

سنتز، بررسی خواص و کاربرد رزین تترا الکیل از تو سیلیکات (TEOS 40) در پوشش‌های ضد خوردگی

احمد حیات مقدم^{۱*}، علی جان نثاری^۲، منوچهر خراسانی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی مهندسی صنایع رنگ، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- استادیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

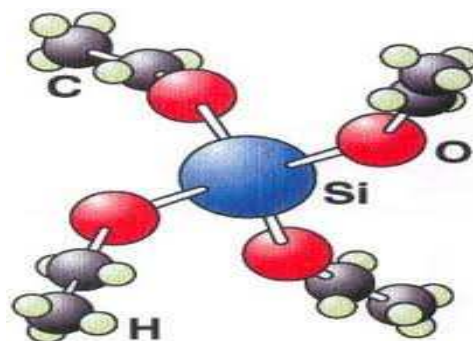
تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۲ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۲/۲ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۴/۱۷

چکیده

رزین‌های سیلیکونی ترکیباتی بر پایه عنصر سیلیکون هستند که منبع اصلی تهیه آنها خاک است. مهم‌ترین نوع این رزین‌ها تترا اتیل ارتو سیلیکات حاوی ۴۰٪ وزنی سیلیکات است که به اختصار اتیل سیلیکات ۴۰ نامیده می‌شود و از واکنش بین سیلیکون تترا کلراید و اتانل به دست می‌آید. اتیل سیلیکات به دلیل مقاومت به خوردگی عالی و مقاومت حرارتی استثنایی که از خود نشان می‌دهند انتخاب اول بخش عمده‌ای از پوشش‌های ضد خوردگی خصوصاً در محیط‌های آبی و پوشش‌های غنی از روی هستند. در این نوشتار طرز تهیه و روش‌های اعمال و سازوکار پخت آن به تفصیل ذکر شده است. آبکافت این رزین و عوامل موثر بر آبکافت که میزان آب مهم‌ترین عامل می‌باشد اثر ویژه‌ای بر خصوصیات شیمیایی این رزین دارد. در این نوشتار ابتدا به شناسایی و خصوصیات شیمیایی این رزین پرداخته و سپس به طور خاص بر تاثیر میزان آب و pH بر خصوصیات شیمیایی این نوع رزین متمرکز می‌شویم.

واژه‌های کلیدی

تترا اتیل ارتو سیلیکات، اتیل سیلیکات ۴۰، آبکافت، پوشش‌های غنی از روی، رزین‌های سیلیکاتی فلز قلیایی.



*Corresponding author: Ahmad_hm1364@yahoo.com

۱- مقدمه

تهیه می‌شود که در مرحله بعد سیلیکون تتراکلراید را که یکی از ۸ مواد اولیه تولیدی بود با اتیل الکل مورد واکنش قرار می‌دهند و رزین اتیل سیلیکات را به دست می‌آورند [۵]. از سال ۱۹۵۰ رزین‌های سیلیکونی به تدریج اهمیت پیدا کرده و در بسیاری از کاربردهای ویژه مورد استفاده قرار گرفتند. ما سعی کرده‌ایم در این مقاله به ابعاد مختلف شرایط سنتز و خواص نهایی رزین تترا الکیل ارتو سیلیکات که به اختصار اتیل سیلیکات نامیده می‌شود بپردازیم. یک رزین سیلیکون ترکیبی شامل عنصر سیلیکون، اکسیژن و گروه‌های آلی است. بنابراین شکل اساسی سیلیکون‌ها شامل ترکیبات خطی و یا کمپلکس‌های کم و بیش شبکه‌ای با اتم‌های Si و O به صورت متناوب می‌باشد [۶]. سیلیکون‌ها ممکن است پلیمرهای چندگانه باشند که یک محصول پیوندی بین مواد آلی و غیرآلی است که بخشی از مشخصات و خواص هر کدام از تشکیل‌دهنده‌های خود را دارا باشند. رزین‌های سیلیکونی در فرمولاسیون پوشش‌های سطحی در سه نوع استفاده می‌شوند.

الف) رزین‌های سیلیکونی خالص: که به صورت رزین‌های تک جزیی استفاده می‌شوند و برای رنگ‌های مقاوم حرارتی و کوره‌ای استفاده می‌شوند.

ب) رزین‌های قابل اختلاط: که در آن سیلیکون‌ها با رزین‌های آلی مخلوط شده‌اند. این امر باعث بهبود مقاومت حرارتی و خوردگی رزین‌های دیگر می‌شود [۷].

ج) سیلیکون‌های میان مرحله‌ای دوباره فعال شده: که در آنها هم‌پسپارش با رزین‌های آلی انجام شده است. این ترکیبات خصوصیات آلی را دارند زیرا سیلوکسان به گروه‌های حاضر در سیلیکان‌ها می‌چسبند. ویژگی‌های آلی از پیوندهای سیلیکون با اتم‌های کربن به وجود می‌آید [۳].

۳- رزین اتیل سیلیکات

رزین اتیل سیلیکات در ابتدا به عنوان رزین در صنعت ریخته‌گری به کار رفت ولی با گذشت زمان در محدوده وسیع‌تری مورد استفاده قرار گرفت. از جمله این کاربردها، کاربرد به عنوان پوشش، به عنوان اصلاح‌کننده سطح و کاربرد به عنوان عامل شبکه‌کننده^۸ را می‌توان اشاره نمود [۸]. رزین اتیل سیلیکات معمولاً در سه نوع اتیل سیلیکات ۲۸، اتیل سیلیکات ۴۰ و اتیل سیلیکات ۴۸ وجود دارد که از بین این سه نوع اتیل سیلیکات ۴۰ از نظر تجاری بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد و مصرف عمومی بیشتری دارد. این نوع نام‌گذاری مربوط به شرکت خاصی نمی‌باشد بلکه اعداد نشان‌دهنده میزان وزنی سیلیکا در ترکیب رزین سیلیکونی است. اتیل سیلیکات به این علت ۴۰ نامیده می‌شود چون دارای ۴۰٪ وزنی سیلیکا است. اتیل سیلیکات ۴۰ با آب در حضور یک کاتالیزور واکنش می‌دهد تا سیلیکا (SiO₂) ایجاد شود. اتیل سیلیکات ۴۰ نام تجاری تترا اتوکسی سیلان است که یک مایع شفاف است و معمولاً به‌وسیله واکنش بین سیلیکون تترا کلراید و اتانل، یا فلز سیلیکون و اتانل طی یکی از واکنش‌های زیر تولید می‌شود [۳].

