

HYBRIDNÍ POVRCHOVÉ VRSTVY NA SKLE

Autor: Petra Novotná

Ústav skla a keramiky

Školitel: Prof. Ing. Josef Matoušek, DrSc.

ABSTRAKT

Čistě křemičité vrstvy připravené na povrchu skla metodou sol-gel jsou tvrdé a křehké. Tyto mechanické vlastnosti jsou dány trojrozměrnou SiO_2 sítí. Abychom získali méně křehký materiál, zavádíme do sítě organickou složku.

Samotnému natažení solu předchází vyčištění substrátu (povrchu skla), a to jak mechanické, tak chemické. Bylo vyzkoušeno několik postupů s použitím kyselin HCl a HF . Pro porovnání se na substráty nanášely křemičité a modifikované organicko-anorganické vrstvy (ormosily). Pro křemičité filmy je použití obou kyselin na ošetření substrátu vhodné. Pro potahování substrátu vrstvou ormosilu je čištění jeho povrchu s použitím HF nevhodné, neboť dochází k rozpadu této vrstvy.

Cílem práce je příprava křemičitých vrstev modifikovaných přidávkou organické látky ve vhodném poměru. Jako modifikující látka byl na základě poznatků z literatury k této práci zvolen PDMS (polydimetylsiloxan). Jeho přidáním do vstupního roztoku se poruší kontinuální SiO_2 síť, neboť do ní budou začleněny lineární PDMS řetězce. Takto připravený sol se nanáší metodou dip coating na substrát ze sodnovápenatého řetězce. Výsledná vrstva musí dobře přilnout k substrátu ze sodnovápenatého skla, neměnit jeho optické vlastnosti a zvyšovat jeho chemickou odolnost.

TEORIE

Začneme-li uvažovat o kombinování materiálů s velmi rozdílnými vlastnostmi je to ze zcela jednoduchého důvodu, neboť ani jeden ani druhý sám o sobě neuspokojí požadavky na speciální aplikace. Můžeme říci, že používání čistých materiálů v celkové výrobě má minoritní podíl, protože ve většině případů alespoň jedna vlastnost musí být modifikována vlastnostmi druhého materiálu¹⁾. Díky svým výjimečným vlastnostem bylo sklo v minulých dobách užíváno jako typicky nekompozitní materiál. Se zvyšujícími se požadavky na chemické, mechanické a optické vlastnosti se i sklo začíná modifikovat jinými látkami. Pro vytváření některých hybridních materiálů se používá metoda sol-gel, kdy již za pokojových teplot jsme schopni získat homogenní materiál.

Příklady použití kompozitních materiálů¹⁾:

