

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ιδιότητες και η ευρεία κλίμακα εφαρμογών των υβριδικών sol-gel (ΟΙΗ) πολυμερών κατέστησαν τα υλικά αυτά πολύ ενδιαφέροντα τις τελευταίες δεκαετίες. Από τις αρχές της δεκαετίας 1970 το ακαδημαϊκό ενδιαφέρον για τα ΟΙΗ υλικά έχει αυξηθεί και από τη δεκαετία του 1990 έχει γίνει ένα ταχύτατα εξελισσόμενο και σύνθετο αντικείμενο με σχεδόν εκθετική αύξηση στον αριθμό των σχετικών δημοσιεύσεων.

Ο συνδυασμός οργανικών πολυμερών και ανόργανων υλικών σε μια φάση δίνει εξαιρετικές δυνατότητες να δημιουργηθούν υλικά με επιθυμητές ηλεκτρικές, οπτικές, αντιδιαβρωτικές και μηχανικές ιδιότητες για ποικίλες εφαρμογές. Αυτό το απεριόριστο σχέδιο οδήγησε στην εξέλιξη των υβριδικών επικαλύψεων για αρκετές εφαρμογές όπως σε διαφανή πλαστικά, γυαλιά και μέταλλα με σκοπό να προστατέψει αυτά τα υποστρώματα από τη μηχανική απόξεση, διάβρωση, ακόμα και για διακοσμητικούς λόγους. Κατ'ελάχιστον η εξέλιξη των νέων υβριδικών προϊόντων προϋποθέτει την βασική κατανόηση της χημείας, καθώς και των παραμέτρων που επηρεάζουν τις τεχνικές διεργασίας, που θα αναφερθούν περιληπτικά. Επιπλέον, η εργασία αυτή συγκεντρώνει και σχολιάζει τις πιο καλές sol-gel επικαλύψεις για αντιδιαβρωτική προστασία του χάλυβα, του αλουμινίου και των κραμάτων του καθώς και άλλων μετάλλων και κραμάτων όπως του χαλκού και του μαγνησίου, με ακαδημαϊκή θεώρηση.

Η κύρια δύναμη για την εξέλιξη των ΟΙΗ επικαλύψεων ήταν τα σιλοξάνια για την πρόληψη της διάβρωσης για να καταστεί δυνατή η αντικατάσταση των περιβαλλοντικά επικίνδυνων κατεργασιών με χρωμικά των μεταλλικών υποστρωμάτων. Η σπουδαιότητα των σιλοξανίων και των ΟΙΗ υλικών αποδεικνύεται από την ενασχόληση με αυτά μεγάλων χημικών εταιριών.

Η ανασκόπηση εστιάζεται στην έρευνα των ΟΙΗ επικαλύψεων που βασίζεται στην χημική ποικιλότητα των προδρόμων με την μέθοδο sol-gel της οποίας οι βασικές αρχές περιγράφονται, καθώς και η ταξινόμηση των ΟΙΗ, η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Αναφέρονται οι κύριες πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των ΟΙΗ επικαλύψεων για την αντιδιαβρωτική προστασία ανάλογα με το υπόστρωμα (χάλυβας, αλουμίνιο, χαλκό, μαγνήσιο και τα κράματά τους). Οι προστατευτικές επικαλύψεις sol-gel έχουν επιδείξει εξαιρετική χημική σταθερότητα, παρέχουν υψηλή αντίσταση σε οξείδωση, απόξεση και καθιστούν σχεδόν αδιάβροχα τα υποστρώματα.

Ενώ η sol-gel μέθοδος κρίνεται, αν και επιδέχεται πολλές προσαρμογές και βελτιώσεις, ως η καταλληλότερη μέθοδος εφαρμογής των ΟΙΗ επικαλύψεων δεν συμβαίνει το ίδιο με τις μεθόδους απόθεσης που συνήθως είναι εμβάπτιση, spin coating και ηλεκτροαπόθεση, με την τελευταία να θεωρείται η καταλληλότερη. Σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα παίζουν η βελτίωση των υλικών και της μεθόδου οι παράγοντες αυτοίασης και η προσθήκη αναστολέων διάβρωσης .

Η πορεία προς την πλήρη αντικατάσταση των συμβατικών μεθόδων προκατεργασίας με χρωμικά, είναι μακρά και απαιτείται περαιτέρω έρευνα και μελέτη συνθηκών, νέων προδρομών ενώσεων και υλικών προκειμένου να επιλεγούν καταλληλότερες μέθοδοι απόθεσης και να εκτιμηθεί ο χρόνος ζωής των ΟΙΗ επικαλύψεων.

SUMMARY

The promising properties and wide application range of hybrid sol-gel derived polymers have attracted significant attention over recent decades. Since the early 1970s, academic interest in OIH materials has been accelerating and since the 1990s it has become a fast-growing and very complex subject with an almost exponential increase in the number of scientific publications.

The combination of organic polymers and inorganic materials in a single phase provides exceptional possibilities to tailor electrical, optical, anticorrosive and mechanical properties for diverse applications. This unlimited design concept has led to the development of hybrid coatings for several applications, such as transparent plastics, glasses and metals, to prevent these substrates from permeation, mechanical abrasion and corrosion, or even for decorative functions. Nevertheless, the development of new products requires a basic understanding of the fundamental chemistry, as well as of parameters that influence the processing techniques, which will briefly be discussed. Additionally, this thesis also summarize and discuss the most promising sol-gel coatings for corrosion protection of steel, aluminum and their alloys as well as of other metals and alloys like ones of copper and magnesium, at an academic level.

The main driving force in the development of OIHs based on siloxanes to prevent corrosion was the search for potential candidates to substitute environmentally unfriendly chromate surface treatments for metallic substrates. The significance of siloxanes and of the OIHs for the coating technology has been shown by the important part of the activities of pioneer chemical companies.

This review is focused on the research of OIHs coatings based on the broad chemical versatility of precursors via sol-gel process whose fundamentals are described, including OIH classification, the interaction with the substrate, their advantages and limitations. The main precursors used in the synthesis of protective coatings on different metal substrates such as steel, aluminum, copper, magnesium and their alloys are also discussed. These sol-gel protective coatings have shown excellent chemical stability, oxidation, abrasion, permeation control and many other useful properties.

Sol-gel is considered as the appropriate process for OIHs synthesis and application, even if evaluation of the method is necessary but, there is not the case with the coating methods dip coating, spin coating, brushing and

electrodepositing, with the later considered as the most promising method. The efficacy of the OIH sol-gel coating is strongly improved with the implementation of self-healing factors.

The total elimination of chromate conversion coating and their replacement by the OIH coatings requires further research for new precursors, materials and deposition process as well as estimation of the lifetime of these new coatings.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο, ο χαλκός, το μαγνήσιο και τα κράματά τους χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών (κατασκευές, ναυτιλιακά, αεροναυπηγική και πολιτιστική κληρονομιά κ.λ.π.). Η χρησιμότητα των μετάλλων αυτών, λόγω των φυσικών τους χαρακτηριστικών (στιβαρότητα και υψηλό λόγο αντοχής/βάρους) είναι πολύ μεγάλη, αλλά μεγάλη είναι και η διάβρωση που υφίστανται σε διάφορα περιβάλλοντα. Η διάβρωση ήταν και είναι η μέγιστη αιτία απώλειας ενέργειας και υλικών. Έχει αναφερθεί[1], ότι το 1/5 της παγκόσμιας ενέργειας και κατά μέσο όρο το 4,2% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος χάνεται κάθε χρόνο λόγω της διάβρωσης, και η οικονομική επίπτωση εκτιμάται ότι ξεπερνάει[2] τα 100,000,000,000 δολάρια κατά έτος μόνο στις Η.Π.Α.

Στη βιομηχανία μετάλλου γίνονται κατεργασίες επιφανειών που αποβλέπουν στη δημιουργία ή τροποποίηση των ιδιοτήτων τους όπως : αντοχή στη διάβρωση, πρόσφυση και τριβολογικές ιδιότητες. Με τις κατεργασίες αυτές δημιουργείται ένα λεπτό υμένιο (φιλμ) πάνω στην επιφάνεια (μέταλλο, γυαλί, πορσελάνη κ.τ.λ.). Ο ρόλος αυτού του υμενίου είναι να παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία σε βάθος χρόνου ή /και να προετοιμάσει το υπόστρωμα (μέταλλο, γυαλί κ.τ.λ.) για την απόθεση μιας οργανικής επικάλυψης π.χ. βαφής.

Οι πλέον γνωστές και εφαρμοζόμενες στη βιομηχανία κατεργασίες είναι η χρωμίωση, η φωσφάτωση ή/και η χρώμιο-φωσφάτωση. Οι επικαλύψεις όμως που προκύπτουν από αυτές τις κατεργασίες περιέχουν ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) που είναι πολύ επιβαρυντικό για το περιβάλλον αλλά και πολύ τοξικό για τους ανθρώπους (καρκινογενές). Έτσι για περιβαλλοντικούς λόγους αλλά και για λόγους ασφάλειας αναζητήθηκαν και αναζητούνται από τους ερευνητές σε όλο τον κόσμο εναλλακτικές κατεργασίες αντί αυτών που χρησιμοποιούν χρώμιο.

Μεταξύ των εναλλακτικών συστημάτων κατεργασίας, πρωτεύουσα θέση έχουν αυτές που χρησιμοποιούν τα σιλάνια.

Η προκατεργασία επιφανειών που βασίζεται σε επικαλύψεις σιλανίων, παρουσιάζει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον, γιατί εμφανίζουν διαφορετικές χημικές δράσεις σε πολλά υποστρώματα μεταλλικά ή μη μεταλλικά . Οι επικαλύψεις σιλανίων είναι συνήθως ομοιόμορφες ανθεκτικές και αξιόπιστες , ενώ παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, και στην περιοχή της νανοκλίμακας . Οι επικαλύψεις αυτές εμφανίζουν σε μεγάλο βαθμό ιδιότητες όχι μόνο ανασταλτικές της διάβρωσης, αλλά και ιδιότητες φράγματος, λόγω του σχηματισμού ενός πυκνού δικτύου -Si-O-Si-, που εμποδίζει την διείσδυση επιθετικών (διαβρωτικών) ειδών προς το υπόστρωμα. Αυτές οι ιδιότητες ενισχύονται με διάφορα πρόσθετα , συνήθως με αντιδιαβρωτική δράση αλλά και με ιδιότητες

αυτοίασης (self-healing). Την τελευταία δεκαετία ο αριθμός των επιστημονικών εργασιών που ασχολούνται με τα σιλάνια έχει αυξηθεί εκθετικά γιατί οι ερευνητές προσπαθούν να βρουν κατεργασίες με υλικά που θα αντικαταστήσουν αυτές με το Cr(VI)

Η χρήση των σιλανίων παρουσιάζει σειρά πλεονεκτημάτων όπως: υπάρχει πλήθος σιλανίων με διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν με υλικά πολύ διαφορετικής σύστασης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο τους το καθένα ή μπορούν σε μίγματα δύο ή περισσότερων. Συνήθως ο τρόπος παρασκευής και εφαρμογής τους είναι απλός, με τη διαδικασία sol-gel, και δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να συνδυαστούν με εποξικές ρητίνες, πολυμερή και άλλες ουσίες. Απαιτούνται διαλύματα σιλανίων μικρής συγκέντρωσης και μικροί χρόνοι εμβάπτισης επομένως συνιστούν οικονομική λύση. Αυτό ακριβώς είναι που επιτρέπει τη χρήση τους σε μέταλλα, οργανικά υποστρώματα, φυσικές ίνες, βιολικά και έτσι τα σιλάνια βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία μετάλλου, τροφίμων και ποτών, φαρμακευτική, ιατρική, οδοντιατρική καθώς και βιομηχανία χρωμάτων, μελανιών ακόμα και σε ηλιακές κυψελίδες. Τα σιλάνια όπως αναφέρθηκε συνδυάζονται και με άλλες ενώσεις γι' αυτό και είναι γνωστά ως ΟΙΗ (Οργανικές-Ανόργανες Υβριδικές επικαλύψεις) που συνήθως εφαρμόζονται με τη μέθοδο sol-gel (λύμα-γέλη), και έτσι η πλήρης ονομασία της κατεργασίας με σιλάνια είναι γνωστή ως ΟΙΗ sol-gel coatings (Υβριδικές επικαλύψεις sol-gel).

Για πρώτη φορά ο Osborne το 2001[3] ανέφερε την εφαρμογή μεθόδων sol-gel για την παραγωγή επικαλύψεων για προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση. Απεδείχθη, έτσι, ότι οι οργανικές-ανόργανες υβριδικές επικαλύψεις (ΟΙΗ), που παρήχθησαν ήταν αποτελεσματικές για την αντιδιαβρωτική προστασία αλλά και την πρόσφυση.

O_2 ΟΙΗ₅ που παράγονται με sol-gel αποτελούν μια νέα γενιά πολυλειτουργικών υλικών με ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και ποικίλες εφαρμογές. Όπως δηλοί και το όνομά τους αποτελούνται από οργανικά και ανόργανα συστατικά μέσα σε κοινή μήτρα. Το ανόργανο κομμάτι σχηματίζεται από αλκοξείδια πυριτίου ή μετάλλων μετάπτωσης μέσω υδρόλυσης, ενώ το οργανικό μέρος μπορεί να προκύπτει από διάφορα μόρια και εξαρτάται από το πώς προκύπτει η δομή της μήτρας, μπορεί επίσης να είναι τμήματα μακρομορίων που πραγματοποιούν τους δεσμούς στον ανόργανο σκελετό. Τα δύο αυτά συστατικά (υδρόφιλα οξείδια και υδρόφοβα οργανικά μόρια) είναι δύσκολο να συνδυαστούν στο σύνθετο δίκτυο και προκειμένου να επιτευχθεί αυτό απαιτούνται ειδικές συνθήκες αντίδρασης. Τα υλικά που προκύπτουν μ' αυτό τον τρόπο έχουν ενισχυμένες προστατευτικές ιδιότητες έναντι της οξείδωσης, διάβρωσης, φθοράς και καλές μονωτικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.[4]

Η μέθοδος επικάλυψης sol-gel, έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως τα ακόλουθα[5,6]: α) Η θερμοκρασία της sol-gel διεργασίας είναι χαμηλή, περίπου θερμοκρασία δωματίου. Έτσι ελαχιστοποιούνται η θερμική εξάτμιση και αποικοδόμηση εγκλωβισμένων ειδών, όπως οργανικών αναστολέων β) Λόγω των υγρών προδρόμων ενώσεων παράγονται λεπτά υμένια ή δίδονται διάφορα σχήματα χωρίς να απαιτείται τήξη ή χρήση μηχανών. γ) Τα υμένια sol-gel σχηματίζονται με τεχνολογία “πράσινης επικάλυψης” γιατί χρησιμοποιεί καθαρές εκχύσεις, δεν χρειάζεται καθαρισμός των τελικών προϊόντων και έτσι δεν υπάρχουν απόβλητα.

Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι, ότι τα υλικά που προκύπτουν υψηλό πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια και έτσι επιτρέπουν την ενσωμάτωση ουσιών όπως π.χ. αναστολείς.

Αρχικά η μέθοδος sol-gel είναι μια χημική μέθοδος σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ανόργανων υλικών όπως γυαλιά και κεραμικά [7]. Για πρώτη φορά ο Γάλλος χημικός J.J. Ebelmen το 1842 την εφήρμοσε για τη σύνθεση οξειδίου του Ουρανίου. Από τότε μόνο τη δεκαετία 1950 ο R.Roy άλλαξε τη sol-gel διεργασία για την σύνθεση και παραγωγή νέων κεραμικών οξειδίων [8-10]

Το 1971 έγινε πατέντα η παραγωγή πυριτίας με υδρόλυση τετρααιθόξυσιλανίου (TEOS) παρουσία κατιονικών τασιενεργών, ουσιών . Τη δεκαετία 1980, πολλοί επιστήμονες άρχισαν να συνθέτουν ΟΙΗ υλικά με sol-gel [11-14]. Από τότε η τεχνολογία sol-gel έχει κερδίσει σημαντικά το ενδιαφέρον κυρίως στα κεραμικά, τη χημεία πολυμερών, την οργανική και ανόργανη χημεία και φυσική.

Το πρώτο βήμα για σύνθεση με sol-gel είναι να επιλεγούν οι χημικές ενώσεις, γνωστές ως πρόδρομες ενώσεις (precursors), που συνδυάζονται προς σχηματισμό λύματος(sol). Ο όρος λύμα (sol) περιγράφει ένα σταθερό αιώρημα κολλοειδών σωματιδίων μέσα σε ένα υγρό. Πρόκειται δηλαδή περί μιας χημικής μετατροπής που οδηγεί στο σχηματισμό ενός λύματος κολλοειδών σωματιδίων ή ενός διαλύματος ολιγομερών (μικρών πολυμερών). Το λύμα (sol) είναι ρευστό, και έτσι μπορεί να μπαίνει σε καλούπια, ή να τοποθετείται σε επιφάνειες με διάφορες τεχνικές όπως , με ψεκασμό στην επιφάνεια, εμβάπτιση ή spin coating. Λόγω της σταθερότητάς του το λύμα μπορεί να αποθηκευτεί για αρκετό χρόνο πριν χρησιμοποιηθεί.

Για τη δημιουργία της γέλης (gel), οι χημικές τροποποιήσεις του λύματος προς γέλη, πρέπει να γίνουν μέχρι να δημιουργηθεί ένα απλό δίκτυο. Ένα άλλο βήμα της μεθόδου sol-gel είναι η ξήρανση, που είναι πολύ κρίσιμο βήμα, πολλές φορές μια ξηρή γέλη χρειάζεται περαιτέρω θερμική κατεργασία προκειμένου να συμπυκνωθεί [15]. Η μέθοδος sol-gel λόγω της πολυμορφικότητάς της επιτρέπει την προσθήκη και άλλων συστατικών που δίνουν σε υλικά συμπληρωματικές ιδιότητες και

λειτουργίες, όπως προστασία UV, αντοχή στην υγρασία, τη διάβρωση καθώς και ενίσχυση των μηχανικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων. Επίσης η μέθοδος επιτρέπει τον έλεγχο αρκετών πειραματικών συνθηκών και έτσι προσαρμόζεται στη φύση, το σχήμα και την επιθυμητή ιδιότητα.

Ο σχηματισμός sol-gel γίνεται σε τέσσερα στάδια: α) υδρόλυση β) συμπύκνωση και πολυμερισμός των μονομερών προς σχηματισμό αλυσίδων και σωματιδίων γ) ανάπτυξη των σωματιδίων δ) συσσωμάτωση των πολυμερών δομών, την οποία ακολουθεί ο σχηματισμός δικτύων που εκτείνεται σε όλο το υγρό και έτσι αρχίζει η πυκνωση και ο σχηματισμός της γέλης. Στην πραγματικότητα οι αντιδράσεις της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης συμβαίνουν ταυτοχρόνως μόλις αρχίσει η αντίδραση της υδρόλυσης.

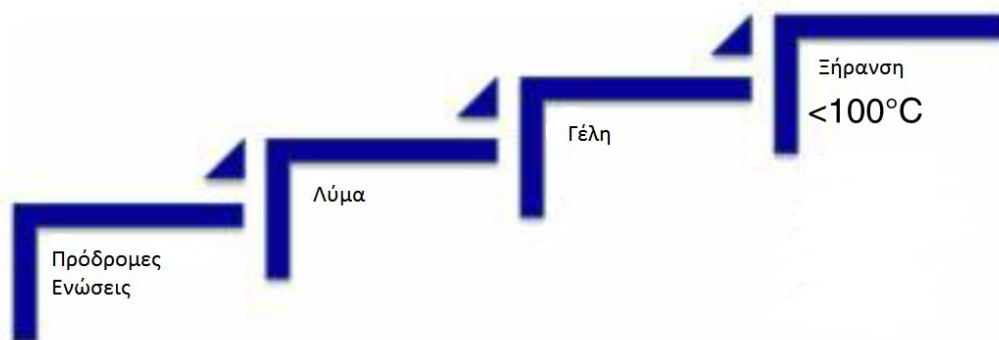
Κατά την υδρόλυση και συμπύκνωση δημιουργούνται παραπροϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους όπως αλκοόλη και νερό. Κατά την ξήρανση τα μικρά αυτά μόρια απομακρύνονται και το δίκτυο συρρικνώνεται γιατί συμβαίνει περαιτέρω συμπύκνωση. Αυτές οι αντιδράσεις επηρεάζονται από τις αρχικές συνθήκες της αντίδρασης, όπως, pH, θερμοκρασία, μοριακό λόγο αντιδρώντων, σύσταση διαλύτη κ.τ.λ.