۲- مروری بر سیر تاریخی رزین‌های سیلیکونی

برای اولین بار در سال ۱۸۲۴ برزیلیوس^۱ عنصر سیلیکون را مورد توجه قرار داد و بعد از آن در سال ۱۸۶۰ این بحث توسط فریدل کرافتس^۲ دنبال شد. بحث جدی و نظام‌مند روی سیلیکون‌ها در سال‌های ۱۸۹۹ تا ۱۹۴۴ انجام شده است و در این سال‌ها بود که این حوزه از رزین‌ها گسترش پیدا کرد [۴]. اولین محصول تجاری از سیلیکون‌ها در سال ۱۸۹۹ توسط کیپینگ^۳ و گرینیارد^۴ تولید شد. استفاده از روش کیپینگ تا سال ۱۹۴۰ ادامه داشت تا اینکه روش^۵ و مولر^۶ در این سال روش جدیدی را برای تولید رزین‌های سیلیکونی ابداع کردند و اولین محصولات تجاری مهم در ایالات متحده آمریکا به تولید نشست. در این روش ابتدا سیلیس را با متیل کلراید در حضور کاتالیزور مس و در دمای ۳۰۰-۲۸۰ °C مورد واکنش قرار می‌دهند. در این حالت ۸ نوع ماده اولیه

¹ Silicate

² Berzelius

³ Friedel-Crafts

⁴ Kipping

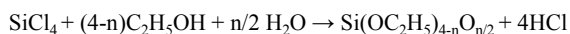
⁵ Grignard

⁶ Rochow

⁷ Muller

⁸ Cross- linking agent

پیوسته قابل تولید است. همچنین اگر اتانلی که استفاده می شود حاوی کمی آب باشد، واکنشی که می تواند اتفاق بیفتد در زیر توضیح داده شده است:



فرمول ۲- واکنش تولید اتیل سیلیکات در صورت وجود آب در اتانل [۴].

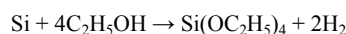
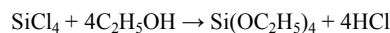
در این حالت اگر n برابر با ۱/۵۷ باشد، یک اتیل پلی سیلیکات حاوی ۴۰٪ از SiO₂ تولید می شود، که همان گونه که در بالا بیان شد اتیل سیلیکات ۴۰ نامیده می شود [۴].

۳-۱- نحوه استفاده رزین های سیلیکات در صنایع پوشش

پوشش های غیرآلی بر پایه رزین های سیلیکات می توانند مانند آنچه در شکل ۳ نشان داده شده است طبقه بندی شوند [۳].

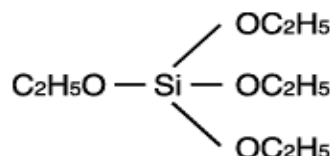
۳-۱-۱ رزین های سیلیکاتی فلز قلیایی (پایه آبی)

برای تولید پوشش هایی بر پایه سیلیکات فلز قلیایی، سیلیکات بر پایه فلزات قلیایی مانند سدیم، پتاسیم و لیتیم مناسب است. سیلیکات های فلز قلیایی از نظر شیمیایی نسبتاً ساده هستند که بسته به نسبت سیلیکات به اکسید فلز قلیایی می توانند در آب حل شوند. نسبت سیلیکا به اکسید فلز قلیایی، تاثیر قابل توجهی در خصوصیات و ویژگی فیلم خشک دارد، بدین صورت که اگر نسبت سیلیکا به اکسید فلز قلیایی بالاتر باشد باعث افزایش گرانروی، افزایش سرعت خشک شدن فیلم رنگ و افزایش مقاومت شیمیایی فیلم پوششی می شود و اگر نسبت سیلیکا به اکسید فلز قلیایی پایین تر باشد باعث افزایش وزن مخصوص محلول، افزایش قابلیت حل شدن در آب، افزایش میزان pH محلول و افزایش قدرت پیوستگی پوشش رنگی خواهد شد [۱۰].



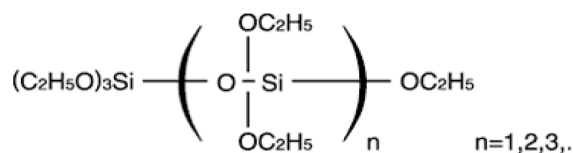
فرمول ۱- واکنش های تولید اتیل سیلیکات [۳].

اتیل سیلیکات ۴۰ دارای ساختار شیمیایی زیر است:



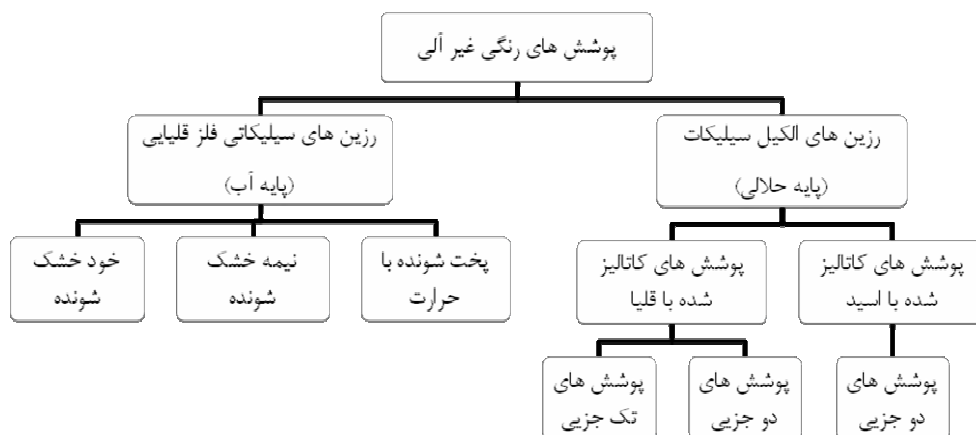
شکل ۱- ساختار اتیل سیلیکات ۴۰ [۳].

وقتی اتیل سیلیکات متراکم یا غلیظ شود، یک مایع اولیگومر شفاف با ساختار شیمیایی زیر تشکیل می شود:



شکل ۲- ساختار پلیمری اتیل سیلیکات [۲].

وقتی n در ساختار شیمیایی بالا به طور متوسط ۵ باشد در این حالت آن را اتیل سیلیکات ۴۰ می نامند [۲]. وقتی عمل متراکم شدن بیشتر از میزان لازم برای اتیل سیلیکات ۴۰ ادامه پیدا کند، یک مایع شفاف یا با رنگ سفید و زرد حاوی ۴۸٪ وزنی سیلیکا تولید می شود که اتیل سیلیکات ۴۸ نامیده می شود. وزن مولکولی اتیل سیلیکات ۴۸ بیشتر است در نتیجه گرانروی آن نیز بالاتر است، ولی باز هم برای اعمال با دست مناسب است [۹]. رزین اتیل سیلیکات به دو صورت پیمانده ای و

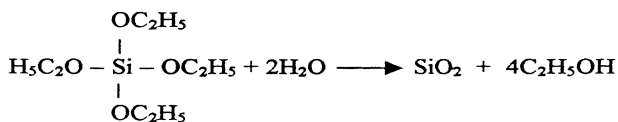


شکل ۳- طبقه بندی پوشش های غیرآلی بر پایه رزین های سیلیکاتی [۳].

