

8. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Изучение процесса термического разложения тетрагидратов трехзамещенного ортофосфата цинка // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – Вып. 3. – С. 802.

9. Волков А.И., Яглов В.Н., Новиков Г.И. Тензиметрическое изучение процессов дегидратации кристаллогидратов трехзамещенного ортофосфата меди. 1. Исследование $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. физ. химии. – 1976. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 284.

10. Волков А.И., Яглов В.Н., Факеев А.А., Новиков Г.И. Термодинамическое исследование моногидрата однозамещенного ортофосфата железа // Химия и химическая технология. – Минск, 1975. – Вып. 3. – С. 29–35.

11. Волков А.И., Яглов В.Н. Исследование дегидратации $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Химия и химическая технология. – Минск, 1976. – Вып. 10. – С. 33–40.

12. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1972.

13. Новиков Г.И. Введение в неорганическую химию. – Минск: Высшая школа, 1974. – С. 122–134.

УДК 546.284+542.8+547.26

А.Н. Мурашкевич, доцент; Т.В. Камлюк, аспирант; И.М. Жарский, профессор

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК SiO_2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И ИХ СВОЙСТВА

The literature review about the possible mechanisms of hydrolysis and condensation processes of tetraetoxysilane in the film-forming compositions is presented. Some processes occurred on the substrate as the result of forming of the films are considered. Parameters, which influenced on the adhesive and structural characteristics of the films are described. The possible applications of the composite film SiO_2 are demonstrated.

Получение пленок SiO_2 из растворов гидролизующихся соединений с использованием золь-гель технологии. Химические и физические свойства пленок находятся в большой зависимости от метода и условий их получения. При большом многообразии методов в настоящее время наибольший интерес представляет золь-гель метод вследствие его гибкости, простоты, экономичности, возможности осуществления при низких температурах, создания материалов с высокой гомогенностью, регулируемым составом и структурой [1]. Оксидные пленки, получаемые данным методом, преимущественно аморфны и изотропны. Пленки оксидов IV группы периодической системы прозрачны для излучения видимой и близкой инфракрасной областей спектра.

Однако золь-гель процесс является многостадийным, характеризуется многокомпонентностью и многофазностью. Две разновидности золь-гель технологии различаются по принципу получения первичного золя [2]. В первом варианте коллоидные золи готовят путем гидролиза и осаждения водных растворов неорганических солей. Гелеобразование происходит в результате удаления воды из смеси. Исходными реагентами второго варианта служат алкоксиды элементов, образующих золи и гели в результате реакций гидролиза и поликонденсации. Гель затем в процессе нагревания при относительно низких температурах превращается в стекло, монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие [2]. Синтез пленок облегчается их высокой плотностью по сравнению с объемными гелями.

В данном случае к пленкообразующим веществам (алкоксисиланам) предъявляются следующие требования [3]: растворение в достаточно широких пределах в орга-

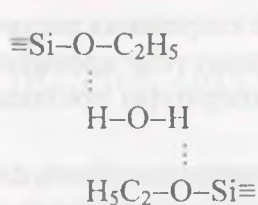
нических полярных жидкостях, легкий гидролиз в присутствии сравнительно небольших количеств воды, формирование пленкообразующей субстанции и летучих, легко удаляемых с поверхности обрабатываемой детали продуктов гидролиза. Требования, предъявляемые к растворам пленкообразующих веществ, могут быть в значительной мере удовлетворены правильным выбором растворителя. Многие растворители не дают хорошей смачиваемости поверхности подложки, другие обладают слишком высокой температурой испарения, существенно усложняя нанесение многослойных покрытий, когда необходимо быстрое закрепление нижележащего слоя.

Для достижения высокой адгезии пленки с поверхностью обрабатываемого материала в пленкообразующих композициях необходимо выдерживать оптимальное соотношение исходного основного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора. Это обеспечивает быстрый частичный или полный гидролиз в растворе и мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на обрабатываемой поверхности с выделением прозрачной пленки.

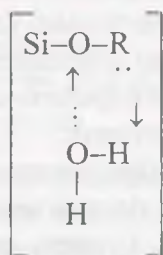
Качество пленочных покрытий также зависит от исходного состояния алкоксисилана. В зависимости от характера структуры оксида кремния (IV) – продукта реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), выделяют четыре типа последнего [4]: ТЭОС-I позволяет получать монодисперсные сферические частицы кремнезема с рыхлой структурой, ТЭОС-II – полидисперсные сферические частицы, ТЭОС-III – монодисперсные сферические частицы кремнезема с плотной структурой, ТЭОС-IV – гелирование реакционной системы (бесструктурный рыхлый SiO_2).

Образованию силикагеля с рыхлой структурой частиц способствует наличие в ТЭОС-I значительного количества димера (не менее 40 мас. %). Варьирование количества димера в составе ТЭОС влияет только на структуру самих сферических частиц. Три других типа ТЭОС представлены преимущественно мономером.

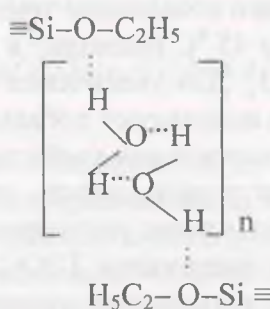
Для ТЭОС-II в ИК-спектре характерна полоса 3500 см^{-1} , отнесенная к симметрично нагруженному ассоциату молекулы воды с ТЭОС-II (тип I).



Тип I



Тип II



Тип III

Образование водородной связи в ассоциате идет за счет перемещения электронной плотности атома кислорода мостика $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Спектр поглощения ТЭОС-III усложнен появлением полос 3590 и 3640 см^{-1} , молекула воды становится нагруженной несимметрично. При определенных условиях можно ожидать образования циклического комплекса (тип II). В водородной связи участвует кислород мостика $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. При этом его эффективный радиус уменьшается, а связь $\text{Si}-\text{O}$ удлиняется. Атом кремния становится менее экранированным и может притягивать за счет вакантных d-орбиталей неподеленные пары электронов от электронодонорного кислорода воды, присоединен-

ной уже через водородную связь к ТЭОС. В таком циклическом комплексе уменьшается энергетический барьер омыления этокси-групп. Возникают условия спонтанного зарождения сферических частиц. Таким образом, в результате гидролиза ТЭОС-II и -III образуются сферические частицы кремнезема. Различие заключается в степени монодисперсности частиц.

