

معرفی و کاربرد مواد سیلیکونی در صنایع رنگ

ابوذر بختیاری^۱، فرهود نجفی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی پلیمر- صنایع رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲. استادیار، گروه پژوهشی رزین و مواد افزودنی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۲۴ تاریخ بازبینی ۱: ۹۱/۱۱/۲۹ تاریخ بازبینی ۲: ۹۱/۱۲/۱۹ تاریخ بازبینی ۲: ۹۲/۲/۱۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۲۳

چکیده

ترکیبات سیلیکون در سال‌های اخیر به علت داشتن پایه معدنی و خواص ویژه نسبت به سایر مواد شیمیایی، رشد چشمگیری یافته‌اند. کاربرد وسیع مواد سیلیکونی در زمینه‌های پلیمری، الکترونیک، پزشکی، نظامی و علوم زیست محیطی، توجه مراکز علمی و پژوهشی و دنیای فناوری را به خود جلب کرده است. به دلیل خواص ویژه سیلیکون‌ها، این مواد کاربردهای متنوعی در صنایع رنگ و رزین پیدا نموده‌اند. پلیمرهای سیلیکونی با استخلاف‌های آلی دارای ویژگی‌های ممتازی از جمله پایداری حرارتی- جوی- شیمیایی، وابستگی کم خواص به دما، عایق الکتریکی، فعالیت سطح قابل توجه و آب‌گریزی عالی، تراوایی مناسب نسبت به گازها و زیست‌سازگاری نسبت به سایر پلیمرها و مواد مورد مصرف دارند. از کاربردهای سیلیکون‌ها می‌تواند به رزین‌های پوششی، پوشش‌های رها ساز جرم، پوشش‌های ابرآب‌گریز، لاستیک‌های تزریقی، خمیرها و درزگیرها الاستومری، فوم‌های سیلیکونی، سیالات ناقل حرارت، سیالات رها ساز قالب، روان‌کننده‌ها و روغن‌های با کارایی دمایی بالا، مواد آرایشی و بهداشتی، نانوذرات سیلیسی، سطح فعال‌ها و مواد تکمیل‌کننده محصولات نساجی اشاره کرد. هدف از نگارش این مقاله، معرفی و آشنایی با روش‌های تهیه مواد اولیه و محصولات متنوع سیلیکونی و جنبه‌های کاربردی آنها است.

واژه‌های کلیدی

سیلیکون، پلی سیلوکسان، سطح فعال‌های سیلیکونی، مواد افزودنی سیلیکونی، نانوذرات سیلیس.



*Corresponding author: fnajafi@icrc.ac.ir

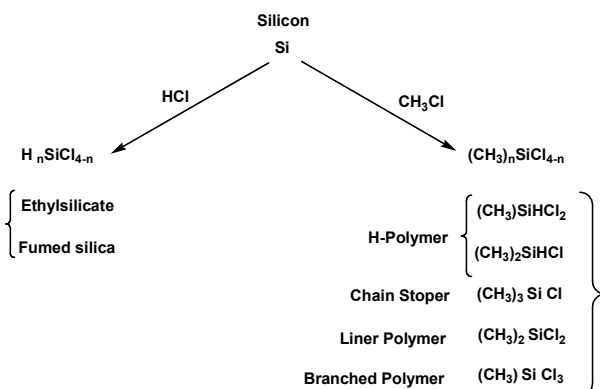
Introduction and application of silicone materials in paint industrials, A. bakhtiari, F. najafi

۱- مقدمه

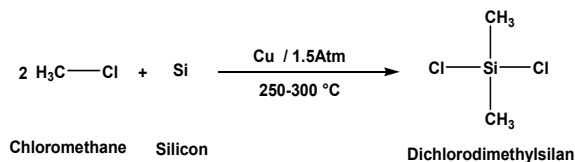
استخلاف آلی به این مولکول با استفاده از واکنش گر گرینبارد، بخش آلی مورد نظر، با کلر متصل به سیلیسیم جایگزین می‌گردد و با توجه به نسبت استوکیومتری، منومرهای منو، دی، تری سنتز می‌شوند. منومر دی‌متیل دی‌کلروسیلان مهم‌ترین منومری است که در فرآیند مذکور سنتز می‌شود. برای خالص‌سازی منومرهای سنتزی از روش تقطیر جزء به جزء استفاده می‌شود (شکل ۱). اگرچه ماده اولیه این فرآیند از منابع طبیعی اکسید سیلیسیم فراهم می‌شود ولی این فرآیند دارای پیچیدگی روش از جمله دمای بالا، استفاده مستقیم از ماده فعال کلر، مسیر تولید طولانی و ضایعات شیمیایی فراوان می‌باشد [۱].