سیستم‌های تک جزئی از این نوع پوشش این است که روی با کاتالیزور اسیدی موجود در رزین واکنش شیمیایی انجام می‌دهد و به همین علت معمولاً پوشش‌های کاتالیزوری شده با اسید به صورت تک جزئی وجود ندارند [۱۳].

۴- آبکافت اتیل سیلیکات

همان‌طور که قبلاً ذکر شد اتیل سیلیکات به تنهایی هیچ‌گونه قابلیت پیونددهی ندارد. برای ایجاد قابلیت پیوند باید آن را آبکافت نماییم. به همین منظور لازم است آن را با آب مورد عمل قرار دهیم. معمولاً آبکافت اتیل سیلیکات تحت شرایط اسیدی یا قلیایی انجام می‌شود. اسیدها یا بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش آبکافت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. آبکافت تحت شرایط قلیایی معمولاً برای ژل شدن سریع مساعد است. فرآیند آبکافت با کاتالیزور قلیایی معمولاً برای مواقعی که اتیل سیلیکات برای ساخت ماده نسوز استفاده می‌شود، کاربرد دارد و فرآیند آبکافت اسیدی معمولاً برای ساخت رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. آبکافت کلی اتیل سیلیکات خالص می‌تواند مانند شکل زیر انجام شود [۱۵].



شکل ۴- معادله کلی آبکافت اتیل سیلیکات [۱۵].

آبکافت اتیل سیلیکات به دو صورت تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد. بدین ترتیب که اگر اتیل سیلیکات در ابتدا به واکنش اضافه شود فرآیند را تک مرحله‌ای و اگر بعد از گذشت مدت زمانی مشخصی از انجام واکنش و رسیدن به دمای خاصی اتیل سیلیکات به واکنش اضافه گردد واکنش را دو مرحله‌ای می‌نامند. در فرآیند آبکافت و زمانی که از اسید فسفریک به عنوان کاتالیزور اسیدی استفاده می‌کنیم باید خیلی دقت کنیم چون اگر حتی یک میزان خیلی کم اسید فسفریک اضافی استفاده کنیم واکنش آبکافت سریع به سمت ژل شدن پیش می‌رود [۱۶]. آبکافت الکیل سیلیکات تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار دارد که عبارتند از:

۱. ماهیت گروه‌های الکیل
۲. ماهیت یا خصوصیات حلالی که استفاده می‌شود
۳. غلظت هر جزء در محلول یا مخلوط واکنش
۴. نسبت مولی آب به الکوکسید^۲
۵. دمای واکنش [۱۷].

علاوه بر این عوامل تاثیرگذار، pH محلول نیز یک عامل مهم است که حاکم بر سرعت واکنش آبکافت و تراکم محصول آبکافت شده است. در شرایط اسیدی، واکنش آبکافت توسط جانشینی الکترون دوستی اتفاق می‌افتد و در

این نوع از پوشش‌ها عموماً دارای سه شاخه فرعی پخت شونده با حرارت، نیمه خشک‌شونده و خود خشک‌شونده هستند. پوشش‌های پخت‌شونده با حرارت به گرما نیاز دارند تا ضمن انجام یک واکنش شبکه‌ای شدن به شکل یک فیلم رنگی بدون حلال تبدیل شوند. این پوشش‌ها دارای سختی خیلی زیادی بوده و برای اعمال در سطوح بیرونی مناسب هستند. پوشش‌های پخت‌شونده امروزه استفاده محدودی دارند. پوشش‌های نیمه‌خشک‌شونده به وسیله برخی از اعمال شیمیایی خشک می‌شوند، مانند اسیدشویی بعد از اعمال فیلم، که فیلم را به حالت غیرمحلول در آب تبدیل می‌کند. اساساً این نوع پوشش‌ها بر پایه سیلیکات سدیم که نسبت بالاتری از سیلیکا به اکسید سدیم دارند فرموله می‌شوند که تنوع و گستردگی زیادی را در فرمولاسیون پوشش‌ها سبب شده است. در پوشش‌های خودخشک‌شونده با بالا بردن نسبت سیلیکات به اکسید فلز قلیایی عمل خشک‌شدن پوشش خود به خود رخ می‌دهد. معمولاً برای این کار از یک سیلیکات ارزان قیمت مانند سیلیکات پتاسیم در کنار سیلیکات اصلی استفاده می‌شود که باعث می‌شود با یک هزینه پایین اضافی، خواص بسیار بهتر و عالی‌تری از پوشش سیلیکاتی همراه با پخت سریع را به دست بیاوریم [۱۱].

۳-۱-۲- رزین الکیل سیلیکات (پایه حلالی)

الکیل سیلیکات‌هایی مانند اتیل سیلیکات، متیل سیلیکات و غیره می‌توانند به عنوان رزین در فرمولاسیون پوشش‌های پایه حلالی استفاده شوند. به عنوان مثال یکی از شکل‌های تجاری اتیل سیلیکات (اتیل سیلیکات ۴۰) که در حلال‌های آلی حل می‌شود امروزه بیشترین حجم مصرف را داراست. رزین‌های الکیل سیلیکات در حالت عادی هیچ‌گونه قابلیت پیونددهی ندارند، اما وقتی محلول الکی آنها با میزان مشخصی آب در حضور کاتالیزور اسیدی یا قلیایی آبکافت^۱ می‌شود، آنها توانایی کافی برای برقراری پیوند را به دست می‌آورند. اساساً بسته به نوع کاتالیزوری که برای آبکافت این رزین‌ها استفاده می‌شود آنها را می‌توان به صورت زیر طبقه‌بندی کرد [۱۲].

۳-۱-۲-۱- پوشش‌های کاتالیزوری شده با قلیا

برای آبکافت اتیل سیلیکات عموماً بازه‌هایی مانند آمونیاک (NH₃)، هیدروکسید آمونیم، هیدروکسید سدیم و بعضی آمین‌های دیگر به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. یکی از بزرگ‌ترین اشکالی که در این سیستم وجود دارد این است که در شرایط قلیایی حتی یک مقدار کم آب باعث ژل شدن سیلیکات می‌شود [۱۰].