Для ТЭОС-IV характерно значительное увеличение интенсивности полосы 3500 см^{-1} и появление широкой полосы поглощения в области $3350\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$, отвечающей образованию ассоциатов воды ($\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$). Таким образом, в ТЭОС-IV возможно образование насыщенного водой аквакомплекса (тип III). При увеличении в его составе общего содержания воды растет число таких комплексов и увеличивается количество молекул воды, в них входящих. Это способствует быстрому образованию полимерных группировок кремниевой кислоты с большим количеством внутримолекулярной воды, затрудняющей поликонденсацию внутри частиц. Это приводит к агрегации (коагуляции и гелеобразованию). Следовательно, для получения оксида кремния (IV) с определенной структурой целесообразно учитывать исходное состояние ТЭОС.

Особенности гидролиза тетраалкоксисилана в присутствии катализаторов и модифицирующих добавок. Анализ публикаций показывает, что в отсутствие иных, помимо воды, добавок спиртовой раствор ТЭОС не является пленкообразующим [3]. При нанесении на поверхность стекла он испаряется без всякого осадка. Гидролиз ТЭОС с заметной скоростью протекает только при нагревании.

Установлена зависимость скорости гидролиза в ряду температур $25\text{--}45 \text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6]:

$$dx_T / dt = 8,83 \cdot 10^{12} \cdot x_K \cdot \exp [-12,76 \cdot 10^3 / R \cdot (T-273)] \cdot x_T^{1,12}, \quad (1)$$

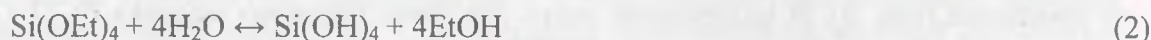
где x_T – концентрация ТЭОС, x_K – концентрация катализатора.

Скорость гидролиза с увеличением температуры в указанном ряду увеличивается почти вдвое [5]. Эффективный порядок реакции составляет 1,12; константы скорости (K) при 25 и $45 \text{ }^\circ\text{C}$ равны $3,9$ и $15,0 \cdot 10^3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ соответственно.

Однако повышение температуры не только ускоряет процесс созревания раствора, но и выше $45 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению опалесценции и выпадению геля кремниевой кислоты [3]. Для увеличения скорости гидролиза и снижения температуры протекания процессов используют добавки катализаторов.

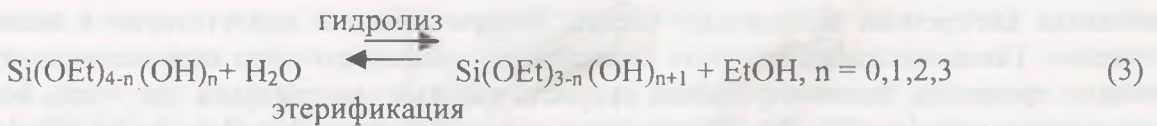
При созревании свойства пленкообразующих растворов, в частности объем, плотность, электропроводность, показатель преломления, особенно резко меняются в первые моменты после растворения ТЭОС. Степень и продолжительность этих изменений зависят от содержания ТЭОС, H_2O и катализатора в растворе. Прекращение изменения указанных параметров связано с пространственными затруднениями протекания процессов гидролиза и конденсации [7] и совпадает со временем приобретения раствором способности образовывать пленку [3]. При длительном хранении пленкообразующих растворов удельная электропроводность, вязкость незначительно, но возрастают вследствие протекания процессов циклизации силоксанов, обусловленных подвижностью связи $\text{Si}\text{—}\text{O}$ [7].

Процесс гидролиза ТЭОС в водно-спиртовых растворах предствляют схемой [6]



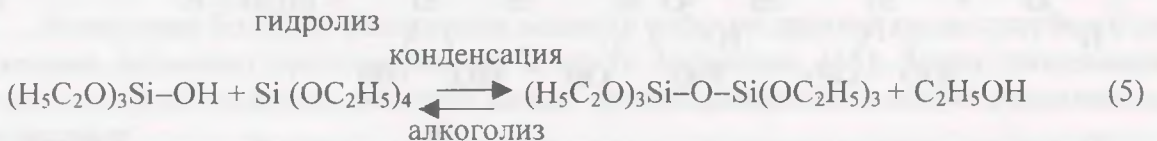
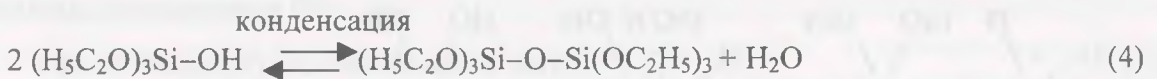
Процессы гидролиза и конденсации протекают параллельно [8, 9]. При слишком большой скорости гидролиза, например, реакция конденсации вообще отсутствует.

Поэтапный гидролиз ТЭОС можно представить в виде схемы [10, 11]



Мономер HOSi(OEt)_3 при комнатной температуре в водном растворе способен быстро полимеризоваться с образованием $(\text{OEt})_3\text{SiOSi(OEt)}_3$ [10]. Образующаяся макромолекула кремниевой кислоты растет и превращается в полимерную частицу, обладающую коллоидными свойствами. Образованию зародышей новой фазы в виде полимерных частиц сферической формы различной молекулярной массы способствует наличие в кремниевой кислоте четырех равноправных функциональных силанольных групп [12]. В самом начале частицы SiO_2 хотя и представляют 3-мерную сетку из тетраэдров SiO_4^{2-} , являются относительно рыхлыми образованиями с развитой внутренней поверхностью. Эти частицы относительно слабо взаимодействуют со средой, и, как следствие, система обладает большой избыточной поверхностной энергией. Это обуславливает ее термодинамическую неустойчивость. Уменьшение свободной поверхностной энергии происходит в результате поликонденсации внутри частиц, что увеличивает их плотность и размер, а также в результате поликонденсации между частицами. Последние процессы приводят к агрегации. Появление новой фазы в ходе поликонденсации влияет на кинетику данного процесса, закономерности которого часто не описываются с учетом лишь химических представлений, а имеют более сложный характер.

