

Н.М. Кузьменок, В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок,  
А.А. Черник, В.В. Жилинский, Н.В. Богомазова,  
Ю.А. Егорова, И.М. Жарский.  
Белорусский государственный технологический университет

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ АНИЗОТРОПНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

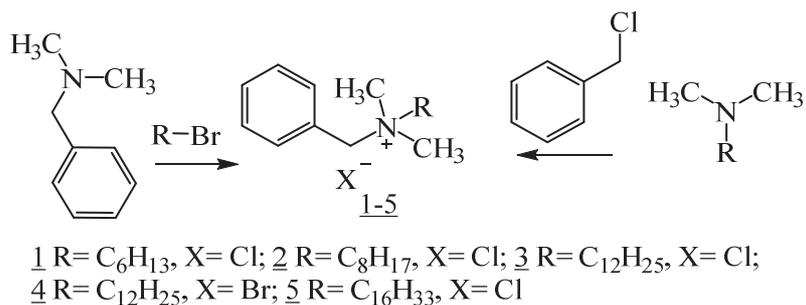
В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных областях промышленности – это моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, диспергаторы минералов, антистатика, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и т. д. Такое широкое применение обусловлено их способностью в низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы, а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства [1].

Кроме этого, избирательная адсорбция анизотропных ПАВ, различие степени их упорядоченности на поверхностях металлов и неорганических материалов, могут приводить при их электрохимической обработке и, в частности, анодировании к образованию структурированных покрытий. При этом оказалось, что соотношение размеров и упорядоченность пор, однородность и тип, образующихся при электрохимической обработке или анодировании структурированных поверхностей, зависят не только от режимов, условий обработки, состава электролита, но и в значительной степени от типа и концентрации анизотропных поверхностно-активных добавок [2].

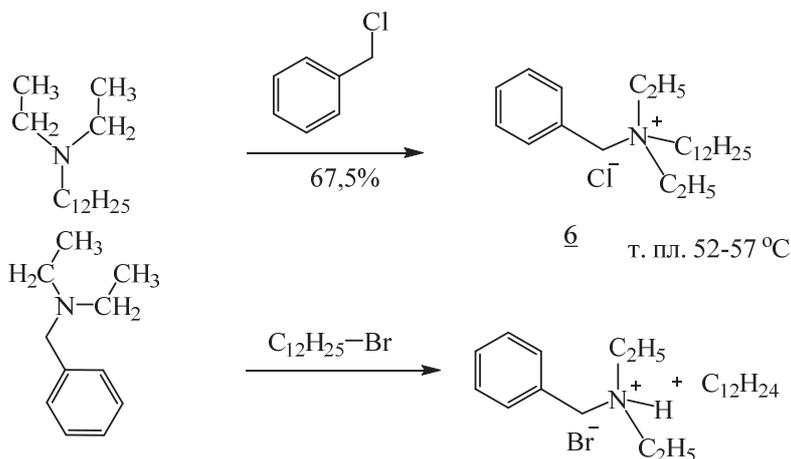
Очевидно, что поиск перспективных анизотропных добавок, среди которых четвертичные аммониевые соли (ЧАС) занимают одно из центральных мест, для процессов создания наноструктурированных поверхностей является актуальной и практически важной задачей.

Цель настоящей работы состояла в синтезе анизотропных четвертичных аммонийных солей и изучении перспективы их использования в электрохимических процессах формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур.

Синтез хлоридов 1–3,5 осуществляли бензилированием соответствующих диметилалкиламинов, а бромида 4 – алкилированием N,N-диметилбензиламина, при этом выход солей 3 и 4, полученных при изменении комбинации реагентов и различающихся анионами, оказался тождественным (около 89%).



Для синтеза бромидов и хлоридов были получены третичные амины (N,N-диэтилбензиламин и N,N-диэтилододекан-1-амин), которые были вовлечены в аналогичные реакции с участием децилбромида и бензилхлорида соответственно. Однако оказалось, что кватернизация гладко происходит только в случае бензилирования с выделением хлорида **б** с выходом 67,5%.



Введение в реакцию кватернизации пространственно затрудненных аминов делает предпочтительной комбинацию реагентов, предполагающую участие в реакции нуклеофильного замещения активного бензилхлорида.