۳-۱-۲-۲- پوشش‌های کاتالیزوری شده با اسید

اسید هیدروکلریک (HCl)، اسید سولفوریک (H₂SO₄)، اسید فسفریک (H₃PO₄)، اسید فرمیک و غیره اسیدهایی هستند که به عنوان کاتالیزور در آبکافت اتیل سیلیکات مورد استفاده قرار می‌گیرند. مشکل مهم در

² Alkoxide

¹ Hydrolysis

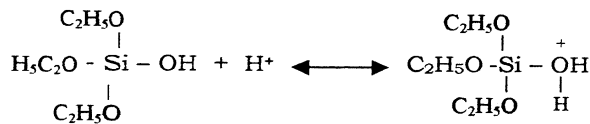
سیستم در پوشش‌های دوجزئی در تجهیزات اعمال پوشش نیز وجود دارد. همچنین استفاده از میزان آب کمتر از میزان مطلوب می‌تواند یک فیلم غیرقابل خشک‌شدن با سختی و استحکام خیلی کم را نتیجه دهد [۲۰].

۵- خصوصیات شیمیایی رزین‌های اتیل سیلیکات

اتیل سیلیکات آماده شده بعد از آبکافت محتوی بعضی گروه‌های سیلانول و الکوکی است. گروه‌های سیلانول مسئولیت برقراری واکنش شیمیایی را در این نوع پوشش‌ها بر عهده دارند. بعضی از این واکنش‌ها در زیر آورده شده است.

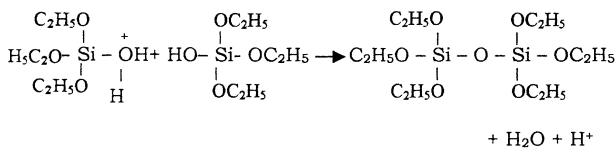
۵-۱- واکنش‌های کاتالیزوری شده اسیدی

در ابتدا اکسیژن در گروه‌های سیلانول پروتونه می‌شود و یک جزء حد واسطه به گونه‌ای که در شکل ۷ نشان داده شده است تشکیل می‌شود [۲۱، ۱۳].



شکل ۷- پروتونه شدن اکسیژن و تشکیل یک جزء واسطه [۲۱، ۱۳].

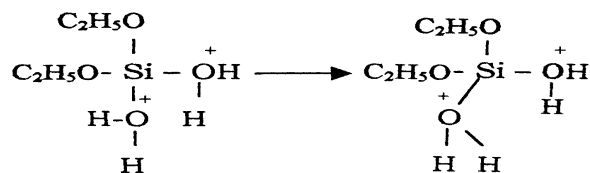
پس از آن این جزء حد واسطه با سیلانول واکنش می‌دهد و تشکیل پیوند سیلوکسان را نتیجه می‌دهد که در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- واکنش جزء حد واسطه با سیلانول و تشکیل سیلوکسان [۲۱].

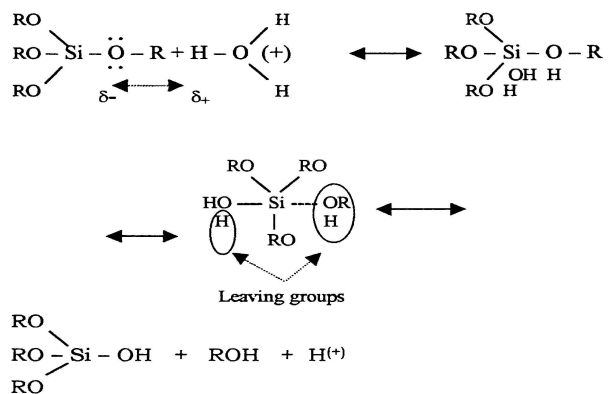
۵-۲- تاثیر pH بر پایداری رزین اتیل سیلیکات

وقتی pH سیستم کم می‌شود، الکیل سیلیکات آبکافت شده یک زمان ماندگاری طولانی دارد که ناشی از دفع گروه‌های O⁻H با گروه‌های O⁺H است [۲۲] (شکل ۹).



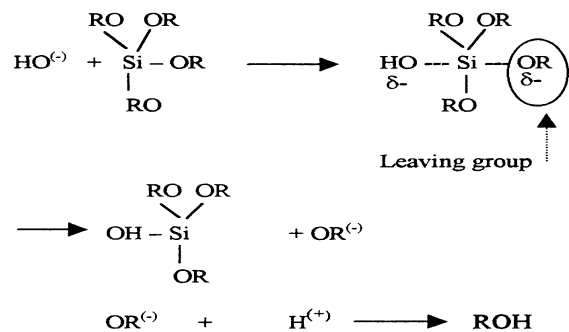
شکل ۹- اثر کاهش pH بر سیستم [۲۲].

شرایط بازی محصول آبکافت از واکنش هسته دوست به دست می‌آید. تنها میزان pH از محلول که نمی‌توان در آن واکنش آبکافت را انجام داد ۲/۵ است زیرا در این pH ذرات سیلیکات بدون بار و خنثی هستند و در واقع نقطه ایزوالکتریک این رزین است. سرعت واکنش آبکافت با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. در pH زیر ۲/۵ ذرات سیلیکات بار منفی دارند و در pH بالای ۲/۵ دارای بار مثبت هستند. در pH پایین‌تر از ۲/۵، آبکافت از طریق سازوکار SE₂ اتفاق می‌افتد و در pH بالاتر از ۲/۵ واکنش آبکافت از سازوکار SN₂ پیروی می‌کند. سازوکار واکنش وقتی که pH محلول زیر ۲/۵ و ذرات سیلیکات دارای بار منفی هستند در شکل ۵ آمده است [۱۸].



شکل ۵- سازوکار واکنش آبکافت در شرایط اسیدی [۱۸].

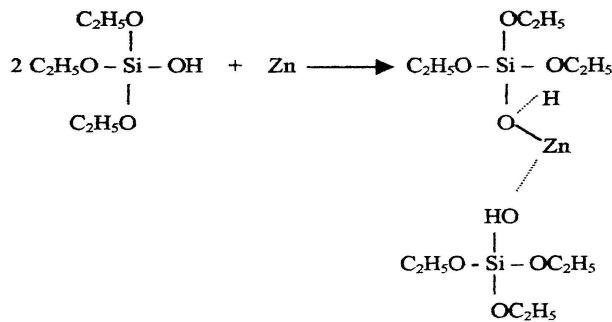
در شرایط قلیایی و زمانی که ذرات سیلیکات دارای بار مثبت هستند از سازوکار ذکر شده در شکل ۶ پیروی می‌کند.



شکل ۶- سازوکار واکنش آبکافت در شرایط قلیایی [۱۸].