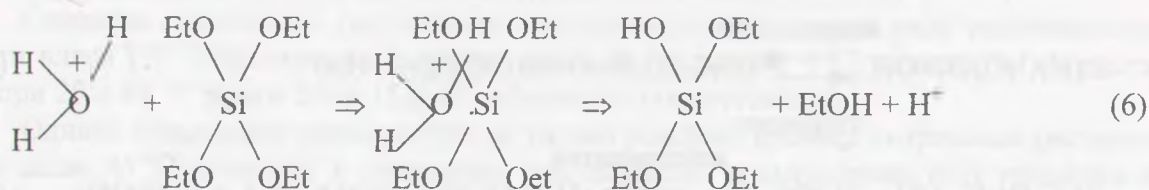
Таким образом, в процессе гидролиза увеличивается концентрация силанолов, максимум которой достигается при полном расходе добавленного количества воды [11]. При таком условии далее доминирующей становится реакция конденсации силанолов с образованием полимерных молекул соответствующих соединений [6, 9]:



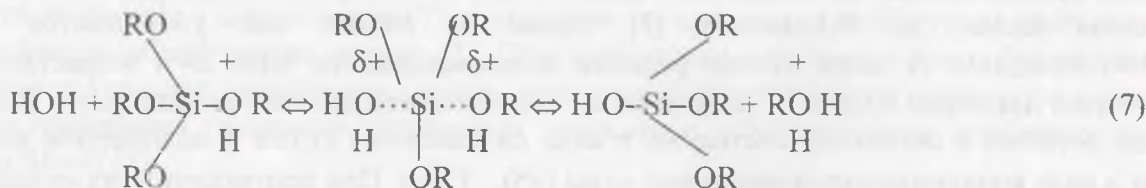
Количество воды, образующееся по реакции (4), равно половине той, которая используется для формирования силанолов и этанола [11]. Эта образовавшаяся вода участвует далее в гидролизе ТЭОС, образовании силанолов и димеров с последующей реакцией конденсации. Методом хроматографии, например, показано, что в момент смешения реагентов в случае кислотного катализа при концентрации воды 0,33 моль/л последняя падает до 0,10 моль/л [2]. Далее за 30 мин она уменьшается до 0,01–0,04 моль/л. А затем за счет реакции поликонденсации через 24 ч возрастает и достигает примерно 0,08–0,13 моль/л. Более половины введенной в реакционную смесь воды остается в связанном состоянии в виде силанольных групп в полимерной цепи или в виде координационно-связанной воды ($\equiv\text{Si}\dots\text{OH}_2$). При протекании этих реакций уменьшается концентрация мономерных молекул и увеличивается концентрация олигомеров. Так, с использованием метода ЯМР ^{29}Si -спектроскопии установлено, что гидролиз ТЭОС сопровождается образованием в системе первичного, вторичного, третичного и четвертичного атомов кремния в линейных, разветвленных, сетчатых, циклических полимерах, кольцах высокого порядка [11]. Кольца являются основным каркасом для об-

разования дискретных коллоидных частиц, которые обычно присутствуют в водных системах. Такая последовательность конденсации наблюдается при параллельном протекании процессов деполимеризации, скорость которых максимальна при очень большом количестве воды [9]. Это обеспечивает средства для разрушения связей и реформации (открытие колец и образование мономеров), приводящих к непрерывной реконструкции растущих полимеров. Процесс деполимеризации обеспечивается обратными реакциями – этерификации силанолов (3) и разрыва силоксановых связей за счет реакций алкоголиза (5) и гидролиза (4), влияние которых возрастает по мере протекания золь-гель процесса. Вследствие этого скорость гидролиза снижается при углублении золь-гель процесса. Так, нами методом ИК-спектроскопии количественно определено, что степени гидролиза ТЭОС при молярном соотношении $H_2O : TЭОС = 6,36 : 1,00$ в присутствии кислотных катализаторов в растворе, особенностью которого является наличие заметного количества этилового спирта и этилацетата, уже через 1–2 ч после смешения исходных компонентов в зависимости от силы кислоты составляют 10–50% [13]. С течением времени гидролиз углубляется, однако максимально достигнутые степени гидролиза независимо от силы кислоты не превышают 65–70%, что обусловлено присутствием в исходном растворе трехкратного количества этилового спирта по сравнению с ТЭОС с учетом обратимости реакции гидролиза и кислотности дисперсионной среды, увеличивающей скорость деполимеризации и уменьшающей скорость поликонденсационных процессов.

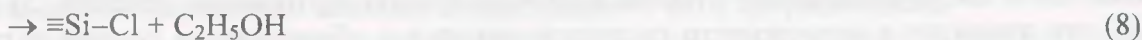
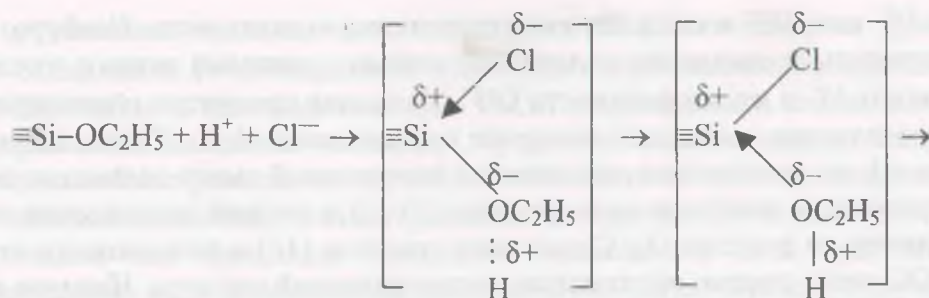
Знание механизма и кинетики реакций гидролиза и конденсации обеспечивает понимание структуры гелей и синтезированных в дальнейшем стекол [9]. Гидролиз ТЭОС в кислой среде происходит по механизму электрофильной реакции [11]:



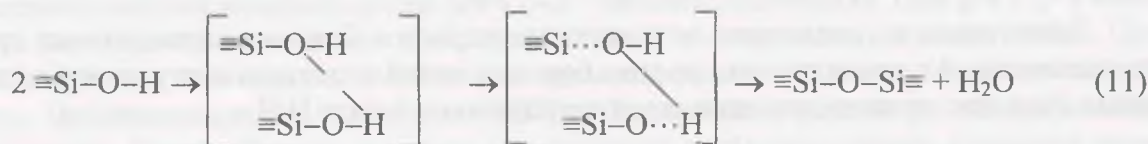
При протекании гидролиза через промежуточную стадию образования $\text{Si}(\text{OR})_3^+$ в кислотных условиях электронная плотность смещается к кремнию, протонируя алкоксидную группу [9]. Молекула воды атакует с тыла, снижая положительный заряд протонированного алкоксида. Это приводит к инверсии кремнийсодержащего тетраэдра и выделению спирта (S_N2 -механизм):



На промежуточных стадиях гидролиза возможно участие как катионов H^+ , так и анионов катализатора, например Cl^- . Последний с учетом эффективного положительного заряда на кремнии атакует его нуклеофильно [14]:



Протекание реакций (9) и (10) возможно вследствие их экзотермического характера. При недостатке H^+ реакция (8) протекает с трудом. Процесс поликонденсации силанолов, образовавшихся по реакции (9), протекает по следующему механизму [14]:



Однако выше изоэлектрической точки оксида кремния (IV), где поверхность силанолов депротонирована, наиболее приемлем механизм реакции конденсации, включающий атаку нуклеофильным депротонированным силанолом нейтральных силикатных компонентов [9]:

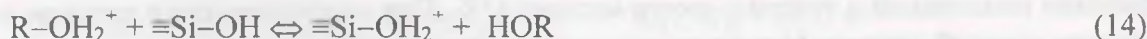


Вследствие большей полярности молекул воды по сравнению со спиртом и силанолами возможно протонирование молекул силанолов [15]. Тогда конденсация силанолов будет включать реакцию между протонированным и непротонированным силанолами:



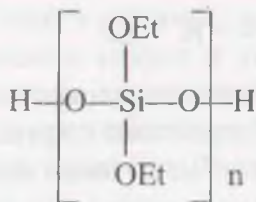
Протонирование силанолов способствует увеличению электрофильности атома кремния и, таким образом, делает его более приемлемым для нуклеофильной атаки.

При полном израсходовании воды в реакционной смеси устанавливается равновесие:

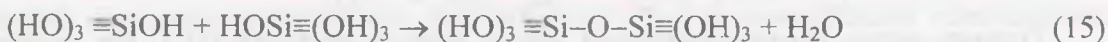


При использовании в качестве растворителя этанола приведенное равновесие смещено влево, бутанола – вправо, поскольку увеличивается количество протонированных силанолов, приводящих к ускорению процессов поликонденсации. Этого результата также можно добиться увеличением концентрации кислоты [15]. Есть две важные характеристики растворителей: способность протонов к лабильности и полярность. Последняя определяет сольватирующую способность для полярных или неполярных компонентов. Молекулы протонного растворителя связываются водородной

связью с ионами H^+ или OH^- и снижают их каталитическую активность. Наоборот, апротонные растворители, не связанные водородной связью с данными ионами, усиливают электрофильность H^+ и нуклеофильность OH^- . На состав продуктов поликонденсации существенное влияние оказывает молярное соотношение $H_2O : TЭОС$. Если последнее значение < 1 , по достижении равновесия в реакционной смеси полностью исчезает вода, что приводит к необратимости реакции (3) [5] и полной конденсации омыленных форм в димер по реакции (4). Существует гипотеза [16] о возможности структурирования ТЭОС через стадию образования поликремниевой кислоты. Наличие в реакционной смеси небольшого избытка воды содействует протеканию реакций (3) и (4) [9], что приводит к возможности гидролиза димеров с образованием концевых групп $Si-OH$. А их последующая конденсация ведет к образованию полисилоксанов [5]:



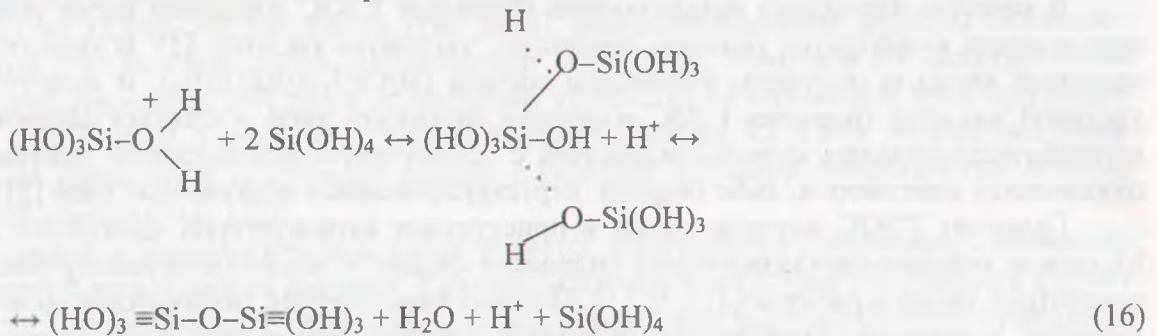
Здесь также не исключена возможность гидролиза боковых алкоксильных групп до силанольных с последующим ростом боковых цепей вплоть до наступления гелирования. Реакцию поликонденсации тогда представляют в виде [16]



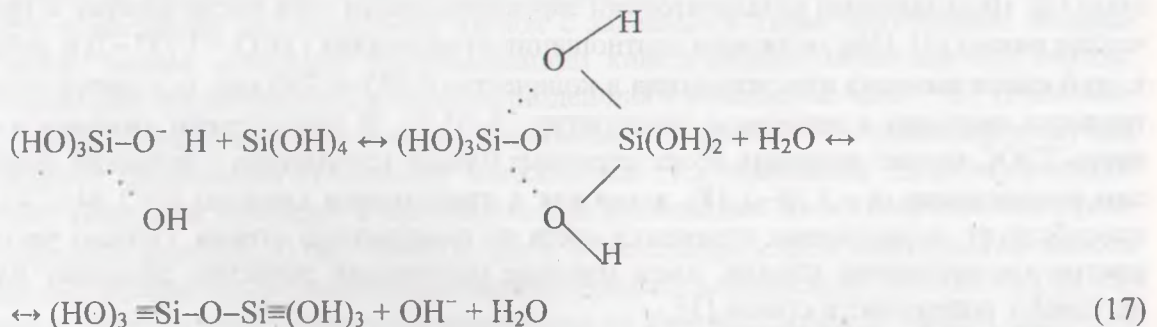
При гидролизе эквимольным количеством воды преобладает процесс конденсации (5) с получением спирта [9]. На гель-хроматограмме продуктов обнаружено три пика, соответствующие соединениям $\text{EtOSi}(\text{OH})_3$, $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ и $(\text{EtO})_3\text{SiOH}$. Молекулярная масса олигомера составила до 1600 моль/л [17]. Методом газожидкостной хроматографии показано, что гидролиз ТЭОС при 1–1,5-кратном избытке воды способствует образованию ди-, три- и тетрамеров без разветвлений [6]. Циклические структуры в растворах в таких условиях не обнаружены. А при избытке воды более 1,5-кратного образуются олигомеры с молекулярными массами не более 10 000 г/моль. При 2,75-кратном избытке воды колориметрическим методом по реакции образования β -кремнемолибденового комплекса в системе анализ гидролизата показал наличие олигомерных форм. За 3 ч концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ в данной системе уменьшилась на 12 мас. %. Гель-проникающей хроматографией установлена молекулярная масса олигомеров предположительно линейной структуры, равная не более $2 \cdot 10^3$ г/моль. При 6,36-кратном молярном избытке воды в спиртовой системе, содержащей этилацетат, колориметрическим методом нами установлено постепенное увеличение молекулярных масс и числа фракций кремнекислородных анионов при хранении композиций в течение шести месяцев [18]. При использовании в качестве катализатора соляной кислоты молекулярные массы кремнекислородных анионов увеличиваются от 1500–2500 г/моль (1 день) до 3500–15000 (180 дней), фосфорной кислоты – от 500 (1 день) до 7500–29500 (40 дней). С учетом особенностей строения молекул фосфорной кислоты возможно образование комплексов между кремнийсодержащими алкоксидными цепочками и фосфорильным кислородом $\text{P}=\text{O}$ фосфорной кислоты, который обладает электронодонорными свойствами. Возникающие комплексы насыщают электронную плотность поверхности атомов кремния и уменьшают их электроноакцепторные возможности. Это затрудняет нуклеофильную атаку молекул воды на атомы кремния, что приво-

