

واژه‌های کلیدی:

ارگانوسیلان
پوشش
کامپوزیت
فناوری

کاربرد فناوری ارگانوسیلان در پوشش‌ها

احمد ربیعی^{۱*}، فریدون محمدی^۲، محمد ابراهیم زینالی^۲
 ۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم
 ۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده پتروشیمی

چکیده ...

با توجه به تقاضای فراوان و مستمر برای توسعه کارایی پوشش‌ها، متولیان تهیه فرمول‌بندی پوشش‌ها، مسئول حفظ مقررات زیست محیطی این گونه مواد هستند. ضرورت کاهش ترکیبات آلی فرار (VOCs) سنگین از جمله کروم و سایر مواد مضر در پوشش‌ها، فرصت‌ها و موقعیت‌هایی را برای عرضه‌کنندگان فناوری و ملزومات کارآمد، مطابق استانداردهای مربوط، مهیا کرده است. تحقیق حاضر توانایی فناوری ارگانوسیلان‌ها را در بهبود کارایی سامانه‌های پوشش شرح داده است. مولکول‌های ارگانوسیلانی قادر هستند تا پیوندی بین ترکیبات آلی و مواد معدنی به وجود آورند. با توجه به این که پیوندهای حاوی گروه‌های سیلوکسانی، پایدار و منعطف هستند بنابراین کاربرد آن در سامانه‌های پوشش ضروری است. این مقاله به بررسی مبانی شیمی ارگانوسیلان‌ها و کاربردهای پوششی مختلف آن‌ها در پرایمرها پرداخته است. از آنجا که ارگانوسیلان‌ها با محیط زیست سازگار هستند، می‌توانند جایگزینی برای ترکیبات حفظ خوردگی فلزات پایه کروم باشند. مولکول‌های ارگانوسیلانی این توانایی را دارند که در کنترل و تغییر خواص بین وجهی از جمله طراحی بین فازی، خواص چسبندگی و ویسکوالاستیک و همچنین خواصی مانند خراش، سایش، مقاومت خوردگی و نهایتاً در کارایی پوشش کامپوزیتی تأثیرگذار باشند.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
a.rabbii@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

توسعه فناوری ارگانوسیلان و استفاده از سیلانها و سیلیکونها، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای به مواد داده است [۱]. ارزش معرف‌های جفت‌کننده سیلانی در ارتباط با ساخت کامپوزیت‌های پلی‌استر-الیاف شیشه (Glass Fibre) شناخته شده است [۲]. اما استحکام آنها بعد از مدتی کاهش نشان می‌دهد که علت آن اتصال ضعیف بین رزین و شیشه است. محققان دریافتند که این ترکیبات، دارای دو بخش آلی و معدنی فعال بوده که باعث اتصال قوی بین گروه‌های عاملی رزین و شیشه شده، به عنوان عامل جفت‌کننده در کامپوزیت عمل می‌کند. نحوه عملکرد آلکوکسی سیلان به این صورت است که در حد فاصل بین شیشه و رزین واکنش داده، استحکام کامپوزیت را افزایش نمی‌دهد بلکه باعث حفظ آن استحکام در طولانی مدت می‌شود. سایر کاربردهای مواد سیلانی شناخته شده که بعدها شناسایی شدند عبارتند از طرز عمل مواد معدنی و پرکننده‌ها برای تقویت کامپوزیت‌ها [۳ و ۴]، چسبندگی پوشش‌ها، مواد مرکب و رنگ‌ها [۵-۷]، تقویت و شبکه کردن پلاستیک‌ها و رابرها [۸-۱۰]، شبکه‌ای کردن و چسبندگی درزگیرها و چسب‌ها [۱۱-۱۴] و همچنین توسعه مواد دافع آب و حفظ سطوح [۱۵].

۲ شیمی ارگانوسیلانها

ساختار شیمیایی ترکیب سیلانی که دارای سه نوع گروه عاملی فعال است به صورت $X-R-Si(OR)_3$ است [۱]. گروه X نماینده گروه‌های آلی شامل گروه‌های عاملی آمینی، وینیل، آلکیل و ... بوده، غیر قابل آبکافت است. این گروه عاملی نسبت به سایر گروه‌ها می‌تواند فعال عمل کند و با آنها ترکیب شود. گروه R می‌تواند آلکیل یا آریل باشد و گروه R' شامل متیل، اتیل و پروپیل است. در نتیجه گروه OR، گروه آبکافت شونده‌ای مانند متوکسی، اتوکسی، پروپوکسی یا استوکسی است که در اثر آبکافت به متانول، اتانول، پروپانول و اسید استیک تبدیل می‌شود. این گروه با گروه عاملی هیدروکسیل سایر ترکیبات، واکنش داده، باعث ایجاد اتصال به بستر آلی و معدنی می‌شود. ارگانوسیلانها با توجه به فعالیت دوگانه‌ای که دارند، به عنوان پلی بین بستر آلی و معدنی عمل کرده، باعث بهبود چسبندگی و تقویت اتصال فلزات، پرکننده‌ها، مواد معدنی و مواد آلی و پلیمری مانند لاستیک‌ها و پلاستیک‌ها اعم از گرمانرم و گرماسخت می‌شود.



شکل ۱ بریده‌های الیاف شیشه به همراه آمینوسیلان به عنوان عامل تقویت‌کننده گرمانرمها [۱۶]

۳ کاربردهای ارگانوسیلانها

۳-۱ توسعه‌دهنده چسبندگی

ارگانوسیلانها به عنوان توسعه‌دهنده چسبندگی در زمینه مرکب‌ها، پوشش‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها و درزگیرها عمل می‌کنند. این مواد به عنوان افزودنی کامل، باید به سطح مشترک لایه چسب و بستر انتقال یابند تا موثر عمل کنند. به عنوان پرایمر، ماده سیلانی ابتدا روی بستر معدنی به کار رفته، سپس محصول اصلی به آن متصل می‌شود. با استفاده از ارگانوسیلان، پوشش‌هایی از قبیل مرکب، رنگ یا درزگیری که به صورت ضعیف متصل شده را می‌توان به ماده‌ای تبدیل کرد که چسبندگی خودش را حتی در شرایط سخت محیطی مانند دمای بالا، غوطه‌وری در رطوبت و تابش اشعه ماورابنفش حفظ کند.

