрытия, полученного из золя  $\text{SiO}_2$ , содержащего 1.0 мас.% АЛМ-2, высота неровностей на поверхности не превышает 2 нм. Максимум светопропускания стекла с однослойным двусторонним покрытием равен 96.6% (рис. 3.37, кривая 2); твёрдость покрытия – 8Н (рис. 3.54, кривая 1).



**Рис. 3.55.** Изображение поверхности покрытия, полученного из золя диоксида кремния с добавкой АЛМ-2 (1.0 мас.%)

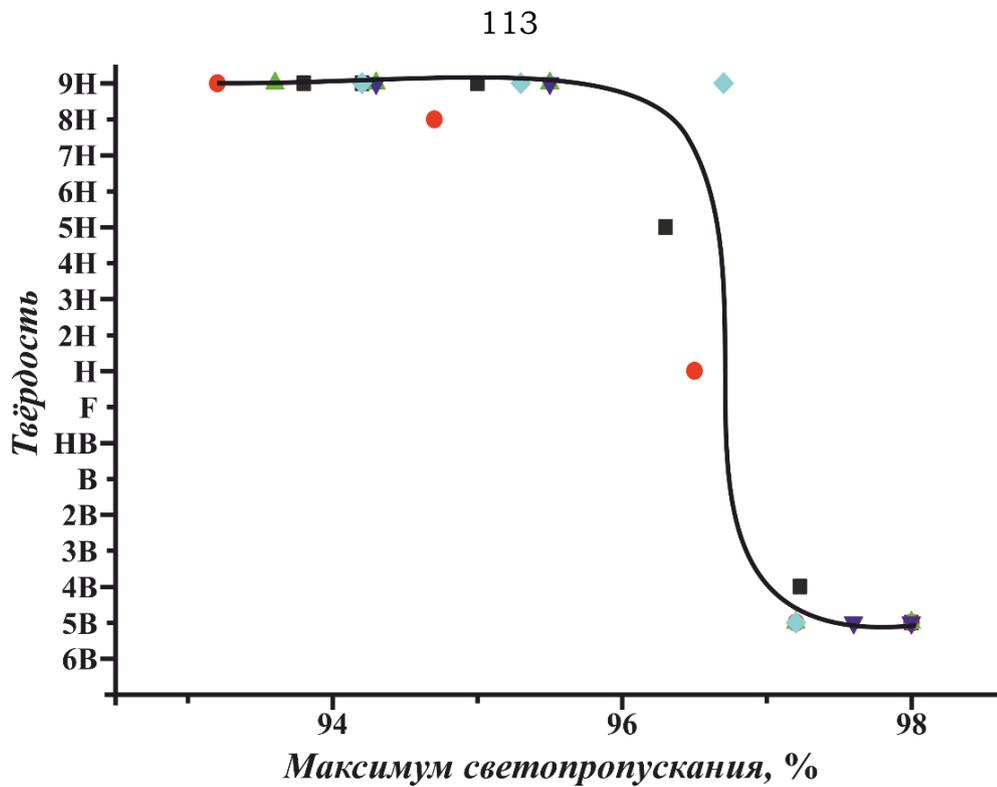
На рис. 3.56 приведено АСМ-изображение поверхности покрытия, полученного из золя диоксида кремния, содержащего 3.0 мас.% АЛМ-2. Высота неровностей на поверхности не превышает 4 нм. Максимум светопропускания стекла с покрытием – 98.8% (рис. 3.37, кривая 5); твёрдость покрытия – 5В (рис. 3.54, кривая 1).



**Рис. 3.56.** Изображение поверхности покрытия, полученного из золя диоксида кремния с добавкой АЛМ-2 (3.0 мас.%)

Как видно из рис. 3.55, 3.56, несмотря на сильное уменьшение твёрдости покрытий с 8Н до 5В, неровности на поверхности покрытий возрастают незначительно – от 2 нм до 4 нм. Вероятно, основной причиной уменьшения твёрдости покрытий являются структурные изменения в объёме плёнок (необходимы дополнительные исследования в этом направлении).

На рис. 3.57 и в табл. 9 приведены данные по твёрдости просветляющих покрытий, полученных из золь SiO<sub>2</sub> с добавками ППГ различной молекулярной массы. Приемлемая для практического использования твёрдость покрытия 4Н наблюдается при максимуме светопропускания ~ 97.0% для всех покрытий, полученных на основе ППГ различной ММ [132].