дит к усилению процесса поликонденсации. Высокополимерная фракция составляет $\approx 45-55\%$, что на $10-15\%$ выше по сравнению с композицией, где катализатором является HCl . При данном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$ в приведенных композициях методом ИК-спектроскопии аналогично методике [19] при той же концентрации катализаторов HCl и H_3PO_4 нами было установлено удлинение силоксановой цепи при созревании композиции. При сильном увеличении концентрации H_3PO_4 процесс образования мостиков $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ преобладает над процессом удлинения силоксановой цепи при тех же значениях молекулярных масс кремнекислородных анионов. Таким образом, в случае кислотного катализа важным параметром является концентрация H^+ [8] и природа аниона.

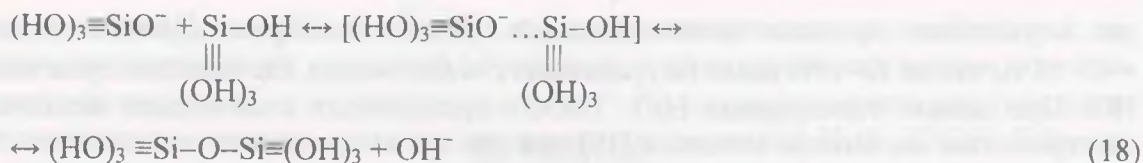
Растворы, содержащие $0,04$ моль HCl на 1 моль ТЭОС , годны к употреблению уже через несколько дней и могут сохраняться при отсутствии доступа влаги в течение многих месяцев [3]. Избыток соляной кислоты ускоряет переход системы в стационарное состояние. Однако нанесение такой пленкообразующей композиции на химически неустойчивые стекла или кристаллы приводит к разрушению их поверхности и к ослаблению сцепления пленок с материалом подложки. При значениях $\text{pH} = 2-3$ скорость поликонденсации кремниевых кислот минимальна [16]. В области $\text{pH} < 2-3$ реакция ускоряется ионами водорода, а при $\text{pH} > 2-3$ – ионами гидроксила. При $\text{pH} < 2-3$ некоторая часть кремниевых кислот присоединяет протон и заряжается положительно. При этом возрастает положительный заряд на кремнии, растет его электрофильная способность. Неионизированные молекулы $\text{Si}(\text{OH})_4$ обладают донорными (нуклеофильными) свойствами. Таким образом, донорно-акцепторный тримолекулярный механизм реакции поликонденсации можно представить в виде



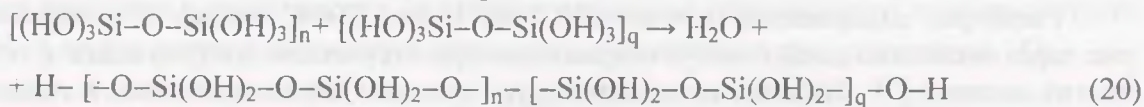
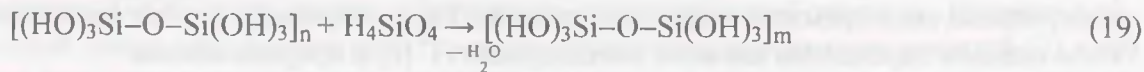
При $\text{pH} > 2-3$ путем присоединения гидроксильного иона возможна диссоциация некоторой части молекул кислоты. Механизм поликонденсации представляется в виде



Иногда реакция поликонденсации представляется механизмом нуклеофильного замещения анионом кислоты гидроксильной группы в неионизированной молекуле:



При $\text{pH} > 4$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ методом хроматографии и колориметрии установлено одновременное протекание трех реакций [6]: (17),



Начало поликонденсации сопровождается зарождением новой фазы в виде золя, а далее процесс протекает по гетерогенному механизму за счет оставшейся в растворе H_4SiO_4 с растущим «зародышем». Лимитирующей стадией поликонденсации является диффузия мономерных и олигомерных форм кремниевой кислоты через поверхность частиц золя. В изоэлектрической точке процесс лимитируется образованием водородных связей между активной кремниевой кислотой и поверхностными группами растущих зародышей золя.

Известно, что формирование качественных пленок возможно в области низких pH – $\text{pH} \approx 2$ и в области высоких pH – $\text{pH} \approx 11$ [20].

В качестве кислотных катализаторов гидролиза ТЭОС возможно также успешно использовать фосфорную, борную, хромовую, уксусную кислоты [3]. В присутствии хромовой кислоты получены комплексы состава $[\text{H}_2\text{CrO}_4]_x[\text{Si}(\text{OEt})_4]$. В присутствии уксусной кислоты гидролиз ТЭОС возможно направить либо в сторону образования гетерофункциональных сополиконденсатов с триметилэтоксисилоксаном, линейных и циклических олигомеров, либо твердых, структурированных монокристаллических масс [21].

Гидролиз ТЭОС изучали также в присутствии катализаторов щелочного типа. Механизм основно-катализируемого гидролиза сходен с кислотно-катализируемым и рассмотрен также в работах [4, 6, 9, 11]. Помимо классических гидроксидов щелочных металлов, в качестве катализаторов гидролиза успешно используют легко гидролизуемые соли металлов типа Na_2CO_3 в количествах 1–1 000 мг-экв. на 1 кг-экв. алкоксисилана, нерастворимые в воде гидроксиды типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ с развитой поверхностью [6]. Подходящими катализаторами зарекомендовали себя также аммиак и органические амины [4]. При молярном соотношении этоксисилан : $\text{H}_2\text{O} = 1 : (1-2)$ и добавках к этой смеси аммиака или этиламина в количестве 0,075–0,260 мас. ч. удается успешно провести гидролиз в интервале температур $15-55\text{ }^\circ\text{C}$. В присутствии аммиака из раствора ТЭОС можно получить более пористые пленки кремнезема с меньшим показателем преломления ($n = 1,36-1,38$), тогда как в присутствии кислоты $n = 1,44-1,46$. Это способствует уменьшению отражения света от поверхности стекла. Однако часто пористые кремнеземные пленки, имея хорошие оптические свойства, обладают плохой адгезией к поверхности стекла [3].