۲-۲- استفاده مستقیم از عنصر سیلیسیم (فرآیند رخو)^۹

سنتز منومرهای کلرو سیلان به‌وسیله روش رخو، استفاده مستقیم از عنصر سیلیسیم و گروه‌های آلکیل هالید در مجاورت کاتالیزور مس می‌باشد. در این روش عنصر سیلیسیم در حضور متیل کلراید یا هیدروکلرویک اسید، طیف وسیعی از منومرها را تشکیل می‌دهند که در سنتز انواع پلیمرهای سیلیکونی و اتیل سیلیکات و پودر سیلیکا خام مورد استفاده دارند. شکل ۲ شمای کلی از این فرآیند را نشان می‌دهد. شکل ۳ نیز روند نمایی از سنتز منومر پرمصرف دی‌کلرو دی‌متیل سیلان را به روش رخو نشان می‌دهد



شکل ۲- فرآیند رخو برای سنتز منومرهای سیلیکونی و محصولات حاصل از آن



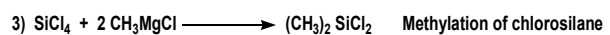
شکل ۳- واکنش تهیه دی‌کلرو دی‌متیل سیلان به روش مستقیم.

در تولید منومرهای کلرو سیلانی با فرآیند رخو که روش اصلی در صنعت می‌باشد، می‌توان گروه‌های متنوعی از قبیل آلکیل، آریل، آلیل و غیره را با گروه‌های کلر جانشین کرد. این منومرهای در سنتز انواع ترکیبات با

عنصر سیلیکون اولین با در سال ۱۸۲۴ توسط برنلویس^۱ کشف شد و اولین پلیمر سیلوکسانی در سال ۱۸۷۲ توسط لادنبرگ^۲ ساخته شد. سیلیسیم یکی از عناصری است که با استخلاف‌های آلی به مشتقات سیلیکونی نظیر سیلوکسان^۳، سیل سزکیوکسان^۴، سیلازان^۵، کربو سیلان^۶ قابل تبدیل است [۱]. نسبت اتم اکسیژن و سایر گروه‌های آلی روی اتم سیلیسیم، آن را به ترکیباتی با خواص ویژه تبدیل می‌کند. در این میان سیلوکسان‌ها، با پیوند یک در میان اتم اکسیژن و اتم سیلیسیم، که توسط گروه‌های آلی استخلاف شده، دارای اهمیت فراوانی هستند. اساس ترکیبات پلیمری سیلیکون را زنجیره مولکولی شامل اتم سیلیسیم تشکیل می‌دهد که پلی سیلوکسان‌ها (R₂SiO) به علت شباهت ساختاری باکتون‌ها (R₂CO)، به سیلیکون معروف شده‌اند. معروف‌ترین پلیمر سیلیکون‌ها، پلی دی‌متیل سیلوکسان^۷ است که در مقیاس وسیع صنعتی تولید می‌شود و استخلافات مختلف نظیر فنیل، اتیل، پروپیل و غیره از نرخ تولید کمتری برخوردار هستند. پلی سیلوکسان‌ها نیز همانند سایر پلیمرها دارای آرایش ساختاری نظیر هموپلیمرها (سیالات سیلوکسانی فعال و غیرفعال) و کوپلیمرها (سطح فعال‌ها پلی سیلوکسان- پلی اترها، پلی سیلوکسان-پلی اترها و غیره) و مولکول‌های کوچک واکنش‌پذیر هستند. از نظر دسته‌بندی کاربردی مواد پلیمری سیلوکسانی می‌توان به رزین‌ها (ساختارهای شاخه‌ای شبکه‌ای‌شونده)، الاستومرها (لاستیک‌های پخت‌شونده و ساختارهای شبکه‌ای)، سیال‌ها (پلیمرهای خطی غیر واکنش‌پذیر) و کوپلیمرهای متنوع سیلوکسانی برای مواد افزودنی نام برد. در این کار علمی، هدف ما معرفی مواد سیلیکونی مورد استفاده در صنایع پلیمری و خصوصاً صنایع رنگ و دلایل ویژگی منحصر به فرد آنها می‌باشد [۲، ۳].

۱- روش‌های تهیه منومرهای سیلیکونی

۲-۱- استفاده از سیلیس (شیشه) (فرآیند کیپینگ - گرینبارد)^۸



شکل ۱- واکنش‌های مورد انجام در روش کیپینگ - گرینبارد

در این فرآیند، واکنش جانشینی اکسیژن در مجاورت اتم سیلیسیم با کلر انجام می‌گیرد و تترا کلرید سیلیسیم حاصل می‌شود. برای وارد کردن

¹ Bernlues
² Ladenburg
³ Siloxane
⁴ Silsesquioxanes
⁵ Silazane
⁶ Carbosilane
⁷ Polydimethylsiloxane
⁸ Process Kipping - Grignard