Σύμφωνα με τους Hench και West [16] υπάρχουν τρεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή sol-gel

Μέθοδος 1 : Η γέλη προκύπτει από την γελοποίηση κολλοειδών διαλυμάτων

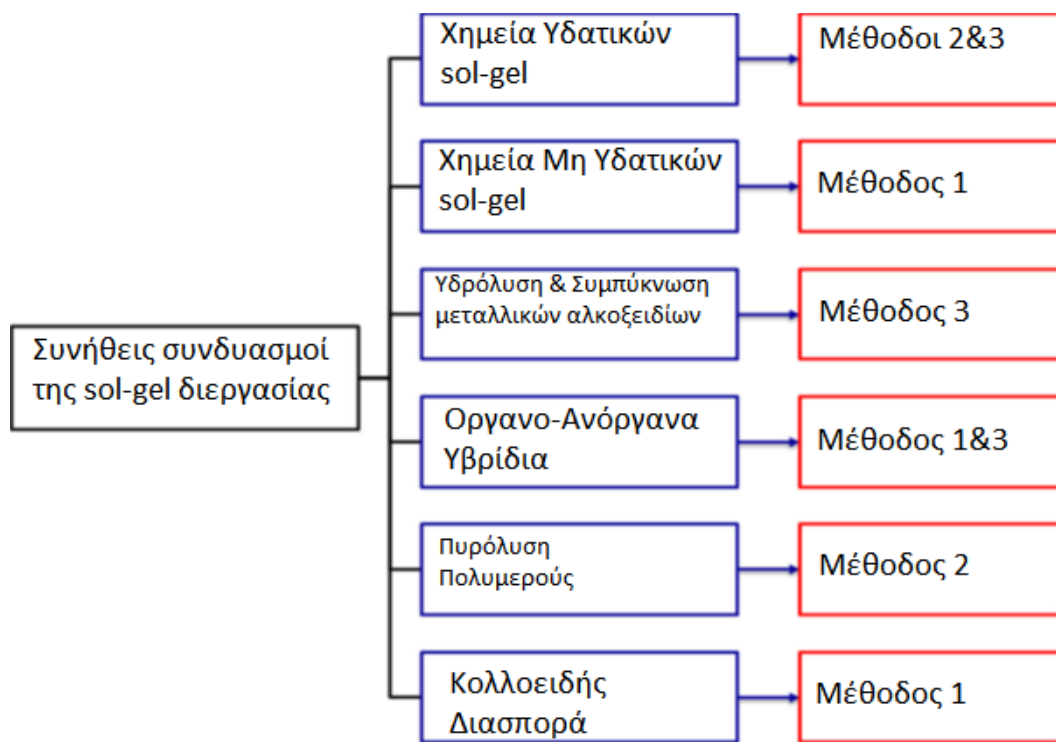
Μέθοδος 2 : Υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση του αλκοξειδίου ή νιτρικών προδρόμων ενώσεων, που ακολουθείται από ξήρανση της γέλης.

Μέθοδος 3 : Υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση των προδρόμων αλκοξειδίων που ακολουθείται από γήρανση και ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος



Εικόνα 1: Κύρια στάδια παρασκευής υλικών με τη μέθοδο sol-gel (θερμοκρασία <math><100^{\circ}\text{C}</math>) (σύμφωνα με τους Hench and West)[16]

Στην εικόνα 2 βλέπουμε τους διαφορετικούς τρόπους διεργασίας που οδηγούν σε sol-gel σύμφωνα με τους Hench και West [16]

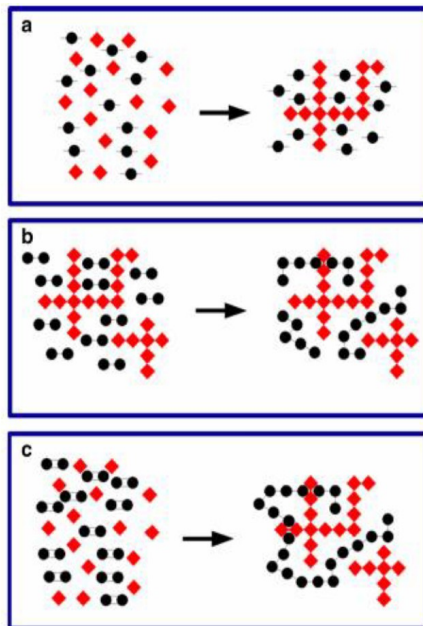


Εικόνα 2: Διαφορετικοί τρόποι της διεργασίας sol-gel και η σχέση της με τις τρεις σχηματικές προσεγγίσεις κατά Hench & West [16]

Οι ιδιότητες ενός ΟΙΗ υλικού δεν προκύπτουν ως απλή πρόσθεση αυτών που συνεισφέρει κάθε συστατικό χωριστά. Εξαρτώνται από τη χημική φύση, το μέγεθος και την μορφολογία αλλά και από τις συνέργειες μεταξύ των συστατικών. Η διαφορετική σύσταση αυτών των υλικών οδήγησε στην ειδική τους ταξινόμηση λαμβάνοντας υπόψη την σημαντική επίδραση που ασκεί η διεπιφάνεια.

Τα υβριδικά υλικά που γίνονται με sol-gel ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες I και II. Η ταξινόμηση έγινε το 1994 [17] με κριτήριο τις δυνάμεις van der Waals. Στην κατηγορία II τα υβρίδια έχουν μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών δημιουργήσει σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς, που οφείλονται στους δεσμούς Si-C_{sp3} γι'αυτό και δημιουργούνται εύκολα αλλά και αρκετά σταθερά έναντι πυρηνόφιλων ειδών όπως το νερό, οι αλκοόλες και οι υδροξυλιωμένοι σύνδεσμοι [4]. Στην κατηγορία II ανήκουν τα όργανο-λειτουργικά αλκοξυσιλάνια, που την τελευταία δεκαετία χρησιμοποιούνται για υβριδικές επικαλύψεις. Οι ειδικοί θεωρούν και μια κατηγορία III στην οποία περιλαμβάνονται τα ΟΙΗ υλικά που προκύπτουν από το συνδυασμό των δύο άλλων κατηγοριών I και II. Παράδειγμα αυτού του είδους υβριδικού υλικού είναι ένα οργανικό πολυμερές αποτελούμενο από υδρολυμένο αλκοξυσιλάνιο (SiOR)₃ και ομάδες δέκτες υδρογόνου όπως καρβονύλια, αμίνες και ιμίδια [18].

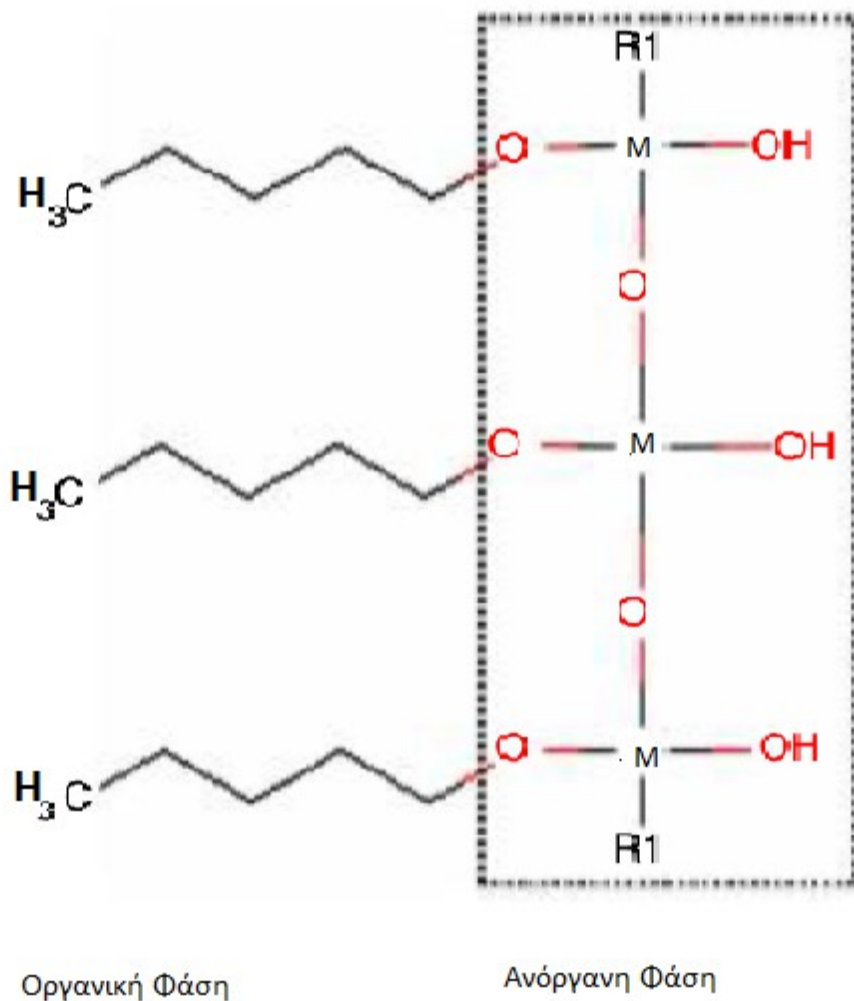
Οι μελέτες που αφορούν την προστασία των μετάλλων με χρήση φιλμ σιλοξανίων απέδειξαν ότι τα σιλοξάνια είναι φιλικά προς το περιβάλλον και μπορούν να προστατέψουν αποτελεσματικά τα μέταλλα έναντι διάφορων ειδών διάβρωσης.



Εικόνα 3: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικών και ανόργανων συστατικών για ΟΙΗ κατηγορίας Ι : a) οργανικά μόρια ακινητοποιημένα σε ανόργανο δίκτυο b) οργανικά μόρια κείμενα σε ανόργανο δίκτυο ,ακολουθεί πολυμερισμός και σχηματίζεται ένα ημιπερατό δίκτυο c) συγχρόνως σχηματίζονται δύο είδη δικτύων ένα οργανικών μορίων και ένα ανόργανων πρόδρομων ενώσεων σχηματίζοντας ημιπερατό δίκτυο [18]

M: Δίκτυο σχηματιζόμενο από Si, Ti, Zn, Al κ.τ.λ.

R₁: Τυπικό αλκύλιο



Εικόνα 4: Αλληλεπιδράσεις οργανικών-ανόργανων συστατικών για ΟΙΗs επικαλύψεις κατηγορίας II[18]

Επίσης τα υβριδικά υλικά παράγονται με μεθόδους χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης με ακριβείς χημικές και φυσικές ιδιότητες, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για βιομηχανική χρήση.[19]

Για όλους αυτούς τους λόγους τα ΟΙΗ υλικά απασχολούν μέρος των τμημάτων " Έρευνας και Εξέλιξης" καθώς και το τεχνολογικό portfolio των εταιριών Bayer, Boeing GE, Honeywell, BASF, AkzoNobel, Sumifomo, ASAHI Kasei, ASAHI Glass, Dow Corning κ.τ.λ. Είναι επίσης σημαντικά για πιο εξειδικευμένες εταιρίες όπως Henkel, Procter & Gamble, Wacker, Nissan Chemicals, NEPES, Merck, MicroResist Technologies κ.τ.λ.

Από τα προαναφερθέντα αβίαστα προκύπτει η ευρεία χρήση των σιλανίων ως υλικών κατεργασίας επιφανειών. Έτσι οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε συστήματα για την κατεργασία και προετοιμασία μετάλλων, αλλά και άλλων υλικών (όπως γυαλί, πορσελάνη) που προορίζονται για διάφορες χρήσεις.

Αναλυτικά θα δούμε, μετά από τη γνωριμία μας με τα σιλάνια γενικώς, την εφαρμογή τους στη βιομηχανία του μετάλλου, των τροφίμων & ποτών καθώς και των υφάνσιμων και μη ινών, φυσικής προέλευσης.

ΣΙΛΑΝΙΑ

1.ΧΗΜΕΙΑ ΣΙΛΑΝΙΩΝ

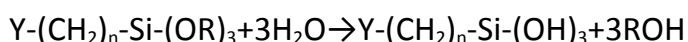
1.1 Γενικά

Εάν σε ένα κορεσμένο υδρογονάνθρακα (αλκάνιο), αντικατασταθεί το άτομο του άνθρακα με άτομο πυριτίου, η ένωση που προκύπτει λέγεται σιλάνιο (π.χ. SiH_4 , Si_2H_6 , ..., $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ όπου συνήθως $n=6$). Τα σιλάνια με αυτή την δομή στερούνται γενικότερου ενδιαφέροντος. Σημαντικό όμως ενδιαφέρον παρουσιάζουν το οργανοσιλάνια, τα οποία είναι μονομερείς χημικές ενώσεις του πυριτίου. Οι ενώσεις αυτές είναι δυνατόν να συνδέσουν μια οργανική φάση με μια ανόργανη. Αυτή η ιδιότητα των οργανοσιλανίων οφείλεται στη δομή τους που παρουσιάζει δυο λειτουργικά άκρα.

Ο γενικός χημικός τύπος των οργανοσιλανίων είναι της μορφής $Y-(CH_2)_n-Si-(OR)_3$ με $n=0-3$ όπου το ειδικό λειτουργικό άκρο (Y) συνδέεται με οργανικά μόρια και παρέχει δυνατότητα επιλογής, ώστε να εξασφαλίζεται χημική συμβατότητα ανάλογα με τη χρήση του. Το μη ειδικό λειτουργικό άκρο (OR) σε υδρολυμένη μορφή (σιλανόλη), παρέχει δυνατότητα σύνδεσης με ανόργανα υποστρώματα .

Η υδρόλυση καθιστά ενεργό το οργανοσιλάνιο ώστε να μπορεί να αντιδράσει με ανόργανο υπόστρωμα . Για την υδρόλυση χρησιμοποιείται όξινο περιβάλλον και διαλύτες, όπως αιθυλική αλκοόλη, πεντάνιο, εξάνιο, ξυλένιο, τολουένιο.

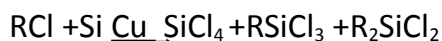
Η αντίδραση της υδρόλυσης των οργανοσιλανίων είναι η ακόλουθη :



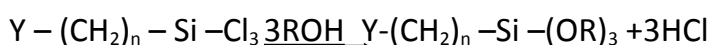
Το τελικό προϊόν της παραπάνω αντίδρασης είναι σιλανόλη, η οποία έχει μεγάλη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου

1.2 Παρασκευή

Στην οργανοπυριτική χημεία οι σπουδαιότερες ενδιάμεσες ενώσεις είναι τα οργανοπυριτικά χλωρίδια, από τα οποία παρασκευάζονται και τα οργανοσιλάνια. Η παρασκευή των οργανοπυριτικών χλωριδίων γίνεται με προσθήκη πυριτίου σε αλκυλοχλωρίδιο, με καταλύτη χαλκό και θερμοκρασία 400 °C σύμφωνα με την αντίδραση :



Από το μίγμα των οργανοπυριτικών χλωριδίων της παραπάνω αντίδρασης διαχωρίζεται χρωματογραφικά το χλωρίδιο με γενικό τύπο $RSiCl_3$, όπου $R = Y-(CH_2)_n$ στο οποίο εν συνεχεία επιδρά ακλόλη και λαμβάνεται οργανοσιλάνιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



1.3 Αντιδράσεις και χρήσεις του ειδικού άκρου των οργανοσιλανίων

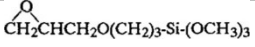
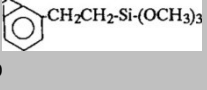
Το ειδικό άκρο των οργανοσιλανίων είναι εκείνο μέσω του οποίου το μόριο έχει την ικανότητα σύνδεσης με οργανικό υπόστρωμα. Το άκρο αυτό είναι δυνατόν να επιλεγθεί ανάλογα με τον τύπο του υποστρώματος.

Πίνακας 1: Χημικοί τύποι σιλανίων και χρήσεις τους

Όνομασία σιλανίου

Χημικός τύπος

Συμβατότητα ειδικού άκρου

Βινυλ-τριαιθοξυ-σιλάνιο	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	ακόρεστα πολυβουταδιένιο πολυολεφίνες πολυεστέρες
Βινυλ-τρι-(β-μεθοξυαιθοξυ)-σιλάνιο	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	
γ-μεθακρυλοξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3)$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	ακόρεστα πολυεστέρες, πολυστυρένιο, πολυαιθυλένιο
γ-αμινο-προπυλ-τριαιθοξυ-σιλάνιο	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	εποξικά, φαινολικά, νάυλον, πολυκαρβονικά, πολυαμίδη, πολυεστέρες, ουρεθάνη, πολυμεθακρυλικό μεθύλιο
γ-(β-αμινοαιθυλ)-αμινοπροπυλτριμεθοξυ-σιλάνιο	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	
γ-γλυκιδόξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο	 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	ρητίνες, φαινολικά, επόξυ, πολυεστέρες, ουρεθάνη
τριμεθοξυ-σιλάνιο	 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	πολυστυρένιο, ουρεθάνη, πολυεστέρες
γ-μερκαπτο-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο	$\text{HS}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	ρητίνες, πολυσουλφίδια, ουρεθάνη,
γ-χλωρο-προπυλ-τριμεθοξυ-σιλάνιο	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$	Εποξικά
γ-ουρείδο-προπυλ-τριαιθοξυ-σιλάνιο		εποξυ, φαινολικά, πολυαμίδη, πολυεστέρες, νάυλον, ουρεθάνη
Βινυλ-τριχλωρο-σιλάνιο	$\text{CHFC}_2-\text{Si}-\text{Cl}_3$	πολυεστέρες, ακόρεστα πολυμερή
Βινυλ-τριακετοξυ-σιλάνιο		

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζεται μια κατάταξη των οργανοσιλανίων ως προς το ειδικό άκρο που φέρουν και της συμβατότητας τους με διάφορα οργανικά μόρια. Τα οργανοσιλάνια είναι συμβατά σχεδόν με όλους τους τύπους οργανικών πολυμερών από θερμοπολυμεριζόμενες ρητίνες, ελαστικομερή μέχρι και θερμοπλαστικές ρητίνες.

Η χημική συγγένεια των ακραίων ομάδων των σιλανίων με το υπόστρωμα έχει μεγάλη σημασία για την απόδοση της αντίδρασης των άκρων. Για παράδειγμα η αντίδραση των οργανοσιλανίων με πολυεστερικές ρητίνες γίνεται μέσω των ακόρεστων συστατικών των ρητινών αυτών με μηχανισμό συμπολυμερισμού. Για να αυτοκαταλύεται όμως ο συμπολυμερισμός πρέπει οι ακραίες ομάδες των μονομερών να έχουν παρόμοια δραστηριότητα.