В качестве катализаторов процесса гидролиза могут выступать также соединения типа MX (M – атом металла, а X – галоген, остаток минеральной кислоты, органиче-

ской кислоты, спирта или лиганды), алкоголяты В, Ge, Ti, Sn и Zn, комплексные соединения металлов (ацетилацетонаты, хлорацетилацетонаты) [6].

Введение в пленкообразующие композиции добавок органического происхождения также изменяет кинетику созревания пленкообразующих композиций и позволяет модифицировать структуру матриц SiO_2 [13]. Последние заметно уменьшают степень гидролиза на начальном этапе его протекания. Так, например, между цепочками силикатного полимера с остаточными силанольными группами и кислородом оксиэтиловых групп полимерных цепочек полиэтиленгликоля (ПЭГ) существует водородная связь [18]. Это вызывает изменение кинетики формирования и роста первичных частиц золя SiO_2 . ПЭГ взаимодействует с содержащейся в составе композиции водой, формируя гидратную оболочку, внутри которой располагается сама молекула ПЭГ. Гидратация молекулы ПЭГ на начальном этапе золь-гель процесса обуславливает уменьшение количества воды, доступной для гидролиза ТЭОС, и снижение степени гидролиза на начальном этапе созревания композиции (катализатор гидролиза – соляная кислота). Вследствие высоких молекулярных масс коллоидных частиц SiO_2 из-за молекулярного свертывания молекул ПЭГ в кольца уменьшается степень их гидратации. Это обуславливает углубление процесса гидролиза в последующие две недели [22]. По истечении указанного времени вследствие увеличения количества силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, образовавшихся при гидролизе, ускоряются процессы поликонденсации. Колориметрическим методом по реакции образования β -кремнемолибденового комплекса при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС} = 6,36 : 1,00$ и $M(\text{ПЭГ}) = 6\,000$ г/моль нами установлено увеличение молекулярных масс кремнекислородных анионов от 500–2 000 (1 день) до 30 500–160 000 г/моль (180 дней). Высокополимерная фракция составляет при этом $\approx 85\%$. При данном соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{ТЭОС}$ методом ИК-спектроскопии аналогично методике [19] нами установлено удлинение силоксановой цепи при созревании композиции. Увеличение степени поликонденсации ККА при добавлении модификатора приводит к получению пленок с большой удельной поверхностью и более высокой пористостью [22].

Важной в технологическом плане является агрегативная устойчивость пленкообразующих композиций во времени. Критерием пленкообразующей способности служит вязкость. При созревании пленкообразующей композиции высокая вязкость приводит к расслаиванию получаемых пленок, ухудшению адгезии к подложке [3]. Однако при длительном хранении пленкообразующей композиции небольшие постепенные изменения вязкости зафиксировать достаточно трудно. Это усложняет определение порога годности композиции для нанесения пленок с заданными характеристиками. Последнюю задачу можно упростить использованием кинетического молибдатного метода. Так, по реакции образования β -кремнемолибденового комплекса нами [18] установлено, что пленкообразующая композиция (катализатор гидролиза – соляная кислота) при производстве жидкокристаллических индикаторов для нанесения диэлектрического защитного покрытия приходит в негодность при достижении молекулярных масс кремнекислородных анионов 30 000–50 000 г/моль. Уменьшение агрегативной устойчивости силиказолей можно объяснить по окончании процесса конденсации ростом глобул силикагеля и уменьшением общего их количества за счет растворения мелких глобул, в том числе и в отдельной твердой частице золя [23]. Вследствие этого уменьшается количество гидроксильных групп на поверхности частицы, формирующих стабилизирующую золь гидратную оболочку. Последняя становится менее плотной и не может



Все эти процессы приводят к уменьшению массы пленки на воздухе [7, 25].

Толщина пленки зависит от соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС}$, количества и типа растворителя, катализатора, скорости вращения центрифуги (при методе центрифугирования), скорости погружения и вытягивания (при методе окунаания), времени старения пленкообразующей композиции перед нанесением пленки, рН системы, температуры обработки [27]. В присутствии сильных электролитов толщина пленки мала, поскольку лимитирующей стадией процесса является диффузия кислотного или основного катализатора к органической фазе [20]. Так, при использовании NH_4OH пленка в 8 раз толще, чем в присутствии Na_2CO_3 . Сильный электролит почти всегда нерастворим в неполярных органических растворителях (гексан). NH_4OH и уксусная кислота растворимы, и в их присутствии пленка будет толще. Получение пленок определенной толщины и с заданными характеристиками может быть обеспечено лишь применением пленкообразующих веществ высокого качества, правильно приготовленных растворов и точного соблюдения технологического режима. Алкоксисилан должен быть очень хорошо очищен. Недопустимо присутствие ионов Fe, Cr [3] и других окрашенных ионов металлов, высококипящих соединений, являющихся причиной образования пленок с другими случайными и невоспроизводимыми свойствами.

Важнейшей характеристикой получаемой пленки является ее равномерность нанесения. Существенное влияние на однородность покрытия оказывает смачиваемость между подложкой и пленкообразующей композицией, которую можно повысить введением в пленкообразующую композицию различных добавок поверхностно-активных веществ, понижающих поверхностное натяжение. Для обеспечения полной смачиваемости поверхности подложек должны быть достаточно чистыми и не иметь царапин, шероховатостей.

Различное состояние кремнекислородного аниона в пленкообразующей композиции является причиной структурного различия пленок [18]. Так, поверхность пленки (катализатор гидролиза – HCl , молярное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{TЭОС} = 6,36 : 1,00$), изученной атомно-силовой микроскопией, представлена параллельно расположенными слоями кластеров уплощенной формы: длиной ~ 490 нм, шириной ~ 150 нм [22]. Накладываясь друг на друга, кластеры образуют весьма плотную пленку с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренной по адсорбции индикатора метиленового голубого. Замена соляной кислоты на фосфорную приводит к формированию пленки, содержащей достаточно большое число углублений округлой формы диаметром d до 150 нм. В малом количестве содержатся углубления с $d = 150\text{--}450$ нм, еще в меньшем – 700–1100 нм, $S_{\text{уд}}$ пленки – $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Модифицирование пленкообразующей композиции ПЭГ позволило получить рыхлую поверхность с большим количеством углублений неправильной формы размером 100–400 нм, $S_{\text{уд}} = 24,0 \text{ м}^2/\text{г}$.