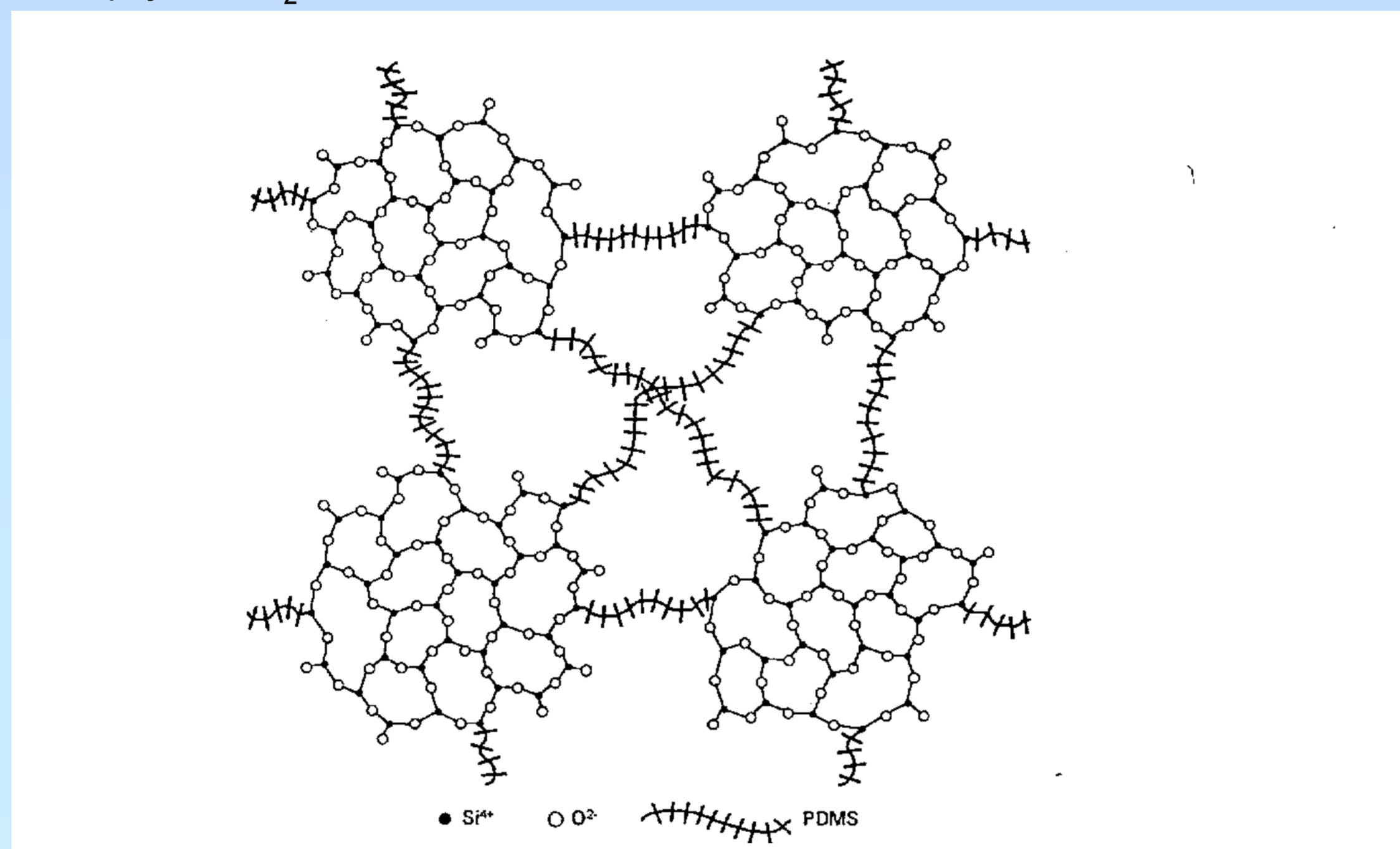
- povlaky na kovech (ochrana proti korozi; výsledný vzhled)
- glazury na keramice (porosita; výsledný vzhled)
- anorganická vlákna v polymerech (pevnost)
- výplně v polymerech (pevnost)

Příklady použití u skel:

- speciální povlaky (např. teplotně odrazivé)
- vrstvy z organických polymerů (autoskla)

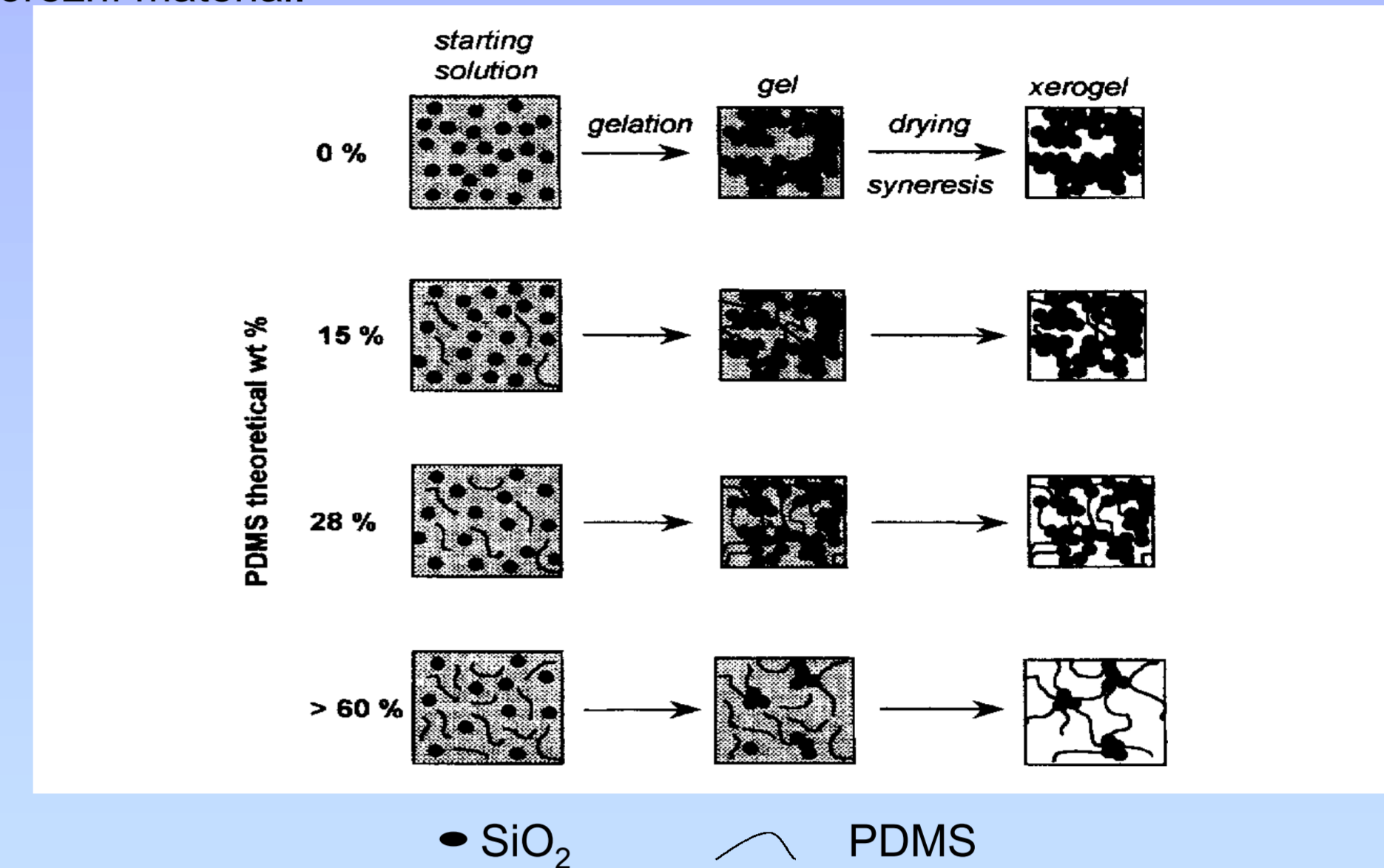
V předložené práci jsem se zabývala přípravou hybridních vrstev se zaváděním organické složky, PDMS (polydimetylsiloxanu).