Το αιθυλσιλάνιο δεν είναι αποτελεσματικό διότι δεν παρουσιάζει ανάλογη δραστηριότητα διπλού δεσμού, σε αντίθεση με το μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο το οποίο βελτιώνει σημαντικά την δύναμη κάμψης της ρητίνης λόγω της έντονης δραστηριότητας του διπλού δεσμού. Το βινυλσιλάνιο είναι σχετικά αδρανές σε στεγνό περιβάλλον, ενώ

βελτιώνει την αντοχή σε κάμψη σε υγρό περιβάλλον. Τα μη ολεφινικά σιλάνια γ -γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο και β (3—4 εποξυκυκλοεξυλαιθυλτριμεθοξυσιλάνιο) είναι περίπου το ίδιο αποτελεσματικά όπως το βινυλσιλάνιο, ως προς την δύναμη κάμψης όψεων πολυεστερικής ρητίνης. Τα σιλάνια αυτά πιστεύεται ότι αλληλεπιδρούν με την ρητίνη μέσω μεταφοράς αλύσεων (chain transfer)

Τα οργανοσιλάνια που είναι κατάλληλα για εποξικές ρητίνες είναι δυνατόν να διαιρεθούν σε δυο τύπους: 1) σε εκείνα τα οποία έχουν την ίδια χημική δραστηριότητα όπως η ρητίνη και αντιδρούν με τον καταλύτη όπως τα εποξυσιλάνια και 2) σε εκείνα τα οποία είναι χημικά όμοια με τον καταλύτη και αντιδρούν με τις επόξυ ομάδες της ρητίνης όπως τα αμινοαλκυλσιλάνια. Κανένας όμως τύπος δεν προτιμάται έναντι του άλλου αν και για την ίδια ρητίνη υπάρχουν ευρείες αποκλίσεις στα αποτελέσματα.

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες παρά το ότι είναι χημικά αδρανείς, πιστεύεται πως είναι δυνατόν να αντιδράσουν με οργανοσιλάνια. Η αντίδραση είναι δυνατόν να γίνει με μια ασταθή ομάδα του σκελετού του πολυμερούς ή με μια ακραία ομάδα και προϋποθέτει θραύση της αλύσου του πολυμερούς. Είναι όμως δυνατόν να γίνει η ίδια αντίδραση και με τμήμα ρίζας, το οποίο προήλθε από απόσχιση της αλύσου του πολυμερούς στη θερμοκρασία τήξης. Για να είναι βάσιμη η υπόθεση ότι τα οργανοσιλάνια αντιδρούν χημικά με τις θερμοπλαστικές ρητίνες πρέπει αφ' ενός το οργανικό άκρο του οργανοσιλάνιου να είναι ικανό να αντιδράσει με κάποιο τμήμα της ρητίνης, αφ' ετέρου να περιέχει κάποιο ενεργό τμήμα ή να είναι ικανό να δημιουργήσει ενεργό τμήμα σε συνθήκες τήξης.

Τα θερμοπλαστικά κατατάσσονται σε δυο κατηγορίες: 1) σε δραστικά πολυμερή και 2) σε μη δραστικά πολυμερή. Τα δραστικά πολυμερή έχουν χημική δομή τέτοια, ώστε να μπορούν να αντιδράσουν με οργανοσιλάνιο υπο συνθήκες χύτευσης. Το ενεργό τμήμα των πολυμερών αυτών είναι δυνατόν να βρίσκεται στο σκελετό του πολυμερούς (π.χ. πολυαμίδια ή πολυκαρβονικά) ή σε πλάγια ομάδα (π.χ. πολυμεθακρυλικά, πολυβινυλχλωρίδια). Στα μη δραστικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται οι πολυολεφίνες, οι οποίες δεν περιέχουν κάποια δραστική ομάδα ή ομάδες ικανές να επηρεάσουν σημαντικά την σταθερότητα του σκελετού του πολυμερούς. Αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτού του τύπου είναι το πολυστυρένιο και τα συμπολυμερή του, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο.

Οι μηχανισμοί της αντίδρασης σύζευξης μεταξύ οργανοσιλάνιων και μη δραστικών θερμοπλαστικών ρητινών δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως και παρουσιάζουν αρκετές αντιφάσεις

1.4 Αντιδράσεις και χρήσεις του μη ειδικού άκρου των οργανοσιλανίων

Όπως προαναφέρθηκε, το μη ειδικό άκρο των οργανοσιλανίων υπό υδρολυμένη μορφή (σιλανόλη), είναι δυνατόν να αντιδράσει με ανόργανο υπόστρωμα. Για να αντιδράσει όμως η σιλανόλη με ανόργανο υπόστρωμα προϋποτίθεται ότι το τελευταίο είναι υδρόφιλο, διότι σε αντίθετη περίπτωση (υδρόφοβο υπόστρωμα) δεν είναι δυνατόν να επέλθει συγκόλληση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ουσιαστικά από το υπόστρωμα αντιδρά το επιφανειακά προσροφημένο στρώμα νερού.

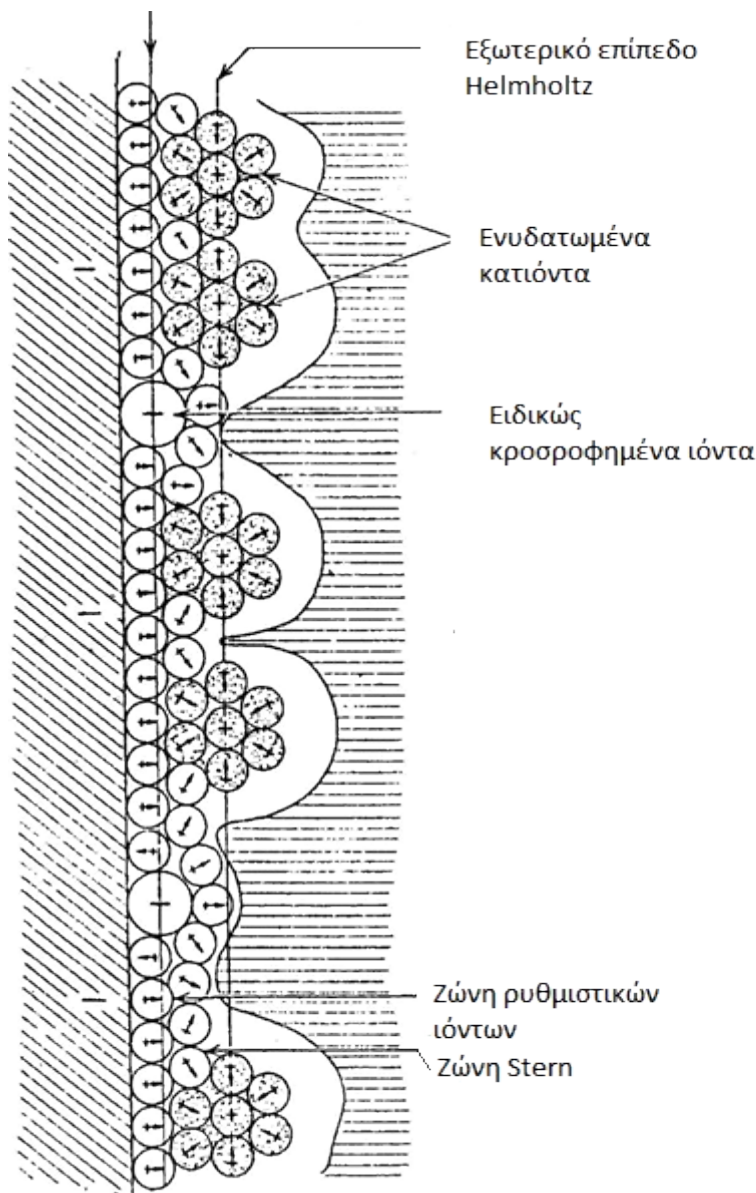
Η σύνδεση όμως της σιλανόλης με το υπόστρωμα είναι αποτέλεσμα μεσοφασικών φαινομένων τα οποία σχετίζονται, αφ' ενός με τα αναπτυσσόμενα ηλεκτρικά φορτία, αφ' ετέρου με την φύση των δυναμικών που δημιουργούνται στα όρια των φάσεων. Συγκεκριμένα, η επαφή ενός διαλύματος με μια μεταλλική επιφάνεια (π.χ. κράμα) δημιουργεί ένα δυναμικό το οποίο ελαττώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια, ο δε ρυθμός πτώσης του δυναμικού μεγαλώνει όσο πυκνότερο είναι το διάλυμα.

Η μεταλλική επιφάνεια επειδή είναι αρνητικά φορτισμένη, έλκει τα ανιόντα του διαλύματος ενώ απωθεί τα κατιόντα, με αποτέλεσμα κοντά στην επιφάνεια να υπάρχει περίσσεια ανιόντων. Κατά τον Stern η περιοχή του διαλύματος κοντά στην επιφάνεια χωρίζεται σε δυο περιοχές. Την εσωτερική (προς την επιφάνεια) που συνίσταται από ένα συμπαγές στρώμα προσροφημένων ιόντων (ζώνη Stern) και την εξωτερική στην οποία βρίσκονται σε διάχυση τα υπόλοιπα ιόντα του διαλύματος (ζώνη διάχυσης). Από την μελέτη των ηλεκτροκινητικών φαινομένων έχει διαπιστωθεί, ότι τα ιόντα της ζώνης Stern παρουσιάζουν σχετική ακινησία ως προς εκείνα της ζώνης διάχυσης. Το επίπεδο που διέρχεται από τα κέντρα των ιόντων της ζώνης διάχυσης που βρίσκονται προς τη ζώνη Stern ονομάζεται εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP), ενώ η εσωτερική επιφάνεια της ζώνης Stern ονομάζεται εσωτερικό επίπεδο Helmholtz (IHP) (Εικ.5).

Τα ιόντα της ζώνης Stern συγκρατούνται ισχυρά μεταξύ τους μέσω ηλεκτροστατικών και μη ειδικών χημικών δυνάμεων διασποράς (Van der Waals). Φαίνεται ότι τα ιόντα της ζώνης αυτής έχουν την δυνατότητα να ανθίστανται σε πλάγιες (διατμητικές) δυνάμεις, επειδή δεν έχουν κινητικότητα. Επειδή αυτή η σχετική ακινησία αναφέρεται στο διάλυμα, είναι πιθανό αυτό το επίπεδο αντοχής σε διατμητικές δυνάμεις να εκτείνεται και έξω από τα όρια της ζώνης Stern.

Το δυναμικό της επιφάνειας καθορίζεται από ένα στρώμα ρυθμιστικών ιόντων τα οποία βρίσκονται εσωτερικά της ζώνης Stern. Την προσρόφηση όμως των ρυθμιστικών ιόντων στην επιφάνεια του κράματος ρυθμίζει το

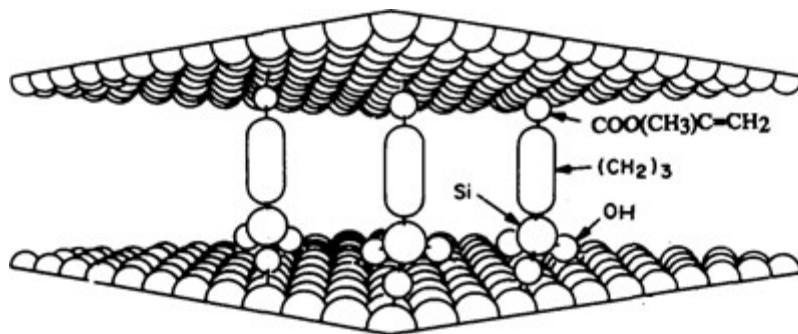
δυναμικό της ζώνης Stern, το οποίο επηρεάζεται από το δυναμικό των ιόντων που συνθέτουν την ζώνη. Η δύναμη με την οποία τα ιόντα του διαλύματος προσροφώνται επί της επιφάνειας και σχηματίζουν τις διπλοστιβάδες δε σχετίζεται με κάποια επιλεκτική ικανότητα σύνδεσης, αλλά με την ενέργεια ενυδάτωσης τους. Η ενέργεια ενυδάτωσης ενός ιόντος εξαρτάται από την ιοντική ακτίνα και τον ιοντικό όγκο, άρα και από την πολικότητα του ιόντος, οπότε προφανώς και η ενέργεια προσρόφησης ενός ενυδατωμένου ιόντος οφείλεται στην αλληλεπίδραση της πολικότητας του με το υπόστρωμα. Τα ιόντα που προσροφώνται ευκολότερα είναι εκείνα των οποίων η ενέργεια αφυδάτωσης είναι μικρή.



Εικόνα 5 : Σχηματική απεικόνιση της ζώνης ενυδάτωσης μεταλλικής επιφάνειας σε υδατικό διάλυμα.

Σύμφωνα με τα φαινόμενα των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων που αναπτύσσονται στις ζώνες ενυδάτωσης, είναι πλέον δυνατόν να εξηγηθεί ο μηχανισμός δράσης της σιλανόλης σε ανόργανο υπόστρωμα μέσω του μονομοριακού στρώματος νερού που προσροφά το τελευταίο. Το νερό προσροφάται στο υδρόφιλο υπόστρωμα μέσω των υδροξυλομάδων του ($M - OH$). Η πόλωση που παρουσιάζει η μοριακή δομή του νερού αναπτύσσει δεσμούς με τα παρακείμενα μόρια νερού, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ζώνη ενυδάτωσης η οποία δύσκολα διαχωρίζεται από την υποκείμενη επιφάνεια. Κατά την τοποθέτηση της σιλανόλης επι της ανόργανης επιφάνειας σχηματίζεται ζώνη πολλών μοριακών στρωμάτων σιλανόλης. Οι ενεργές ομάδες σιλανολών σε αυτά τα στρώματα, έχουν διάφορους προσανατολισμούς που εξαρτώνται από τις συνθήκες της τοποθέτησης. Ενα μεγάλο μέρος της ποσότητας της σιλανόλης είναι δυνατόν να απομακρυνθεί κατά την έκπλυση με νερό ή διαλύτη, αλλά πάντα παραμένει μια μικρή ποσότητα σιλανόλης (συχνά μικρότερη και απο μονομοριακό στρώμα), η οποία προσροφάται ισχυρά στο υπόστρωμα. Στην πράξη όμως δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθεί η περίσσεια της σιλανόλης. Η περίσσεια αυτή διαχέεται μέσα στη μάζα της οργανικής ουσίας (π.χ. ρητίνης) με την οποία πρόκειται να συνδεθεί το υπόστρωμα μέσω του ειδικού άκρου της σιλανόλης. Η σιλανόλη όταν έρθει σε επαφή με το μοριακό στρώμα νερού της ανόργανης επιφάνειας συνδέεται μαζί του μέσω των υδροξυλομάδων της με δεσμούς υδρογόνου. Ταυτόχρονα ο προσανατολισμός των σιλανολών προς το υδρόφιλο ανόργανο υπόστρωμα επειδή αυξάνει την συγκέντρωση των υδροξυλομάδων, ευνοεί τις αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ διαδοχικών υδροξυλομάδων με αποτέλεσμα ανάπτυξη πλέγματος σιλοξανών. Το πλέγμα αυτό ενισχύει την αντοχή της μεσόφασης στις ασκούμενες τάσεις. Ο αριθμός των υδροξυλομάδων των σιλανολών που συμμετέχουν στο πλέγμα των σιλοξανών καθώς και η απόδοση της αντίδρασης δεν είναι γνωστά.

Όταν τοποθετηθεί η οργανική φάση επάνω στο στρώμα της σιλανόλης το όλο σύστημα (οργανική φάση—σιλανόλη—ανόργανη φάση) αποκτά μεσοφασική συνέχεια (Εικ. 6).



Εικόνα 6: Απεικόνιση της διεπιφάνειας σύνθετης ρητίνης-σιλάνιου-ανόργανου υποστρώματος

Η σύνδεση των σιλανολών με το υπόστρωμα μέσω δεσμών υδρογόνου είναι μια δυναμική κατάσταση ισορροπίας με συνεχείς αποδομήσεις και αναγεννήσεις δεσμών. οι αντιδράσεις αυτές οφείλονται σε φαινόμενα προσρόφησης ή αφαίρεσης νερού από την μεσόφαση. Ο τρόπος σύνδεσης των σιλανολών με το υπόστρωμα επιτρέπει αυτού του τύπου τις εναλλαγές, χωρίς να καταστρέφεται το πλέγμα των σιλοξανών. Δηλαδή, υπάρχει ένας εσωτερικός τασεοθραυστικός μηχανισμός που εξασφαλίζει την ακεραιότητα του πλέγματος από τις παραμορφώσεις που προκύπτουν από την κινητική των μεταβολών των συγκεντρώσεων του προσροφημένου νερού.

Αυτός ο μηχανισμός που ονομάζεται μηχανισμός αντιστρεπτής υδρολυόμενης συγκόλλησης, παρέχει την ικανότητα στα μόρια της μεσόφασης να παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή σε διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια επαφής και να εξασφαλίζουν αυξημένη αντοχή σε εφελκυστικές δυνάμεις. Παραστατικά ο μηχανισμός θα μπορούσε να εξομοιωθεί με τη μετακίνηση μιας βεντούζας πάνω σε γυάλινη επιφάνεια

Για να καταστεί ενεργό ένα οργανοσιλάνιο πρέπει να υδρολυθεί με την βοήθεια ενός διαλύτη. Κατά την διάλυση ενός οργανοσιλάνιου σε νερό ή κάποιο άλλο διαλύτη, αυτό υφίσταται υδρόλυση σε σιλανοτριόλες και στη συνέχεια συμπυκνούνται αργά σε oligομερείς σιλοξανόλες. Οι μονομερείς σιλανοτριόλες και οι μικρές oligομερείς σιλοξανόλες είναι διαλυτές στο νερό, αλλά τα μεγαλύτερα oligομερή είναι αδιάλυτα, οπότε καθιζάνουν. Συνεπώς, τα υδατικά διαλύματα των οργανοσιλάνιων έχουν περιορισμένη σταθερότητα και γι' αυτό τον λόγο πρέπει να χρησιμοποιούνται εντός ολίγων ωρών. Φρέσκο υδατικό διάλυμα οργανοσιλάνιου περιέχει 82% μονομερές, 15% διμερές και 3% τριμερές, ενώ μετά μερικές ώρες το διάλυμα αποτελείται από 34% μονομερές, 23% διμερές, 30% τριμερές και 13% τετραμερές

Όταν ένα υδρολυμένο οργανοσιλάνιο συμπυκνωθεί σε δομή σιλοξάνης, δεν είναι δυνατό να δράσει ως συζευκτικός παράγων διότι δεν έχει ενεργές ομάδες.

Τα οργανοσιλάνια που διαλύονται σε μη πολικό διαλύτη (π.χ. κυκλοεξάνιο) δημιουργούν στρώματα μεγάλου πάχους (1000 Å) στο ανόργανο υπόστρωμα με αποτέλεσμα ο δεσμός στην μεσόφαση να είναι ασθενής, διότι η σιλανόλη υφίσταται περισσότερη συμπύκνωση. Αντίθετα, όταν ο διαλύτης είναι περισσότερο πολικός το πάχος του στρώματος της σιλανόλης δεν ξεπερνά τα 100 Å, οπότε ο δεσμός στην μεσόφαση είναι ισχυρότερος.

Τα οργανοσιλάνια των οποίων το οργανικό άκρο είναι αμίνη (με το άζωτο στο τρίτο άτομο C) υδρολύονται σχεδόν αμέσως σε νερό, αλλά σχηματίζουν ασταθή αραιά υδατικά διαλύματα. Αραιά διαλύματα των ίδιων οργανοσιλάνιων όταν διαλυθούν σε τολουένιο ή άλλους μη πολικούς διαλύτες, αμέσως μετά την επαφή τους με υγρή ατμόσφαιρα δημιουργούν ίζημα. Όταν όμως αυτά διαλυθούν σε πολικούς διαλύτες όπως είναι το νερό και οι αλκοόλες, τότε σχηματίζουν σταθερά διαλύματα. Επίσης καλή σταθερότητα έχουν και τα διαλύματα των οργανοσιλάνιων με n-προπυλαμίνη σε n-πεντάνιο, n-εξάνιο, n-επτάνιο, κυκλοεξάνιο και ξυλένιο. Όταν όμως χρησιμοποιηθεί ακετόνη ελαττώνεται ο χρόνος ζωής του διαλύματος.