⁹ Rochow

موضوع پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی سیلوکسان‌ها به روش امولسیون انجام دادند. مونومرهای حلقوی در ابتدای واکنش در حضور کاتالیزور، باعث ایجاد الیگومرهای حلقوی با اندازه بزرگتر از مونومر اولیه خواهند شد. این الیگومرها حلقوی با پیشرفت واکنش، تبدیل به پلیمری خطی می‌شوند. حلقه سیلوکسان به‌طور یک در میان اتم اکسیژن دارد و کاتالیزورهای بازی و اسیدی با حمله به محل‌های هسته دوست و الکترون دوست، سازوکارهای متفاوتی برای پلیمریزاسیون خواهند داشت [۶، ۷]. پلیمریزاسیون کاتیونی حلقه‌گشا بر روی مونومرهای حلقوی سیلوکسان معمولاً با اسیدهای قوی انجام می‌شود. سازوکار پلیمریزاسیون با گسست حلقه و اتصال به سایر مونومرها پیش می‌رود. اتم اکسیژن در حلقه سیلوکسانی موقعیتی پر الکترونی دارد و اصطلاحاً آنرا اتم هسته دوست^۸ گویند و به‌وسیله کاتالیزور اسیدی تری‌فیلیک اسید پروتونه می‌شود. در ادامه آنیون سولفونات به اتم سیلیسیم حمله کرده و بدین طریق سیلوکسان حلقه‌گشایی می‌گردد. حلقه باز شده، مونومرهای حلقوی دیگر را باز کرده و بیکدیگر متصل می‌کند. در نهایت با توجه به شرایط واکنش و مقدار کاتالیزور پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با یک انتهای هیدروکسیل و انتهای دیگر تری‌فیلات استر تشکیل می‌شود. محصول نهایی در حضور قلیا و آب منجر به تشکیل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با دو انتهای هیدروکسیل خواهد شد (شکل ۴) [۸، ۹].

ارزش از جمله رزین‌ها، الاستومرها، سیالات واکنش‌پذیر، عوامل شبکه‌ای‌کننده، مواد افزودنی، فوم‌ها، مواد تکمیلی صنایع نساجی، موادی با کاربرد در الکترونیک، امولسیون‌های سیلیکونی و ذرات سیلیس با خواص متفاوت استفاده می‌شوند [۴، ۵].

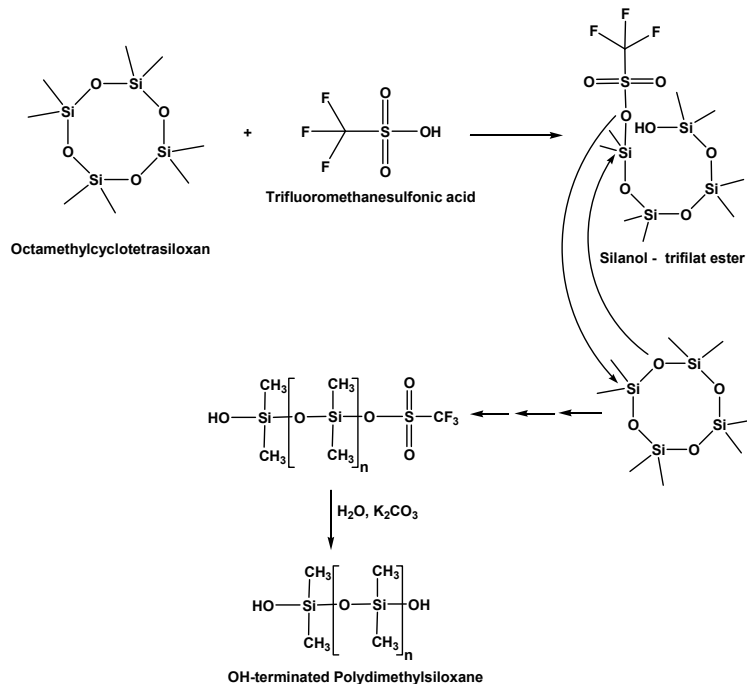
۳- روش‌های تهیه مواد پلیمری سیلیکونی

پلی‌دی‌متیل سیلوکسان از طریق واکنش پلیمریزاسیون حلقه‌گشا^۱ از مونومرهای حلقه‌ای با سازوکارهای کاتیونی و آنیونی و یا از واکنش آبکافت - تراکم مونومرهای کلروسیلانی در شرایط قلیایی در محیط آبی سنتز می‌شوند. در زیر به اختصار روش‌های کاتیونی، آنیونی و آبکافت - تراکم بررسی می‌گردد:

مونومرهای حلقوی: مشهورترین مونومرهای حلقه‌ای جهت سنتز پلی‌دی‌متیل سیلوکسان‌ها، اکتامتیل سیکلوتترا سیلوکسان^۲ (تترامر) و هگزامتیل سیکلوتتری سیلوکسان^۳ (تریمر) هستند. مونومرهای حلقوی حاصل پلیمریزاسیون آبکافت و تراکم هالوسیلان‌ها هستند که در اثر واکنش گازگرفتنی از پشت سر باعث تشکیل حلقه‌هایی با طول زنجیره متفاوت می‌شوند. تحقیقات اولیه برای پلیمریزاسیون کاتیونی D₃, D₄ در حضور تری‌فلوئور متان سولفونیک اسید (تری‌فیلیک اسید) توسط سیگوال^۴ و چاینوسکی^۵ صورت پذیرفت. در سال ۱۹۵۹ هاید^۶ و ورلی^۷ تحقیقاتی با

⁷ Wehrly
⁸ Nucleophile

¹ Ring opening
² Octamethylcyclotetrasiloxane
³ Hexamethylcyclotrisiloxane
⁴ Sigwalt
⁵ Chojnowski
⁶ Hyde



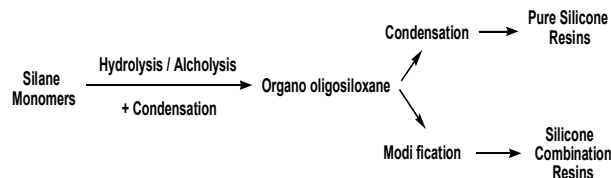
شکل ۴- سازوکار پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی مونومر اکتا متیل سیکلوتترا سیلوکسان به روش کاتیونی.