**Рис. 3.57.** Зависимость твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стекла с однослойными двусторонними покрытиями, полученных из золь SiO<sub>2</sub> с добавками: ◆ – ППГ-4000; ● – ППГ-725; ▼ – ППГ-1000; ▲ – ППГ-2700; ■ – ППГ-425

*Таблица 9*

Зависимость твёрдости от максимума светопропускания покрытий,  
полученных из золь SiO<sub>2</sub> с ППГ

Добавка	Максимум светопропускания, %	Твёрдость
<b>ППГ-425</b>	93.8	9H
	94.2	9H
	95.0	9H
	96.3	4H–5H
	97.2	4B
	98.0	5B
<b>ППГ-725</b>	93.2	9H
	94.7	8H
	96.5	1H
	97.2	5B
	98.0	5B

Добавка	Максимум светопропускания, %	Твёрдость
<b>ППГ-1000</b>	93.6	9Н
	94.3	9Н
	95.5	9Н
	97.2	5В
	98.0	5В
<b>ППГ-2700</b>	94.3	9Н
	95.5	9Н
	97.6	5В
	98.0	5В
<b>ППГ-4000</b>	94.2	9Н
	95.3	9Н
	96.7	9Н
	97.2	5В

На примере нанопористых покрытий, полученных из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой F127, изучена зависимость твёрдости просветляющих покрытий от концентрации добавки F127 и от температуры отжига плёнки (табл. 10).

Таблица 10

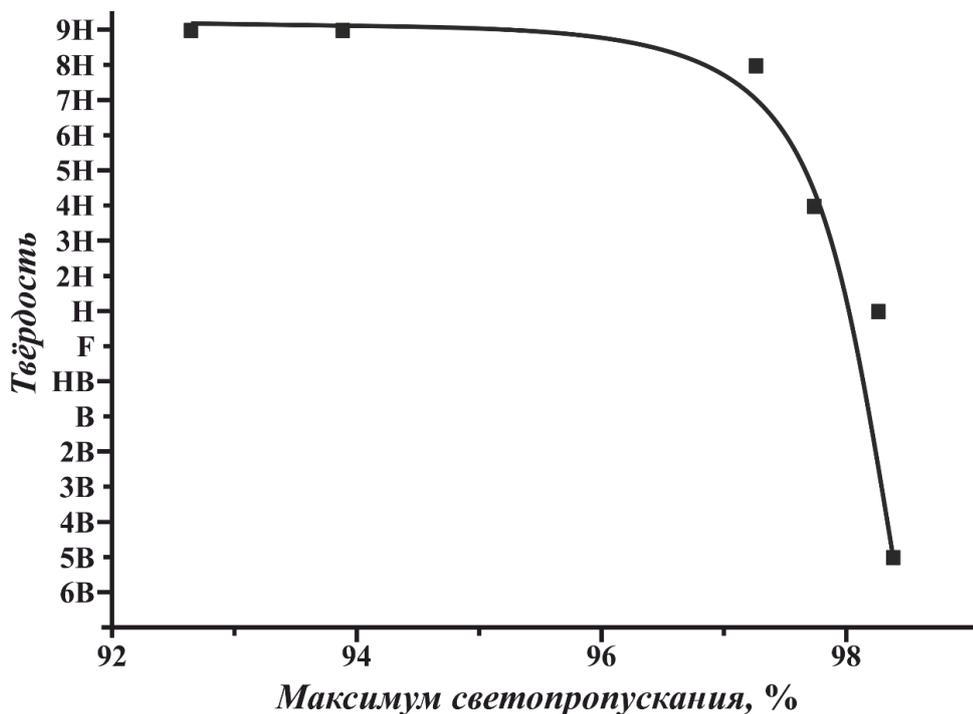
Зависимость твёрдости нанопористых покрытий  
от концентрации добавки F127 и температуры отжига плёнки

C, мас.%		0	0.9	1.7	2.5	3.0	4.0	5.0
<b>Твёрдость</b>	<b>500°C</b>	9Н	9Н	9Н	8Н	4Н	1Н	5В
	<b>400°C</b>	9Н	9Н	9Н	4Н	2В	5В	5В
	<b>300°C</b>	9Н	9Н	8Н	2Н	2В	5В	5В

Результаты, приведённые в табл. 10, позволили определить «пограничную» концентрацию блок-сополимера F127 (3.0 мас.%), меньше которой твёрдость

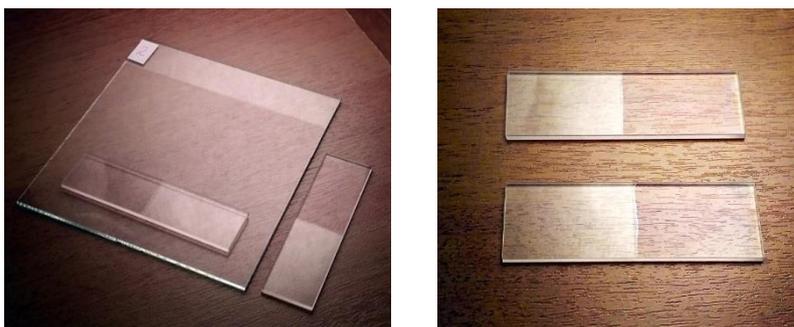
получаемых образцов высокая (8Н–9Н). Дальнейшее повышение содержания полимера до 5.0 мас.% приводит к резкому снижению твёрдости вплоть до 5В, причём как при высокой ( $T = 500^{\circ}\text{C}$ ), так и при более низких ( $T = 400^{\circ}\text{C}$  и  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ) температурах.

На рис. 3.58 представлен график зависимости твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стекла с нанопористыми покрытиями, полученных из золь SiO<sub>2</sub> с добавкой F127. Видно, что и в данном случае твёрдость 4Н имеют покрытия с максимумом светопропускания ~ 97%.