۳-۲ معرف آبگریزی / پراکندگی

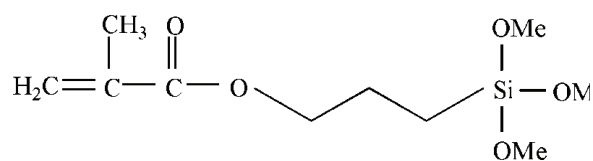
ارگانوسیلان آب‌گریز با داشتن گروه آلی متصل به عنصر سیلیکون، آبگریزی را به سطوح معدنی و آب‌دوست انتقال می‌دهد. این مواد سیلانی به عنوان معرف‌های دوام آب‌گریز در کاربردهای ساخت بتن مانند پل‌سازی و کف‌سازی سطوح به کار می‌روند. آنها همچنین برای آبگریز کردن پودرهای معدنی به منظور پراکنده شدن و سهولت جریان‌یابی در پلیمرهای آلی و مایعات مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد برای بهبود پخت و خواص الکتریکی نیز به کار می‌روند.

۳-۳ معرف شبکه‌کننده

ارگانوسیلان‌ها با داشتن گروه‌های آلی می‌توانند با پلیمرهای آلی ترکیب شده، از طریق گروه‌های فعال آلکوکسی به ساختار پلیمر متصل شوند. پلیمر سیلان‌دار شده از طریق گروه‌های سیلان با رطوبت هوا ترکیب شده، به صورت ساختار سیلوکسانی پایدار با شبکه سه بعدی در می‌آید. از این سازوکار می‌توان برای شبکه کردن پلی‌اتیلن و سایر رزین‌های آلی مانند آکریلیک رزین‌ها و یورتان‌ها استفاده کرد و باعث ایجاد دوام، مقاومت در برابر آب و پایداری حرارتی رنگ‌ها، پوشش‌ها و چسب‌ها شد.

۳-۴ نمونه ارگانوسیلان‌ها

یک نمونه از ارگانوسیلان وینیلی که در صنعت پوشش به کار می‌رود در شکل ۲ آورده شده، در بخش خوردگی نیز به تعدادی دیگر اشاره خواهد شد.



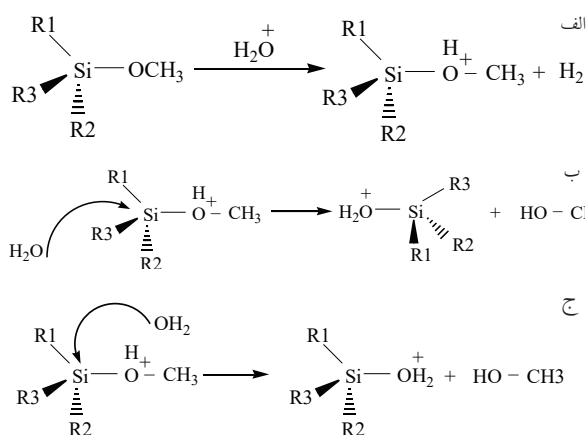
شکل ۲ گاما-متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان

مطابقت گروه آلی (x) متصل به سیلیکون با نوع رزین پلیمری که باید با آن ایجاد اتصال کند، معرف سیلانی خاصی را تعیین می‌کند. گروه آلی موجود در ساختمان ارگانوسیلان می‌تواند فعال یا غیر فعال باشد. چنانچه گروه آلی (x) غیر فعال باشد کاربرد ماده سیلانی، منحصر به آب‌گریز کردن و پراکنده‌سازی خواهد بود و در این حالت ارگانوسیلان از طریق گروه‌های آلکوکسی (اتوکسی، متوکسی و استوکسی) با بستر آلی یا معدنی واکنش داده، خواص مورد نظر را ایجاد می‌کند. ارگانوسیلان‌های فعال دارای گروه‌های عاملی آمینی، وینیلی، اپوکسی، گلاسیدوکسی، بیس-ارگانوسیلان‌ها و گروه‌های هالوژن‌دار، معرف‌هایی هستند که از هر دو انتهای مولکول می‌توانند واکنش بدهند و در نتیجه برای بهبود چسبندگی انواع پوشش‌ها مفید هستند.

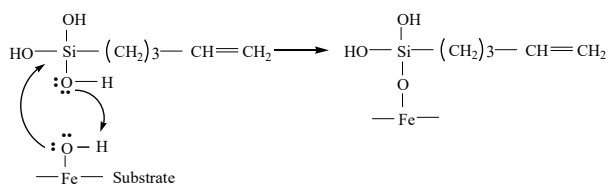
۴ واکنش‌های کلیدی

لازمه کاربرد ارگانوسیلان انجام واکنش آبکافت و تراکم است. بر خلاف پیوند کربن-هیدروژن، پیوند سیلیسیوم-

هیدروژن فعال است به طوری که با آب واکنش داده، گروه سیلانول (Si-OH) را به وجود می‌آورد. برای مثال وجود گروه متوکسی متصل به عنصر سیلیسیوم (Si-OCH₃) تشکیل ساختار متوکسی سیلیل داده که گروهی فعال است و در اثر واکنش با آب، آبکافت می‌شود. گروه آلی متصل به عنصر سیلیسیوم بر فعالیت ارگانوسیلان تأثیر دارد و با توجه به این که در حد پروپیل یا گروه‌های آلکیلی بزرگ‌تر باشد میزان فعالیت ارگانوسیلان تغییر خواهد کرد. گروه‌های آبکافت شونده سیلان‌ها، بر حسب طبیعت می‌توانند کلروسیلان‌ها، سیلان‌ها، آلکان‌ها، آلکوکسی سیلان‌ها و اسیلوکسی سیلان‌ها باشند که هر کدام فعالیت شیمیایی ویژه‌ای دارند. این مولکول‌ها با جذب رطوبت هوا یا آب جذب شده بر روی سطح واکنش داده، به سیلانول تبدیل می‌شوند و محصول جانبی آن‌ها نیز آب، اسید کلریدریک، آمونیاک، الکل و کربوکسیلیک اسید است. این سیلانول‌ها می‌توانند با سایر سیلانول‌ها ترکیب و پیوند سیلوکسانی تشکیل دهند. در حضور گروه‌های هیدروکسی موجود بر روی سطوح شیشه، فلزات و مواد معدنی (مانند آهن، آلومینیوم، روی)، سیلانول‌ها با گروه‌های عاملی سطوح، تشکیل پیوند پایدار از نوع فلز-اکسیژن-سیلیسیوم (M-O-Si) می‌دهند. از آن‌جا که ارگانوسیلان‌ها قبل از آن‌که با یکدیگر یا با سایر گروه‌های هیدروکسی موجود بر روی سطح، واکنش دهند، آبکافت می‌شوند، لازم است با سینتیک آن‌ها آشنا شویم. واکنش آبکافت، با اسید و قلیا کاتالیز می‌شود [۱۷]. آبکافت در شرایط اسیدی: آبکافت اسیدی شامل پروتونه شدن گروه ترک‌کننده OR و به دنبال آن جابه‌جایی گروه ترک‌کننده دو مولکولی از نوع SN₂ با مولکول آب است (شکل ۳).