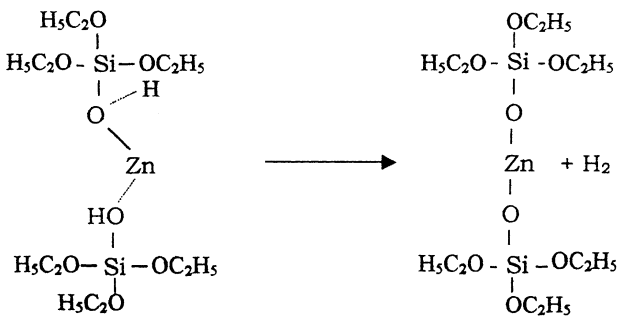
هرگاه طول گروه‌های الکیل افزایش یابد سرعت آبکافت با کاهش مواجه می‌شود. به عنوان مثال N= هگزیل سیلیکات بسیار سخت آبکافت می‌شود، در حالی که متیل سیلیکات به آسانی آبکافت می‌شود [۱۹]. علاوه بر موارد ذکر شده در بالا میزان آب مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در آبکافت اتیل سیلیکات می‌باشد. میزان آب مورد استفاده در آبکافت باید به صورت دقیق محاسبه گردد چون که استفاده از میزان اضافی آب در فرمولاسیون آبکافت می‌تواند منجر به ژل شدن رزین در درون قوطی گردد و یا پس از اعمال پوشش با ویژگی‌های خیلی ضعیف همراه شود. حتی احتمال ژل شدن

وقتی pH سیستم بالا است، سرعت تشکیل آب بالاست که ناشی از آزدایی سریع است. در این حالت زمان ماندگاری سیستم کم است. (شکل ۱۰)



شکل ۱۱- واکنش سیلانول با ذرات روی و تشکیل یک پل رابط بین گروه‌های سیلانول [۲۳].

این پل فلزی روی به علت فعالیت زیاد دست‌خوش واکنش‌های شیمیایی بیشتری می‌شود و به فرم یک پلیمر سیلیکات روی مطابق با آنچه در شکل ۱۲ نشان داده شده در می‌آید.

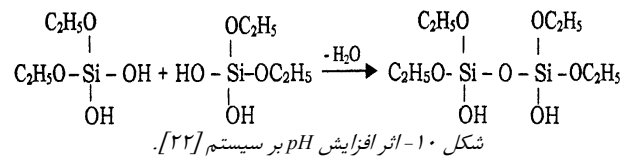


شکل ۱۲- تشکیل پلیمر سیلیکات [۲۳].

در پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی، رنگدانه‌ها توسط مقدار کمی رزین به هم‌دیگر چسبیده‌اند در واقع یعنی غلظت حجمی رنگدانه (PVC)^۴ بالاتر از مقدار بحرانی غلظت حجمی رنگدانه (CPVC)^۵ است. هدف از این کار تسهیل هدایت الکتریکی با استفاده از اتصال مستقیم ذرات رنگدانه روی می‌باشد. برای انجام عمل فداشوندگی پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی می‌بایست تماس مستقیم با زیرآیند داشته باشند به همین دلیل این پوشش‌ها در سیستم‌های چند لایه به عنوان پرایمر^۶ کاربرد دارند. نسبت غلظت حجمی رنگدانه به غلظت حجمی بحرانی (PVC/CPVC) بیشتر از یک باعث می‌گردد که پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی ساختاری متخلخل و نفوذپذیر داشته باشند که برخلاف پوشش‌های دیگر وجود این منافذ خللی در عملکرد آنها وارد نمی‌کند [۲۷].

۶- خصوصیات ضد خوردگی رزین تترا الکیل ارتو سیلیکات

برای فرمولاسیون پوشش‌هایی بر پایه رزین اتیل سیلیکات آبکافت شده، باید در انتخاب رنگدانه دقت زیادی در نظر گرفته شود، زیرا با این سیستم رزین تنها رنگدانه‌هایی که از نظر شیمیایی خنثی، غیربازی و خیلی واکنش‌پذیر نباشند، مناسب هستند. از این‌رو کرومات سرب، کرومات استرانسیم، میکا، تالک و پودر روی بعضی از رنگدانه‌هایی هستند که می‌توانند برای فرمولاسیون پوشش‌هایی بر پایه اتیل سیلیکات مناسب باشند [۲۳].



شکل ۱۰- اثر افزایش pH بر سیستم [۲۳].

الخصوص یک حفاظت خیلی خوب در مقابل دمای بالا و خوردگی می‌تواند به‌دست آید اگر پودر روی به عنوان رنگدانه مورد استفاده قرار گیرد که در این صورت به عنوان پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی شناخته می‌شوند. از آنجایی که مصرف عمده رزین اتیل سیلیکات در تولید پوشش‌های حفاظتی غنی از روی بر پایه رزین اتیل سیلیکات می‌باشد برای بررسی خصوصیات ضد خوردگی این رزین به بررسی عملکردهای ضد خوردگی پوشش‌های غنی از روی بر پایه رزین اتیل سیلیکات می‌پردازیم. هنگامی که از رنگدانه روی استفاده می‌شود سیلیکات موجود در رزین اتیل سیلیکات از طریق پیوند کووالانسی با ذرات روی پیوند می‌دهد و سپس با سطح زیرآیند فلزی نیز این پیوند کووالانسی را ایجاد می‌کند. در ادامه یون‌های روی عمیق و عمیق‌تر در ساختار رزین اتیل سیلیکات نفوذ می‌کنند تا یک شبکه به‌هم چسبیده سیلیکات روی در اطراف هر یک از ذرات روی تشکیل شود که هم باعث اتصال پوشش‌ها به هم‌دیگر و هم اتصال با سطح فولاد می‌شود [۲۵]. پوشش غنی از روی بر پایه رزین اتیل سیلیکات پیوند کووالانسی اولیه با زیرآیند می‌دهند در حالی که اپوکسی پیوند کووالانسی ثانویه ایجاد می‌کند. قدرت کووالانسی اولیه تا شش برابر نسبت به کووالانسی ثانویه بیشتر است و این به معنای چسبندگی بالای رزین‌های سیلیکاتی نسبت به اپوکسی می‌باشد. پوشش‌های سیلیکات روی را نباید هرگز روی سطح رنگ شده به کاربرد چون این پوشش با رزین‌های آلی چسبندگی ندارد و باید مستقیماً روی فلز تمیز به کار روند. مقاومت این پوشش‌ها در مقابل بنزن، حلال‌های اکسیژنه و کلردار بسیار خوب است [۲۶]. پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی جزء مقاوم‌ترین پوشش‌های در دسترس در مقابل خوردگی جوی می‌باشند. این پوشش‌ها با کارکردهای ضد خوردگی، سدکنندگی^۱، بازدارندگی^۲ یا فدا شوندگی^۳ ایفای نقش می‌کنند که در این میان نقش اصلی کارکرد فداشوندگی را فلز روی بر عهده دارد. همان‌طور که از نامشان نیز پیداست

⁴ Pigment volume concentration (PVC)