**Рис. 3.58.** Зависимость твёрдости просветляющих покрытий от максимального светопропускания стёкол с покрытиями, полученными из золя SiO<sub>2</sub> и F127

На рис. 3.59 в качестве примера приведены фотографии стёкол с нанопористыми просветляющими покрытиями.



**Рис. 3.59.** Фотографии стёкол с просветляющими нанопористыми покрытиями

**ВЫВОДЫ**

1. Получены латексы ПММА с узким распределением наночастиц по размеру. Показано, что с увеличением концентрации ионогенного ПАВ (Диспонил AES 60, ДСН, ЦТАБ) средний размер образующихся частиц латекса резко уменьшается с 200 до 15–25 нм. Неионогенные ПАВ (АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2) не стабилизируют латексные частицы ПММА. Разработан метод синтеза наночастиц ПММА размером 15–50 нм с концентрацией 1.0–2.5 мас.% в растворах *i*-PrOH:H<sub>2</sub>O (80.0:20.0 об.%) при температуре 25°C и в *t*-BuOH:H<sub>2</sub>O (85.0:15.0 об.%) при 30°C из частиц субмикронного размера.
2. Синтезированы золь-композиции диоксида кремния, содержащие органические добавки АЛМ-10, АЛМ-7, АЛМ-2, ППГ с ММ = 425–4000, амфифильный блок-сополимер F127, наночастицы ПММА и сополимеры ММА с ДМАЭМАК и МОПТМС.
3. Получены органо-неорганические нанокомпозитные плёнки на силикатном стекле на их основе. Установлено, что кривые светопропускания стекла с плёнками нанокомпозитов лежат выше кривых светопропускания стекла в интервале длин волн 300–1100 нм. Термогравиметрическим методом показано, что все добавки полностью распадаются до  $T = 500^\circ\text{C}$ , при этом ППГ-425 и F127 полностью распадаются при  $T = 350^\circ\text{C}$ . Определены температуры начала и максимальные скорости термического распада органических добавок.
4. Нагреванием ( $T = 300\text{--}500^\circ\text{C}$ ) органо-неорганических нанокомпозитных плёнок на силикатном стекле получены нанопористые просветляющие покрытия на основе SiO<sub>2</sub>. Максимум светопропускания стекла с покрытием 99% при введении 3 мас.% ПАВ (метод *EISA*) и 5 мас.% полимерных наночастиц. Изучена твёрдость стекла с нанопористыми просветляющими покрытиями. Оптимальная для практического использования твёрдость покрытия 4Н достигается при максимуме светопропускания не выше 97%.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ММА – метилметакрилат

ПММА – полиметилметакрилат

ДМАЭМАК – диметиламинэтилметакрилат

МОПТМС – метакрилоксипропилтриметоксисилан

ППГ 425–4000 – полипропиленгликоль с ММ = 425–4000

ПАВ – поверхностно-активное вещество

АЛМ-10;7;2 – ПАВ, синтанол, оксиэтилированный спирт общей формулы

$C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_m$ , где  $n = 10–13$ , а  $m = 10; 7; 2$ , соответственно

ЦТАБ – цетилтриметиламмония бромид

ДСН – додецилсульфат натрия

F127 – амфифильный тройной блок-сополимер

ТЭОС – тетраэтоксисилан

*i*-PrOH – изопропиловый спирт

*t*-BuOH – трет-бутиловый спирт

ДАК – динитрилазоизомазляной кислоты

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ММ – молекулярная масса

$M_w$  – средневесовая ММ

$M_n$  – среднечисловая ММ

PDI – индекс полидисперсности

$T$  – температура, °С;

$n$  – показатель преломления

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

*DLS* – метод динамического рассеяния лазерного излучения

*EISA* – самоорганизация, вызванная испарением растворителя

(*Evaporation-Induced Self-Assembly*)

ВКТР – высшая критическая температура растворения

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – «Химия», Москва, 1988. – 448 с.
2. Nalwa, H.S. Nanostructured materials and nanotechnology / H.S. Nalwa. – Academ. Press: San Diego, CA, 2002. – 834 p.
3. Theng, B.K.G. Formation and properties of clay polymer complexes / B.K.G. Theng. – Elsevier Science, NY, USA, 1979. – 526 p.
4. Oliveira, A.D. Polymer nanocomposites with different types of nanofiller / A.D. Oliveira, C.A.G. Beatrice. – IntechOpen, 2019. – 126 p.
5. Zou, H. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications / H. Zou, S. Wu, J. Shen // Chem. Rev. – 2008. – V. 108. – P. 3893–3957.
6. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych // Materials Research. – 2009. – V. 12. – P. 1–39.
7. Meji'a, M.I. Preparation, testing and performance of a TiO<sub>2</sub>/polyester photocatalyst for the degradation of gaseous methanol / M.I. Meji'a, J.M. Mari'n, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin, J. Kiwi // Applied Catalysis B: Environmental – 2010. – V. 94. – P. 166–172.
8. Серова, В.Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров / В.Н. Серова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – V. 9. – С. 221–227.
9. Yani, Y. Molecular dynamics simulation of mixed matrix nanocomposites containing polyimide and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / Y. Yani, M.H. Lamm // Polymer. – 2009. – V. 50. – P. 1324–1332.
10. Schexnailder, P. Nanocomposite polymer hydrogels / P. Schexnailder, G. Schmidt // Colloid. Polym. Sci. – 2009. – V. 287. – P. 1–11.
11. Tahara, Y. Current advances in self-assembled nanogel delivery systems for immunotherapy / Y. Tahara, K. Akiyoshi // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2015. – V. 95. – P. 65–76.