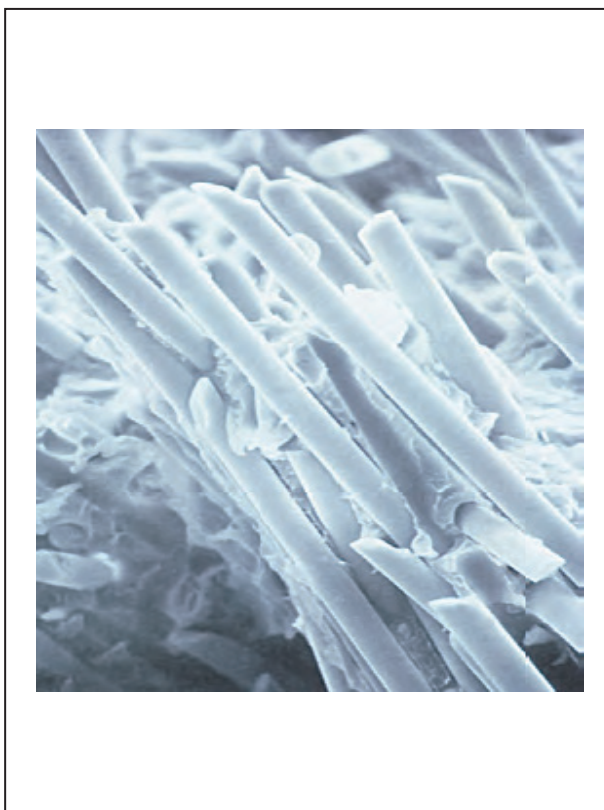


شکل ۳ سازوکار آبکافت در شرایط اسیدی الف: پروتونه شدن گروه OR ب: حمله مولکول آب از طریق سازوکار SN₂ ج: حمله مولکول آب از طریق سازوکار SN₂ و بیرون رفتن مولکول متانول



شکل ۵ نحوه ایجاد پیوند بین سطح و ارگانوسیلان

در حدفاصل، سیلان با خود و پلیمر واکنش می‌دهد. شبکه شدن و درهم تنیدن مکانیکی با پلیمر نیز صورت می‌گیرد. پدیده نفوذ درونی و شبکه نیمه نفوذی هم در حد فاصل بین دو سطح صورت می‌گیرد که همه این‌ها بر کارایی کامپوزیت حاصل تأثیرگذارند [۱۸ و ۱۹].

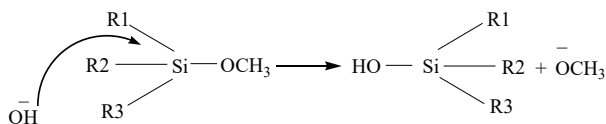


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی از محل شکست کامپوزیت الیاف شیشه-استال پیوند نشده، که نشان دهنده شکست از محل الیاف است [۱۶]

عوامل کلیدی کنترل‌کننده شبکه عبارتند از سرعت واکنش آبکافت/تراکم، حلالیت، مشخصات ساختاری هر دو ماده و پایداری حرارتی آن‌ها [۲۰].

روش سوم برای اتصال ارگانوسیلان‌ها به سطح به کیفیت تقویت ماده بر می‌گردد. پرکننده فراوری شده با ماده سیلانی به شکل مخلوط، توسط اتصال فیزیکی

آبکافت در شرایط قلیایی: آبکافت در شرایط قلیایی شامل حمله گروه هیدروکسیل به عنصر سیلیسیوم بوده که منجر به تولید حدواسط پنج کوردینه و به دنبال آن جابه‌جایی گروه هیدروکسیل با گروه آلکوکسی می‌شود. در شرایط قلیایی هر گروه پذیرنده الکترون در مجاورت عنصر سیلیسیوم باعث افزایش سرعت آبکافت خواهد شد.



شکل ۴ واکنش آبکافت در شرایط قلیایی

سرعت آبکافت: سرعت آبکافت در هر دو شرایط اسیدی و قلیایی به طبیعت گروه آلی متصل به عنصر سیلیسیوم و گروه آلکوکسی به عنوان ترک‌کننده و میزان اسیدی بودن محیط بستگی دارد. به طوری که با تغییر pH محیط، سرعت واکنش تغییر می‌کند. به محض این‌که گروه آلکوکسی شروع به آبکافت کند، واکنش تراکمی آغاز شده، به سمت محصول با جرم بالا پیش می‌رود.

موازنه واکنش تراکم/آبکافت: سرعت واکنش‌های تراکم و آبکافت، متأثر از تغییر pH است. البته pH بهینه برای واکنش آبکافت لزوماً برای واکنش تراکمی مناسب نیست. بنابراین برای هر کاربردی، استفاده صحیح از شیمی ارگانوسیلان برای دستیابی به نقطه توازن بین واکنش‌های آبکافت و تراکم، نکته کلیدی محسوب می‌شود.