Η παρουσία όξινων ή βασικών καταλυτών κατά την επεξεργασία ανόργανου υποστρώματος με αιθυλσιλανόλη επιδρά στην κρίσιμη επιφανειακή τάση του υποστρώματος η οποία κυμαίνεται από 24—35 dyn/cm. Η χρήση αραιού διαλύματος οξικού οξέως (PH≈4) για την υδρόλυση ουδετέρων οργανοσιλάνιων (μεθακρυλοξυ, γλυκιδοξυ, βινυλ, χλωρο κλπ.), προάγει ταχύτατα την υδρόλυση τους σε σιλανοτριόλες. Οι αλειφατικές αμίνες και ιδιαίτερα οι πρωτοταγείς (π.χ. η-προπυλαμίνη) προάγουν γρήγορα την σιλανοποίηση των οργανοσιλάνιων σε αντίθεση με τις αρωματικές αμίνες οι οποίες έχουν χαμηλή βασικότητα. Ο διαλύτης εξάλλου βοηθά στην καλή διαβροχή της ανόργανης φάσης από την σιλανόλη, διότι προάγει την επαφή με αποτέλεσμα να γίνονται πληρέστερα οι αναγκαίες αντιδράσεις.

Παράλληλα, όταν το υπόστρωμα διαβρέχεται καλά απομακρύνεται πληρέστερα ο αέρας και ελαττώνονται τα κενά στην διεπιφάνεια. Κατά τον Plueddemann ο βαθμός συμπύκνωσης και ο προσανατολισμός των μορίων των σιλάνιων επιδρά στην κρίσιμη επιφανειακή τάση του υποστρώματος άρα και στο βαθμό της διαβροχής.

Τέλος διαπιστώθηκε ότι εάν ο διαλύτης του οργανοσιλάνιου είναι αλειφατικός υδρογονάνθρακας ή κυκλοεξάνιο στον οποίο έχει προστεθεί η —προπυλαμίνη, ο δεσμός στην διεπιφάνεια ανόργανης και οργανικής

φάσης είναι ανθεκτικότερος σε υγρασία, συγκριτικά με τον δεσμό σιλανόλης που έχει σιλανοποιηθεί από πολικό ή αρωματικό διαλύτη.[20]

1.5 Διαλύτες Σιλανίων

Η επιλογή των διαλυτών των σιλανίων βασίζεται στις παρακάτω ιδιότητές τους [21]

1. Ικανότητα ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου (Hydrogen Bonding Capacity ή HBC)
2. Παράμετρος διαλυτότητας (solubility parameter ή SP)
3. Ιξώδες (Viscosity ή VS)
4. Σημείο εξαέρωσης (Evaporation point ή EP)
5. Σημείο ανάφλεξης (Flash point ή EP)

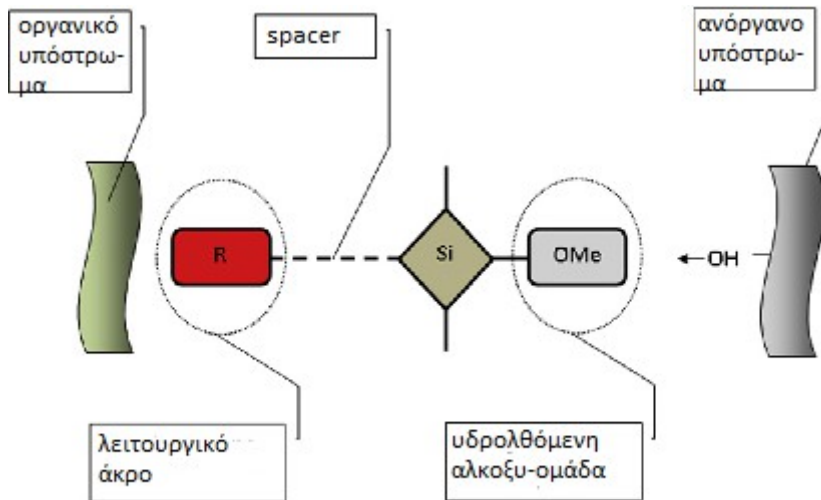
Η ικανότητα ανάπτυξης δεσμών $-H$ διακρίνεται σε τρεις ομάδες . η ομάδα I περιλαμβάνει διαλύτες με μικρή δυνατότητα ανάπτυξης δεσμών $-H$, η ομάδα II με μέτρια και η ομάδα III με μεγάλη. Στην ομάδα I ταξινομούνται οι υγροί υδρογονάνθρακες , οι χλώρο- και νίτροπαραφίνες . Στην ομάδα II οι κετόνες , οι εστέρες και οι αιθέρες , ενώ στην ομάδα III οι αλκοόλες και το νερό. Η παράμετρος διαλυτότητας ορίζεται από τη θερμότητα εξαέρωσης κάθε διαλύτη και υπολογίζεται από θερμοδυναμικές εξισώσεις. Η αριθμητική τιμή αυτής της παραμέτρου εκφράζει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του διαλύτη.

Εκτός όμως των παραπάνω κριτηρίων που αναφέρονται στην καταλληλότητά τους για τις αντιδράσεις που ενδιαφέρουν, υπάρχουν και τα κριτήρια της τοξικότητας, π.χ. η χρήση της μεθανόλης καθίσταται απαγορευτική λόγω της τοξικότητας και του χαμηλού σημείου ανάφλεξης.

1.6 Μοριακή δομή και βασικές ιδιότητες

Τα σιλάνια είναι γνωστά ως μονομερείς χημικές ενώσεις των πυριτίων. Ένα σιλάνιο που περιέχει τουλάχιστον ένα δεσμό πυριτίου $-άνθρακα$ (Si-CH₂) λέγεται οργανοσιλάνιο. Ο δεσμός άνθρακα $-πυριτίου$ είναι μη πολικός και

πολύ σταθερός, παρουσία δε μιας αλκυλομάδας, παρουσιάζει υψηλή επιφανειακή ενέργεια και υδροφοβικές ιδιότητες [22].



Εικόνα 7 : Οργανοσιλάνιο σαν μοριακή γέφυρα

Στην εικόνα 7 βλέπουμε τη συμπεριφορά ενός οργανοσιλανίου ως “μοριακή γέφυρα” μεταξύ οργανικού υποστρώματος και ανόργανου υλικού. Η ιδιαίτερη αυτή ιδιότητα οφείλεται στο γεγονός ότι τα σιλάνια με οργανικές λειτουργικές ομάδες είναι υβριδικές ενώσεις που συνδυάζουν την δραστηριότητα μιας οργανικής ομάδας και τη δραστηριότητα μιας αλκυλοπυριτικής ένωσης σε ένα και μόνο μόριο. [23]

Η οργανική λειτουργική ομάδα X είναι μια μη υδρολύσιμη οργανική μονάδα που μπορεί να αντιδράσει με κάποιο άλλο χημικό είδος (π.χ. άμινο, εποξύ, βινυλο, μεθακρυλικό, θείο) ή να μην αντιδρά. (π.χ. αλκύλιο)

Το οργανικό τμήμα του σιλανίου μπορεί να είναι μια δραστική οργανική χαρακτηριστική ομάδα ή μια δραστική οργανική ομάδα. Οι ομάδες μπορεί να είναι υδρόφοβες ή υδρόφιλες με διαφορετική θερμική σταθερότητα. Η μεθοξύ-ομάδα (-OCH₃) υδρολύεται, όπως οποιαδήποτε αλκοξυ-ομάδα (π.χ. μεθοξυ, αιθοξυ, ισοπροποξυ) ή ακετοξυ-ομάδα, και μπορεί να αντιδράσει με διάφορων ειδών υδροξύλια που βρίσκονται σε επιφάνειες ορυκτών ή πολυμερών και να δώσει (ελευθερώσει) αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη) ή οξύ (οξικό οξύ). Αυτές οι ομάδες μπορούν να παράξουν συνδέσεις με ανόργανα ή οργανικά υποστρώματα. Η οργανική λειτουργική ομάδα συνδέεται με το άτομο του πυριτίου μέσω ανθρακικής αλυσίδας που λέγεται spacer. Η δραστηριότητα της ομάδας εξαρτάται από την απόστασή της από το άτομο του Si. Αν η οργανική ομάδα spacer είναι προπολένιο (π.χ. -CH₂CH₂CH₂-) ή με περισσότερους C (πιο μακριά αλυσίδα) τότε η δραστηριότητα του οργανοσιλανίου θα είναι παρόμοια με

αυτή του οργανικού αναλόγου. Έτσι, τα α-σιλάνια με γέφυρα μεθυλενίων αντί του συνηθισμένου, ως spacer, προπυλενίου μεταξύ των ατόμων πυριτίου και της χαρακτηριστικής ομάδας, είναι έντονα δραστικά και συνεπώς βρίσκουν πολλές εφαρμογές [24].

Ανάλογα με τη φύση της υδρολυόμενης ομάδας, διακρίνονται οι ακόλουθες κατηγορίες σιλανίων: χλωροσιλάνια, σιλαζάνια, αλκοξυσιλάνια και ακυλοσιλάνια. Η επιλογή της ομάδας εξαρτάται από τη φύση του οργανικού πολυμερούς.

Σιλάνια που δεν εμφανίζουν δραστικότητα, χρησιμοποιούνται ως παράγοντες διασποράς ή υδροφοβικοί παράγοντες. Συνήθως αποτελούνται από μία δραστική ομάδα (X), που είναι συμβατή με τη μήτρα και από μια αλκοξυ-ομάδα (OMe), η οποία αντιδρά με το υπόστρωμα.

Τα δραστικά σιλάνια χρησιμοποιούνται ως παράγοντες σύζευξης για τη βελτίωση της πρόσφυσης όλων των επικαλύψεων (coatings) (βλ. Πίνακα 2) [25].

Ο όρος “σιλάνιο ως παράγοντας σύζευξης” χρησιμοποιήθηκε τη δεκαετία του 1940 και αναφερόταν στην κατηγορία των οργανο-σιλανίων που χρησιμοποιήθηκαν, για να ενισχύσουν τις προσκολλήσεις και την αντίσταση στην υγρασία σύνθετων πολυμερών με ίνες γυαλιού. Οι δεσμοί γυαλιού-ριτίνης δεν παρείχαν την απαραίτητη δύναμη και σταθερότητα για μακροχρόνια προσκόλληση, ιδιαίτερα σε υδατικά περιβάλλοντα.

Τα σιλάνια, ως παράγοντες σύζευξης συνήθως αποτίθενται με αντίδραση sol-gel και σχηματίζουν μόνο- ή πολυοτιβάδες ανάλογα με το είδος του διαλύματος sol-gel και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται.[22]

Οποιαδήποτε χρήση των οργανοσιλανίων ως παραγόντων σύζευξης απαιτεί υδρόλυση και συμπύκνωση του μορίου του σιλανίου. Οι δεσμοί Si-OR υδρολύονται γρήγορα σε υδατικό περιβάλλον και σχηματίζουν δραστικές ομάδες σιλανόλης Si-OH.

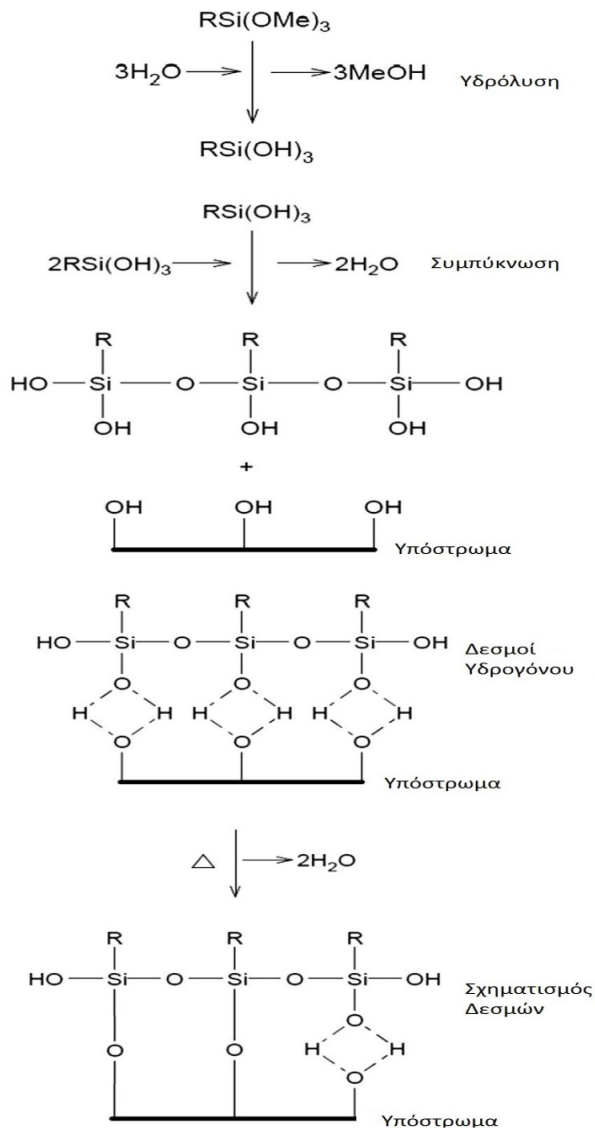
Πίνακας 2: Οργανοσιλάνια [25]

Οργανική ομάδα Χ	Αλκόξυ ομάδα OR	Χημικό όνομα
Μη δραστικά σιλάνια		
μεθύλιο	μεθόξυ	μεθυλτριμεθόξυσιλάνιο
μεθύλιο	αιθόξυ	μεθυλτριαιθόξυσιλάνιο
μεθύλιο	μεθόξυ	διμεθυλδιμεθόξυσιλάνιο
προπύλιο	μεθόξυ	προπυλτριμεθόξυσιλάνιο
i-βουτύλιο	μεθόξυ	ισοβουτυλτριμεθόξυσιλάνιο
φαινύλιο	μεθόξυ	φαινυλτριμεθόξυσιλάνιο
η-οκτύλιο	αιθόξυ	η-οκτυλτριμεθόξυσιλάνιο
Δραστικά σιλάνια		
άμινο	μεθόξυ	αμινοαιθυλοαμινοπροπυλτριμεθόξυσιλάνιο
άμινο	αιθόξυ	αμινοπροπυλτριαιθόξυσιλάνιο
επόξυ	μεθόξυ	γλυκιδοξυπροπυλτριμεθόξυσιλάνιο
χλωροπροπύλιο	μεθόξυ	χλωροπροπυλτριμεθόξυσιλάνιο
βινύλιο	μεθόξυ	βινυλτριμεθόξυσιλάνιο

βινύλιο	ακετόξυ	βινυλτριακετοσιλάνιο
μερκαπτο	αιθόξυ	μερκαπτοπροπυλτριαιθόξυσιλάνιο

Αυτό είναι το πρώτο βήμα της μεθόδου sol-gel . Κατόπιν οι ομάδες Si-OH συμπυκνώνονται η μία με την άλλη και σχηματίζουν πολυμερικές δομές με πολύ σταθερούς δεσμούς σιλοξανίων -Si-O-Si- . Οι δεσμοί αυτοί μπορούν επίσης να συμπυκνωθούν με ομάδες μετάλλου-υδροξυλίου στην επιφάνεια του γυαλιού, ορυκτών ή μετάλλων προκειμένου να σχηματίσουν σταθερούς δεσμούς Si-O-M (όπου M= Si, Al, Fe κ.τ.λ.) .Αυτό επιτρέπει την κατεργασία επιφανειών, σύζευξη και συνεύρεση διαφορετικών από χημικής άποψης επιφανειών , όπως μεταξύ ανόργανων και οργανικών υλικών[26,27] (Βλ. εικόνα 8)

Η μεθόξυ- ομάδα στις ενώσεις του άνθρακα είναι σταθερή όπως στον μεθυλαιθέρα , ενώ η σύνδεση του με το πυρίτιο παράγει μια δραστική και υδρολύσιμη μεθοξυσιλυλο δομή (Si-OCH₃). Λόγω του ότι τα οργανοσιλάνια υδρολύονται πριν αντιδράσουν μεταξύ τους ή με τα υδροξύλια που βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος ,είναι σημαντικό να κατανοήσουμε την κινητική της αντίδρασης. Η αντίδραση της υδρόλυσης καταλύεται είτε από οξύ είτε ,από βάση. Η βέλτιστη τιμή του pH της υδρόλυσης δεν είναι βέλτιστη και για την συμπύκνωση. Η εύρεση της καλύτερης ισορροπίας μεταξύ υδρόλυσης και συμπύκνωσης είναι ένα από τα “κλειδιά “ για την επιτυχή χρήση της χημείας των οργανοσιλανίων σε οποιαδήποτε εφαρμογή. [25,26]



Εικόνα 8: Μηχανισμός υδρόλυσης, συμπύκνωσης και σχηματισμού δεσμών των οργανοσιλανίων σε ανόργανη επιφάνεια με διεργασία sol-gel.

Παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή σιλανίου για μετατροπή της επιφάνειας αποτελούν η συγκέντρωση των ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια, ο τύπος των επιφανειακών υδροξυλίων, η υδρολυτική σταθερότητα του σχηματιζόμενου δεσμού και οι φυσικές διαστάσεις του υποστρώματος ή τα χαρακτηριστικά του. Η μετατροπή της επιφάνειας μεγιστοποιείται όταν τα σιλάνια αντιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος και έτσι δημιουργείται ένας μέγιστος αριθμός προσβάσιμων σημείων με κατάλληλες επιφανειακές ενέργειες [28].

Παρατηρήθηκε μια σαφής σχέση μεταξύ της αυξανόμενης ενέργειας πρόσφυσης και του αυξανόμενου μήκους αλυσίδας των σιλανίων που τελειώνουν με CH₃ και η ακριβώς αντίθετη τάση μειωμένης ενέργειας

πρόσφυσης με το αυξανόμενο μήκος αλυσίδας για τα σιλάνια που τελειώνουν με βινύλια .[29]

Επίσης βρέθηκε ότι τα μη πολικά σιλάνια παρουσιάζουν ορθογώνια διάταξη , ενώ τα μη πολικά εμφανίζουν δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς στη στερεά επιφάνεια , οι κεφαλές προς τα πάνω ή οι ουρές προς τα κάτω [30].

Από τα παραπάνω προκύπτει , ότι η λειτουργικότητα της οργανικής ομάδας και το μήκος της αλυσίδας είναι σημαντικοί παράγοντες για την ικανότητα πρόσφυσης των σιλανίων η οποία θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη στην επιλογή και τη χρήση του.

1.7 Ιδιότητες και χρήσεις ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων με σιλάνια

Η ιδιότητα των σιλανίων να δημιουργούν γέφυρες είναι πολύ σημαντική και για τα τρία πεδία εφαρμογής τους: βελτίωση πρόσφυσης , τροποποίηση επιφανειών και polymer crossling [25].

Οι Charles Friedel και James Crafts ανακάλυψαν την πρώτη ένωση οργανοσιλανίων το 1863. Από τότε πολυάριθμα σιλάνια και σχετικές ενώσεις έχουν παρασκευαστεί προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Οι κύριες ιδιότητες τροποποίησης των επιφανειών περιλαμβάνουν : υδροφοβικότητα , υδροφιλικότητα, ρόφηση, προσανατολισμό, αγωγή φόρτισης [25].

Τα οργανοσιλάνια είναι σχετικά φιλικά προς το περιβάλλον , βελτιώνουν την πρόσφυση και προστατεύουν από τη διάβρωση. Επιφάνειες πάνω στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι : μέταλλου, πλαστικού, γυαλιού, καουτσούκ, κεραμικού, μαρμάρου, τσιμέντου, γρανίτη, πυριτίου, άμμου, εφυαλωμένων αντικειμένων, πολυεστέρων, πολυουρεθάνης, πολυακρικού, ρητινών , όπως και μελαμίνης, πολυκαρβονικών και ξύλου καθώς και σε βαμμένες επιφάνειες [31].

Οι ενώσεις αυτές είναι αποτελεσματικά βελτιωτικά πρόσφυσης όταν χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ή ως αστάρι για βαφές, μελάνια, επικαλύψεις , συγκολλητικά και σφραγιστικά.