12. Kabanov, A.V. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities / A.V. Kabanov, S.V. Vinogradov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 5418–5429.
13. Schottner, G. Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials / G. Schottner // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 3422–3435.
14. Борило, Л.П. Тонкоплёночные неорганические наносистемы / Л.П. Борило. – Томский государственный университет, Томск, 2012. – 134 с.
15. Acharaya, S. Langmuir films of unusual components / S. Acharaya, A. Shundo, J.P. Hill, K. Ariga // *Nanoscience and Nanotechnology.* – 2009. – V. 9. – P. 3–18.
16. Sorokin, A.V. Langmuir–Blodgett films of polyethylene / A.V. Sorokin // *J. Appl. Physics.* – 2002. – V. 92. – P. 5977–5981.
17. Troitskii, B.B. New antireflection coatings on silicate glass, deposited from a silicon dioxide sol containing a nonionogenic surfactant and an oligoether based on ethylene oxide / B.B. Troitskii, A.A. Lokteva, V.N. Denisova, M.A. Novikova, L.V. Khokhlova, M.A. Lopatin, T.I. Lopatina, Y.V. Chechet // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86. – P. 488–492.
18. Zetterlund, P.B. Controlled/living radical polymerization in dispersed systems: an update / P.B. Zetterlund, S.C. Thickett, S. Perrier, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – P. 9745–9800.
19. Lu, Y. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating / Y.Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, J.I. Zink // *Nature.* – 1997. – V. 389. – P. 364–368.
20. Иванчев, С.С. Радикальная полимеризация / С.С. Иванчев. – Химия, Ленинград, 1985. – 280 с.
21. Uchimoto, Y. Vapour phase electrolytic deposition: a novel method for preparation of orientated thin films / Y. Uchimoto, T. Okada, Z. Ogumi, Z. Takehara // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1994. – V. 5. – P. 585–586.

22. Дунюшкина, Л.А. Введение в методы получения плёночных электролитов для твердооксидных топливных элементов / Л.А. Дунюшкина. – УРО РАН, Екатеринбург, 2015. – 126 с.
23. Tyona, M.D. A theoretical study on spin coating technique / M.D. Tyona // *Advances in Materials Research*. – 2013. – V. 2. – P. 195–208.
24. Zabihi, F. Morphology, conductivity and wetting characteristics of PEDOT:PSS thin films deposited by spin and spray coating / F. Zabihi, Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 338. – P. 163–177.
25. Middleman, S. Reverse roll coating of viscous and viscoelastic liquids / S. Middleman // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1981. – V. 20. – P. 63–66.
26. Xie, Y. Fundamental study on the effect of spray parameters on characteristics of P3HT:PCBM active layers made by spray coating / Y. Xie, S. Gao, M. Eslamian // *Coatings*. – 2015. – V. 5. – P. 488–510.
27. Hutchinson, N.J. Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin films / N.J. Hutchinson, T. Coquil, A. Navid, L. Pilon // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – P. 2141–2146.
28. Radić, N. Preparation and characterization of Pt-Ba-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings obtained by spray pyrolysis / N. Radić, B. Grbić, S. Stojadinović, R. Vasilić, S. Petrović, L. Rožić, P. Stefanov // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 628. – P. 7–12.
29. Catauro, M. PEG-based organic-inorganic hybrid coatings prepared by the sol-gel dip-coating process for biomedical applications / M. Catauro, F. Papale, G. Piccirillo, F. Bollino // *Polymer engineering and science*. – 2017. – V. 57. – P. 1–7.
30. Scriven, L.E. Physics and applications of dip coating and spin coating / L.E. Scriven // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1988. – V. 121. – P. 717–729.
31. Li, K.K. An automatic dip coating process for dielectric thin and thick films / K.K. Li, G.H. Haertling, W.-Y. Howng // *Integrated Ferroelectrics*. – 1993. – V. 3. – P. 81–91.