طراحی وجه مشترک و علم مواد: مفهوم «سطح» معانی مختلفی دارد. برای مثال سطح می‌تواند از صفحات پلاستیکی و فلزی، قطعه شیشه، پوست، چوب، بتن تا الیاف، پرکننده‌ها و رنگدانه‌ها تا شکل‌های میکروسکوپی نانوذرات سل-ژل با ابعادی در حدود نانو متغیر باشد. ارگانوسیلان‌ها به چند طریق می‌توانند به این سطوح متصل شوند. اتصال ارگانوسیلان به سطح، باعث ایجاد شبکه پلیمری از سیلوکسان روی سطح شده که به درون پوشش ثانوی نفوذ کرده، سطح اندود شده را تشکیل می‌دهد. لازم به ذکر است که اپوکسی سیلان و آمینوسیلان می‌توانند به اپوکسی رزین متصل شده و آمینوسیلان قادر است با فنولیک رزین اتصال ایجاد کند. همچنین خانواده آکریلات سیلان و متاکریلات سیلان از طریق شبکه کننده استایرنی با رزین پلی‌استر غیر اشباع اتصال برقرار می‌کنند. شکل ۵ نحوه ایجاد پیوند بین سطح و سیلان را نشان می‌دهد.



شکل ۸ کاربرد ارگانوسیلان‌ها در کابل عایق‌بندی شده با PE و EPDM [۱۶]

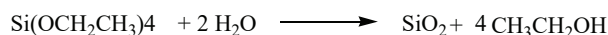
۵-۱ پرایمرها

بخشی از صنعت پوشش که ارگانوسیلان‌ها در آن اثر قطعی و عملی دارند، سامانه‌های پرایمری هستند که در آن عامل سیلانی برای پیش‌فراوری بستر به کار می‌رود یا به عنوان عامل اصلی چسبندگی در فرمول‌بندی پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین آلکوکسی‌سیلان‌ها کاربرد وسیعی در فرموله کردن پوشش‌ها و پرایمرها برای تعدادی از بسترهای سیلیسی و فلزی دارند.

طیف وسیع ارگانوسیلان‌های مذکور اعم از فعال و غیر فعال که باعث می‌شود فرمول‌های سازگار با نیازهای کاربردی و ویژه تهیه شوند برای متخصصان رنگ و پوشش از جاذبه ویژه‌ای برخوردار هستند. اگر چه ارگانوسیلان‌ها عامل اصلی چسبندگی هستند؛ اما پرایمرهای آن‌ها نیز برای کنترل آب‌گریزی، پایداری عالی در برابر اشعه ماورابنفش و حرارت، فعالیت سطح، مقاوم شیمیایی و حفظ خوردگی پیشنهاد می‌شوند.

نمونه‌ای از کاربرد فناوری این مواد برای ایجاد پرایمرهایی با کارایی بالا استفاده از پرایمرهای غنی از روی برای حفظ گالوانیک بسترهای فلزی است. روال کار به این صورت است که تترااتوکسی‌سیلان (TEOS) را آبکافت نموده، با پودر فلزی روی ترکیب می‌کنند. ترنس-استری شدن آلکیل‌ارتوسیلیکات باعث پایداری محلول می‌شود [۲۱]. ارگانوسیلان‌های دارای گروه عاملی آمینی و اپوکسی برای بهبود چسبندگی به بسترهای سیلیسی و فلزی مناسب هستند.

منطقه فاز میانی را تشکیل می‌دهد که خواص فیزیکی خاصی دارد. ادغام این دو با وجود بخش پرکننده شیشه‌ای و سخت با زمینه نرم و الاستیک پلیمر باعث ایجاد منطقه انتقالی نرم و قالب‌پذیر می‌شود. روش چهارم ایجاد اتصال از طریق فرایند سل-ژل است.



شکل ۷ واکنش اصلی سل-ژل

محصول فرایند افزودن مولکول آب به سیلان، دی‌اکسیدسیلیکون جامد است و محصول جانبی هم الکل خواهد بود. با کنترل آبکافت و شرایط واکنش‌های تراکمی، مانند pH، حضور و عدم حضور نمک و زمان می‌توان ریخت‌شناسی محصول را تغییر داد و بر حسب مسیر واکنش به سل و یا ژل با شبکه سه بعدی رسید. با استفاده از این فناوری می‌توان نانوذراتی تهیه کرد که باعث شفافیت، سبکی، سختی مناسب و عامل‌دار شدن سطح پوشش شوند.

۵ فناوری ارگانوسیلان در رنگ‌ها و پوشش‌ها

سخت‌گیری قوانین مربوط به مواد فرار آلی، افزایش سلامتی و مسائل زیست محیطی در مورد استفاده از فلزات سنگین از جمله کروم، کبالت، روی، سرب، جیوه و امثال آن در صنعت پوشش و هم‌زمان با آن افزایش تقاضا برای بهبود خواص فیزیکی، استفاده از ارگانوسیلان‌ها را در صنعت دوچندان کرده است. ظرفیت منحصر به فرد برای ایجاد پیوند اشتراکی بین مواد معدنی و ترکیبات آلی و پایداری ذاتی پیوند سیلوکسان این فناوری را به نکته‌ای کلیدی برای رنگ‌ها و روکش‌های کارآمد تبدیل کرده است. این خواص ناشی از مقاومت این مواد در تخریب فیزیکی، شیمیایی، حرارتی و اثر هوا قرار دارد. بنابراین، کاربرد ارگانوسیلان‌ها در صنعت پوشش، باعث بهبود پخش مواد معدنی، مقاومت در برابر آب، مواد شیمیایی، سایش و اشعه ماورابنفش، چسبندگی و خواص جریان می‌شود.

کاربردهای رنگ و پوشش که می‌توانند از فناوری ارگانوسیلان بهره‌برند شامل پرایمرها، پوشش‌های مقاوم حرارتی، پوشش‌های محافظ صنعتی، پوشش‌های بهداشتی، کنترل آلودگی زیستی، پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های اتومبیل و ساختمانی می‌شود.

۵-۲ رنگ‌ها و پوشش‌ها

عینک استفاده می‌شود. سیلیکا نسبت به سایش بسیار مقاوم است. با به کارگیری فناوری سل-ژل می‌توان ذرات بسیار ریزی از سیلیکا تهیه کرد که نامرئی بوده، برای این منظور مفید هستند. بنابراین با به کارگیری فناوری سل-ژل، لایه‌ای از سیلیکا بر روی لنزهای عینک پوشش داده می‌شود. با این شیوه لنز با خاصیت ضد سایش و خراش تولید می‌شود.