۴- موارد استفاده مواد سیلیکونی

مواد سیلیکونی مورد استفاده را می‌توان به‌طور کلی به رزین‌های سیلیکونی^۲، مواد افزودنی سیلیکونی^۳، سیالات سیلوکسانی^۴، الاستومرهای سیلوکسانی^۵، نانوذرات و رنگدانه‌های سیلانی^۶

۴-۱- رزین‌های سیلیکونی

رزین‌ها مواد پلیمری با جرم مولکولی پایین با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر می‌باشند که در زمان کاربرد با تشکیل شبکه سه بعدی زنجیره‌های پلیمری (واکنش پخت)، نقش خود را ایفا می‌کنند. رزین‌های سیلیکونی که قابلیت تشکیل فیلم محافظ را ایجاد می‌کنند به صورت مواد پلیمری سیلوکسانی با ذرات سیلیس اصلاح شده، یافت می‌شوند که امروزه کاربردهای متنوع‌تری یافته و خواص قابل توجهی را ارائه می‌دهند. رزین‌های سیلوکسانی شامل پلی دی‌متیل سیلوکسان، پلی دی‌فنیل سیلوکسان و یا متیل‌فنیل سیلوکسان می‌باشند. رزین‌های سیلیکونی و یا الیگومرهای واکنش‌پذیر می‌توانند به‌عنوان اصلاح‌کننده خواص رزین‌های پر مصرف دیگر به‌کار روند. اکثر رزین‌های پر مصرف نظیر اپوکسی و نپولاک و پلی استرها خواص ضربه‌پذیری و مقاومت مکانیکی قابل قبولی ندارند و از خواص نرم‌کنندگی رزین‌های سیلیکونی و مواد قابل ترکیب و سازگار با سامانه‌های رزینی می‌توان در اصلاح آنها استفاده کرد که پلیمرهای حاصل تحت عنوان هیبرید پلیمری شناخته شده‌اند (شکل ۶). رزین‌های سیلیکونی ساختار شاخه‌ای دارند و در سنتز آنها از مونومرهای متیل تری کلرو سیلان استفاده می‌شود. برای افزایش سازگاری و افزایش پایداری حرارتی رزین سیلیکون از مونومرهای فنیل و اتیل سیلوکسان در طراحی رزین استفاده می‌شود (شکل ۷) [۱۳، ۱۴].

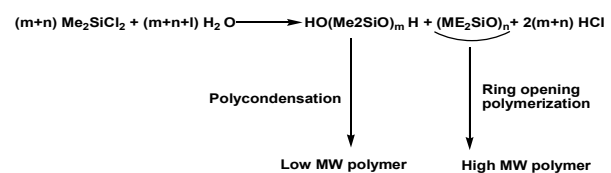


شکل ۶- سنتز رزین‌های سیلیکونی و رزین‌های هیبرید سیلیکونی از مونومرها سیلانی.

مونومرهای سیلانی اصلاح‌شده با گروه‌های آلکوکسی که قابلیت فرآیند آبکافت و تراکم را دارا می‌باشند تحت عنوان پوشش‌های تبدیلی اتیل سیلیکات (یا پوشش‌های مقاوم حرارتی) مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پوشش دارای درصد بالایی از رنگدانه روی می‌باشند و با رطوبت و اسید محیط، فرآیند آبکافت-تراکم توسعه یافته و در نهایت فیلم شبکه‌ای محافظ را ایجاد می‌نماید. رزین اتیل سیلیکات معمولاً در سه نوع اتیل

پلی دی‌متیل سیلوکسان‌ها از طریق پلیمریزاسیون‌های آنیونی مونومرهای حلقوی سیلوکسانی نیز قابل تولید هستند. آنیون‌های شروع‌کننده پلیمریزاسیون حلقه‌گشا معمولاً هیدروکسید فلزات هستند و برای سازگاری بهتر با محیط‌های غیرقطبی از ترکیبات آمینی و کمپلکس‌های فلزی هسته دوست استفاده می‌شود. در پلیمریزاسیون آنیونی حلقه‌گشا، اتم سیلیسیم، مورد حمله آنیون قرار می‌گیرد و آنیون اکسیژن حاصل به سایر مونومرهای حلقوی سیلوکسان حمله کرده و پلی دی‌متیل سیلوکسان حاصل می‌شود [۱۰، ۱۱].