32. Kumar, S. Synthesis methods of mesoporous silica materials / S. Kumar, M. Malik, R. Purohitc // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – V. 4. – P. 350–357.
33. Beck, J.S. Method for synthesizing mesoporous crystalline material / J.S. Beck // Patent US 5145816A. – 1991.
34. Beck, J.S. Method for functionalizing a synthetic mesoporous crystalline material / J.S. Beck, D.C. Calabro, S.B. Mccullen, B.P. Pelrine, K.D. Schmitt, J.C. Vartuli // Patent EP 0533312A1. – 1992.
35. Perego, C. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials / C. Perego, R. Millini // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3956–3976.
36. Kresge, C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism / C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck // *Nature*. – 1992. – V. 359. – P. 710–712.
37. Argyo, A. Multifunctional mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery / A. Argyo, V. Weiss, C. Brauchle, T. Bein // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 435–451.
38. Brinker, C.J. Evaporation-induced self-assembly: nanostructures made easy / C.J. Brinker, Y.Lu, A. Sellinger, H. Fan // *Adv. Mater.* . – 1999. – V. 11. – P. 579–585.
39. Zhao, D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures / D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 6024–6036.
40. Zhao, D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores / D. Zhao, J. Feng, O. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky // *Science*. – 1998. – V. 279. – P. 548–552.
41. Kjellman, T. The use of in situ and ex situ techniques for the study of the formation mechanism of mesoporous silica formed with non-ionic triblock

- copolymers / T. Kjellman, V. Alfredsson // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3777–3791.
42. Patterson, J.P. The analysis of solution self-assembled polymeric nanomaterials / J.P. Patterson, M.P. Robin, C. Chassenieux, O. Colombani, R.K. O'Reilly // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 2412–2425.
43. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP). Current status and future perspectives / K. Matyjaszewski // *Macromolecules.* – 2012. – V. 45. – P. 4015–4039.
44. Matyjaszewski, K. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 6513–6533.
45. Moad, G. Living radical polymerization by the RAFT process – a second update / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Aust. J. Chem.* – 2009. – V. 62. – P. 1402–1472.
46. Warren, N.J. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nanoobjects via RAFT aqueous dispersion polymerization / N.J. Warren, S.P. Armes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 10174–10185.
47. Keddie, D.J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization / D.J. Keddie // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 496–505.
48. Deng, Y. Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-pluronic amphiphilic block copolymers / Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao. // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 4054–4070.
49. Van Der Voort, P. Periodic mesoporous organosilicas: from simple to complex bridges; a comprehensive overview of functions, morphologies and applications / P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 3913–3955.
50. Wagner, T. Mesoporous materials as gas sensors / T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 4036–4053.

51. Walcarius, A. Mesoporous materials and electrochemistry / A. Walcarius // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 4098–4140.
52. Innocenzi, P. Mesoporous thin films: properties and applications / P. Innocenzi, L. Malfatti // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 4198–4216.
53. Huang, T. Sonication-aided formation of hollow hybrid nanoparticles as high-efficiency absorbents for dissolved toluene in water / T. Huang, L. Xu, C. Wang, Z. Yin, D. Qiu // Chem. Asian J. – 2016. – V. 11. – P. 280–284.
54. Wang, X. Synthesis, properties and applications of hollow micro-/nanostructures / X. Wang, J. Feng, Y. Bai, Q. Zhang, Y. Yin // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116. – P. 10983–11060.
55. Wu, S.-H. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles / S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin // Chem. Soc. Rev. – 2013. – V. 42. – P. 3862–3875.
56. Sui, X. Preparation of hollow silica microspheres with nanoporous shells by soft template method / X. Sui, J. Xu, C. Wang, C. Zhou, R. Liu // Key Engineering Materials. – 2014. – V. 602–603. – P. 63–66.
57. Smitha, S. Synthesis of mesoporous hydrophobic silica microspheres through a modified sol-emulsion-gel process / S. Smitha, P. Shajesh, P. Mukundan, K.G.K. Warriar // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2008. – V. 48. – P. 356–361.
58. Liu, H. Preparation of porous hollow SiO<sub>2</sub> spheres by a modified Stöber process using MF microspheres as templates / H. Liu, H. Li, Z. Ding, A. Fu, H. Wang, P. Guo, J. Yu, C. Wang, X. S. Zhao // J. Clust. Sci. – 2012. – V. 23. – P. 273–285.
59. Stöber, W. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stöber, A. Fink // J. Colloid Interface Science. – 1968. – V. 26. – P. 62–69.
60. Kharchenko, A. Analysis of methods of regulation of silicon dioxide particles size obtained by the Stöber method / A. Kharchenko, O. Myronyuk, L. Melnyk, P. Sivolapov // Technology audit and production reserves. – 2018. – V. 2/3. – P. 9–16.