Ως πρόσθετα , μεταναστεύουν στη διεπιφάνεια μεταξύ της στιβάδας πρόσφυσης και του υποστρώματος. Σαν αστάρι , το σιλάνιο εφαρμόζεται στο ανόργανο υπόστρωμα πριν το προϊόν να κολληθεί. Με τη χρήση του κατάλληλου οργανοσιλανίου μια ελάχιστη προσφυόμενη βαφή, μελάνι, επικάλυψη ή κόλλα μπορεί να μετατραπεί σε υλικό που μπορεί να διατηρήσει την πρόσφυση ακόμα και αν υπόκειται σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες , βύθιση σε νερό ή ακτινοβολία UV) . Δεδομένου ότι πολλά οργανοσιλάνια απωθούν τα νερό

και τη βρωμιά , μίγματα οργανοσιλανίων χρησιμοποιούνται επίσης για καθαρισμό [25].

Η απόθεση του φιλμ σιλανίων γίνεται, από διαλύματα υδρόλυσης πολύ γρήγορα και το πάχος του φιλμ παραμένει αμετάβλητο ανεξάρτητα από το χρόνο εμβάπτισης που ποικίλει από 30s έως 30min(P'4,5). Όταν το μέταλλο βυθίζεται σε αραιό διάλυμα σιλανίου 2-5% κατόγκον για λίγα δευτερόλεπτα, ομάδες σιλανόλης ροφώνται ακαριαίως στη μεταλλική επιφάνεια. Πολλές μελέτες απέδειξαν ότι το πάχος του φιλμ σιλανίου αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος [33].

Η έρευνα και η εξέλιξη στο χώρο των καινοτόμων υλικών προοδεύει βήμα – βήμα προκειμένου να επιτύχει περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις . Παρ' όλα αυτά ο σχεδιασμός ειδικών υλικών αποτελεί πραγματική πρόκληση . Καινοτόμες λύσεις που βασίζονται σε οργανοσιλάνια αναμένεται να έχουν μείζονα ρόλο στο μέλλον στην τεχνολογία των επιφανειών.

Πίνακας 3: Χαρακτηριστικές εφαρμογές οργανοσιλανίων

Τύπος Εφαρμογής	Περιγραφή
Παράγοντας Σύζευξης	Χρησιμοποιούνται για τη σύζευξη οργανικών πολυμερών σε ανόργανα υλικά. Παραδείγματα αυτής της εφαρμογής είναι οι ενισχύσεις πολυμερών (πλαστικών) και κόμμεων (καουτσούκ) με ίνες υάλου ή ορυκτές ύλες.

Ενισχυτής Πρόσφυσης	Χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ή αστάρια για βαφές, μελάνια, επικαλύψεις, κόλλες και στεγανωτικά. Ως πρόσθετα πρέπει να μεταναστεύουν στη διεπιφάνεια μεταξύ της κόλλας και του υποστρώματος.
Παράγοντες Διασποράς / Υδροφοβικότητας	Χρησιμοποιούνται ως παράγοντες υδροφοβικότητας μακράς διάρκειας στις κατασκευές τσιμέντων π.χ. γέφυρες, λιμάνια. Χρησιμοποιούνται επίσης με ανόργανες υδροφοβικές σκόνες για να τις καταστήσουν ικανές να ρέουν και να διασπείρονται μέσα στα πολυμερή και οργανικά υγρά. Τέλος βελτιώνουν τη δράση των καταλυτών (δρουν ως αντικαταστολείς) και τις ηλεκτρικές ιδιότητες.
Παράγοντες Δεσμών	Μπορούν να αντιδρούν με οργανικά πολυμερή ώστε η τριαλκυλοξυσιλο-ομάδα να ενσωματωθεί στον σκελετό του πολυμερούς ώστε το σιλάνιο να σχηματίσει σταθερή και τρισδιάστατη δομή σιλοξάνης που ενισχύει τη σκληρότητα, την αντοχή στο νερό, στη θερμότητα των βαφών, των επικαλύψεων και των συγκολλητικών.
Άλλες Εφαρμογές	Χρησιμοποιούνται αφυγραντές σε προϊόντα ευαίσθητα στην υγρασία, στην σύνθεση των αντιβιοτικών ως σταθεροποιητές των πυριτικών και ως "δότες" στην κατάλυση του προπυλενίου.

2.ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΙΛΑΝΙΩΝ

2.1 Εισαγωγή

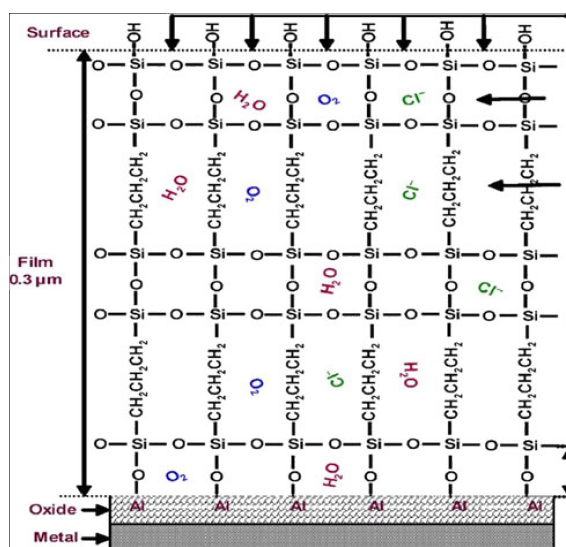
Συνήθως η εφαρμογή σιλανίων σε οποιαδήποτε επιφάνεια γίνεται με τη μέθοδο sol-gel. Αραιά διαλύματα 2,5 έως 5% κ.ο. σε σιλάνια παρασκευάζονται με διαλύτη αιθανόλη, απεσταγμένο νερό, ή άλλον οργανικό διαλύτη ή μίγμα οργανικού διαλύτη σε νερό. Το διάλυμα αναδεύεται μηχανικά για μικρά χρονικά διαστήματα 10 min έως 30 min, ελέγχεται το pH το οποίο πρέπει πάντα να είναι όξινο, αν δεν είναι διορθώνεται με την προσθήκη συνήθως οξικού οξέος. Το έτοιμο διάλυμα αφήνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος να ωριμάσει, περίπου από 1 έως 2

ημέρες. Στο διάλυμα αυτό η οποιαδήποτε επιφάνεια αφού έχει καθαριστεί κατάλληλα βυθίζεται για πολύ μικρούς χρόνους της τάξης των δεκάδων δευτερολέπτων.

Η απόθεση του φιλμ σιλανίων γίνεται, από διαλύματα υδρόλυσης πολύ γρήγορα και το πάχος του φιλμ παραμένει αμετάβλητο ανεξάρτητα από το χρόνο εμβάπτισης που ποικίλει από 30s έως 30min[34]. Όταν το μέταλλο βυθίζεται σε αραιό διάλυμα σιλανίου 2-5% κατόγκον για λίγα δευτερόλεπτα, ομάδες σιλανόλης ροφώνται ακαριαίως στη μεταλλική επιφάνεια. Πολλές μελέτες απέδειξαν ότι το πάχος του φιλμ σιλανίου αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος[33].

Η διαλυτότητα, η δραστηριότητα και η σταθερότητα των διαλυμάτων καθορίζονται από τις αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης που γίνονται στο διάλυμα [35]. Η υδρόλυση μετατρέπει τις αιθόξυ ομάδες σε ομάδες σιλανόλης (-SiOH) που αντιδρούν με τα υδροξείδια του μετάλλου και σχηματίζονται ομοιοπολικοί δεσμοί οξανίων (Me-O-Si) στη διεπιφάνεια μετάλλου-φιλμ [36]. Οι ομάδες σιλανόλης επίσης αντιδρούν μεταξύ τους προς σχηματισμό δεσμών σιλοξανίων (συμπύκνωση), που οδηγούν σε σιλοξάνες.

Τα υδρολυμένα μόρια μπορούν επίσης να αντιδράσουν στο διάλυμα προς σχηματισμό διμερών, τριμερών ή και πιο μεγάλων ειδών [37]. Η υδρόλυση του BTSE καθορίζει την δραστηριότητα του διαλύματος, ενώ η συμπύκνωση καθορίζει την σταθερότητα της. Η βέλτιστη συνθήκη είναι με τη μέγιστη διαλυτότητα, δραστηριότητα και σταθερότητα. Έτσι η υδρόλυση πρέπει να γίνεται εκτεταμένα ενώ η συμπύκνωση πρέπει να περιορίζεται.



Εικόνα 9: Δομή φιλμ σιλανίων [39]

Οι περισσότερες μελέτες με φιλμ σιλανίων χρησιμοποιούν διαλύματα υδρόλυσης με υψηλά ποσά οργανικών διαλυτών, όπως αιθανόλης ή μεθανόλης (>90% κ.β. στο διάλυμα) [39-51]. Η χρήση των οργανικών διαλυτών αποτελεί εμπόδιο για τη βιομηχανική χρήση των διαλυμένων σε αλκοόλες σιλανίων λόγω της τοξικότητας της μεθανόλης αλλά και του χαμηλού σημείου ανάφλεξής τους. Μεταξύ των πιο διερευνηθέντων σιλανίων, είναι τα μίγματα BTSPA δις-[τριμεθοξυσιλυλπροπυλ]αμίνη γιατί είναι φιλικό προς το περιβάλλον, λόγω της πλήρους διάλυσης του σε υδατικά διαλύματα, που οφείλεται στην υδρόφιλη αμινομάδα [52,53]

Η τελευταία ιδιότητα του BTSPA είναι σύγχρονη και μειονέκτημα γιατί το φιλμ διαλύεται όταν έρθει σε επαφή με υδατικό ηλεκτρολύτη. Εκτός αυτού η αντιδιαβρωτική του προστασία δεν είναι ικανοποιητική συγκριθόμενη με αυτή άλλων σιλανίων [52,54,55].

Σε μια μελέτη τους οι Van Ooij et al διαπίστωσαν εξαιρετική αντιδιαβρωτική προστασία για μίγμα BTSPA και BTSPT για την προστασία κραμάτων Al [56].

Έτσι η ανάμιξη του υδρόφιλου BTSPA με ένα υδρόφοβο συστατικό εξασφαλίζει προστατευτικές ιδιότητες .

2.2 Εφαρμογές ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων σε μέταλλα

Οι επιφάνειες των μεταλλικών προϊόντων προστατεύονται από την καταστρεπτική επίδραση του διαβρωτικού περιβάλλοντος με οργανικές ή ανόργανες επικαλύψεις. Οι επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται εξαρτώνται από το είδος της επικάλυψης , το περιβάλλον καθώς και από τον απαιτούμενο χρόνο προστασίας . Τέτοιες επικαλύψεις γίνονται με διαφορετικές μεθόδους π.χ. Παραδοσιακές μεθόδους (δηλ. Εμβαπτιση και ηλεκτρολυτική απόθεση) ή με μεθόδους που απαιτούν σύγχρονο εξοπλισμό (π.χ. PHD, CVD και επικαλύψεις με laser) . Πιο συχνά , με αυτές τις μεθόδους , προστατεύονται κατασκευές από χάλυβα και κράματα μαγνησίου και αλουμινίου .

Απαιτούνται λοιπόν νέες προστατευτικές επικαλύψεις που να ανταποκρίνονται στην μηχανική ή χημική βλάβη που προκαλείται από το εξωτερικό περιβάλλον αλλά και να μπορούν να αναπαράγουν τις αρχικές τους ιδιότητες , συμπεριλαμβανομένων της συνάφειας με το υπόστρωμα και της ακεραιότητας τους .η ικανότητα αυτό-ίασης (self- healing) είναι ιδιαίτερα ζωτικής σημασίας ιδιότητα για επικαλύψεις κατασκευών . Σύμφωνα με τα στοιχεία του Μηχανικού Χωριού (Engineering Village) ο αριθμός των δημοσιεύσεων για τις έξυπνες επικαλύψεις το διάστημα 2000-20010 δεκαπλασιασθηκαν [184]. Μέχρι πρόσφατα , τα κυρία

συστατικά των αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων για αυτό-ίαση ήταν οι ενώσεις του Cr (VI) .

Ο μηχανισμός αυτό - ίασης αυτών των ενώσεων συνίσταται στον σχηματισμό προστατευτικού φιλμ οξειδίου στην παθούσα / βλαφθήσα περιοχή . Οι απαγορεύσεις σχετικά με τη χρήση των ενώσεων του Cr (VI) οδήγησαν τους ερευνητές να αναζητήσουν υποκατάστατα αυτών των επικαλύψεων.

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα λεπτά υμένα σιλανίων προστατεύουν τα μέταλλα από διάφορες μορφές διάβρωσης φαίνεται να είναι αρκετά απλός. Τα σιλάνια δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργές ουσίες σε διάλυμα ή σε στερεή κατάσταση. Δεν ανάγονται ούτε οξειδώνονται, εκτός αν έχουν ομάδες που είναι ηλεκτροχημικά ενεργές. Στα εμπορικά σιλάνια οι περισσότερες ομάδες δεν είναι ηλεκτροχημικά ενεργές, θεωρείται ότι τα σιλάνια πρωτίστως δρουν ως επικαλύψεις-φράγμα. Ελαττώνουν την ταχύτητα με την οποία το νερό και ο ηλεκτρολύτης φθάνουν στην διεπιφάνεια όπου γίνονται οι αντιδράσεις διάβρωσης . Έτσι οι σημαντικές ιδιότητες του φιλμ σιλανίων είναι η υδροφοβικότητα και οι ιδιότητες φράγματος.

Τα τελευταία χρόνια οι επικαλύψεις σιλανίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση . Γενικώς αυτές οι επικαλύψεις είναι γνωστές ως “παθητικές ” γιατί αρχικά δρουν βασικά σαν ένα φυσικό φράγμα που εμποδίζει το νερό , το οξυγόνο και τα διαβρωτικά ιόντα να φθάσουν στο μεταλλικό υπόστρωμα [57].

Παρόλα αυτά ένα φιλμ σιλανίων μόνο του, δεν μπορεί να προστατέψει αποτελεσματικά το μέταλλο από τη διάβρωση για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω του μικρού του πάχους , που γρήγορα καθίσταται κορεσμένο από το διαβρωτικό διάλυμα και έτσι παύει να δρα ως φράγμα [58] . Λόγω αυτού του γεγονότος πολυάριθμες μελέτες αναζήτησαν πιο σύνθετα συστήματά όπως μεταλλο/σιλάνιο / οργανική επικάλυψη , όπου το σύστημα λειτουργεί κατα τον ίδιο τροπο ως φυσικό φράγμα αλλά με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα . Είναι γενικά αποδεκτό , ότι η προστασία που παρέχεται άπορο φράγμα επικαλύψεων οφείλεται σε καθοδική πόλωση είναι αποτέλεσμα της μετανάστευσης των περιορισμένων μεταλλικών ιόντων διαμέσου της επικάλυψης [59,60]. Τέτοια συστήματά έχουν δώσει θετικά αποτελέσματα για την προστασία διαφόρων μετάλλων που εκτίθενται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα . Η προσθήκη σιλανίου δρα ως φράγμα και ο κύριος ρόλος του είναι να συνεισφέρει στη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ του μετάλλου και της οργανικής επικάλυψης όπως στην περίπτωση των εποξυρητινών [61] , των πολυαμιδίων [62] και του μείγματος εποξύ/ πολιαμιδίου [63] . Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες μια επικάλυψη GPTMS-TEOS-γ-APS που βασίζεται σε σιλάνια έδειξε προστατευτικές ιδιότητες για τον χάλυβα [64] . Αν και ένα σύστημα

επικαλύψεων δεν είναι επ'αοριστον αδιαπέραστο , γιατί όταν το διαβρωτικό περιβάλλον φθάσει στη διεπιφάνεια μετάλλου – επικάλυψης , το μέταλλο διαβρώνεται και προκαλείται αποφλοίωση μεταξύ επικάλυψης και του προστατευτικού του μετάλλου . Έτσι η αποτελεσματική προστασία μιας επικάλυψης εξαρτάται από το σχηματισμό του φράγματος ως προς το νερό ,το οξυγόνο και τα διαβρωτικά ιόντα. Μπορεί επίσης να εξαρτάται από τον άνετο ρόλο που έχει ως ενδιάμεση στιβάδα μεταξύ του φράγματος της επικάλυψης και του μεταλλικού υποστρώματος . Σ'αυτη την περίπτωση , υπεισέρχεται στην διαδικασία της διάβρωσης μέσω αυτό-ίασης (self-healing) παρουσία ατελειών ή πόρων που επιτρέπουν την είσοδο διαβρωτικών παραγόντων .

Έτσι η διεπιφανειακή στιβάδα που σχηματίζεται κάτω από την επικάλυψη των σιλανίων παίζει σημαντικό ρόλο στην παρεμπόδιση της περαιτέρω διάβρωσης. Το είδος αλλά και το συμπαγές αυτής της ενδιάμεσης στοιβάδας , που σχηματίζεται μεταξύ της επικάλυψης sol-gel και του μεταλλικού υποστρώματος είναι μεγάλης σημασίας για την προστασία από τη διάβρωση , γιατί η διάρρηξη του φιλμ επιτρέπει την είσοδο διαβρωτικών παραγόντων στην επιφάνεια του μετάλλου .

Για το λόγο αυτό , μια επικάλυψη σιλανίων πρέπει να τροποποιηθεί ή να ενισχυθεί με αλλά συστήματά προστασίας ώστε ο σχηματισμός φράγματος να βελτιωθεί και οι αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες να διατηρηθούν για πολυ μεγάλο χρονικό διάστημα . Πολλοί ερευνητές αναφέρουν να αποτίθενται ηλεκτρολυτικά επικαλύψεις PPy σε χάλυβα , παρουσία οξαλικού οξέος προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι θεαματικά για τα μέταλλα της σειράς του σιδήρου [65-70] . Αν και δεν είναι αρκετά σαφές στη βιβλιογραφία , λόγω αλληλεπίδρασης του μετάλλου και του πολυμερούς μέσω γαλβανικής σύζευξης και της ανοδικής πόλωσης του υποστρώματος , ότι η PPy παρέχει αντιδιαβρωτική προστασία των χαλύβων [71-74] .

2.3 Σιλάνια και νανοσωματίδια

Η ευρεία χρήση των υμενίων σιλανίων ως κατεργασία παθητικοποίησης μειονεκτεί γιατί ενώ είναι υδροφοβικά, στην πραγματικότητα η υγρασία φθάνει στη διεπιφάνεια σιλανίου –μετάλλου. Πράγματι πολλές φορές οι επικαλύψεις σιλανίων έχουν μικρούς πόρους ή μικροσπασίματα που διευκολύνουν την διάχυση του ηλεκτρολύτη και τη συσσώρευση των διαβρωτικών ειδών στην διεπιφάνεια επικάλυψη /υπόστρωμα με αποτέλεσμα τη διάβρωση. Για το λόγο αυτό η τεχνολογία των σιλανίων προσπαθεί να δημιουργήσει πιο στιβαρές επικαλύψεις, αν και φιλμ σιλανίων μονο-στρωματικά με μεγαλύτερο πάχος είναι εύθρυπτα και η σταθερότητα των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για την απόθεσή τους είναι μικρή [95].

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στο φιλμ του σιλανίου, αποτελεί αποτελεσματική λύση προκειμένου να επιτευχθεί η αντιδιαβρωτική προστασία. Έτσι έχει αποδειχθεί από διάφορους ερευνητές, ότι η έγκληση $AlOOH$, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , CeO_2 , SiO_2 , $NiFe_2O_4-SiO_2$ καθώς και νανοσωματιδίων νικελίου σε υβριδικές επικαλύψεις σιλανίων ενισχύει σημαντικά την αντιδιαβρωτική τους προστασία [96-104].

Η προσθήκη νανοσωματιδίων προσδίδει ιδιότητες αυτοϊασης [40,41]

Για να ενισχυθεί η αντιδιαβρωτική προστασία των φιλμ σιλανίων, προστίθενται νανοσωματίδια δημητρίου, πυριτίου και ζirkονίου [105-113]. Τα νανοσωματίδια εμπεριέχονται στο σιλάνιο προκειμένου να ενισχύουν: την αποφυγή ρωγμών στο φιλμ, την μηχανική ανθεκτικότητα και την αντιδιαβρωτική προστασία [109].