Лабильность дисперсной системы также влияет на изменение микрорельефа поверхности пленок, нанесенных в различный период времени созревания композиций. Хранение пленкообразующей композиции, где в качестве катализатора гидролиза ТЭОС выступает фосфорная кислота, в течение 2,5 месяца приводит к зарастанию пор в пленке и появлению невысоких ($\sim 5\text{--}20$ нм) выпуклостей диаметром до 200 нм. При

использовании в качестве катализатора соляной кислоты длительное хранение и частое использование пленкообразующей композиции приводит к разрушению кластерной структуры, пленка становится менее плоской.

Возможные области использования силикагелевых матриц пленочного типа. Классические исследования в области химии стекла показали, что его поверхностные свойства определяются в основном не его составом, а теми структурными новообразованиями, которые возникают в процессе превращений гидролизующихся соединений [28].

К поверхности оптических материалов могут быть привиты элементоорганические соединения, обладающие биоактивными и другими полезными свойствами. Таким образом можно целенаправленно модифицировать в широком диапазоне свойства поверхности оптических стекол. Методом вытягивания, с помощью золь-гель технологии, получен ряд разнообразных покрытий: просветляющих, отражающих, светофильтров, токопроводящих. Такие материалы являются основой оптических приборов (волноводов, фильтров, квантовых генераторов, химических сенсоров).

Тонкие пленки силикатных материалов служат источниками диффузии легирующей примеси в кремний [29], масками при проведении локальной диффузии примесей, изолирующими покрытиями с высоким удельным сопротивлением. В виде пассивирующих покрытий они обеспечивают стабилизацию электрофизических характеристик полупроводниковых приборов и устройств. Взаимодействие паров низкомолекулярных соединений с пленками оксида кремния может приводить к существенному изменению их электрофизических свойств. На этом основано их применение в качестве чувствительных сенсоров состава газа. С целью повышения чувствительности к изменению состава газа их активируют различными добавками, например P_2O_5 , $LiCl$ [30]. Однако такие системы используются в основном в сенсорах влажности.

Представляет интерес синтез многокомпонентных пленок с целью защиты нестойких оптических стекол. Многокомпонентные неорганические пленки спекаются до монолитного состояния при температурах, лежащих ниже области деформации многих оптических стекол. Химическое осаждение таких пленок из влагоустойчивых материалов надежно защищает стекло в течение длительного времени. Увеличение водостойкости стеклопластиков особенно эффективно при использовании карбофункциональных кремнийорганических соединений, которые также нашли широкое применение для повышения адгезии полимерных смол к различным материалам [28].

Создание многослойных пористых слоев, верхний из которых модифицированный SiO_2 , например, триэтиламин, является перспективным для использования их в целях ультрафильтрации, разделения газовых смесей, отделения изомеров и очистки от сопутствующих газов [31].

Известно, что ртутьорганические соединения являются наиболее универсальными фунгицидами, эффективными против широкого круга микроорганизмов [28]. При этом фунгицидные ртутьорганилсилоксановые пленки толщиной 10–15 Å не оказывают влияния на оптические свойства стекол. Фунгицидными являются также арсиноорганилсилоксаны, оловоорганические соединения.

Кремнийорганические четвертичные аммониевые соединения, нанесенные на поверхность стекла, ориентируют нематические жидкие кристаллы гомогенно или гомеотропно в зависимости от функциональных групп органического радикала атома кремния и находят применение при создании жидкокристаллических устройств [22]. При использовании золь-гель технологии введение нематических жидких кристаллов в

пленки позволяет путем переориентации во внешнем электрическом поле варьировать спектральные характеристики пленок [36], что используется в оптике.

В настоящее время интенсивно исследуются пленки SiO_2 , модифицированные органическими соединениями: красителями, индикаторами, люминофорами. Введение индикатора в кремнийорганическую матрицу приводит к ее взаимодействию с низкомолекулярными соединениями и изменению оптических свойств. Это открывает новые возможности в создании перестраиваемых лазеров на красителях и чувствительных элементов датчиков оптических сенсоров. Эффективная работа системы «гость – хозяин» в значительной степени зависит от структурных параметров силикагелевой матрицы, способа иммобилизации активного компонента, его количества и окружения. Так, максимальная концентрация исследуемого вещества, которую возможно измерить, определяется объемом, занимаемым порами в силикагелевой матрице [33]. Для обеспечения быстрого диффундирования молекул определяемого вещества пленочные слои должны обладать высокой пористостью и относительно малой толщиной (1–3 мкм).

Введение рН-индикатора в плотную пленку формирует поверхность, представленную скоплением аморфных частиц размером 30–60 нм [22]. Модифицирование пленки полиэтиленгликолем приводит к своеобразной структуре, имеющей выпуклости диаметром 500–1000 нм, промежутки между ними – 400–1500 нм. Такая поверхность позволяет повысить изменение оптического поглощения в ряду концентраций 50–500 ppm газообразного NH_3 в 3 раза [22, 34]. Однако в связи с необходимостью заполнения пор определяемым газом время достижения оптического отклика, равного 90 % от полезного, увеличивается от полминуты (для плотных пленок) до 3 мин, а время температурной регенерации (60 °С) – от 4 (для плотных пленок) до 15–30 мин.

Таким образом, очевидна перспективность направления, связанного с разработкой композиционных материалов многоцелевого назначения на основе пленочных матриц оксида кремния (IV). Показаны возможности целенаправленного регулирования их свойств путем варьирования природы катализаторов гидролиза пленкообразователя и введения модифицирующих добавок. Дальнейший прогресс в разработке композиционных материалов должен сопровождаться учетом многофакторности механизмов и кинетики золь-гель процессов в присутствии вводимых функциональных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мельниченко И.В. Золь-гель технология – прорыв в XXI век // ТЭО. – 1999. – № 2. – С. 32–35.
2. Яблокова Н.В., Александров Ю.А. Исследование алкоксидов на основе диоксида кремния, алюминия и титана для получения оксидных пленок // ЖПХ. – 1998. – Т. 71. – № 3. – С. 479–483.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л.: Химия, 1971. – 199 с.
4. Казанцева Л.К., Калинин Д.В., Панасюк Г.П. Особенности гидролиза тетраэтоксисилана в зависимости от его исходного состояния // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1987. – № 6. – С. 124–129.
5. Расторгуев Ю.И., Рябенко Е.А., Кузнецов А.И., Шалумов Б.З., Жукова Л.А. О гидролитической конденсации тетраэтоксисилана // ЖПХ. – 1977. – Т. 50. – № 11. – С. 602–603.