61. Bell, N.C. Emerging techniques for submicrometer particle sizing applied to Stöber silica / N.C. Bell, C. Minelli, J. Tompkins, M.M. Stevens, A.G. Shard // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 10860–10872.
62. Ibrahim, I.A.M. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stöber silica / I.A.M. Ibrahim, A.A.F. Zikry, M.A. Shara // *American Science*. – 2010. – V. 6. – P. 985–989.
63. Paula, A.J. Towards long-term colloidal stability of silica-based nanocarriers for hydrophobic molecules: beyond the Stöber method / A.J. Paula, L.A. Montoro, A.G.S. Filhoc, O.L. Alves // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – P. 591–593.
64. Caruso, F. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating / F. Caruso, R.A. Caruso, H. Möhwald // *Science*. – 1998. – V. 282. – P. 1111–1114.
65. Venkatathri, N. Synthesis of mesoporous silica nanosphere using different templates / N. Venkatathri // *Solid State Communications*. – 2007. – V. 143. – P. 493–497.
66. Zhao, M. Synthesis of silica nanoboxes via a simple hard-template method and their application in controlled release / M. Zhao, W. Kang, L. Zheng, Y. Gao // *Materials Letters*. – 2010. – V. 64. – P. 990–992.
67. Sasidharan, M. Core-shell-corona polymeric micelles as a versatile template for synthesis of inorganic hollow nanospheres / M. Sasidharan, K. Nakashima // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – P. 157–167.
68. Khanal, A. Synthesis of silica hollow nanoparticles templated by polymeric micelle with core-shell-corona structure / A. Khanal, Y. Inoue, M. Yada, K. Nakashima // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 1534–1535.
69. Feng, Y. Controlled particle size and synthesizing mechanism of microsphere of poly(MMA-BuMA) prepared by emulsion polymerization / Y. Feng, S. Huang, F. Teng // *Polymer Journal*. – 2009. – V. 41. – P. 266–271.
70. Baissac, L. Synthesis of sub-micronic and nanometric pmma particles via emulsion polymerization assisted by ultrasound: process flow sheet

- and characterization / L. Baissac, C.C. Buron, L. Hallez, P. Berçot, J.-Y. Hihn, L. Chantegrel, G. Gosse // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – V. 40. – P. 183–192.
71. Park, J.-Y. Emulsion stability of PMMA particles formed by dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide / J.-Y. Park, J.-J. Shim // *J. of Supercritical Fluids*. – 2003. – V. 27. – P. 297–307.
72. Antonietti, M. 90 Years of polymer latexes and heterophase polymerization: more vital than ever / M. Antonietti, K. Tauer // *Macromol. Chem. Phys.* – 2003. – V. 204. – P. 207–219.
73. Thickett, S.C. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms / S.C. Thickett, R.G. Gilbert // *Polymer*. – 2007. – V. 48. – P. 6969–6991.
74. Carro, S. On the mechanism of particle formation above the CMC in emulsion polymerization / S. Carro, J. Herrera-Ordóñez, J. Castillo-Tejas // *Polym. Bull.* – 2018. – V. 75. – P. 1027–1035.
75. Bonnefond, A. Surfactant-free poly(methyl methacrylate)/poly(vinylamine) (PMMA/PVAm) amphiphilic core-shell polymer particles / A. Bonnefond, C.P. Gomes, J.C. Cal, J.R. Leiza // *Colloid Polym. Sci.* – 2017. – V. 295. – P. 135–144.
76. Tauer, K. A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene / K. Tauer, R. Deckwer, I. Kuhn, S. Schellenberg // *Colloid Polym. Sci.* – 1999. – V. 277. – P. 607–626.
77. Tauer, K. Comment on the development of particle surface charge density during surfactant-free emulsion polymerization with ionic initiators / K. Tauer // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31. – P. 390–9391.
78. Asua, J.M. Miniemulsion polymerization / J.M. Asua // *Prog. Polym. Sci.* – 2002. – V. 27. – P. 1283–1346.
79. Sood, A. Initial droplet size distribution in miniemulsion polymerization / A. Sood, S.K. Awasthi // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2003. – V. 88. – P. 3058–3065.

80. Schork, F.J. Miniemulsion polymerization / F.J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J.P. Russum, A. Butté, K. Fontenot // *Adv. Polym. Sci.* – 2005. – V. 175. – P. 129–255.
81. Chen, W. Synthesis of PMMA and PMMA/PS nanoparticles by microemulsion polymerization with a new vapor monomer feeding system / W. Chen, X. Liu, Y. Liu, Y. Bang, H.-I. Kim // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2010. – V. 364. – P. 145–150.
82. Ming, W. Synthesis of nanosize poly(methyl methacrylate) microlatexes with high polymer content by a modified microemulsion polymerization / W. Ming, F.N. Jones, S. Fu // *Polymer Bulletin.* – 1998. – V. 40. – P. 749–756.
83. Park, I. Monodisperse polystyrene-silica core-shell particles and silica hollow spheres prepared by the Stöber method / I. Park, S. H. Ko, Y. S. An, K.H. Choi, H. Chun, S. Lee, G. Kim // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2009. – V. 9. – P. 7224–7228.
84. Song, J.-R. Synthesis and characterization of hollow silica via PMMA as template / J.-R. Song, L.-X. Wen, J.-F. Chen, H.-M. Ding // *Advanced Materials Research.* – 2006. – V. 11–12. – P. 551–554.
85. Ballif, C. Solar glass with industrial porous SiO<sub>2</sub> antireflection coating: measurements of photovoltaic module properties improvement and modelling of yearly energy yield gain / C. Ballif, J. Dicker, D. Borchert, T. Hofmann // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2004. – V. 82. – P. 331–344.
86. Hedayati, M.K. Antireflectivm coatings: conventional stacking layers and ultrathin plasmonic metasurfaces, a mini-review / M.K. Hedayati, M. Elbahri // *Materials.* – 2016. – V. 9. – P. 1996–1944.
87. DeBell, G.W. Visible antireflection coatings and their use / G.W. DeBell // *Proceedings of SPIE.* V. 0050, *Optical Coatings: Applications and Utilization I.* – 1974. – V. – P. 69–85.
88. Macleod, H.A. *Thin film optical filters* / H.A. Macleod. – Adam Hilger, Bristol, 1986. – 519 p.