Τα νανοσωματίδια φαίνεται ότι κάνουν απόφραξη πόρων [110,114,115] και επομένως γεμίζουν κενά και ατέλειες του υμενίου του σιλανίου. Έτσι ενισχύεται η ιδιότητα του φράγματος, γιατί ελαττώνεται το πορώδες και η αγωγιμότητα σε σύγκριση με ένα απλό φιλμ σιλανίων.

Η φύση των νανοσωματιδίων επηρεάζει σημαντικά την ιδιότητα του φράγματος. Η σύγκριση CrO_2 και SiO_2 σε επικαλύψεις σιλανίων [114-115] έδειξε, ότι τα φιλμ CrO_2 είχαν καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στη μικρή σταθερότητα του SiO_2 σε συνθήκες υψηλής αλκαλικότητας που δημιουργούνται στα καθοδικά σημεία, όταν γίνεται διάβρωση. Τα νανοσωματίδια SiO_2 αποσυντίθενται σε αλκαλικό pH και μετατρέπεται σε ένα gel που εξαπλώνεται και επιταχύνει την αποικοδόμηση και αποφλοιώση του φιλμ του σιλανίου. Ακριβώς την αντίθετη συμπεριφορά εμφανίζει το CeO_2 γιατί είναι πολύ σταθερό σε αλκαλικό pH. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η προσθήκη του CeO_2 σε φιλμ υδατοδιαλυτού σιλανίου δις-1,2-τριαιθοξυσιλολαιθάνιο (BTSE) που δεν έχει χαρακτηριστικές ομάδες. Το σιλάνιο αυτό έχει πολύ πρόσφυση στο υπόστρωμα και έχει εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε κράματα Al [112] συγκρίσιμες με αυτές της κατεργασίας με Cr(VI) [112,116].

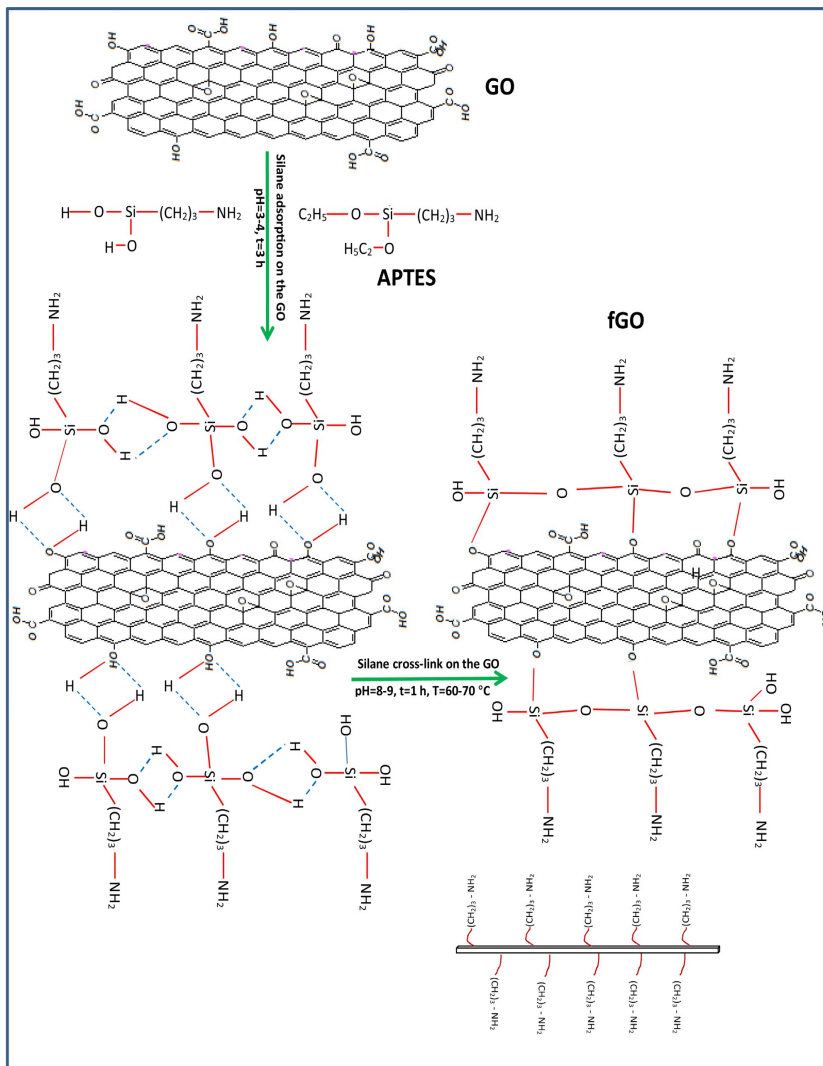
Πρόσφατα οι Liu et al [117] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης νανοσιλανίων άνθρακα (CNT) στην αντοχή στη διάβρωση ενός φιλμ δις[τριαιθοξυσιλυλπροπυλ]τετρασουλφιδίου (BTESPT) σε υπόστρωμα χάλυβα. Διαπίστωσαν, ότι η έγκληση των CNT στο φιλμ του σιλανίου οδήγησε στη δημιουργία συμπαγούς επικάλυψης (χωρίς σπασίματα) με πυκνή δομή και έτσι η αντοχή στη διάβρωση βελτιώθηκε σημαντικά.

Το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία χρόνια τράβηξαν τα νανουμένια γραφενίου (6NS) και του οξειδίου του γραφενίου (6O) λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρονικών [118-126], θερμικών [127] και μηχανικών ιδιοτήτων [128-129].

Τα 6NS και 60 έχουν χρησιμοποιηθεί λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας [130-132] τους για την ενίσχυση πολυμερών. Η ύπαρξη πολλών λειτουργικών ομάδων δηλ. υδροξυλίων, καρβοξυλίων, καρβονυλίων και εποξειδίων στα νανουμένια του 60 δημιουργούν κατάλληλες θέσεις για τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών.

Οι Qi et al [133] έδειξαν ότι το υβρίδιο πολυμεθακρυλικού (PMMA) και οξειδίου του γραφενίου 60 λειτούργησε αποτελεσματικά ως φράγμα, σε διαβρωτικό ηλεκτρολύτη σε υπόστρωμα χαλκού. Ανάλογες διαπιστώσεις έγιναν από τους Kuila et al [134], που χρησιμοποίησαν τέσσερα σιλάνια (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο(APTES), (3-αμινοπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο(APTMS), (3-γλυκιδυλοξυπροπυλ)τριμεθοξυσιλάνιο(6PTMS) και τριαιθοξυμεθυλοσιλάνιο (MTES). Διαπίστωσαν ότι η προσθήκη των διαφορετικών σιλανίων στο 60 οδήγησε στη δημιουργία θέσεων αντίδρασης πάνω στην επιφάνεια του 60. Διαπίστωσαν επίσης ότι τα σιλάνια ενισχύουν σημαντικά τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις του χάλυβα με την εποξειδική επικάλυψη. Οι Romezanzadeh et al [135] διερεύνησαν την έγκληση νανουμενίων οξειδίου του γραφενίου σε φιλμ υβριδικού σιλανίου και την επίδρασή τους στην διαβρωτική συμπεριφορά του χάλυβα. Έτσι διαπίστωσαν, ότι η ενσωμάτωση των νανουμενίων 60 στο φιλμ σιλανίου ενισχύει την αντιδιαβρωτική προστασία της εποξειδικής επικάλυψης και περιορίζει τη καθοδική απολέπιση.

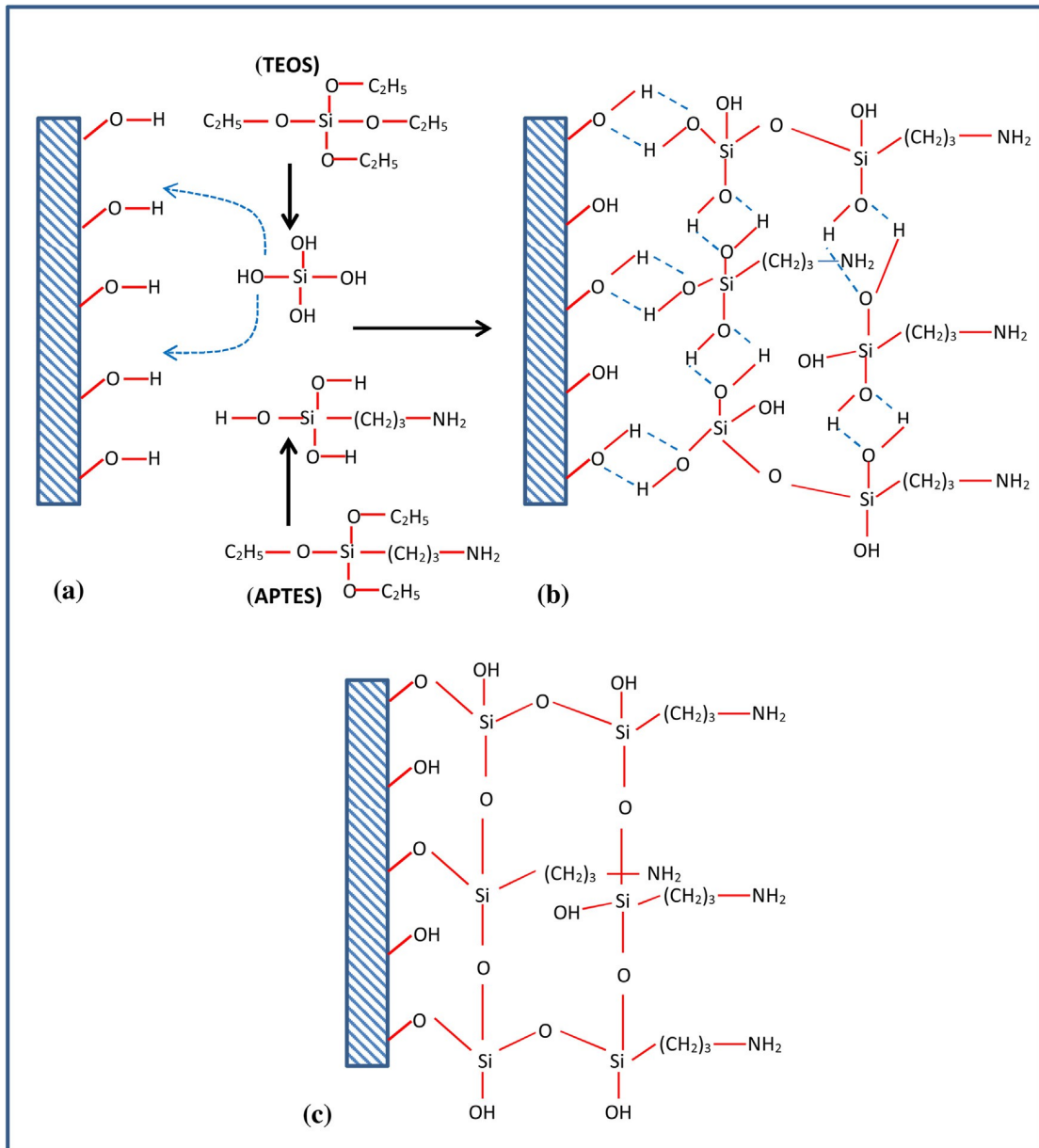
Κρίνεται ενδιαφέρον να παρακολουθήσουμε την πραγματοποίηση αυτής της καινοτόμου προσέγγισης .



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση επιφάνειας με οξείδιο του γραφενίου και APTES .[254]

Όπως προκύπτει από την εικόνα, η αντίδραση του APTES με την επιφάνεια του GO, γίνεται σε 4 στάδια: α) υδρόλυση των τριών αιθόξυ ομάδων β) συμπύκνωση προς ολιγομερή γ) σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ ολιγομερών και $-\text{OH}$ του GO και δ) δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των $-\text{OH}$ του APTES με τα $-\text{OH}$ του GO.

Ο σχηματισμός του υβριδικού φιλμιλανίων πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα φαίνεται στην εικόνα.



Εικόνα 11: Σχηματισμός σύνθετης επικάλυψης σιλανίου πάνω σε χάλυβα

a) Υδρόλυση σιλανίου b) Ρόφηση σιλανίου c) Αντίδραση σύζευξης [254]

Τα υδρολυμένα μόρια των TEOS και APTES ροφώνται πάνω στην επιφάνεια του χάλυβα με τα -OH τους με δεσμούς υδρογόνου. Ακολουθεί συμπύκνωση και τέλος αντίδραση δεσμού για τον σχηματισμό της σύνθετης επικάλυψης που οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών με την επιφάνεια του χάλυβα, ενώ η νέα επιφάνεια είναι πλούσια σε αμινομάδες.

Το σύνθετο φιλμ σιλανίου αύξησε απολεσματικά την ισχύ των δεσμών μεταξύ εποξειδικής κάλυψης και του χάλυβα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός

ότι το APTES αυξάνει την συμβατότητα και την κατανομή στο φιλμ του σιλανίου, πιθανότατα λόγω της αυξημένης διαβρεκτικότητας της επιφάνειας λόγω του φιλμ σιλανίου.

Πολυ αποτελεσματική αποδείχθηκε η προστασία του κοινού χάλυβα με επικάλυψη PPy- Fe₃O₄ /σιλανίων ,αλλά δεν ισχύει το ίδιο για ανοξειδωτους χάλυβες[136]

Για την αντιδιαβρωτική προστασία κραμάτων αλουμινίου χρησιμοποιείται πολυανιλίνη και sol-gel πυριτίας (PANI/ sol-gel) μέσω ενός μηχανισμού αυτοεπισκευής λόγω της ιδιότητας της πολυανιλίνης να υφίσταται οξειδωαναγωγή[137].

Πολυμερές βινυλεστέρα που περιέχει σωματίδια TiO₂ χρησιμοποιείται για την αντιδιαβρωτική προστασία του κράματος αλουμινίου SO83 [138].

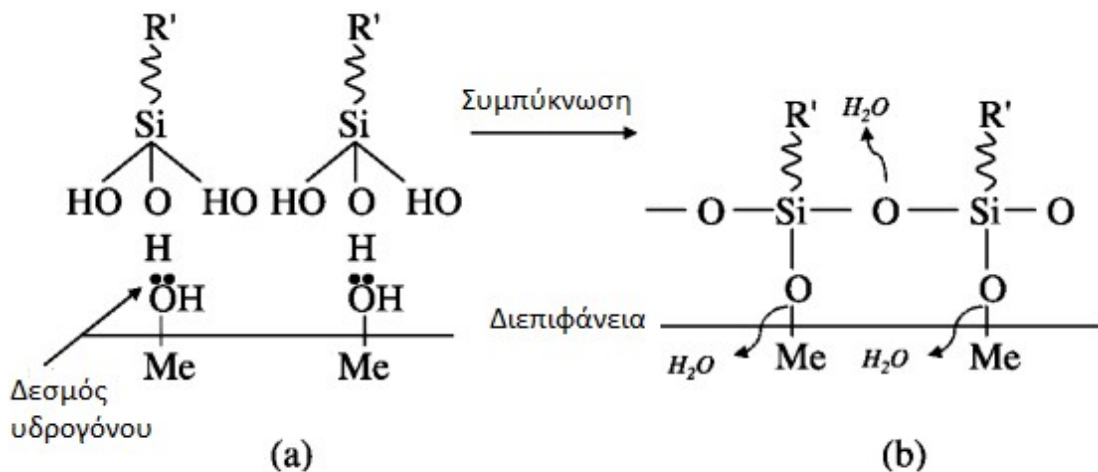
Σήμερα αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις με ιδιότητες αυτό – ίασης παράγονται με τη χρήση μακρομοριακών ενώσεων , κεραμικών ,μετάλλων και συνθέτων υλικών [139,140] . Οι επικαλύψεις αυτές συχνά περιέχουν δημήτριο , τετραοξομομολυβδικό νάτριο κολλοειδές πυρίτιο και φθορο-οργανικές ενώσεις . Οι ιδιότητες αυτών των επικαλύψεων ενεργοποιούνται από κατάλληλα “ερεθίσματα ” όπως μεταβολές θερμοκρασίας ,pH , πίεσης , ακτινοβολίας και μηχανική δράση .

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για μια επικάλυψη είναι πολλές και όχι πάντα εύκολες να υλοποιηθούν για τους παρακάτω λόγους :

Τα μέταλλα συχνά καλύπτονται με οργανικές επικαλύψεις (στοιβάδας προκάτεργασιας , χρώμα , κόλλες κ.τ.λ.) για τη συσκευασία ,μεταφορά , χρήση στις κατασκευές κ.τ.λ. Η συμβατότητα μεταξύ του οργανικού μέσου και του μετάλλου που ήδη καλύπτεται με το δικό του οξείδιο είναι κρίσιμη και απαιτείται για την διατήρηση των ιδιοτήτων . Η αντικατάσταση του Cr(VI) οδήγησε την έρευνα στην αναζήτησή εναλλακτικών μη τοξικών κατεργασιών . Μια από αυτές βασίζεται στη χρήση οργανοσιλανίων με παράγοντες σύζευξης που είναι υβρίδια οργανικών και ανόργανων ενώσεων . Η κατεργασία αυτή εξασφαλίζει την πρόσφυση , την προστασία από την διάβρωση και μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά μέταλλα αλουμίνιο και τα κράματα του, σίδηρο και χάλυβα και κράματα ψευδαργύρου και μαγνησίου [141] . Στη βιβλιογραφία το πάχος των επικαλύψεων αυτών είναι της τάξης των εκατοντάδων νανομέτρων έως μερικών μικρομέτρων (μm). Συνήθως εμφανίζουν καλές ιδιότητες φράγματος αλλά δεν είναι συμβατές με τις απαιτήσεις της βιομηχανίας, που θέλει να περιορίζει το κόστος και το βάρος των υλικών , και αναζητά μικρότερης ή ίσης της τάξης των 100 nm.

2.4 Επιλογή σιλανίων για αντιδιαβρωτική προστασία στα μέταλλα

Τα σιλάνια που επιλέγονται για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων, [142-149] σύμφωνα με τη χημική δομή διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες : τα μόνο-σιλάνια και τα δι-σιλάνια.

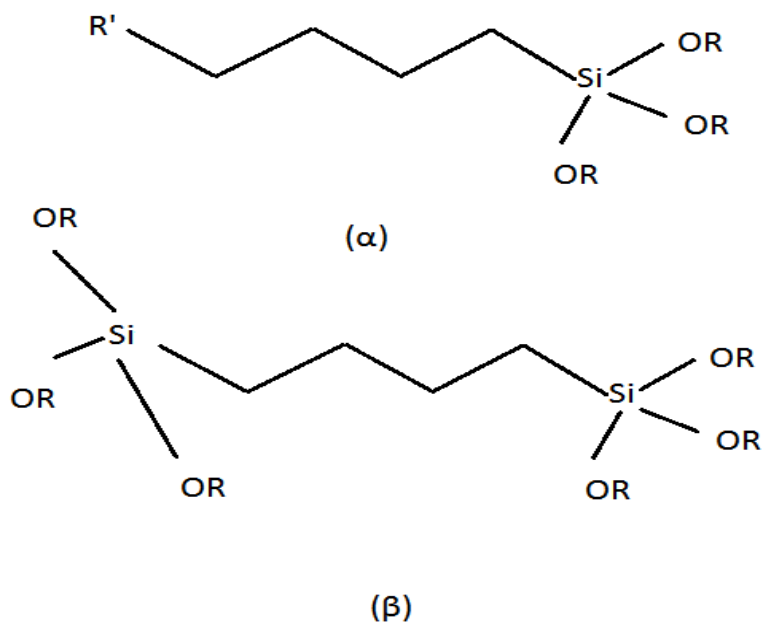


Εικόνα 12 : Απλοποιημένος σχηματικός μηχανισμός δημιουργίας δεσμών μεταξύ σιλανίου και μεταλλικής επιφάνειας a) : πριν από τη συμπύκνωση: διεπιφάνεια με δεσμούς υδρογόνου b) μετά τη συμπύκνωση : διεπιφάνεια με ομοιοπολικούς δεσμούς [255]

Τα μόνο-σιλάνια στην πραγματικότητα δρουν ως παράγοντες σύζευξης και έχουν γενικό τύπο $R'(CH_2)_n Si(OR)_3$ (λόγω του $(OR)_3$ λέγονται και τριαλκοξισιλάνια). Παραδείγματα μονόσιλανίων είναι: βινυλτριαιθόξυσιλάνιο με τύπο $(CH_2CHSi(OC_2H_5)_3)$ ή VS και το γουρειδοπροπυλτριαιθόξυσιλάνιο, με τύπο $H_2NCOWH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ ή γ-UPS.