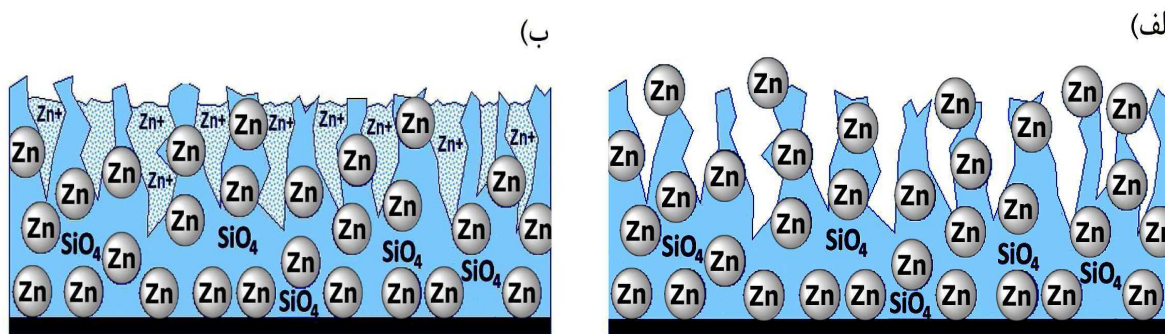
⁵ Critical pigment volume concentration (CPVC)

⁶ Primer

¹ Barrier effect

² Inhibitive effect

³ Sacrificial effect



شکل ۱۳- الف: مرحله اول حفاظت: حفاظت کاتدی، قرار گرفتن پوشش سیلیکاتی در معرض عوامل خوردنده و مصرف شدن روی، ب: مرحله دوم حفاظت: سدکنندگی، گیر افتادن محصولات انحلال ناپذیر روی در حفرات و ایجاد یک سد در برابر نفوذ عوامل خوردنده [۲۸].

۳. کاهش نرخ خوردگی به وسیله افزایش pH زیر پوشش ناشی از محصولات خوردگی روی

۴. بازدارندگی توسط نمک‌های انحلال پذیر روی

۵. بازدارندگی با رویین کنندگی توسط ترکیبات دیگر مانند سیلیکات‌های آهن

۶. حفاظت با لایه سطحی سیلیکات بر روی زیرآیند که از احیای اکسیژن و انجام واکنش آندی ممانعت می‌کند [۳۰].

دلیل دیگر برای محبوبیت پوشش‌های سیلیکات روی توانایی آنها در ارائه یک محافظ ضد خوردگی در ضخامت کم فیلم خشک و ترازهای ظرفیت پایین روی است. این سیستم دارای یک فرم چسبنده منسجم پوشش از سیلیکا است که به علت آبکافت رزین اتیل سیلیکات است. به علت خنثی و نسوز بودن سیلیکا، این سیستم پایدار گرمایی و بادوام است. حداقل حجم مورد نیاز فلز روی در فیلم خشک ۷۵٪ وزنی برای پوشش‌های غنی از روی بر پایه رزین اتیل سیلیکات است. عمر مفید پوشش‌های آلی غنی از روی ۳-۵ سال و پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی ۱۰-۶ سال است [۳۱]. به جزء رزین سیلیکات و رنگدانه روی برخی رزین‌های کمکی، رنگدانه‌ها، تقویت‌کننده‌ها و دیگر افزودنی‌ها برای بهبود خصوصیات پوشش به فرمولاسیون اضافه می‌شوند. افزودن درصد کمکی رزین آلی به فرمولاسیون می‌تواند به عنوان عامل ضد ته نشینی^۲ و افزایش دهنده ترکندگی پوشش ایفای نقش کند، حساسیت به رطوبت در هنگام پخت را کاهش دهد و سختی اولیه، چقرمگی^۳ و انعطاف پذیری^۴ به پوشش دهد. از این دسته ترکیبات می‌توان به استایرن، بوتادین و پلی‌اکریلات اشاره نمود [۳۲]. تقویت‌کننده‌ها معمولاً به منظور کاهش هزینه و بهبود برخی خواص به فرمولاسیون اضافه می‌شوند که البته در پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی باید با دقت زیادی مورد استفاده قرار بگیرند. یکی از خواصی که تقویت‌کننده‌ها بر روی آن تاثیر می‌گذارند تاثیر بر رسانایی پوشش است.

با نفوذ الکترولیت به منافذ و رسیدن به سطح مشترک پوشش/زیرآیند واکنش آندی ذرات روی و حفاظت کاتدی زیرآیند رخ می‌دهد. با گذشت زمان تجمع محصولات خوردگی روی که هدایت الکتریکی کمی دارند سطح فعال ذرات روی را کم می‌کند و رفته رفته تماس ذرات روی با یکدیگر و با زیرآیند قطع می‌شود. در نهایت حفرات بعضاً با محصولات خوردگی روی انحلال‌ناپذیر یا با انحلال‌پذیری کم پر می‌شوند و حفاظت کاتدی جای خود را به خاصیت سدکنندگی می‌دهد. پر شدن حفرات با محصولات خوردگی روی می‌تواند نرخ آسیب به روی را حتی تا ۱:۲۵ نرخ خوردگی آهن کم کند. لازم به ذکر است که اگر نسبت غلظت حجمی به غلظت حجمی بحرانی از حد مشخصی تجاوز کند رزین به اندازه کافی برای چسباندن ذرات به هم وجود ندارد که باعث ضعف در چسبندگی و هم‌چسبی^۱ و نهایتاً ترک خوردن می‌گردد [۲۸]. ضخامت پوشش سیلیکات روی در هر لایه حداکثر ۷۵ میکرون است. چنانچه نیاز باشد می‌توان سه لایه از آن به عنوان آستر، لایه میانه و رویه، روی هم اعمال کردند. ضخامت کل لایه خشک پوشش می‌تواند تا ۱۵۰ میکرون افزایش یابد. در این شرایط برای حفاظت پوشش رویه سیلیکاتی در مقابل شرایط جوی، عایق آلومینیم سیلیکون روی آن پاشیده می‌شود. چنانچه از سیلیکات روی به عنوان آستری استفاده شده و بر روی آن رنگ‌های دیگری اعمال گردد، ضروری است که پس از خشک شدن آستر یک لایه میانی از نوع کاپلیمر وینیل و یا پلی‌سیلیکون‌ها زده شده و سپس رنگ رویه اعمال گردد [۲۹]. شکل تغییرات یک پوشش سیلیکاتی غنی از روی با طی زمان در شکل ۱۳ آورده شده است. برای پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی سازوکارهای محافظتی متعددی عنوان می‌شود که در بالا به دو مورد حفاظت کاتدی و سدکنندگی که مهم‌ترین این عملکردها می‌باشد به صورت جزئی اشاره گردید. در واقع می‌توان سازوکارهای حفاظتی پوشش‌های غنی از روی بر پایه رزین اتیل سیلیکات را به صورت زیر عنوان کرد.