89. Austin, R.R. Multilayer anti-reflection coating using zinc oxide to provide ultraviolet blocking / R.R. Austin // Patent US 5147125. – 1992.
90. Austin, R.R. Antireflection layer system with integral UV blocking properties / R.R. Austin // Patent US 5332618. – 1994.
91. Anderson, C. Transparent substrate with antireflection, low-emissivity or solar-protection coating / C. Anderson, P. Macquart // Patent US 7005188. – 2001.
92. Bright, C.I. Multi-layer topcoat for an optical member / C.I. Bright, J.C. Kozak // Patent US 5981059A. – 1999.
93. Onoki, F. Anti-reflection coating with a composite middle layer / F. Onoki, H. Kamiya // Patent US 4128303A. – 1978.
94. Rijpers, J.C.N. Low reflectance display device / J.C.N. Rijpers, H.M. De Vrieze // Patent US 4798994A. – 1989.
95. Sopko, J.F. Conductive antireflective coatings and methods of producing same / J.F. Sopko, M.O. Okoroafor, H.Li, G.A. Neuman // Patent US 6436541B1. – 2002.
96. Machol, S.N. Anti-reflection anti-static coating / S.N. Machol // Patent US 5719705A. – 1998.
97. Kamiya, O. Anti-reflection coating having pseudo-inhomogeneous layers / O. Kamiya, S. Itoh // Patent US 3960441A. – 1976.
98. Amano, S. Optical element having antireflective film, optical system, and optical apparatus / S. Amano, K. Momoki, K. Uchida // Patent US 20140133032A1. – 2014.
99. Katsube, S. Method for manufacture of reflection-proof film / S. Katsube, Y. Katsube // Patent US 3958042A. – 1976.
100. Tani, H. Multi-layer anti-reflection coating / H. Tani // Patent US 4387960A. – 1983.
101. Otani, Y. Article having low-reflection film on surface of base material / Y. Otani, S. Mototani, S. Taneda // Patent US 8431211B2. – 2013.

102. Floch, H. Process for the production of thin films having optical properties / H. Floch, P. Belleville // Patent US 5639517A. – 1997.
103. Floch, H. Process for the production of thin coatings having optical and abrasion resistance properties / H. Floch, P. Belleville // Patent US 5698266A. – 1997.
104. Thomas, I.M. Sol-gel coatings for high-power laser optics: past, present and future / I.M. Thomas. – 1994. – 232 p.
105. Meredith, P. Films and method of production thereof / P. Meredith, M. Harvey, R. Vogel // Patent US 8734906B2 – 2014.
106. Sun, J. A broadband antireflective coating based on a double-layer system containing mesoporous silica and nanoporous silica / J. Sun, X. Cui, C. Zhang, C. Zhang, R. Dinga, Y. Xu // J. Mater. Chem. C. – 2015. – V. 3. – P. 7187–7194.
107. Braun, M.M. Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films / M. M. Braun, L. Pilon // Thin Solid Films. – 2006. – V. 496. – P. 501–514.
108. Eskin, S.V. Antireflective coatings based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles / S.V. Eskin, I.D. Kosobudskiy, A.B. Zhimalov, N.M. Ushakov, D.M. Kulbatskiy, S.V. German // Inorganic Materials. – 2012. – V. 48. – P. 1006–1011.
109. Moghal, J. High-performance, single-layer antireflective optical coatings comprising mesoporous silica nanoparticles / J. Moghal, J. Kobler, J. Sauer, J. Best, M. Gardener, A.A.R. Watt, G. Wakefield // Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 854–859.
110. Masuko, T. Antireflective members having nanoporous crosslinked polymer layers containing silica nanoparticles / T. Masuko // Patent JP 2013190628A. – 2013.
111. Zhao, Q. Manufacture of glass coated with silica antireflection coating with gradient refractive index by sol-gel spray coating / Q. Zhao, Y. Dong // Patent CN 102991033. – 2013.
112. Xu, L. Fabrication of mechanically robust films with high transmittance and durable superhydrophilicity by precursor-derived one-step growth