Model spojení SiO_2 sítě a PDMS²⁾:

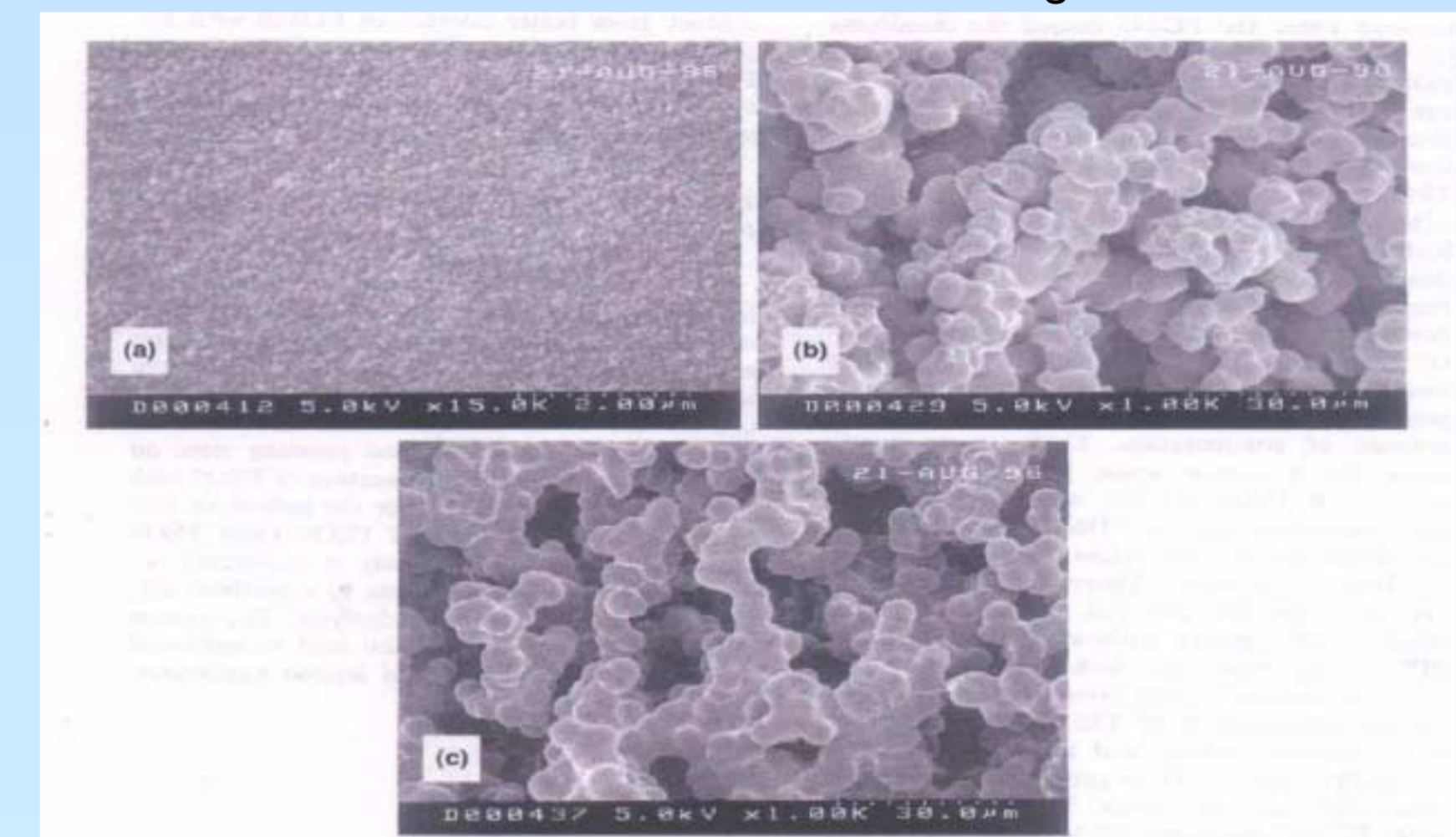


Čistě křemičité vrstvy připravené metodou sol-gel jsou samy o sobě tvrdé a křehké. Tyto mechanické vlastnosti jsou dány trojrozměrnou SiO_2 sítí. Aby byl získán méně křehký materiál, zavádíme do ní organickou látku. V mém případě PDMS.

Vlastnosti výsledného gelu vzniklého z křemičitého solu, vycházejícího z tetraetoxysilanu (TEOS), do kterého se přidá PDMS, jsou ovlivňovány molárním poměrem TEOS/PDMS, průměrnou molekulární hmotností PDMS a dobou gelace³⁾. Při vyšší než kritické koncentraci PDMS se SiO_2 tetraedry shlukují a izolují se od sebe. Vzniká tak porézní materiál.



Vliv molekulové hmotnosti PDMS na mikrostrukturu gelu⁴⁾:



a) PDMS 4200g/mol, 30hm.%, b) PDMS 1700g/mol, 30hm.%, c) PDMS 4200g/mol, 40hm.%

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Předložená práce se zabývá přípravou kompozitních vrstev metodou sol-gel. Samotnému natažení solu předchází vyčištění substrátu (podložní mikroskopické sklo), a to jak mechanické, tak chemické. V literatuře byly nejčastěji popisovány postupy s použitím kyselin HF a HCl . Pro porovnání kvality čistoty povrchu se na takto ošetřené substráty nanášely křemičité vrstvy a hybridní organicko-anorganické vrstvy (ormosily). Pro křemičité filmy je použití obou kyselin vhodné. Pro potahování substrátu vrstvou ormosilu je čištění jeho povrchu s použitím HF nevhodné, neboť dochází k rozpadu této vrstvy.