۶ چشم‌اندازهای جدید

امروزه شیمی ارگانوسیلان قادر به توسعه فناوری‌های جدیدی است که در قبال حفظ خوردگی و ایجاد سطوح هوشمند با خاصیت خودتمیزشوندگی نسبت به مسائل زیست محیطی مسئولیت‌پذیرتر هستند. متولیان رنگ و پوشش به کمک این فناوری قادر خواهند بود خود را با چالش‌های پیش رو مانند قوانین مربوط به ترکیبات فرار در تبدیل پوشش‌های پایه حلال به پایه آبی تطبیق دهند.

۷ حفظ خوردگی فلز

تفاوت ضریب حرارتی فلز/پوشش می‌تواند منجر به تنش‌های حرارتی شده، باعث ایجاد شکاف‌های ریز شود و اجازه نفوذ آب و الکترولیت‌ها را به فلز داده، در نهایت پیوند بین فلز و پوشش سست و شکسته شود. در نتیجه ایجاد شبکه‌ای از ماده سیلانی بین فلز و لایه‌های پوشش آلی مزیت‌هایی ایجاد خواهد شد که عبارتند از:

- به علت داشتن چگالی بالای شبکه، به عنوان سد عمل کرده، مانعی در برابر آلودگی‌ها و الکترولیت‌ها خواهد بود.
- به علت آب‌گریز بودن ارگانوسیلان‌ها، مانع ورود آب به فزیمانی خواهد شد.

- ارگانوسیلان‌هایی از نوع گلاسیدوکسی پروپیل تری‌الکوکسی سیلان با گروه‌های هیدروکسیل سطح فلز پیوند داده، به سطح فلز می‌چسبند.

- به علت پایین بودن دمای انتقال شیشه‌ای، باعث بهبود اتلاف تنش ایجاد شده در اثر شرایط چرخه هوازگی می‌شود.

- این امکان را فراهم می‌کند تا کروم که عنصری مقاوم در برابر خوردگی است بتواند جایگزین شود.

- ارگانوسیلان‌های با دو گروه عاملی از حیث خاصیت مانعیت به نفوذ، برتری ویژه‌ای نسبت به ارگانوسیلان‌های با عامل آمینی دارند. ارگانوسیلان‌های با دو گروه عاملی بعد از شبکه شدن (تشکیل فیلم) دارای مقاومت پلیمره شدن بالایی خواهند شد.

از ترکیبات سیلوکسان-آلکید، سیلوکسان-اپوکسی و سیلوکسان-آکرلیک می‌توان برای بهبود خواص پوشش‌های صنعتی، ساختمانی و ضد رسوب دریایی استفاده کرد. از ترکیب سیلان‌ها و رزین‌های آلی و با انجام ماهرانه موازنه واکنش آبکافت/تراکم می‌توان پوشش‌هایی با خواص ممتاز ساخت. از این خواص برجسته می‌توان به گرانبوی پایین، محتوای جامد بالا، مواد فرار پایین، چسبندگی به سطوح سیمان، کوارتز و فلزات، قابلیت اشتعال پایین، مقاوم به حرارت و اشعه، با حفظ جلای مناسب اشاره کرد.

۵-۳ آغشته‌سازی

در کاربردهای مصالح ساختمانی از سیلان‌هایی که دارای گروه‌های آب‌گریز هستند مانند ایزو-بوتیل سیلان، نرمال-اکتیل و ایزو-اکتیل سیلان برای کنترل رطوبت و جذب آب استفاده می‌شود. علاوه بر این فنیل سیلان‌ها و سیلان‌های فلورینه شده برای بهبود مقاومت بستر به مواد شیمیایی، شامل پاک‌کننده‌ها و ضد عفونی‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. این مواد سطح بستر را آب‌گریز کرده، باعث تماس کمتر مواد شیمیایی با سطح می‌شوند. این اصلاح قابل مقایسه با اثر آب‌گریزی برگ نیلوفر آبی که خیس نشده، قطرات آب را از خود دور می‌کند، است (شکل ۹) [۲۲].



شکل ۹ خاصیت آب‌گریز برگ نیلوفر [۲۲]

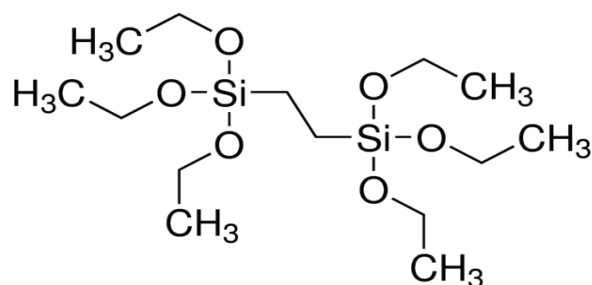
۵-۴ پوشش‌های مقاوم به سایش

از پوشش‌هایی که فناوری سل-ژل در آن‌ها به کار گرفته می‌شود برای اصلاح مقاومت سایشی لنزهای پلاستیکی در

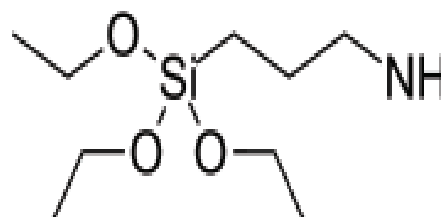
شبکه کننده شامل گروه‌های تری‌آلکوکسی سیلیل فراوری می‌شود. سپس کاملاً خشک می‌شود تا گروه‌های عاملی سیلان پخت شده، لایه‌ای نامحلول با اتصال محکم روی بستر فلز تشکیل شود. با ادغام خاصیت پخت و خواص نفوذناپذیری رزین‌های آلی با پایداری سیلان‌ها نسبت به حرارت و اشعه ماورابنفش، پوشش‌هایی با کارایی بالا ساخته شده، که مقاوم به خوردگی و حملات شیمیایی مانند تخریب در برابر حرارت و اشعه بودند.

از اختلاط اپوکسی رزین، عامل پخت آن، آلکوکسی سیلان با گروه عاملی آلی و کاتالیزور پلیمری شدن تراکمی ماده سیلانی می‌توان به مقاومت حرارتی بالا و استحکام مکانیکی عالی رسید [۲۷]. به طور مشابه، از آبکافت ناقص یا کامل آلکیل/فنیل آلکوکسی سیلان و تشکیل سیلانول و سیلوکسان رزین با گروه‌های عاملی آلکوکسی و متعاقب آن واکنش با اپوکسی رزین می‌توان کوپلیمرهایی مقاوم به آب، رطوبت تولید کرد [۲۸]. محققین با استفاده از گروه‌های سیلیکونی با عوامل آمینی و اپوکسی ساخته‌اند که برای اصلاح رزین اپوکسی به کار می‌روند [۲۹-۳۱].