پلی دی‌متیل سیلوکسان‌ها از طریق آبکافت و تراکم کلرو سیلان‌ها نیز سنتز می‌شوند. دی‌متیل دی کلرو سیلان به دلیل داشتن اتم سیلیسیم الکترون دوست به محض قرارگیری در محیط آبی (هسته دوست) آبکافت شده و به دی‌متیل دسیلانول^۱ تبدیل می‌گردد، سپس با تراکم گروه‌های سیلانولی (ناپایدار) پلیمر دی‌متیل سیلوکسان شکل می‌گیرد. سیلان‌های آلکوکسیله نیز با آبکافت گروه آلکوکسی در محیط آبی و تولید الکل‌های کوچک امکان تراکم را برای گروه‌های هیدروکسیل بوجود آمده، فراهم می‌کنند. سرعت آبکافت سیلان‌های آلکوکسیله بستگی به نوع آلکیل متصل شده دارد که به ترتیب در متیل، اتیل و غیره سرعت آبکافت کمتر می‌شود. البته امکان تشکیل حلقه‌های سیلوکسانی در این نوع پلیمریزاسیون زیاد است، زیرا گروه‌های آبکافت شده در طول زنجیره انعطاف‌پذیر می‌توانند به‌عنوان هسته دوست به اتم سیلیسیم در طول زنجیره حمله کرده (گازگرفتگی زنجیره) و حلقه‌ای را تشکیل دهند. سیلوکسان‌های سنتز شده از آبکافت کلرو سیلان‌ها و سپس تراکم گروه‌های هیدروکسیلی که ناپایدار هستند معمولاً به پلیمری خطی تبدیل نمی‌شوند و بخشی از محصول به‌شکل پلیمرهای حلقوی یا الیگو سیکلو سیلوکسان با درجه پلیمری شدن حدود ۱۰-۳ در می‌آیند. واکنش آبکافت کلرو سیلان‌ها در محیط آب با مقدار اضافی قلیا تسریع می‌شود که اغلب برای جداسازی اسید کلریدریک از قلیا استفاده می‌شود. شکل ۵، واکنش آبکافت و تراکم کلرو سیلان‌ها و تشکیل الیگومرهای خطی و حلقوی نشان داده شده است:



شکل ۵- واکنش پلیمریزاسیون دی‌کلرو دی‌متیل سیلان به روش آبکافت - تراکم.

روش آبکافت و تراکم مونومرهای کلرو سیلانی قابل کنترل بوده و منجر به پیدایش مونومرهای حلقوی یا الیگومرهای خطی می‌گردد. محصولات حد واسط یا سایر مونومرها، تحت شرایط واکنش مناسب به طیف وسیعی از محصولات تجاری سیلیکونی قابل تبدیل هستند (شکل ۵) [۱۲].

^۱ Di methyl disilanol

^۲ Siliconic Resins

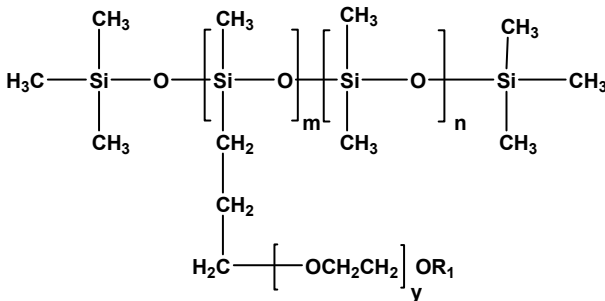
^۳ Siliconic additives

^۴ Siloxanes Fluide

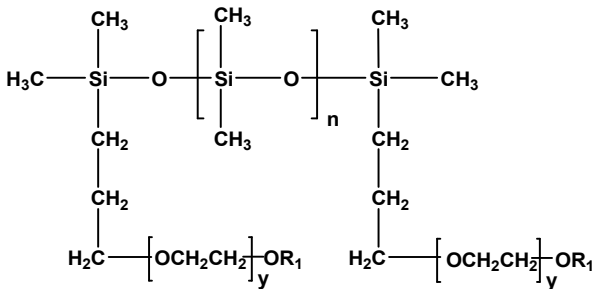
^۵ Siloxnes Elastomers

^۶ Silane pigments & Nano particle

سطح فعال‌های سیلوکسان در سال ۱۹۵۰ برای تولید فوم‌های پلی یورتان و بعد از آن برای سایر کاربردها معرفی شدند. کاربردهای مهم سطح فعال‌های سیلیکونی غیر آبی برای تولید فوم‌های پلی یورتان، تولید روغن به‌عنوان امولسیون‌زدا و ضدکف‌ها در سوخت می‌باشد. سطح فعال‌های سیلیکونی با کاهش کشش سطحی در پلی‌ال‌های تبدیل شونده به پلی یورتان باعث پایداری و قابلیت کنترل حفره‌های ایجاد شده توسط دمنده می‌شوند و در تولید فوم‌های سخت و نرم نقش اساسی دارند. از عوامل موثر در خواص سطح فعال‌های سیلیکونی تفاوت در ساختار مولکولی و جرم مولکولی، آرایش پیکره‌بندی کوپلیمری است. دو نوع از پر کاربردترین ساختارهای شیمیایی سطح فعال‌های سیلیکونی در (شکل ۹ و ۱۰) نشان داده شده است. سطح فعال‌های سیلوکسانی در بسیاری موارد شبیه سطح فعال‌های هیدروکربنی هستند [۱۸، ۱۹].



شکل ۹- ساختار شیمیایی سطح فعال شانه‌ای (کوپلیمر).