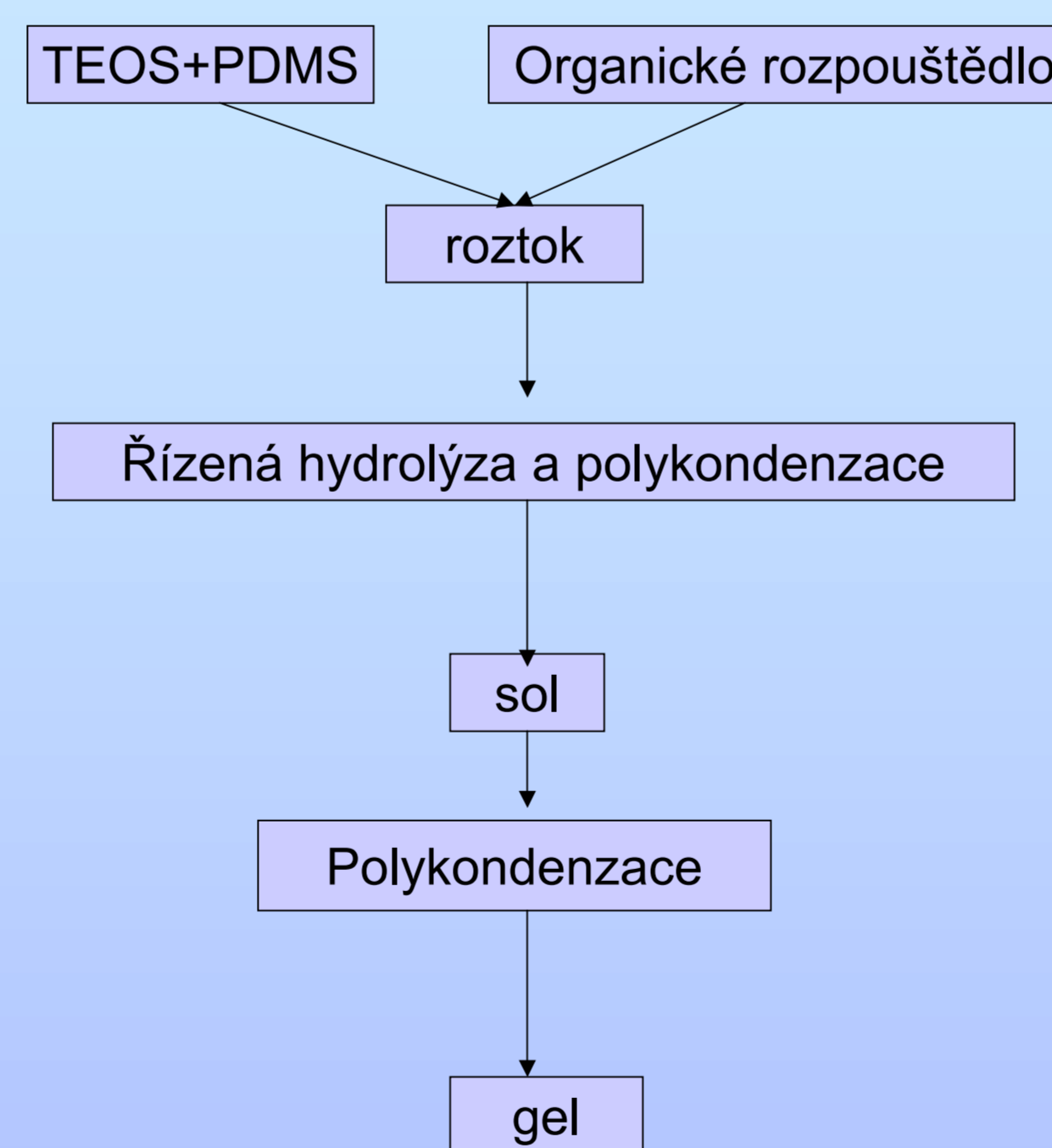
Při použití samotné HF , i když v různých koncentracích a po různou dobu působení, dochází ke korozi skel a ke vzniku krystalů fluoridů a hexafluorokřemičitanů. Toto zjištění vedlo ke snaze upravit postup čištění tak, aby se zmenšil rozsah koroze skla a tím i počet krystalů vzniklých reakcí HF se sklem. Toho jsem se pokusila dosáhnout oplachem v nasyceném roztoku kyseliny borité. U takto očištěných sklíček se koroze nevyskytovala. Krystaly jen v minimální míře.

Ukázka koroze po působení HF :