- and posttreatment / L. Xu, J. He, L. Yao // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 402–409.
113. Geng, Z. Rational design and elaborate construction of surface nano-structures toward highly antireflective superamphiphobic coatings / Z. Geng, J. He, L. Xuab, L. Yao // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – P. 8721–8724.
114. Yao, L. Facile dip-coating approach to fabrication of mechanically robust hybrid thin films with high transmittance and durable superhydrophilicity / L. Yao, J. He // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – P. 6994–7003.
115. Miao, L. Cost-effective nanoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties / L. Miao, L.F. Su, S. Tanemura, C.A.J. Fisher, L.L. Zhao, Q. Liang, G. Xu // *Applied Energy.* – 2013. – V. 112. – P. 1198–1205.
116. Zhou, C. Polyacrylate/silica nanoparticles hybrid emulsion coating with high silica content for high hardness and dry-wear-resistant / C. Zhou, S. Xu, P. Pi, J. Cheng, L. Wang, J. Yang, X. Wen // *Progress in Organic Coatings.* – 2018. – V. 121. – P. 30–37.
117. Liu, X. Superhydrophilic and antireflective properties of silica nanoparticle coatings fabricated via layer-by-layer assembly and postcalcination / X. Liu, J. He // *Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 148–152.
118. Chong, Y.K. Thiocarbonylthio end group removal from RAFT-synthesized polymers by radical-induced reduction / Y.K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40. – P. 4446–4455.
119. Bao, Y. Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications / Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2016. – V. 227. – P. 121–136.
120. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева. – «Химия», Москва, 1980. – 296 с.
121. Елисеева, В.И. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности / В.И. Елисеева, С.С. Иванчев, И.С. Кучанов, А.В. Лебедев. – «Химия», Москва, 1976. – 240 с.

122. Chern, C.S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics / C.S. Chern // *Prog. Polym. Sci.* – 2006. – V. 31. – P. 443–486.
123. Furumi, S. Active lasing from organic colloidal photonic crystals / S. Furumi // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2013. – V. 1. – P. 6003–6012.
124. Troitskii, B.B. Determination of the latex particle size in emulsion polymerization of methyl methacrylate with low emulsifier concentrations / B.B. Troitskii, A.A. Lokteva, V.N. Denisova, M.A. Novikova, A.N. Konev, I.L. Fedyushkin // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2016. – V. 89. – P. 1132–1136.
125. Троицкий, Б.Б. Способ получения наночастиц полиалкил(мет)акрилатов, сополимеров алкил(мет)акрилатов / Б.Б. Троицкий, А.А. Локтева, М.А. Новикова, Ю.Е. Беганцова, А.Н. Конев, И.Л. Федюшкин // *Patent RU 2693045.* – 2019.
126. Cowie, J.M.G. Alcohol-water cosolvent systems for poly(methyl methacrylate) / J.M.G. Cowie, M.A. Mohsin, I.J. McEwen // *Polymer.* – 1987. – V. 28. – P. 1569–1572.
127. Pomposo, J.A. How far are single-chain polymer nanoparticles in solution from the globular state? / J.A. Pomposo, I. Perez-Baena, F.L. Verso, A.J. Moreno, A. Arbe, J. Colmenero // *ACS Macro Lett.* – 2014. – V. 3. – P. 767–772.
128. Meer, H.-U. Quasi-elastic light scattering from polymethylmethacrylate in a good and a theta solvent / H.-U. Meer, W. Burchard, W. Wunderlich. // *Colloid. Polymer Sci.* – 1980. – V. 258. – P. 675–684.
129. Ocola, L. Development characteristics of polymethyl methacrylate in alcohol/water mixtures: a lithography and Raman spectroscopy study / L. Ocola, M. Costales, D. J. Gosztola // *Nanotechnology.* – 2016. – V. 27. – P. 035302–035316.
130. Troitskii, B.B. Antireflection coatings produced on silicate glass from silicon dioxide sols with addition of poly(propylene glycols) at gel annealing temperature of 200 °C / B.B. Troitskii, A.A. Lokteva, V.N. Denisova, M.A. Novikova, L.V. Khokhlova, M.A. Lopatin, T.I. Lopatina, Y.V. Chechet // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86. – P. 315–318.

131. Morozov, A.G. Deposition of silicon dioxide antireflection coatings on glass by sol-gel method in the presence of pluronic® F127 block-copolymer / A.G. Morozov, B.B. Troitskii, A.A. Lokteva, T.I. Lopatina, M.A. Baten'kin, Y.A. Mamaev, I.L. Fedyushkin // Russ. J. Appl. Chem. – 2016. – V. 89. – P. 108–113.
132. Pellicer, E. Oxide-matrix based nanocomposite materials for advanced magnetic and optical functionalities / E. Pellicer, E. Rossinyol, M. Cabo, A. López-Ortega, M. Estrader, S. Suriñach, M.D. Baró, J. Nogués, J. Sort. – In Tech Europe, Spain, 2011. – 966 p.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь хочу выразить особую благодарность моему научному руководителю д.х.н., профессору **Борису Борисовичу Троицкому**, заведующему лабораторией фотополимеризации и полимерных материалов д.х.н. **Сергею Артуровичу Чеснокову**, сотрудникам лаборатории ФППМ **Марии Александровне Новиковой** и **Валентине Николаевне Денисовой**.

Благодарю за помощь в проведении эксперимента:

- **н.с. Конева А.Н.** – определение размера частиц;
- **н.с. Батенькина М.А.** – атомно-силовая микроскопия;
- **с.н.с. Ковылину Т.А.** – гель-хроматография;
- **н.с. Лопатину Т.И.** – спектроскопия и термогравиметрический анализ.

Также выражаю благодарность всем сотрудникам лаборатории ФППМ и коллегам, которые всесторонне поддерживали меня на различных этапах подготовки диссертации.