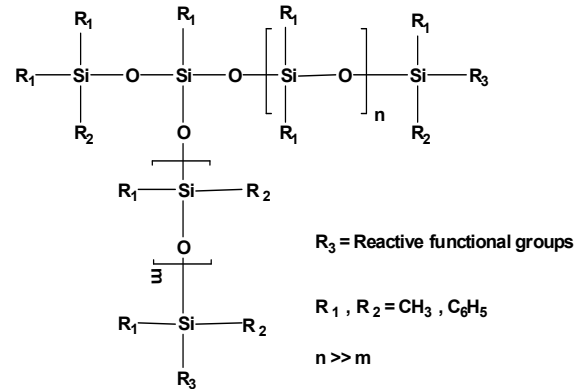


شکل ۱۰- سطح فعال سیلوکسانی تری بلوکی.

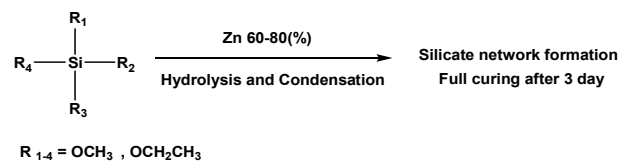
(ب) سایر پراکنش‌کننده‌ها

در فرمولاسیون پوشش‌های آب پایه به علت بالا بودن کشش سطحی محمل اصلی (آب) تشکیل دهنده فیلم، به خوبی سطح را تر نمی‌کند و با افزودن مواد سطح فعال و در نتیجه با کاهش کشش سطحی موجب بهبود خواص دیگری نظیر پراکنش بهتر رنگدانه‌ها در محمل، پایداری فرمولاسیون و غیره می‌شود. در این میان مواد سطح فعال سیلیکونی علاوه بر مصرف وزنی کمتر نسبت به سایر سطح فعال‌ها موجب نرمی و

سیلیکات ۲۸، اتیل سیلیکات ۴۰ و اتیل سیلیکات ۴۸ به‌طور تجاری وجود دارد که این اعداد بیانگر درصد وزنی سیلیکا موجود در سیستم است. سرعت واکنش آبکافت و تراکم به ترتیب برای سیلان‌های متوکسی، اتوکسی و پروپوکسی کاهش می‌یابد (شکل ۸) [۱۵، ۱۶].



شکل ۷- ساختار شاخه‌ای رزین‌های سیلیکونی.



شکل ۸- واکنش به‌کارگیری پوشش‌های فعال اتیل سیلیکات.

۲-۴ مواد افزودنی سیلیکونی

(الف) سطح فعال‌های سیلیکونی

سطح فعال‌های سیلوکسان شامل پیکره پلی دی‌متیل سیلوکسان می‌باشند که زنجیره‌های قطبی به این پیکره متصل شده‌اند. سطح فعال‌های سیلوکسان ویژگی‌های منحصر به فردی نسبت به سایر سطح فعال‌ها دارند از جمله:

- سیلیکون ماده آب‌گریزی است.
- سطح فعال‌های سیلیکونی قادر هستند کشش سطحی^۱ را تا حد ۲۰ (دین بر سانتی‌متر) در مقایسه با انواع سطح فعال‌های هیدروکربنی و غیره که حدود ۳۰ (دین بر سانتی‌متر) می‌باشد کاهش دهند [۱۷].
- از آنها برای سطح فعال‌های هردو محیط آبی و غیرآبی استفاده می‌شود.
- سیلیکون‌ها با روش‌های متفاوتی تهیه می‌شوند و ساختارهای مولکولی متنوع وسیع را حاصل می‌کنند که اغلب از جرم مولکولی‌های پایین و مایع تا جرم مولکولی‌های بالا را شامل می‌شوند.

¹ Surface tension

گوناگون تشکیل می‌دهند. تنوع الاستومرهای سیلیکونی از لحاظ دمای پخت، نوع سازوکار پخت، به‌کارگیری پرکننده‌ها می‌باشد. لاستیک‌های پخت‌شونده در دمای محیط و لاستیک‌های پخت‌شونده در دمای بالا از انواع لاستیک‌های قابل پخت با واکنش رادیکالی گروه‌های غیر اشباع تعبیه شده در ساختار پلیمری هستند. خمیرهای درزگیر و آب‌بندی که نیاز است مواد پرکننده داشته باشند از دسته‌ای هستند که پخت الاستومرهای سیلیکونی را با رطوبت انجام می‌دهند [۲۶-۲۴].

۴-۵- نانوذرات و رنگدانه‌های سیلانی

سیلیسیم دی‌اکسید حاصل از سدیم سیلیکات معدنی (شیشه) یکی از فراوان‌ترین پودرهای معدنی است که در صنایع مصالح ساختمانی و پوششی کاربرد فراوانی دارد. سیلیسیم می‌تواند از بازیافت و خالص‌سازی سنگ‌های معدنی سیلیس‌دار به‌دست آید. همچنین از واکنش آبکافت و تراکم (سل - ژل) آلکوکسی سیلان‌ها، شبکه سه‌بعدی اکسید سیلیسیم تشکیل می‌شود که دارای گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر نیز است. در فرآیند سل - ژل پارامترهایی قابل کنترل هستند که بر خواص و اندازه ذرات تشکیل‌شونده سیلیس تاثیر به‌سزایی دارند.

امروزه سطح سیلیس برای کاربردهای خاص با گروه‌های عاملی مختلف پیوند داده شده و اصلاح می‌شوند. در صنعت رنگ و پوشش، سیلیس‌های اصلاح شده به‌عنوان رنگدانه‌های ضدخوردگی، مات‌کننده، تقویت‌کننده خواص فیزیکی و مکانیکی، و سایر کاربرد این مواد در جاذب‌های آلودگی، انتقال مواد زیستی و غیره می‌باشد [۳۰-۲۷].