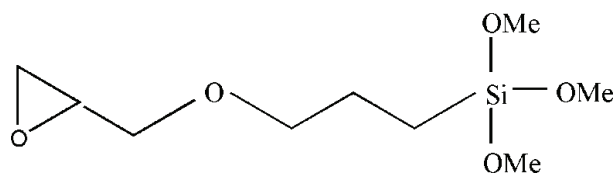
محققان نشان دادند که BTSE با فلز آلومینوم پیوند داده و سرعت آبکافت و خوردگی را در فصل مشترک فلز-چسب به علت خاصیت آب‌گریزی کاهش می‌دهد. در صورتی که APTES تنها استحکام اولیه پیوند چسبندگی را افزایش می‌دهد و می‌توان از مزیت این دو همزمان استفاده کرد [۳۲ و ۳۳]. ترکیب بیس (تری‌متوکسی سیلیل پروپیل) آمین و بیس (تری‌اتوکسی سیلیل پروپیل) تتراسولفید با نسبت مناسب برای رسیدن به تشکیل فیلم مطلوب و حفظ بستر آلومینیومی و فولاد گالوانیزه شده در برابر نفوذ الکترولیت مفید است [۳۳]. وریکن [۳۲] و همکارانش ریخت‌شناسی فیلم‌ها را به عنوان تابعی از نوع سیلان‌ها، نوع غلظت، سرعت آبکافت و واکنش تراکمی، زمان فرآیند و درجه آب‌پوشی فلزها قبل از پوشش‌دهی نیز مورد بررسی قرار دادند [۳۴]. نتیجه بررسی این بود که نفوذپذیری فیلم سیلانی کاهش یافته، مقاومت ظاهری افزایش یافته، در مجموع اثرناپذیری فلز بهبود می‌یابد. وایتینگ و همکارانش [۳۵] نشان دادند زمانی که گاما-گلاسیدوکسی پروپیل تری-متوکسی سیلان (GPS) در دمای بالا روی صفحه آلومینیومی صیقل شده پخت می‌شود، اکسید آلومینیوم زیاد شده و باعث ایجاد فاز میانی Al/O/Si می‌شود [۳۵ و ۳۶]. این نشان می‌دهد که عمل‌آوری فلز آلومینیوم با سیلان از نوع



شکل ۱۰- بیس (تری‌اتوکسی سیلیل اتان) (BTSE)



شکل ۱۱- گاما-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTES)



شکل ۱۲- گاما-گلاسیدوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان (GPS)

۸ تعویض کروم

فناوری جدید تهیه سطح برای چسبندگی، شامل فرآیندهای شستشو (حکاکی) و آندی کردن است که از اسیدهای غلیظ استفاده می‌شود. بخش اعظم سطح شامل کروم (VI) است. عملیات سطح با به کارگیری چسب پرایمر ضدخوردگی که شامل نمک‌های کروم و مقادیر زیادی ترکیبات قابل تبخیر است بررسی شده است. پس از سال ۱۹۸۰ که قوانین به نفع حفظ محیط زیست و ممانعت از تولید ضایعات سمی موجود تصویب شد، صنایع به سمت جایگزینی عنصر کروم سوق داده شدند [۲۳ و ۲۴].

در سال ۱۹۸۰ دریافت شد که پرایمری متشکل از کوپلیمر آکرلیک، اپوکسی رزین، سیلیکاسل و تری-آلکوکسی سیلان می‌تواند قابلیت رنگ‌آمیزی ممتازی داشته، بعد از پوشش دادن در برابر گریس و خوردگی مقاوم باشد [۲۵]. بعدها متوجه شدند که پرایمر شستشو بدون کوپلیمر آکرلیک یا اپوکسی رزین می‌تواند همین نتایج را ایجاد کند [۲۶]. برای این منظور فلز ابتدا با محلول قلیایی حاوی سیلیکات معدنی، ترکیب معدنی آلومیناتی، ارگانوسیلان و معرف

در شکل ۱۳، ترکیب سیلانی حاصل از امولسیون پلی ال آکرلیکی در سه مرحله تولید می شود. ابتدا پلی ال آکرلیکی با ماده حدواسط سیلانی حاوی گروه آلکوکسی واکنش می دهد. واکنش آبکافت توسط قلیا کاتالیز می شود. در پایان واکنش تراکمی سیلانولها با پلی ال آکرلیکی به سیلانول شبکه شده آکرلیکی منتهی می شود. نتایج نشان داده است که پوشش پایه آبی آکرلیکی حاوی ۱۰٪ امولسیون پلی ال آکرلیکی-سیلان در شرایط طبیعی و هوازگی شدید دارای جلا و براقیت آلی و ایجاد کمترین سفیدک است. دو چالش خیس کردن سطح با انرژی پایین و حفظ تعادل بین زمان ماندگاری کالا و فعالیت ماده برای کاربرد فرمول بندی پایه آبی باقی مانده است.

۱۱ ملاحظات کاربردی فرمول بندی پایه آبی

موضوع مهم در فرمول بندی پایه آبی پایداری ارگانوسیلانها است [۳۹]. اگر ارگانوسیلان با آب واکنش دهد چگونه می تواند در پوشش های پایه آبی به کار رود. به منظور ایجاد توانایی چسبندگی و شبکه ای شدن سیلانها، واکنش آبکافت مرحله ای در این فرآیند لازم است [۱]. تغییر گروه عاملی سیلان از متوکسی به گروه های بزرگتر مانند ایزوپروپوکسی می تواند واکنش آبکافت را کندتر کند. با وجود این که عمل آبکافت و واکنش تراکمی متعاقب آن در ارگانوسیلانها اجتنابناپذیر است، محققان با به کارگیری شیمی ارگانوسیلان این محدودیت آشکار را معکوس کردند تا کارایی بسیاری از پوشش های پایه آبی را بهبود بخشند. به علت خصوصیت ویژه آلی-معدنی ارگانوسیلانها، آنها می توانند با تشکیل پیوندهای اشتراکی باعث بهبود چسبندگی پوششها به فلز و بستر سیلیسی شده، چگالی به هم پیوستگی بین پوشش و بستر را افزایش دهند. علاوه بر این با انتخاب مناسب ساختار ارگانوسیلان، آبگریزی فازی را می توان بهبود داد که در نتیجه منجر به پایداری پایه ای در مجاورت آب در طول عمر محصول خواهد شد. افزایش آلکوسیلانها به فرمول بندی رنگ امکان ایجاد فیلم آبگریز با شبکه محکم و مقاوم به نفوذ آب را فراهم می کند [۱]. فرآوری رنگدانه ها و پرکننده های معدنی مانند سیلیکا، اکسید تیتانیوم با ارگانوسیلانها در صنعت پوشش کاملاً شناخته شده است. حضور آب در محیط قلیایی باعث