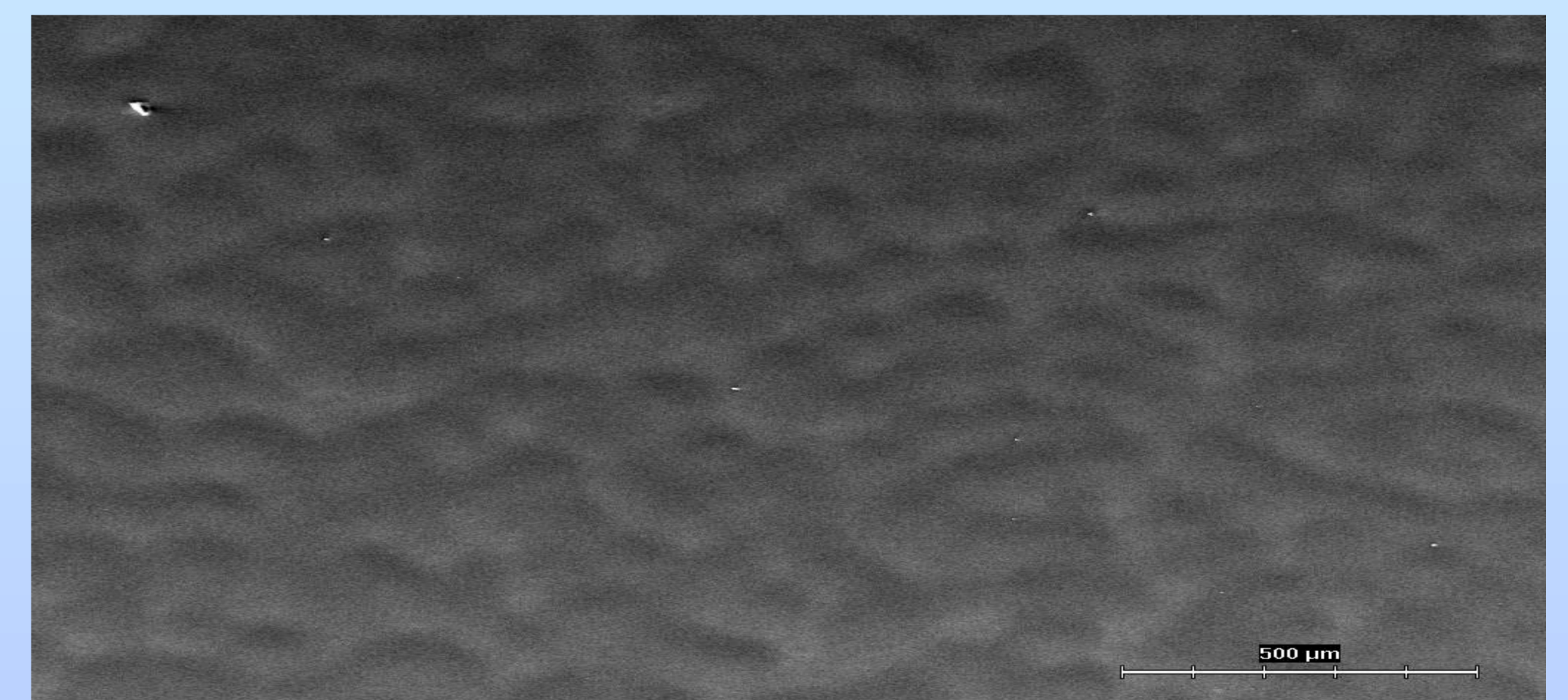
Cílem práce je příprava křemičitých vrstev modifikovaných přidávkou PDMS ve vhodném poměru. Výsledná vrstva musí dobře přilnout k substrátu, neměnit jeho optické vlastnosti a zvyšovat jeho chemickou odolnost. Pro experiment jsem vycházela z postupu uvedeného v literatuře pro výrobu monolitu. Určujícím faktorem vzniku solu a následně gelu je poměr $[\text{TEOS}/\text{PDMS}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}] = [1/\text{X}/4/0.3]$. K přípravě byl vybrán PDMS s bodem varu 182°C , indexem lomu $n_D = 1,4050$ a se střední molekulovou hmotností 550. Jako organického rozpouštědla se používali isopropanol a THF (tetrahydrofuran).

Schéma pracovního postupu



Byly připraveny soly s různým obsahem PDMS, které se po různých časových usecích nanášely na podložní mikroskopická skla. Sledovala se kvalita připravených vrstev gelu – jejich homogenita a přilnavost k substrátu, a to pouhým okem, optickým mikroskopem a SEM.

Analýza povrchu pomocí SEM:



Obr. 1: gel po 7 dnech



Obr. 2: gel po 14 dnech

ZÁVĚR

• Byly připraveny gely s molárním poměrem TEOS/PDMS: 1/0.1; 1/0.25; 1/0.5; 1/0.75; 1/1

• Gely dobře přilnuly k substrátu nejdříve po 7 dnech, přičemž nejlepší vlastnosti vykazoval gel o složení TEOS/PDMS 1/0.25

• Analýza povrchu pomocí SEM prokázala, že s rostoucím časem se homogenita gelu zlepšuje

• Je třeba nalézt vhodnou dobu pro nanášení gelu, kdy výsledná vrstva bude zcela homogenní

SEZNAM LITERATURY

1. Schmidt H., Journal of Non-Crystalline Solids 73 (1985) 681-961
2. Mackenzie J. D., Huang Q., Iwamoto T., Journal of Sol-Gel Science and Technology 7 (1996), 151-161
3. Foussaier O., Menetrier M., Videau J.-J., Duguet E., Materials Letters 42 (2000) 305-310
4. Guo L., Hyeon-Lee J., Beaucage G., Journal of Non-Crystalline Solids 243 (1999) 61-69