Τα δι-σιλάνια έχουν γενικό τύπο $(OR)_3Si(CH_2)_n-R'(CH_2)_nSi(OR)_3$ κυρίως χρησιμοποιούνται ως crosslinkers. Παραδείγματα δι-σιλανίων είναι : δις-[3-(τριαιθόξυσιλυλπροπυλ)] αιθάνιο με τύπο $[OC_2H_5)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3]$ ή BTSE, το δις-[3-(τριαιθόξυσισυλ)προπυλ]τετρασουλφίδιο με τύπο $(OC_2H_5)_3Si(CH_2)_3S_4(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ ή δις-θειό-σιλάνιο, το δις[3(τριμεθόξυσιλυλπροπυλ)]αμίνη με τύπο $(OCH_3)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ή δις-αμινο-σιλάνιο καθώς και μίγματα των παραπάνω.

Η διαφορά των μόνο-σιλανίων και των δι-σιλανίων είναι ότι στα δι-σιλάνια υπάρχει διπλάσιος αριθμός υδρολυόμενων OR ομάδων απ'ότι στα μονοσιλάνια όπως φαίνεται και στο σχήμα . Δηλαδή σύμφωνα με το σχήμα 13 ένα μονοσιλάνιο έχει 3 ομάδες OR συνδεδεμένες με το άτομο του πυριτίου (Si) στο ένα άκρο (σχ. α) ενώ ένα δι-σιλάνιο έχει 6 ομάδες OR συνολικά στα δύο άτομα του πυριτίου στα δύο άκρα(σχ.β)



Εικόνα 13: Δομές μορίων α) μονο-σιλανίου β) δις-σιλανίου [255]

Παρατηρήθηκε ότι τα δι-σιλάνια παρέχουν πολύ καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία απ'ότι τα μονοσιλάνια σε διάφορα μέταλλα και κράματα, όπως Al και κράματα Al, χάλυβες, Zn και επιψευδαργυρωμένους χάλυβες, Cu και κράματα Cu, καθώς και Mg και κράματα Mg.[151-158]

Διαπιστώθηκε, ότι όλα τα προαναφερθέντα σιλάνια, δρούσαν πολύ καλά όταν χρησιμοποιούνταν κάτω από επικαλύψεις. Στις πλείστες των περιπτώσεων, τα μέταλλα που είχαν υποστεί κατεργασία με σιλάνια και κατόπιν είχαν επικαλυφθεί με χρώμα(βερνίκι) μπορούσαν να αντέξουν σε τεστ αλατονέφωσης 1000h χωρίς να υπάρχει απώλεια χρώματος, φυσαλίδες ή διάβρωση από κάτω. Οι επικαλύψεις που είναι συμβατές με τα σιλάνια είναι εποξειδικές ρητίνες, πολυουρεθάνες, πολυεστέρες, και ακρυλικά.(P1'5-9)Σε περιπτώσεις που δεν χρησιμοποιούνται επικαλύψεις λίγα μόνο σιλάνια δίνουν αποδεκτά αποτελέσματα αντιδιαβρωτικής προστασίας, όπως τα δι-θειο-σιλάνια και το BTSE, που προστατεύουν αποτελεσματικά το κράμα αλουμινίου AA2024-T3. Η αποτελεσματικότητα του δι-θειο-σιλανίου βρέθηκε συγκρίσιμη με αυτήν της χρωμίωσης σε δοκίμια AA2024-T3 για τεστ αλατονέφωσης 360h (ASTM B117) [159].

Ο μηχανισμός της αντιδιαβρωτικής προστασίας που παρέχεται από τα μονοσιλάνια στα μέταλλα έχει μελετηθεί διεξοδικά [160-162] αλλά οι αντίστοιχες μελέτες για τα δι-σιλάνια είναι πιο λίγες[163]. Οι Petrunin et al (P1'10) μελέτησαν το μηχανισμό, σχηματισμού αντιδιαβρωτικής προστασίας μονοστοιβάδων στην επιφάνεια του μετάλλου χρησιμοποιώντας διαφορετικά σιλάνια ως παράγοντες σύζευξης (π.χ. VS,

γ6PS και γAPS) (γ6PS : γ-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο $\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ και γ-APS: γ-αμινοπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο $\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) . Ανέφεραν λοιπόν ότι δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί των σιλανίων με την μεταλλική επιφάνεια (AlOSi δεσμοί) παρουσία ροφημένου νερού πάνω στην επιφάνεια του Al. Η παρουσία της μονοστοιβάδας σιλανίου στο Al ελαττώνει τη ρόφηση του νερού στην επιφάνεια και εμποδίζει την ενυδάτωση του φιλμ των μεταλλικών οξειδίων. Μια θετικά φορτισμένη στοιβάδα π.χ. φιλμ γ-APS ενεργοποιεί την τοπική διάβρωση των μετάλλων σε περιβάλλον χλωροϊόντων, λόγω της ρόφησης των χλωροϊόντων στην μεταλλική επιφάνεια. Οι Beccavia και Chiarattini [161] ανέφεραν ότι το MAOS (μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο) παρουσίασε καλή αντιδιαβρωτική προστασία για το Al σε διαλύματα NaCl. Το καλό αποτέλεσμα αποδίδεται στο συνεργιστικό φαινόμενο των οξειδίων του Al και των ενώσεων Al-σιλοξανίων που σχηματίζονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ σιλανολών και οξειδίων του Al , που σχηματίζουν ένα πολυμερικό παθητικό φιλμ που εμποδίζει την διάχυση των ιόντων. Οι Underhill και Duquesnay [162] μέτρησαν την αντοχή στη διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου 7075-T6 και 2024-T3 που είχαν κατεργαστεί με διάφορα σιλάνια, όπως γ-6PS και MPS (μερκαπτοτριμεθόξυσιλοσιλάνιο $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Διαπίστωσαν ότι το MPS έδειξε αυξημένη αντοχή στη διάβρωση σε σύγκριση με άλλα σιλάνια. Η πρωτοποριακή δουλειά του Subramanian και VanOoij [151] σε δι-σιλάνια έδειξε, ότι η κατεργασία του σιδήρου με BTSE τον ενισχύει αποτελεσματικά έναντι της διάβρωσης.

Οι Danqing Zhu et al [164] έδειξαν, ότι η κατεργασία του κράματος αλουμινίου AA2024-T3 με δι-[3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλ]τετρασουλφίδιο $[(\text{H}_2\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ το προστατεύει αποτελεσματικά σε διαλύματα NaCl. Τα αποτελέσματα έδειξαν το σχηματισμό μιας πυκνής διεπιφανειακής στοιβάδας, που δημιουργήθηκε μεταξύ του φιλμ του σιλανίου και του οξειδίου του Al, στην οποία αποδίδεται η προστασία από τη διάβρωση του AA2024T3. Ο σχηματισμός αυτής της διεπιφανειακής στοιβάδας περιορίζει σημαντικά την δημιουργία βελονισμού, γιατί καθυστερεί τη μεταφορά των προϊόντων διάβρωσης αλλά και μπλοκάρει αποτελεσματικά τις καθοδικές περιοχές, στις οποίες μπορεί να γίνουν καθοδικές αντιδράσεις , στην επιφάνεια του AA2024T3 λόγω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών Al-O-Si στην διεπιφάνεια.

Η χρήση των δι-σιλανίων παρέχει μεγαλύτερη προστασία στη μεταλλική επιφάνεια ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με μονοσιλάνια. Αυτό συμβαίνει γιατί σχηματίζονται περισσότεροι Si-O-Si δεσμοί κατά τη συμπύκνωση.

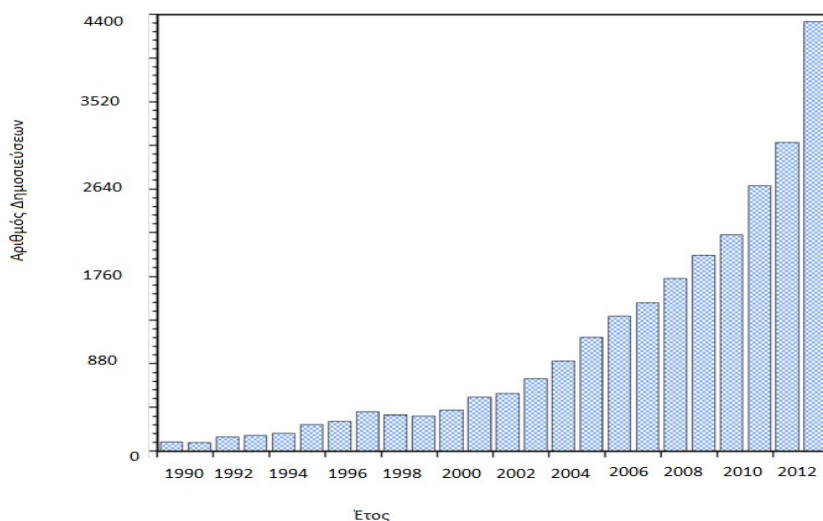
Υβριδικές (ΟΙΗ) sol-gel επικαλύψεις για προστασία από διάβρωση

Ειδικοί τύποι ΟΙΗ υλικών έχουν αναπτυχθεί και ονομασθεί είτε ως ORMOSILS (Organically Modified Silicates) είτε ως OMOCERS (Organically Modified Ceramics).

Η δομή των υβριδίων μεγιστοποιεί την αποτελεσματικότητά τους εναντίων της διάβρωσης καθώς και τις ιδιότητές τους για πρωτογενείς τεχνολογικές ανάγκες [165].

Τη μεγάλη εφαρμογή που βρίσκουν αυτά τα υλικά και το αντίστοιχο επιστημονικό ενδιαφέρον αποδεικνύεται από τον αριθμό των σχετικών άρθρων 21.000 από το 1990 έως το 2015, σύμφωνα με το Science Direct , Springer link, ECS Digital Library και ACS Publications με λέξεις κλειδιά "hybrid" και "sol-gel".

Όπως φαίνεται στην εικόνα ο αριθμός των δημοσιεύσεων το 2013 είναι περίπου 45 φορές ο αριθμός των αντίστοιχων του 1990. Εξάλλου από το 2000 έως σήμερα έχουν γραφτεί 10 άρθρα ανασκόπησης.



Εικόνα 14: Διάγραμμα επιστημονικών δημοσιεύσεων που δημοσιευθήκαν από το 1990 έως το 2013 που βρέθηκαν στο Science Direct, Springealink, ECS digital Library, και ACS χρησιμοποιώντας τις λέξεις κλειδιά Υβριδικές Οργανικές -Ανόργανες επικαλύψεις . [4]

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κινητική και την ισορροπία της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης του BTSE στο διάλυμα είναι : οι χαρακτηριστικές ομάδες , η συγκέντρωση των σιλανίων και του νερού , το pH του διαλύματος , η θερμοκρασία του και η γήρανση του διαλύματος . Η ταχύτητα της υδρόλυσης αυξάνει με την ποσότητα του νερού , ενώ αυτή της συμπύκνωσης είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης του BTSE. Αύξηση της θερμοκρασίας , όπως και γήρανση του διαλύματος οδηγούν σε αυξημένες ταχύτητες της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης [50,108,143,144,146-148,155,165-177] . Προγενέστερες εργασίες με BTSE[105,177,178] έγιναν σε διαλύματα μεθανόλης λόγω της μικρής

διαλυτότητας του BTSE στο νερό . Όμως η χρήση της μεθανόλης είναι επικίνδυνη για την υγεία και οδηγεί στο σχηματισμό μεγάλου αριθμού μονομερών που απορροφώνται από ζώντες οργανισμούς . Έτσι για βιομηχανικές εφαρμογές προτιμώνται τα υδατικά διαλύματα BTSE.

Διαλύματα BTSE χωρίς μεθανόλη χρησιμοποιήθηκαν [179,180] και συγκρίθηκαν με διαλύματα μεθανόλης [181] . Από την εργασία [181] προέκυψε ότι στα υδατικά διαλύματα παράγονται περισσότερα είδη υψηλού μοριακού βάρους κατά τη συμπύκνωση απ'ότι στα διαλύματα μεθανόλης . Αυτό αποδεικνύει ότι το υδατικό διάλυμα είναι λιγότερο δραστικό , αλλά δεν δημιουργεί προβλήματα υγείας . Η δομή όμως του φιλμ των σιλανίων ήταν αρκετά όμοια και στα δυο διαλύματα . Σε άλλη εργασία (P5) αποδुकνιεται ότι είναι δυνατή η χρησιμοποίηση υδατικού διαλύματος BTSE με ενισχυτικό νανοσωματίδια CeO_2 προς σχηματισμό φιλμ σιλανίων πάχους $<100nm$. Όλες αυτές οι ιδιότητες καθιστούν την περίπτωση αυτή BTSE / H_2O / CeO_2 βιομηχανικά εφικτή για την προστασία του Al , με μειωμένο κόστος και βάρος υλικού αλλά και χωρίς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Υδατικά διαλύματα σιλανίων έχουν χρησιμοποιηθεί με ικανοποιητικά αποτελέσματα για την προστασία του χάλυβα (P6) . Στην περίπτωση αυτή , υδατικό διάλυμα του 3-γλυκιδοξυπροπυλ σιλανίου (6PTMS) προστέθηκε σε εποξειδική ρητίνη και με το μίγμα καλύφθηκαν δοκίμια χάλυβα με ψεκασμό χωρίς αέρα.

Συνήθως για την προστασία των χαλύβων και των ανοξειδωτων χρησιμοποιούνται επικαλύψεις διαφόρων σιλανίων , κυρίως με οργανικούς διαλυτές ή και νερό , αλλά σχεδόν πάντα προστίθενται σ'αυτές ως ενισχυτικά της δράσης τους (αντιδιαβρωτικής και αυτό ίασης) ενώσεις όπως $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, CeO_2 [183,185,177]. Τα ενισχυτικά αυτά προτίθενται στο sol-gel των σιλανίων και έτσι συνδυάζεται η ιδιότητα φράγματος των sol-gel επικαλύψεων με τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες των ιόντων δημητρίου [185-193] . Η αντιδιαβρωτική δράση των ιόντων δημητρίου οφείλεται , στην όδευση των ιόντων αυτών στην επικάλυψη προς τα σημεία της "επίθεσης" (ατέλειες ή ρωγμες) λαοί παθητικοποιούν το σημείο. Δηλαδή τα ιόντα δημητρίου δρουν ως καθοδικοί αναστολείς διάβρωσης σε ενεργά σημεία λόγω καθίζησης αδιάλυτου υδροξειδίου του δημητρίου σε περιχες υψηλού pH [193,194]. Η ερμηνεία της αντιδιαβρωτικής δράσης των ενώσεων του δημητρίου βρίσκεται στις αντιδράσεις των ιόντων δημητρίου III και IV και του Ιόνιος χρωμίου (στην περίπτωση του ανοξειδωτου χάλυβα A/5/304) με τα υδροξύλια προς σχηματισμό υδροξειδίων σε καθοδικές περιοχές και δρουν ως φράγμα στην είσοδο του οξυγόνου [195,190].

Σε άλλη εργασία [196] αναφέρεται ότι η δράση νανοσωματιδίων CeO_2 ενισχύθηκε, από ιόντα $Ce(III)$, στην αντιδιαβρωτική δράση υβριδικών σιλανιούχων επικαλύψεων στη περίπτωση γαλβανισμένου χάλυβα.

Σε sol-gel επικαλύψεις σιλανίων αναγνωρίστηκαν ιδιότητες αυτόιασης ήδη διαβρωμένων περιοχών, προσδίδοντας μακροχρόνια προστασία από τη διάβρωση [186,196].

Όταν $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και CeO_2 προστίθεται σε διάλυμα όργανοσιλανίου σχηματίζεται διαφανές φιλμ Ce /σιλανίων χωρίς ατέλειες ή ρωγμές. Πρόκειται για λεία νανοδομημένη επιφάνεια με μικρή ετερογένεια στο πάχος της επικάλυψης. Η αποτελεσματικότητα του φιλμ Ce /σιλανίου αποδείχτηκε και στη περίπτωση δειγμάτων με χαρακώσεις [183], ιδιαίτερα τα νανοσωματίδια CeO_2 λόγω του ότι συμπλέκονται με αλλά είδη, ενισχύουν το παθητικό φιλμ δηλαδή τα σωματίδια λειτουργούν με μηχανισμό ανοδικής αναστολής.

Αντίθετα η χρήση αμινοσιλανίων και συγκεκριμένα των γ-αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλανίων (γ -APS) σε γαλβανισμένο χάλυβα [197] παρέχει πρόσκαιρη προστασία στο υπόστρωμα μέσω του σχηματισμού του γνωστού υμενίου που αυξάνει την ανοδική πόλωση του συστήματος. Παρατηρήθηκε, ότι η χημική σύσταση του φιλμ άλλαξε από τα πρώτα στάδια εμβαπτισης σε διλήμματα $NaCl$.

Συνδυασμός υδρολυμένων τετρααιθοξυσιλανίου (TEUS) με εποξύ ρητίνη (διγυκιδυλαιθέρας της διφαινόλης A DGEBA) που στη συνέχεια τροποποιήθηκε με 3 αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνιο (APTES) χρησιμοποιήθηκε ως επικάλυψη μαλακού χάλυβα (P9). Βρέθηκε ότι ο συνδυασμός αυτός αυξάνει την πρόσφυση κατά 30-40%, την μικροσκληρότητα του φιλμ και την αντοχή στη διάβρωση. Το τελευταίο οφείλεται στο σχηματισμό μιας ενδιάμεσης στοιβάδας SiO_2 στην διεπιφάνεια επικάλυψης-υποστρώματος.

2.4.1. Προστασία χαλύβων με OIH sol-gel επικαλύψεις σιλανίων

Ο χάλυβας, τόσο ο κοινός όσο και ο ανοξείδωτος χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές και κατασκευαστικές εφαρμογές λόγω των μηχανικών και αντιδιαβρωτικών τους ιδιοτήτων. Παρόλ'αυτά διαβρώνονται παρουσία αλογονοϊόντων.

Οι επικαλύψεις με ανόργανα οξείδια [SiO_2 (304SS), ZrO_2 (304SS), Al_2O_3 (316SS), TiO_2 (χάλυβας) και CeO_2] μπορούν να παρέξουν σε πολλαπλές στρώσεις καλή προστασία στο μεταλλικό υπόστρωμα λόγω της πολύ καλής τους χημικής σταθερότητας. Το ίδιο ισχύει και για μίγματα οξειδίων 70% SiO_2 -30% TiO_2 , 75% SiO_2 - 25% Al_2O_3 (316SS) και $CaO-P_2O_5$ ή $SiO_2-CaO-P_2S$ (316SS).

Υπάρχουν όμως μειονεκτήματα στη χρήση των παραπάνω όπως 1) τα φιλμ των οξειδίων είναι εύθραπτα και φιλμ με πάχος >1 μm είναι δύσκολο να επιτευχθούν χωρίς σπασίματα (cracking) 2) απαιτούνται σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (400°C -800°C) για να επιτευχθούν καλές ιδιότητες.

Στον πίνακα εμφανίζονται με χρονολογική των δημοσιεύσεων οι επικαλύψεις για υπόστρωμα χάλυβα. Όπως προκύπτει από τις μελέτες αυτές, οι επικαλύψεις sol-gel σε υπόστρωμα χάλυβα (ανοξειδωτού, απλού ή επιψευδαργυρωμένου χάλυβα) παρέχουν αντιδιαβρωτική προστασία σε περιβάλλοντα των εφαρμογών και λειτουργίας.