GPS کارایی پیوند و چسبندگی را در مقایسه با پوشش دهی با الکترولیز در حضور اسید کرومیک و فسفریک بهبود می دهد. می توان نتیجه گرفت که عملیات شیمیایی برای تشکیل لایه محافظی از اکسید آلومینیوم و اکسید سیلیسیوم روی سطح فلز به کمک مواد سیلانی مانند، TEOS، BTSE، APTES و GPS همراه با همجواری روش جایگزین مناسب برای روش های متداول است [۳۷ و ۳۸].

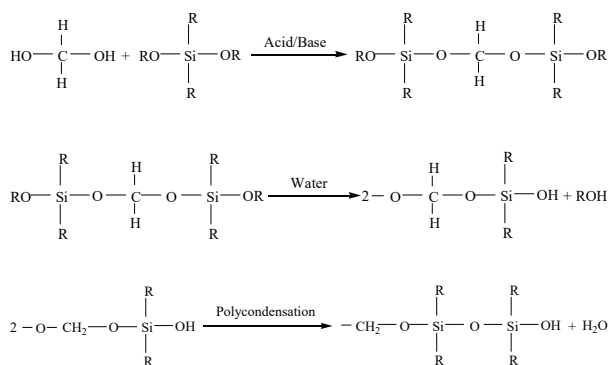
۹ سطوح هوشمند

کاربرد دیگر ارگانوسیلانها توسعه سطوح هوشمند (یعنی سطوح آبگریز یا آلی دوست) است. استفاده از اکتامیل سیکلوتتراسیلوکسان برای ایجاد سطح ابرآبگریز که خاصیت دفع آب و خودتمیز شوندگی دارد مقدور است. همچنین از تترامیل سیکلوتتراسیلوکسان می توان برای ایجاد خاصیت آب دوستی روی پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالات استفاده کرد. نتیجه این که با نشان دادن گروه های SiOx می توان سطحی کاملاً رطوبت پذیر ساخت.

۱۰ سامانه های پایه آبی

کاربرد پوشش های پایه آبی به دلیل مسائل زیست محیطی و سادگی رو به رشد است. تهیه محلول مورد استفاده این مواد که در رنگ های پایه آبی به کار می روند شامل مراحل ذیل است (شکل ۱۳):

- ترکیب سیلانی حاصل از امولسیون پلی ال آکرلیکی
- ایجاد سیلان هایی که با سامانه های کاتالیزوری پیش-آبکافت تراکم یافته اند.
- جایگزینی گروه های ترک کننده متوکسی و اتوکسی با گروه های هیدروکسیل، گلیکل و الکل های سنگین واکنش شیمیایی انجام شده که در آن گروه R می تواند فنیل باشد:



شکل ۱۳ مراحل تشکیل سیلوکسان آکرلیکی شبکه شده

۱۲ نتیجه گیری

شیمی ارگانوسیلان‌ها منافع زیادی از جمله چسبندگی به بسترهای سخت، ایجاد پیوند محکم به مراکز فعال آب‌دوست از طریق پیوند اشتراکی، ایجاد شبکه‌های درهم نفوذی، جذب اندک رطوبت، پایداری حرارتی، مقاومت در برابر اشعه ماورابنفش، کشش سطحی پایین، کنترل دمای انتقال شیشه‌ای، کاهش تنش، افزایش سختی سطح، کاهش آلودگی و خواص ضد سایه را برای پوشش سطوح به ارمغان آورده است.

آبکافت ارگانوسیلان و واکنش تراکمی در اطراف ذرات جامد خواهد شد. تاثیر خالص استفاده از ارگانوسیلان‌ها، پراکنش بهتر، مشارکت کامل ذرات معدنی در زمینه رزین و بهبود خواص فیزیکی خواهد بود. لازمه استفاده موفق سیلان‌ها در پوشش‌های پایه آبی پراکنش خوب سیلان قبل از آبکافت کامل و هر نوع واکنش تراکمی خواهد بود. اختلاط خوب همراه با هم زدن، رقیق کردن سیلان با حلال یا روان‌ساز قبل از افزودن به لاتکس واکنش‌های تراکمی بین مونومرهای سیلانی را به حداقل رسانده، باعث واکنش ماده سیلانی با دیگر اجزای فرمول‌بندی پوشش خواهد شد.

مراجع

1. Plueddemann E. P., *Silane Coupling Agents*, 2nd edition, Plenum Press, New York, **1991**.
2. Drown E. K., Al Moussawi H., and Drzal L., "Glass Fiber Sizing and Their Role in Fiber-Matrix Adhesion," *Silanes and Other Coupling Agents*, Ed. K.L. Mittal, VSP Utrecht, Netherlands, 513-529, **1992**.
3. Ansarifar M. A., Chong L. K., Zhang J. Bel A., and Ellis R. J., "Effect of Bifunctional Organosilane on the Joint Strength of Some Natural Rubber Compounds to Nylon 6,6," *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 23, 177-188, **2003**.
4. Miller A. C., and Berg J. C., "Predicting Adhesion Between a Crystalline Polymer and Silane-Treated Glass Surfaces in Filled Composites," *J. of Adhes. Sci. and Tech.*, 16, 1949-1956, **2002**.
5. Witucki G. L., "A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxyailanes," *J. of Coatings Technology*, 65, 57-60, **1993**.
6. Sathyanarayana M. N., and Yaseen M., "Role of Promoters in Improving Adhesion of Organic Coatings to a Substrate," *Progress in Organic Coatings*, 26, 275-313, **1995**.
7. Guichenuy M., Abel M. L., Audenaert M., Vineer A. and Watts J. F., "Mechanism of Delamination of a Thick Coating on Untreated Steel," *Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 200-201, **2004**.
8. Boerio F. J., and Shah P., "Adhesion of Injection Molded PVC to Steel Substrates," *J. of Adhesion*, 81, 645-675, **2005**.
9. Scott H., and Humphries J., "Novel Cross-linking Method for Polyethylene," *Modern Plastic*, 50, 82, **1973**.
10. Hearn M. S., Baird J. D., Nethsinghe L. P. and Gilbert M., "Silane Cross-linking of Plasticized Polyvinyl Chloride," *Polymer Communications*, 31, 194-197, **1990**.