Дополнительно к указанным солям были получены триметилдодециламмоний бромид (**7**, ТМДДАБ), 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (**8**) и 3-(4-метоксифенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (**9**).

Для изучения электрохимических процессов формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур использовали стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты (0,5 М) при температуре 40°C и напряжении 50 В [2]. Анодирование

образцов осуществляли при постоянном напряжении, а для управления структурно-геометрическими параметрами образующейся пленки анодного оксида алюминия (АОА) в электролит добавляли анизотропные соли аммония.

В ходе проведенных исследований было установлено, что замедление процесса анодирования в присутствии триметилдодecilаммоний бромида (7) и диметилбензилдодecil-аммоний бромида (4) происходило ввиду физической блокировки поверхности алюминия молекулами. Поверхностно-активные вещества (4 и 7) являются амфифильными и при достижении своей критической концентрации мицеллообразования на поверхности пленки формируются мицеллы, определяющие размер пор в матрице анодного оксида алюминия.

Оценка размеров сквозных пор осуществлялась методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводник-диэлектрик-электролит (ПДЭ) при прямом и обратном смещениях в диапазоне напряжений от 0,5 до 9 В с шагом 0,5 В

Методом прямого и обратного смещения установлено, что при содержании в щавелевокислом электролите триметилдодecilаммоний бромида (7) в количестве от 0,5 до 1,0 г/л наблюдается минимальная плотность тока, а, следовательно, и минимальный диаметр пор, что зафиксировано методом электронной микроскопии. В тоже время добавление 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммоний хлорида (8) и диметилбензилдодecilаммоний бромида (4) незначительно влияло на ход вольт-амперных кривых при прямом и обратном смещении. Это указывает на субмикронный размер пор в пористой матрице.

Селективное химическое травление АОА проводили с целью послойного исследования свойств пленок пористого оксида алюминия, а также с целью вскрытия остовных алюминиевых структур. Большая часть экспериментов проводилась в растворах на основе фосфорной кислоты, где содержание  $H_3PO_4$  варьировалось от 0,3 до 0,6 моль/л, а содержание  $CrO_3$  – от 0,2 до 0,4 моль/л. Травление проводилось при температуре от 40 до 80°C.

Введение в электролит анодирования 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммоний хлорида (8) позволяет получать оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм. Применение 3-(4-метоксифенил)-N,N,-диметил-3-оксопропанаммония хлорида (9) снижает коэффициент светопропускания на 10 %. Более высокий

коэффициент пропускания для образцов с (8) свидетельствует о большей их прозрачности.

Введение в электролит триметилдодециламмоний бромида (7) и диметилбензилдодециламмоний бромида (4) позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% соответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой (7) и увеличению с добавкой (4).

Электротранспортные свойства остовных алюминиевых структур изучались с помощью двухзондового метода измерения электросопротивления формируемых структур. Установлено, что образец, полученный в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л (4) является лучшим, так как после травления в растворе 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{CrO}_3$  его поверхностное электросопротивление лежит в диапазоне от 40 до 100 Ом, во всех трёх точках измерения.

Установлено, что оптимальным методом формирования проводящей и прозрачной алюминиевой матрицы для жидкокристаллических устройств является сквозное анодирование тонких пленок алюминия в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л диметилбензилдодециламмоний бромида (4) при температуре 40°C и последующее травление оксида алюминия растворе 0,6 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 0,2 М  $\text{CrO}_3$ . Получаемые таким способом алюминиевые структуры имеют величину коэффициента светопропускания на уровне 40-50%.

Таким образом, в процессе проведенных исследований было подтверждено, что избирательная адсорбция анизотропных солей аммония, различие степени их упорядоченности на поверхностях металлов и неорганических материалов позволяют при их электрохимической обработке получать упорядоченные структурированные покрытия. При этом соотношение размеров и упорядоченность пор на поверхностях зависят не только от режимов, условий обработки и состава электролита, но и в значительной степени от химического строения и концентрации анизотропных солей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург, Профессия, 2005. 240 с.
2. V. Bezborodov, V. Zhylynski, A. Chernik, N. Bogomazova, I. Zharski, A. Smirnov, A. Stsiapanau, V. Lapanik, S. Mikhalyonok. International Symposium. Digest of technical papers. Eurodisplay 2015. Ghent, Belgium. P26, p. 93 (2015).