۱. حفاظت کاتدی خصوصاً در مراحل اولیه

۲. حفاظت توسط سازوکار سدکنندگی با انسداد حفرات توسط محصولات انحلال ناپذیر خوردگی روی مانند هیدروکسید روی، اکسید روی و غیره

^۱ Cohesion

^۲ Anti-settling

^۳ Toughness

^۴ Flexibility

۱. مقاومت ضعیفی در مقابل شرایط اسیدی یا بازی خارج از محدوده pH، ۱۰-۵ دارند [۳۶].
۲. در شرایط خیلی مرطوب و دمای بالاتر از ۶۵ °C به علت فرسایش شدید روی مناسب نیستند.
۳. این پوشش‌ها انعطاف‌پذیر نیستند.
۴. آنها در مقایسه با پوشش‌های متداول قیمت بالاتری دارند [۳].

۸- نتیجه‌گیری

فیلم‌های پوشش‌های اتیل سیلیکات در دمای اتاق و با حضور میزان کافی رطوبت نسبی، خود خشک‌شونده هستند. فیلم نهایی خشک شده پوشش‌های اتیل سیلیکات معمولاً در ترکیب خود بیشتر سیلیکا و اگر روی به عنوان یک رنگدانه مورد استفاده قرار گیرد غنی از روی می‌باشد. بنابراین فیلم خشک‌شده پوشش‌های اتیل سیلیکات معدنی از نظر زیست‌محیطی نسبت به پوشش‌های آلی که همواره فیلم‌هایی محتوی پلیمرهای آلی تولید می‌کنند دارای مزیت هستند. فیلم این نوع از پوشش‌ها به علت وجود سیلیکا در برابر دماهای بالاتر از ۴۰۰ °C مقاوم هستند. این در حالی است که اکثر پوشش‌های آلی در این دما تخریب می‌شوند. ثانیاً فیلم پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی اعمال شده بر روی سطح فولاد دارای حفاظت کاندی بسیار عالی و موثر نسبت به فیلم پوشش‌های آلی غنی از روی هستند. در واقع مهم‌ترین بخش این نوع از رزین‌ها عمل آبکافت آنها است که بسیار حساس است و تحت شرایط اسیدی یا قلیایی متغیر است. به عنوان مثال در شرایط قلیایی حتی یک مقدار کم آب باعث ژل شدن سیلیکات می‌شود. از آبکافت با کاتالیزور اسیدی برای تهیه رنگ و از آبکافت با کاتالیزور قلیایی برای تهیه مواد نسوز استفاده به عمل می‌آید. به جرات می‌توان گفت میزان آب مورد استفاده، مهم‌ترین عامل تاثیرگذار در فرمولاسیون اتیل سیلیکات با کاتالیزور اسیدی است و حتماً باید از میزان بهینه آن استفاده شود، چون میزان زیاد آب باعث ژل شدن رزین و میزان کم آب به کاهش استحکام فیلم رنگ منجر می‌شود. همچنین غلظت سیلیکا در محصول نهایی به وسیله میزان آب وارد شده به واکنش به‌دست می‌آید. استفاده از پوشش‌های سیلیکاتی و علی‌الخصوص پوشش‌های سیلیکاتی غنی از روی به تنهایی یا به عنوان پرایمر سیستم‌های چند لایه طی قرن اخیر از شیوه‌های کارآمد برای پیش‌گیری از خوردگی سازه‌های فولادی در اتمسفرهای خورنده بوده است. برقراری پیوند کووالانس با سطح زیرآیند و رنگدانه روی و استفاده از سازوکارهای محافظت خوردگی حفاظت کاندی و سدکنندگی توانایی ضدخوردگی بسیار بالایی را به این پوشش‌ها می‌دهد. داشتن ساختار معدنی و نزدیک به طبیعت و توانایی تغییر حفاظت فعال-سدی در کنار مقاومت شیمیایی و حرارتی بسیار بالا کلید دوام و کارایی ضدخوردگی عالی این پوشش‌ها و موجب گسترده‌گی روز افزون آنها گردیده است.

تقویت‌کننده‌های رسانای مختلفی برای حضور در فرمولاسیون این پوشش‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند مانند کادمیم، آلومینیم، منیزیم، آهن و کربن همراه با پودر روی، که اکثراً رسانایی پوشش را کم کرده و تاثیر منفی بر حفاظت کاندی می‌گذارند. در این میان بهترین نتیجه از فسفید آهن (Fe₂P) به‌دست می‌آید. فسفید آهن را می‌توان بدون اینکه تاثیر مخربی بر حفاظت داشته باشد تا ۲۵٪ در فرمولاسیون اتیل سیلیکات جایگزین روی کرد. پوشش‌های غنی از روی اتیل سیلیکات با افزایش Fe₂P تمایل به عمل کردن مانند الکترودهای متخلخل پیدا می‌کنند که احتمالاً به خاطر اینکه فلز و ذرات پرکننده رسانا اتصال الکتریکی بین همدیگر و با سطح فولاد را بیشتر حفظ کنند و این عمل را بیشتر ادامه دهند. این مسئله توانایی بیشتر پوشش‌های سیلیکاتی را برای ایجاد حفاظت کاندی از سطح فولاد توضیح می‌دهد. علاوه بر این حجم تقویت‌کننده Fe₂P توانایی پوشش‌های اتیل سیلیکات غنی از روی را برای توسعه پوشش‌های مانع در مقابل خوردگی به هم نمی‌زند. قابلیت جوشکاری استرها همچنین به وسیله استفاده از Fe₂P بهبود می‌یابد. همچنین روی در حضور Fe₂P بطور موثرتری عمل می‌کند و حفاظت از خوردگی افزایش می‌یابد [۳۳]. همچنین بعضی افزودنی‌ها به منظور پایدار کردن محصولات خوردگی و تاثیر بر مرحله دوم حفاظت استفاده می‌شوند مانند فسفات روی و کلسیم سیلیکات [۲۳].

۷- خصوصیات و عملکرد پوشش‌های اتیل سیلیکات غنی از

روی

معمولاً پوشش‌هایی که بر پایه این رزین تولید می‌شوند به دلیل خصوصیات عالی که فلز روی به آنها می‌دهد از روی در فرمولاسیون خود استفاده و به پوشش‌های غنی از روی بر پایه اتیل سیلیکات مشهورند. این نوع پوشش‌ها به دلیل دارا بودن رزین اتیل سیلیکات و فلز روی در ساختار خود ویژگی‌های خوبی از خود ارائه می‌دهند که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود.