11. De Buyl F. "Silicone Sealants and Structural Adhesives," *Int. J. Adhesives and Adhesion*, 21, 411-422, **2001**.
12. Comyn J., de Buyl F., Shephard N. E. and Subramaniam C., "Kinetics of Cure, Crosslink Density and Adhesion of Water-reactive Alkoxysilicone Sealants," *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, 22, 385-393, **2002**.
13. Sautrot M., Abel M. L., Watts J. F., and Powell J., "Incorporation of an Adhesion Promoter in a Structural Adhesive: Aspects of Durability and Interface Chemistry," *J. of Adhesion*, 81, 163-187, **2005**.
14. Abel M. L., Watts J. F., Ottenwelter A., and Powell J., "The Use of an Epoxy Silane Within an Adhesive Formulation," *Proceedings of the 28th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 155-157, **2005**.
15. Cuthbert R. L., and Plueddemann E. P., Dow Corning Corporation, *US Pat.*, 5,073,195, **1991**.
16. Arkles B., Maddox A., Singh M. Zazyczny J. and Matisons J., *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest Inc., Morrisville, USA, 1-76, **2014**.
17. Osterholtz F. D., and Pohl E. R., "Kinetics of The Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: a Review," *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 127-149, **1992**.
18. Gellman A. J., Naasz B. M., Schmidt R. G., Chaudhury M. K. and Gentle T. M., "Secondary Neutral Mass Spectrometry Studies of Germaniumsilane Coupling Agent Polymer Interphases," *J. Adhes. Sci. Technol.*, 4, 597-601, **1990**.
19. Plueddemann E. P., "Reminiscing on Silane Coupling Agents," in *Silanes and Other Coupling Agents*, Ed. K. L. Mittal, VSP Utrecht, Netherlands, 3-19, **1992**.
20. Plueddemann E. P., "Adhesion Through Silane Coupling Agents," *J. of Adhesion*, 2, 184, **1970**.
21. Mcleod G., Galvanic Coating Compositions Comprising Polyol Silcates and Zinc Dust., *US Pat.* 3, 917, 648, **1975**.
- 22- Nosonovsky M. and Bhushan B., Chapter 2. Lotus Versus Rose: Biomimetic Surface Effects, in: M. Nosonovsky, B., Bhushan (Eds.) *Green Tribology, Green Energy and Technology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 25-40, **2012**.
23. Saas B., "Chrome PEL Issue Taints Otherwise Bright Business Outlook," *Metal Finishing*, 103, 14, **2005**.
24. Bjerklie S., A Pox on Hexavalent Chromium, *Metal Finishing*, 103,3, 8-12, **2005**.
25. Hara T., Ogawa M. Masahiro Y. Masaaki M. and Tajiri Y., Nippon Kokan Kabushiki Kaisha; *US Pat.* 4,407,899, **1983**.
26. Van O. Wim J., and Sabata A., Armco Inc.; *US Pat.* 5,433,976, **1995**.
27. Murata Y., Ochi M., Tohriiwa N., Epoxy Resin Composition and Cured Composite Product., *US Patent* 6005060., **1999**.
28. Mikami R., Siloxane-Modified Epoxy Resin Composition., *US Pat.* 4283513., **1981**.
29. Decker G.T., Gornowicz G.A., Tobukuro K., High modulus silicones as toughening agents for epoxy resins., *US Pat.* 5135993., **1992**.
30. Witucki G., Epoxy Functional Silicone Resin., *US Pat.* 5280098., **1994**.
31. Wheat N., "New Polysiloxane Hybrids," *Metal Finishing*, 6, **2005**.
32. Tilstet B. G., Simensen C. J., Lapique F., and Bjorgum A., "Properties of Thin BTSE and APS Layers used as Pre-treatments for Structural Adhesive Bonding of Aluminum," *SINTEF Materials Technology, Strategic Institute Program*, http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/02_Tilstet_SINTEF.pdf, **2005**.
33. Van O., "Replacement of Chromates by Silanes: An Overview," *Proceedings of ICEPAM 2004*, Oslo, Norway, June 16-18, **2004**.
34. Franquet T., Van Schaftinghen I., De Graeve P., Laha C., Le Pen H. Terryn and Vereecken J., "Silane Coatings of Metal Substrates," *Proceedings of ICEPAM 2004*, Oslo, Norway, June 16-18, **2004**.
35. Whiting M. J., Stolojan V., Rattana A., and Watts

- J. F., "Direct Observation and Characterization of the Oxide Nanostructured Interface Resulting from Organosilane Pre-treatment of Aluminum," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 734, 27-32, **2002**.
36. Rattana A. Abel M. L., and Watts J. F., "A Study of the Interfacial Chemistry of Adhesives on Hydrated Aluminum Treated with GPS," *Proceedings of the 27th Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc.*, 513-515, **2004**.
37. Wang H. M., Akid R. and Metcalf J. E. P., "Sol-Gel Al₂O₃-Based Thick Two Step Coatings on Metals for the Replacement of Cr," *Proceedings of ICEPAM*, Oslo, Norway, 16-18, **2004**.
38. Chou T. P., Chandrasekaran C., Limmer S., Nguyen C. and Cao G. Z. "Organic-Inorganic Sol-Gel Coating for Corrosion Protection of Stainless Steel," *J. of Materials Science Letters*, 21, 251-255, **2002**.
39. Arkles B., Steinmetz J. R., Zazyczny J. and Metha P., "Factors Contributing to the Stability of Alkoxysilanes in Aqueous Solution," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, 91-104, **1992**.