6. Заплишний В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводнов В.С. Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // Химия и химическая технология. – 1991. – Т. 34. – № 6. – С. 4–15.
7. Грязнов Р.В., Борило Л.П., Козик В.В., Шульпеков А.М. Тонкие пленки на основе SiO_2 и ZrO_2 , полученные из растворов // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 7. – С. 828–831.
8. Химич Н.Н., Столяр С.В. Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремниевого геля из тетраметоксисилана золь-гель методом // ЖПХ. – 1998. – № 10. – С. 1590–1594.
9. Brinker C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure // J. of Non-Cryst. Solids. – 1988. – V. 100. – P. 31–50.
10. Boonstra A.H. and Mulder C.A.M. Effect of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane on specific surface area of SiO_2 gels // J. of Non-Cryst. Solids. – 1988. – V. 105. – P. 201–206.
11. Boonstra A.H. and Bernards T.N.M. Effect of hydrolytic polycondensation of tetraethoxysilane on specific surface area of SiO_2 gels // J. of Non-Cryst. Solids. – 1988. – V. 105. – P. 207–213.
12. Шабанова Н.А., Попов В.В., Фролов Ю.Г. Поликонденсация и фазообразование в водных растворах кремниевой кислоты // Известия ВУЗов. Сер. химии и хим. технологии. – 1985. – № 6. – С. 58–62.
13. Мурашкевич А.Н., Бутько М.С., Жарский И.М. Оптические свойства SiO_2 -пленок, полученных золь-гель методом в присутствии модификаторов различной природы // ЖПС. – 2001. – Т. 68. – № 5. – С. 605–611.
14. Luo Siqiang and Tian Kairong. Low temperature synthesis of monolithic silica glass from the system $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-HCl-HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ by the sol-gel method // J. of Non-Cryst. Solids. – 1988. – V. 100. – P. 254–262.
15. Bernards T.N.M., Janssen M.J.C.H., Bommel Van M.J. Influence of butanol on the hydrolysis-condensation behavior of TEOS // J. of Non-Cryst. Solids. – 1994. – V. 168. – P. 201–212.
16. Фролов Ю.Г. Теоретические основы синтеза гидрозолей кремнезема // Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. – 1979. – № 107. – С. 3–20.
17. Антипин Л.М., Маркин В.Л., Клыгина Р.В. О гидролизе некоторых алкоксидов кремния // Известия ВУЗов. Сер. химии и хим. технологии. – 1976. – Т.19. – № 6. – С. 646–650.
18. Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М. Изучение взаимосвязи состояния пленкообразователя в кремнийорганических композициях со структурными свойствами формируемых пленок // Харьковская научная ассамблея, Международный научно-технический симпозиум «Функциональные покрытия на стеклах», Украина, г. Харьков, 21–26 апреля. – 2003.
19. Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Гончаренко Я.Н., Толстой В.С. Кристаллизация SiO_2 из гелей на основе этилсиликата // Стекло и керамика. – 2001. – № 1. – С. 30–32.

20. Masayuki Yaman. Thick silicate film by an interfacial polymerization // *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.* – 1997. – V. 8. – P. 483–487.

21. Минасян Р.М., Северный В.В., Еселев Е.А., Стреленко Ю.А. Особенности поликонденсации алкоксисиланов под действием уксусной кислоты // *Журнал общей химии.* – 1988. – Т. 58. – № 2. – С. 363–367.

22. Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Вашина В.Г., Сергеева О.Н., Жарский И.М. Исследование микрорельефа поверхности химически осажденных матриц SiO_2 - носителей функциональных элементов // 5-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии. Институт физики твердого тела, г. Минск, 7–8 окт. – 2002. – С. 80–85.

23. Кагановский В.А., Маковская Т.Ф., Цырина В.В. Влияние условий синтеза на степень дисперсности силиказолей // *Коллоидный журнал.* – 1995. – Т. 57. – № 4. – С. 603–604.

24. Петровский Г.Т., Шашкин В.С., Яхкинд А.К. Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // *Физика и химия стекла.* – 1997. – Т. 23. – № 1. – С. 43–54.

25. Мальчик А.Г., Борило Л.П., Козик В.В. Физико-химическое исследование процессов формирования порошков и пленок SiO_2 из пленкообразующих растворов // *ЖПХ.* – 1996. – Т. 69. – № 2. – С. 224–227.

26. Свицерский В.А., Клименко С.В., Клименко В.С. // *Коллоидный журнал.* – 1995. – Т. 57. – № 1. – С. 126–128.

27. Lavin P., McDonagh C.M. and MacCraith B.D. Optimization of ormosil films for optical sensor applications // *J. of Sol-Gel Sci. and Techn.* – 1998. – V. 13. – P. 641–645.

28. Байгожин А.П. Прививка биологически активных соединений к поверхности оптических материалов // *Успехи химии.* – 1980. – Т. 49. – № 11. – С. 2241–2254.

29. Шилова А.А., Чепик Л.Ф., Бубнов Ю.З. Свойства пленок, получаемых из растворов на основе тетраэтоксисилана в зависимости от технологических аспектов их формирования // *ЖПХ.* – 1998. – Т. 68. – № 10. – С. 1608–1612.

30. Крутоверцев С.А., Субочева О.А., Григорьев Г.А. Активация пленок оксида кремния гетерополисоединениями // *ЖФХ.* – 1990. – Т. 64. – № 10. – С. 2736–2740.

31. Balagopal N. Nair, Elferink J.W., Keizer K. and Verweij H. Preparation and structure of microporous silica membranes // *J. of Sol-Gel Science and Technology.* – 1997. – V. 8. – P. 471–475.

32. Oton J.M. Light scattering spectral behavior of liquid crystal dispersions in silica glasses // *Appl. Lett.* – 1995. – V. 66. – № 8. – С. 929–931.

33. Ubo Grunke, Herbert Buger. Ammoniaksensor auf optochemischer basis // *GIT Labor-Fachzeitschrift.* – 1999. – № 2. – P. 112–115.

34. Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Вашина В.Г., Ялг А.Г., Жарский И.М. Корреляция структурных и оптических свойств пленочных матриц SiO_2 – индикаторов газообразного аммиака // *ЖПС.* – 2002. – Т. 69. – № 4. – С. 523–528.