۱. سریع خشک می‌شوند.
۲. این سیستم‌ها در رطوبت نسبی بین ۲۰ تا ۹۵٪ قابل اعمال هستند و رطوبت اندک در سطح را تحمل می‌کنند [۳۴].
۳. مقاومت شیمیایی خوبی دارند و در مقابل حلال‌های آلی بی‌اثر باقی می‌مانند.
۴. پوشش‌های غنی از روی معدنی دارای چسبندگی عالی به فولاد هستند زیرا رزین با لایه زیرین سطح فولاد واکنش شیمیایی برقرار می‌کند. این چسبندگی عالی از لایه زیرین پوشش در مقابل خوردگی حتی بعد از گذشت ۱۰ سال محافظت می‌کند. در واقع این پوشش‌ها بالاترین پوشش‌های مقاوم به خوردگی است که امروزه وجود دارد [۳۵].
۵. این پوشش‌ها در دمای بالاتر از ۴۰۰ °C به مدت چندین ساعت مقاومند.

از جمله کاستی‌های پوشش‌های بر پایه اتیل سیلیکات به موارد زیر می‌توان اشاره نمود:

- H. F. Payne, "Organic coating technology", 1, Wiley, New York, 594, **1964**.
- I. Ojima, "The chemistry of Organosilicon compound", Wiley, New York, 1479, **1989**.
- G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar, "Ethyl silicate binders for High performance coating", Prog. Org. Coat., 42, 1-14, **2001**.
- J. M. Zeigler, F. Fearon, "Silicon-Based polymer science", American chemical society No. 224, 207, **1990**.
- W. Noll, "Chemistry and technology of silicones", Academic press, New York and London, 218, **1986**.
- H. G. Emblem, "Ethyl silicate bonded refractories, Material Chemistry and Physics", 8, 265-277, **1983**.
- R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, 367, **1979**.
- F. Hoshyargara, S. Ali Sherafatib, M. M. Hashemi, "A New study on Binder performance and Formulation modification of Anti-corrosive primer based on Ethyl silicate resin", Prog. Org. Coat., 65, Issue 3, 410-413, July **2009**.
- W. A. Crocker, D. L. Hug, "Method of Preparing ethyl silicate", United States Patent No. 4, 392, 230, **2004**.
- M. F. Bechtold, R. D. Vest, L. Plambeck Jr, "Silicic acid from Tetraethyl silicate hydrolysis. Polymerization and Properties", J. Am. Chem. Soc., 90, 4590-4598, **1968**.
- R. K. Iler, "The Colloidal chemistry of Silica and Silicates", Cornell University Press, NY, **1955**.
- K. D. Biddle, A. K. Das, K. Jones, H. G. Emblem, "The Chemistry of Ethyl silicate binders in Coating technology", J. Appl. Chem. Biotech., 27, Issue 4, 565-573, **2011**.
- W. Huang, Y. Huang, Y-z. Yu, "The Effect of The Acid catalyst on the Preparation of Silicon resins", Center of molecular science, Institute of chemistry, 17, 5, **2010**.
- J. Cihlar, "Hydrolysis and Polycondensation of Ethyl silicates.2, Hydrolysis and Polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40)", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 70, 253-268, **1993**.
- J. Cihlar, "Hydrolysis and Polycondensation of Ethyl silicates.3. Hydrolysis and Polycondensation of ETS40 (ethyl silicate 40) in the presence of water colloidal silica sols", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 269-282, **1993**.
- S. Urano, R. Tomita, "Synthesis and Hydrolysis of Partially substituted Ethyl Silicates", Journal of the Japan Society of Colour Material, 73, 7, 336-338, **2000**.
- R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, "Hydrolysis of Ethyl Silicate", J. Am. Chem. Soc., 72 (12), 5705-5712, **1950**.
- J. Cihlar, "Hydrolysis and polycondensation of Ethyl silicates.1. Effect of pH and Catalyst on the Hydrolysis and Polycondensation of Tetraethoxysilane (TEOS)", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 239-251, **1993**.
- S. Urano, R. Tomita, "Synthesis and Hydrolysis of Partially substituted Ethyl Silicates", Journal of the Japan Society of Colour Material, 73, 7, 336-338, **2000**.
- R. Lenza, "Synthesis and Properties of Microporous sol-gel silica membranes", Non-cryst solids, 273, 164-169, **2000**.
- H. M. Jing, Z. Zheng, "Kinetic study of Ethyl silicate hydrolysis by FTIR spectroscopy under Different temperature and Solvents", Vib spectroscopy, 46, 1-7, **2008**.
- R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, "The Hydrolysis and polycondensation of Tetra alkoxy silanes", Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 69, Issue 1, 61-75 **2001**.
- J. A. Bowman, D. C. Dulaney, "Method of Producing pigmented silicate coatings", United States Patent 4, 294, 619, **2001**.
- M. Mitchell, M. Summers, "How to Select Zinc Silicate Primers", Protective Coatings Europe Journal, 3, Issue 3, 42-45, **2006**.
- O. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, "Zinc-rich primers - Test performance and electrochemical properties", Prog. Org. Coat. 54, 224-229, **2005**.
- H. Undrum, "Silicate and Epoxy zinc primers: A Review", J. Protect. Coatings Linings. 23, 52-57, **2006**.
- G. Bierwagen, K. Allahar, B. Hinderliter, H. Jung, "Zn-rich coatings revisited", Tri-Service Corrosion Conference, TSCC 2007, Denver, Colorado, USA, 1775, **2007**.
- T. Szauer, A. Miszczyk, "Improving the Performance of Zinc pigmented coatings", American Chemical Society 1986, Washington, DC, USA, 229-233, **1986**.
- E. Montes, "Influence of Particle size distribution of Zinc dust in Water-based, inorganic, zinc-rich coatings", JCT Coatings Tech 65, 79-82, **1993**.
- M. N. Kakaie, D. Zarie, E. Danaee, "A Review on Inorganic zinc rich silicate coating, part II", J. S. C. W., 23-30, **2011**.
- H. Shi, F. Liu, E. Han, "The Corrosion behavior of Zinc-rich paints on Steel: Influence of Simulated salts deposition in an Offshore atmosphere at The Steel/paint interface", Surf. Coat. Technol. 205, 4532-4539, **2011**.
- C. Giudice, J. Benitez, A. Pereyra, "Influence of Extender type of Performance of Modified lamellar zinc primers", J. Coat. Technol. Res. 1, 291-304, **2004**.
- F. Sandrolini, E. Franzoni, B. Pigino, "Ethyl silicate for Surface treatment of Concrete-Part I: Pozzolanic effect of Ethyl silicate", Cement and Concrete Composites, 34, Issue3, 306-312, March **2012**.
- H. Undrum, "Silicate-or epoxy zinc primers-The superior protection", Jotun Coatings Marine and Protective Coatings, 56-68, Jan. **2012**.
- E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, A. Ghanbarzadeh, "Evaluation of Zinc rich ethyl silicate primer by Applying electrochemical methods", Surf. Eng. 25, 163-166, **2009**.
- R. Romagnoli, V. F. Vetere, R. A. Armas, "Influence of the Composition of Zinc-ethyl silicate paints on Electrochemical properties", J. Appl. Electrochem. 24, 1013-1018, **1994**.