۵- نتیجه‌گیری

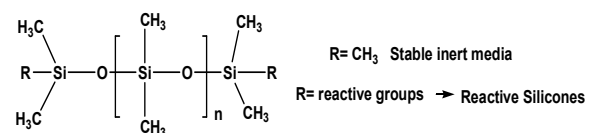
سیلیکون‌ها و مواد مربوط به آن که طی ۷۰ سال اخیر معرفی و به‌کارگیری شده‌اند، به‌دلیل خواص بی‌نظیر و منحصر به فرد جایگاه خود را در صنایع مختلف و مخصوصاً صنایع پلیمر و رنگ، احراز کرده و عدم استفاده از آنها امکان‌ناپذیر است. پلیمرهای سیلوکسانی با گستره تنوع محصولات، خواص خارق‌العاده مشترک نظیر پایداری حرارتی - جوی - شیمیایی، کمینه دمای انتقال شیشه‌ای، وابستگی کم خواص به دما، عایق الکتریکی، فعالیت سطح و آب‌گریزی عالی، تراوایی مناسب نسبت به گازها و زیست‌سازگاری نسبت به سایر پلیمرها و مواد مورد مصرف دارند. از میان مواد بنیادی نیز نانوذرات سیلیس و سیلیس‌های اصلاح شده اهمیت و کاربرد ویژه‌ای دارند.

این ذرات آلی - معدنی در صنعت رنگ و پوشش به‌عنوان پرکننده، مات‌کننده، تقویت‌کننده خواص مکانیکی، بهبود در خواص ضدخوردگی پوشش‌های محافظ و در بخش‌های دیگر به‌عنوان جاذب آلاینده‌های محیط زیست و مواد تکمیل کالاهای نساجی به‌کار می‌روند.

انعطاف بیشتر پوشش نیز می‌شود. مجموعاً مواد افزودنی سیلیکونی دارای کاربردهای وسیعی در صنایع رنگ از جمله پراکنش یارها (پایه آبی و پایه حلالی)، ترکننده، هم‌تراز کننده، مواد ضد انقباض و کلوخه‌شدن، افزایش چسبندگی، بهبود دهنده‌های رئولوژی و جریان سیال، ضدکف‌ها، فوم‌زها، جاذب‌های اشعه پرتو فرابنفش، افزودنی نانویی برای پوشش‌های ضدسایش و خش دارند. واکنش‌های امولسیون، روان‌کننده‌ها، مواد ضدالکتریسیته ساکن برای ریسندگی و همچنین سیلیکون‌هایی که حالت (نرمی) بی‌نظیری را به سطوح از جمله منسوجات، مو و پوست می‌بخشند [۲۰، ۲۱].

۴-۳- سیالات سیلیکونی

سیالات سیلوکسانی، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان‌های با ساختار خطی و با جرم مولکولی متفاوت هستند. سیالات سیلیکونی به دو نوع واکنش‌پذیر و غیرواکنش‌پذیر تقسیم می‌گردند. سیالات واکنش‌پذیر، زنجیره‌ای پلیمری با گروه انتهایی واکنش‌پذیر از جمله گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، اپوکسی، آمین، هالوژن، آلکوکسی، وینیل و غیره است که برای واکنش با مواد پلیمری دیگر و برای خمیرهای درزگیر سیلیکونی و الاستومری طراحی شده‌اند. سیالات واکنش‌ناپذیر، پلی‌دی‌متیل سیلوکسانی خطی با گروه انتهایی متیل (واکنش‌ناپذیر) است که بیشتر به روغن‌های سیلیکونی معروفند و برای کاربردهای ضدکف‌های امولسیون، ماده افزودنی پوشش‌های چکشی، مواد رهاساز قالب، ناقل‌های حرارتی و روان‌سازهای با کارایی دمایی بالا مورد مصرف قرار می‌گیرند. در شکل ۱۱ ساختار شیمیایی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان‌های واکنش‌پذیر و واکنش‌ناپذیر با درجه پلیمریزاسیون متفاوت که گرانشی در حدود ۲۰۰۰۰۰۰-۳ سانتی‌استوک^۱ دارند، نشان داده شده است [۲۳، ۲۲].



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی پلی‌دی‌متیل سیلوکسان.

۴-۴- الاستومرهای سیلیکونی

خاصیت کشسانی ناشی از تشکیل شبکه سه‌بعدی با قابلیت ارتجاعی برای اجزاء شبکه پلیمری پخت‌شده می‌باشد. الاستومرهای سیلوکسانی دارای ساختارهای خطی و شاخه‌ای با دو سازوکار تراکمی و اضافی به ساختار شبکه‌ای نهایی خود تبدیل می‌شوند. گروه‌های عاملی فعال بر روی پیش پلیمرهای الاستومری از قبیل وینیل، هیدروژن و هیدروکسیل باعث اتصالات عرضی شده و شبکه سه‌بعدی از سیلوکسان با خواص الاستومری

^۱ Centi Stockes

۶- مراجع

1. R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, "Silicon-Containing polymers", (The science and Technology of their synthesis and Applications) Netherlands, kluwer academic publishers, **2001**.
2. P. Jutzi, U. Schubert, "Silicon chemistry", (from the atom to extended systems), Germany, Wiley-VCH GmbH & Co, **2003**.
3. M. D. Soucek, D. P. Dworak, R. Chakraborty, "A new class of silicone resins for coatings", *Coat. Technol. Res*, 4 (3), 263-274, **2007**.
4. Y. Allen, "Silicon product category", [http:// www.Dow Corning.com](http://www.DowCorning.com). siliconic mater, **10 July 2012**.
5. D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Retter, B. Voit, "Polymer synthesis and theory and practice", 4 th ed, **2004**.
6. J. R. Desmurs, L. Ghosez, J. Martins, Th. Deforth, G. Mignani, "Bis (trifluoromethane) sulfonimide initiated ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane" , *Organometallic. Chemistry*, 646, 171-178, **2002**.
7. R. Bischoff, P. Sigwalt, "Mechanism of Octamethylcyclotetrasiloxane Polymerization in the Presence of Siloxane diols", *Polymer. International*, 40, 99-109, **1996**.
8. J. J. Lebrun, G. Sauoe, P. Sigwalt, "Polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane initiated by a superacid", *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 3, 757- 763, **1982**.
9. M. Cypriak, J. Kurjata, J. Chojnowski, "Tertiary trisilyloxonium ion in cationic ring-opening polymerization of a model cyclic siloxane, octamethyl-1, 4-dioxatetrasilacyclohexane", *Organometallic. Chemistry*, 686, 373 -/378, **2003**.
10. Mohori, U. Sebenik, "Anionic ring-opening polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in emulsion above critical micelle concentration", *Polymer*, 52, 1234-1240, **2011**.
11. G. Pibre, P. Chaumont, E. Fleury, P. Cassagnau, "Ring-opening polymerization of decamethylcyclopentasiloxane initiated by a superbase, Kinetics and rheology", *Polymer*, 49, 234-240, **2008**.
12. W. Noll, "Chemistry and technology of silicones", USA, Academic Press, **1968**.
13. W. Huang, Y. Yao, Y. Huang, Y. Yu, "Surface modification of epoxy resin by polyether-polydimethylsiloxanes-polyether triblock copolymers", *Polymer*, 42, 1763-1766, **2001**.
14. W. Heilen, "Silicon resins and their combinations", Germany, European coatings literature, Vincentz, **2005**.
15. G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, "Ethyl silicate binders for high performance coatings", *Progress. Organic. Coatings*, 42, 1-14, **2001**.
16. X. Chen, Sh. Zhou, B. You, L. Wu, "Mechanical properties and thermal stability of ambient-cured thick polysiloxane coatings prepared by a sol-gel process of organoalkoxysilanes", *Progress. Organic. Coatings*, 74, 540-548, **2012**.
17. R. M. Hill, "Silicon surfactant", (Surfactant Science Series vol 83), New York, Dow corning, **1999**.
18. R. M. Hill, "New developments in silicone surfactants", *Curr. Opin. Coll& Interf Scie*, 7, 255-261, **2002**.
19. D. W. Chunga, J. C. Limb, "Study on the effect of structure of polydimethylsiloxane grafted with polyethyleneoxide on surface activities", *Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects*, 336, 35-40, **2009**.
20. J. Alongi, M. Ciobanu, G. Malucelli, "Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxy silane precursor", *Carbohydrate Polymers*, 87, 627-635, **2012**.
21. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar, "A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications", *Organometallic .Chemistry*, 692, 2861-2886, **2007**.
22. D. Mill, "silicon fluids", [http// www. Rhodorsil.Rodia](http://www.Rhodorsil.Rodia), **5 December 2012**.
23. X. Mier, "Reactive silicon", [http//www. Clearcoproducts.com](http://www.Clearcoproducts.com), Silicones, **5 December 2012**.
24. "Silicon elastomer", <http //www. Gelest. Com>, **5 January 2012**.
25. L. A. S. A. Prado, M. L. Sforça, A. G. Oliveira, I. V. P. Yoshida, "Polydimethylsiloxane networks modified with poly phenylsilsesquioxanes, Synthesis, structural characterization and evaluation of the thermal stability and gas permeability", *European. Polymer*, 44, 3080-3086, **2008**.
26. W. Yokida, "siloxane network", [http//www.Xiameter.com](http://www.Xiameter.com), **21 January, 2012**.
27. D. rakk, "Surface treated pigment with silicon", [http//www.Gelest.com](http://www.Gelest.com), **21 May, 2011**.
28. G. Quercia, G. Hüsken, H. J. H. Brouwers, "Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste", *Cement. Concrete. Research*, 42 344-357, **2012**.
29. M. M. Alavi Nikje, M. R. Khanmohammadi, A. Bagheri Garmarud, M. Haghshenas, "Nanosilica reinforced epoxy floor coating composites: preparation and thermophysical characterization", *Current. Chemistry. Letters*, 1, 13-20, **2012**.
30. Xi. Liu, Z. Ma, J. Xing, H. Liu, "Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanosphere", *Magnetism. Magnetic. Materials*, 270, 1-6, **2004**.