Οι Chou et al [75,76] , παρασκεύασαν υβριδικά λύματα (sols) με συμπολυμερισμό TEOS και MAPTS με μια πορεία δύο σταδίων όξινης κατάλυσης. Η υβριδική επικάλυψη, με εμβάπτιση αποτέθηκε σε ανοξειδωτο χάλυβα 304 και 316 και αναπτήθηκε στους 300° C για 30min. Η επικάλυψη που προέκυψε ήταν πυκνή, ομοιόμορφη και χωρίς ατέλειες με εξαιρετικές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες λόγω του πυκνού φυσικού φράγματος που χώριζε την άνοδο από την κάθοδο.

Οι Jianguo et al [77] αναφέρουν, ότι οι υβριδικές επικαλύψεις TEOS-MAPTS ήταν ομοιόμορφες, χωρίς σπασίματα στην επιφάνεια. Οι Duran et al [78] χρησιμοποίησαν TEOS και MTES προς σχηματισμό υβριδικής επικάλυψης πάχους περίπου 4μm με καταλύτη, και διαπίστωσαν, ότι οι μηχανισμοί διάβρωσης στον επικαλυμένο με sol-gel γαλβανισμένο χάλυβα δεν άλλαξαν σε σχέση με τον ακάλυπτο. Η επικάλυψη sol-gel παρείχε προστασία στην υποκείμενη επικάλυψη του ψευδαργύρου καθώς και του χάλυβα.

Οι Castro et al [79] παρασκεύασαν με εμβάπτιση και ηλεκτροαπόθεση επικαλύψεις ομογενείς, χωρίς σπασίματα, με καταλύτη TEOS και MTES. Η ηλεκτροαπόθεση έδωσε επικαλύψεις μεγαλύτερου πάχους με ενισχυμένη αντίσταση στη διάβρωση του ανοξειδωτού χάλυβα 304. Πρόσφατα [80]έγιναν sol-gel επικαλύψεις με MTES και TEOS για ανοξειδωτο χάλυβα 316-L με διαφορετικούς MTES/TEOS γραμμομοριακούς λόγους.

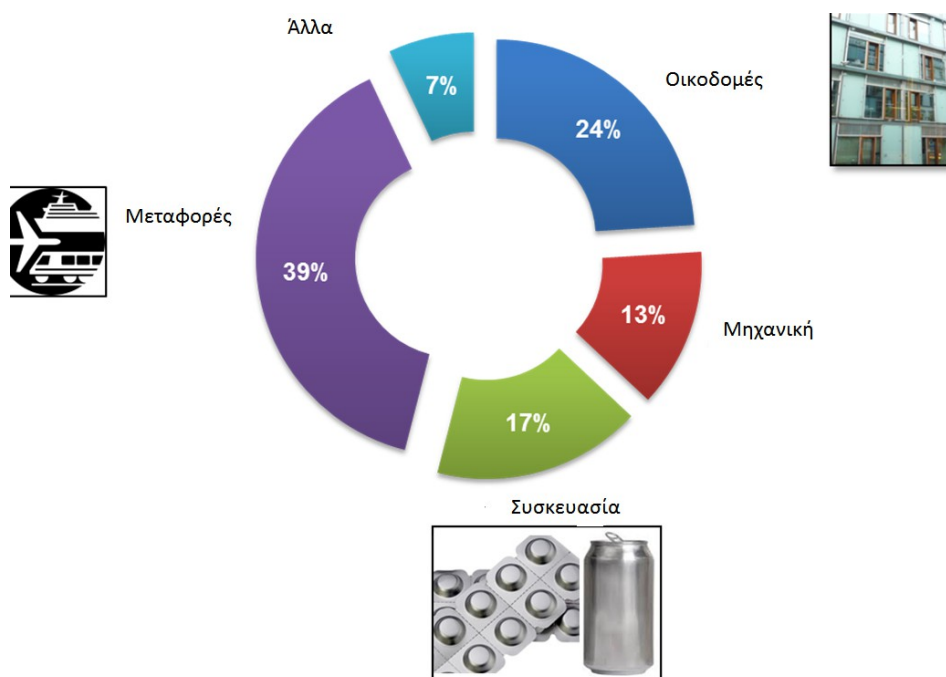
Οι Quian et al, πειραματίστηκαν με υβριδικές επικαλύψεις συντηρημένες με προ-υδρολυμένο αμινο-σιλοξάνιο σε ανθρακούχο χάλυβα, οι οποίες επέδειξαν καλή αντίσταση στη διάβρωση σε αλκαλικό, όξινο καθώς και σε περιβάλλον άλατος.[81]

Γενικά στην πιο πρόσφατη βιβλιογραφία, από το 2013 έως το2015 ακολουθείται μια τάση να χρησιμοποιούνται υποστρώματα χάλυβα TEOS, MAPTS και MTES.

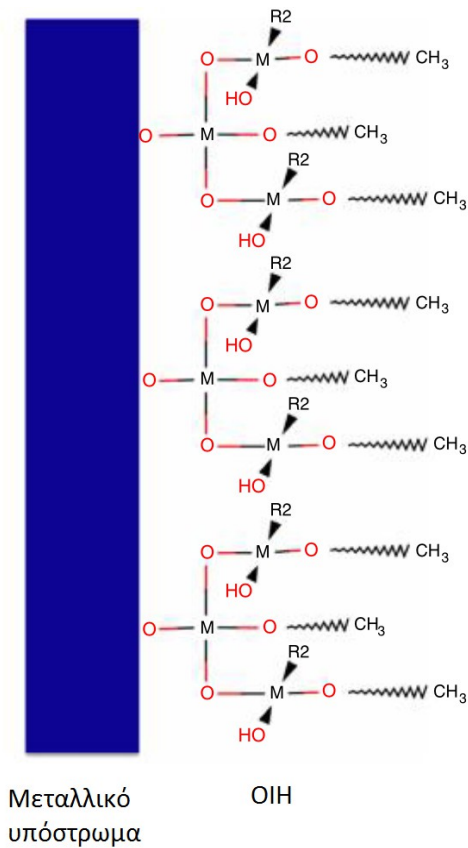
2.4.2. Προστασία αλουμινίου με OIH sol-gel επικαλύψεις σιτανίων

Το αλουμίνιο και τα κράματά του αποτελούν αντικείμενο μελέτης για τη διάβρωση λόγω των ευρύτατων εφαρμογών τους. Το χαμηλό κόστος, το μικρό βάρος, η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά του καθιστούν

το αλουμίνιο πολύ σημαντικό για τη βιομηχανία και την οικονομία(Βλ. Εικόνα) [82]. Πολλές από τις εφαρμογές του οφείλονται στην φυσική τάση του μετάλλου να σχηματίζει παθητικό στρώμα Al_2O_3 , το οποίο μπορεί να σχηματιστεί και με ανοδίωση του υποστρώματος. Παρόλα αυτά το παθητικό αυτό στρώμα καταστρέφεται σε περιβάλλοντα που έχουν χλωριόντα και εμφανίζεται διάβρωση με βελονισμούς. Η μέχρι πρόσφατα συνήθης κατεργασία του Al με εξασθενές Cr ήταν πολύ αποτελεσματική, λόγω όμως των απαγορεύσεων των διεθνών οργανισμών για την υγεία και το περιβάλλον από το 1998 και μετά μελετήθηκε η χρήση ΟΙΗ κατηγορίας II sol-gel επικαλύψεων, λόγω και των πολύ σταθερών δεσμών Si-O-Al μεταξύ του ανόργανου συστατικού και του παθητικού στρώματος Al_2O_3 [83].



Εικόνα 15 : Ποσοστά χρήσης προϊόντων αλουμινίου στην Ευρώπη. (Δεδομένα 2013) [82]



M: Στοιχείο που σχηματίζει δίκτυο όπως Si, Ti, Zr, Al, B, κ.τ.λ.

R₂: Τυπικό αλκύλιο

Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπιδράσεων μεταξύ OIHs κατηγορίας II και μεταλλικού υποστρώματος [14]

Στον πίνακα περιέχονται όλες οι πληροφορίες που πηγάζουν από τις δημοσιεύσεις, με OIH κατηγορίας II sol-gel επικαλύψεις με σιλοξάνια (δηλ. τουλάχιστον μια πρόδρομη ένωση είναι σιλοξάνιο) και έχουν δοκιμαστεί σε υπόστρωμα Al ή κραμάτων του.

Πίνακας 4 : Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αλκοξυσιλάνια ως πρόδρομες ενώσεις για επικαλύψεις προστασίας sol-gel [84]

Σύντμηση	Χημικό Όνομα	Χαρακτηριστική Ομάδα
TEOS	Τετρααιθυλ ορθοπυριτικά	
TMOS	Τετραμεθυλ ορθοπυριτικά	
MTES	Μεθυλ τριαιθόξυ σιλάνιο	μεθυλ
MTMS	Μεθυλ τριμέθοξυ σιλάνιο	μεθυλ
VTMS	Βυνιλ τριμέθοξυ σιλάνιο	βυνιλ
PTMS	Φαινυλ τριμέθοξυ σιλάνιο	φαινυλ
PHS	Διαιθυλ φωσφορώδες αιθύλ τριμέθυλοσιλάνιο	φωσφορώδες
APS	3-Αμινοπροπυλ τριμεθοξυσιλάνιο	αμινο
AEAPS	3-(2-Αμινοαιθυλ) αμινοπροπυλ τριμεθοξυσιλάνιο	αμινο
GPTMS	3-γλυκιδοξυπροπυλ τριμεθοξυσιλάνιο	γλυκιδο
MAPTS	γ- μεθακρυλοξυπροπυλ τριμεθοξυσιλάνιο	μαθακρυλοξυ
MPTMS	γ- μερκαπτοπροπυλ τριμεθοξυσιλάνιο	μερκαπτο
BTSTS	Δις-[3-(τριαιθοξυσιλυλ)-προπυλ]τετρασουλφιδιο	σουλφιδιο

2.4.3. Προστασία χαλκού με OIH sol-gel επικαλύψεις σιλανίων

Ο χαλκός και τα κράματα του είναι ευμετάβλητα υλικά. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογές στην γλυπτική ,στη κατασκευή εργαλείων και αντικειμένων κουζίνας, στους σωλήνες ανταλλαγής θερμότητας ,βαλβίδες καθώς και σε συστήματα σωληνώσεων θαλάσσιου και γλυκού νερού λόγω της χαμηλής τους χημικής δραστηριότητας. Ο χαλκός επιδεικνύει άριστη αντιδιαβρωτική συμπεριφορά υψηλή μηχανική αντοχή , υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία και αντοχή εφ' όρου ζωής στην αποικοδόμηση λόγω UV. Παρόλα αυτά σε υγρά περιβάλλοντα η διάβρωση του επιταχύνεται με σχηματισμό βλαβερών υδροξειδίων και άλλων ενώσεων. Οι OIH sol gel

επικαλύψεις έχουν διερευνηθεί και για τη προστασία του χαλκού . Στον πίνακα (Table4π1 σελ 336)

Table 4: Corrosion protective sol–gel coatings on Cu and Mg substrates

Επικαλύψεις SiO₂ sol-gel αναφέρονται ως στιβάδα φράγματα πάνω σε χαλκό [85-87] αλλά η επικάλυψη ξεφλουδίζει όταν η θερμοκρασία ανέρχεται στους 4000 C λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής του SiO₂ και του χαλκού . Άλλοι ερευνητές ο Boysen et al [88]επικάλυψη το χαλκό με μίγμα SiO₂-ZnO₂ προκειμένου να ξεπεραστούν τα προβλήματα προσφυγής της διεπιφάνειας και σταθερότητας λόγω του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής του ZnO₂. Σύμφωνα με εικόνες του SEM η επιφάνεια της επικάλυψης ήταν ομοιόμορφη , χωρίς ατέλειες και με καλή προσφυση στην επιφάνεια του υποστρώματος .

Ο Beschlar et al [89] αναφέρει ότι χρησιμοποιούνται ως πρόδρομοι GPTMS και MTMS για σχηματισμό υβριδικής sol gel επικάλυψης πάνω σε χαλκό και μπρούτζο . Οι επικαλύψεις είχαν ισχυρή πρόσφυση στο υπόστρωμα και πάχος 5-10μ.Το SEM ότι δεν υπήρχαν σχεδόν καθόλου προϊόντα διάβρωσης μετά από έκθεση 2 ετών σε περιβάλλον θείου και υγρασίας. Η αντιδιαβρωτική προστασία ενισχύθηκε περαιτέρω με επίστρωση φθοροπολυμερές. Οι De Florian et al [90] έδειξαν το 2008, ότι το GPTMS δεν διεπιδρά με το φυσικό σχέδιο του χαλκού . Επιπλέον η 1,2,3 βενζυτραζόλη(BTAH,C₆H₅N₃) είναι αποτελεσματικός αναστολέας διάβρωσης για το χαλκό και τα κράματα του σε διαφορετικά περιβάλλοντα, όπως απεδείχθη από τους Finsgan και Milosev [91].

Γενικά δεν υπάρχουν αρκετές εργασίες με υβριδικές ΟΙΗ sol gel επικαλύψεις για το χαλκό και τα κράματα του .Αυτό μπορεί να οφείλεται σε αρκετούς λόγους. Το φυσικό οξειδίο του χαλκού είναι μηχανικά ασθενείς σε θερμοκρασία δωματίου και αποτελείται κυρίως από Cu₂O ή Cu₂O και CuO με πάχος μερικών νανόμετρων . Η στιβάδα του φυσικού οξειδίου δε διαβρέχεται εύκολα από το διάλυμα του λύματος [92] και έτσι η πρόσφυση ΟΙΗ sol gel και του υποστρώματος δεν είναι καλή . Εξάλλου η χρήση τους ΒΤΑΗ είναι ικανοποιητική και έτσι δεν υπάρχει ανάγκη για την εξεύρεση άλλων εναλλακτικών για αυτό το είδος υποστρωμάτων δηλαδή χαλκού και των κραμάτων του.

2.4.4. Προστασία μαγνησίου με ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεις σιλανίων

Το μαγνήσιο και τα κράματά του έχουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες, όπως υψηλό λόγο αντοχής/ βάρους , καλή θερμική αγωγιμότητα και πολλές σύγχρονες βιομηχανικές εφαρμογές. Εν τούτοις, το μαγνήσιο και τα κράματά του διαβρώνονται έντονα, και αυτό περιορίζει τις πρακτικές εφαρμογές του.

Τα κράματα του μαγνησίου χρησιμοποιούνται ως θυσιαζόμενες άνοδοι προκειμένου να προστατέψουν το χάλυβα από τη διάβρωση. Πρόσφατα έχουν δημιουργηθεί πολλά καινοτόμα κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική αλλά και στη βιομηχανία του αυτοκινήτου, λόγω της μεγάλης αντοχής τους και της χαμηλής πυκνότητάς τους.

Οι Tan et al [93] χρησιμοποίησαν μίγμα 68% κ.β. MAPTS, 2% MPTMS και 30% SiO₂ και έκαναν επικάλυψη πάχους 23μm χωρίς ατέλειες, που λειτούργησε άριστα ως φυσικό φράγμα για την διάβρωση. Οι Kramon et al [94] χρησιμοποίησαν διαιθυλοποφωσφορώδες τριαιθοξυσιλάνιο, PHS και βρήκαν ότι οι υποφωσφορώδεις ομάδες συνδέονται πολύ καλά με την επιφάνεια του μαγνησίου. Η αυξημένη αντοχή στη διάβρωση αποδίδεται στο συνδυασμό των ιδιοτήτων φράγματος της οργανοπυριτικής μήτρας και των ισχυρών δεσμών των υποφωσφορώδων ομάδων με το μαγνήσιο.

Και στην περίπτωση του μαγνησίου οι δημοσιεύσεις που αφορούν στη χρήση των υβριδικών sol-gel επικαλύψεων δεν έχει πολλές και σε ποσοστό 71% χρησιμοποιούν ως πρόδρομη ένωση το GPTMS σε συνδυασμό με άλλα σιλάνια όπως TMOS,TEOS,VTES καθώς και μίγμα DGEBA,APTES,APTMS,GPTMS,TMSPH.

Φαίνεται λοιπόν, ότι η έρευνα προσανατολίζεται στην βελτίωση των ιδιοτήτων των υπαρχόντων κραμάτων ή στη δημιουργία νέων.

2.4.5.Υπερ Αστάρι (Super Primer)

Η ιδέα παρασκευής ενός ασταριού (Primer) που θα τοποθετείται πάνω σε γυμνό μέταλλο, χωρίς καμία προ-κατεργασία, είναι εφικτή . Οι οργανικές πτητικές ενώσεις που περιέχονται στο primer είναι λίγες (χαμηλά επίπεδα

VOC), γιατί χρησιμοποιούνται υδατοδιασπειρόμενες οργανικές ρητίνες . Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των οργανοσιλανίων η προσφυγή των primer στο υπόστρωμα αλλά και στην υπερκείμενη επικάλυψη είναι εξαιρετική. Η αντιδιαβρωτική προστασία των superprimer ενισχύεται, με τη προσθήκη πηγμένων που περιέχουν αναστολείς διάβρωσης όπως φωσφορικού ψευδαργύρου. [206]

Τα σιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν για την Παρασκευή των superprimers είναι : α) το $[(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2-S-S-]_2$ δις[-3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλ]τετρασουλφιδιο (δι-θειούχο σιλάνιο) β) το δις-1,2 (τριαιθοξυσιλυλ) αιθάνια ,BTSE και γ) το 1,4- δις (τριμεθοξυσιλυλαιθυλ) βενζόλιο.

Για να κατανοήσουμε την σημασία ας δούμε την εικόνα [206]



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση συστήματος επικάλυψης με super-primer (υπέρ ασάρι) [207].

Περιορισμοί και προβλήματα στη χρήση των ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων για αντιδιαβρωτική προστασία.

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η υπάρχουσα γνώση για την διεργασία sol-gel και τις σχέσεις δομής/ιδιοτήτων είχαν εξαιρετική εξέλιξη. Συνεπώς, οι ερευνητικές προσπάθειες, σ' αυτήν την ιδιαίτερη περιοχή της επιστήμης των υλικών, έχουν αναπτυχθεί επιτρέποντας στους επιστήμονες να παράξουν νέα ΟΙΗ gel υλικά.

Παρά τα πλεονεκτήματα που έχει ο συνδυασμός διάφορων ιδιοτήτων, τα προβλήματα στη σύνθεση παραμένουν. Οι μεγαλύτεροι περιορισμοί της

διεργασίας sol-gel για επικαλύψεις μετάλλων είναι το ξεφλούδισμα, το σπάσιμο, η πρόσφυση και το περιορισμένο πάχος. Η ποιότητα της αντιδιαβρωτικής επικάλυψης [208] εξαρτάται από την ομοιόμορφη κατανομή στο υπόστρωμα και επιτυγχάνεται με τις θερμικές κατεργασίες που είναι κρίσιμοι παράγοντες, για την αποτελεσματικότητα της ΟΙΗ. Οι Latella et al [209] αναφέρουν, ότι η παρουσία στρώματος οξειδίων θερμικά αναπτυσσόμενων πάνω στο υπόστρωμα, πριν την απόθεση της ΟΙΗ sol-gel, είχε σημαντική επίδραση στην ποιότητα πρόσφυσης του φιλμ πάνω στο υπόστρωμα. Απέδειξαν επίσης, ότι η σχέση μεταξύ της δομής του φιλμ και των μηχανικών ιδιοτήτων των επικαλύψεων επηρεάζεται από τη φύση και τα χαρακτηριστικά του οργανικού υποκαταστάτη.

Άλλος περιοριστικός παράγοντας είναι η μέθοδος απόθεσης, γιατί κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την αποτελεσματικότητα της ΟΙΗ επικάλυψης. Κάποιοι ερευνητές απέδειξαν, ότι η τεχνική της ηλεκτροαπόθεσης οδήγησε σε μεγάλου πάχους, χωρίς σπασίματα, επικαλύψεις συγκρινόμενες με αυτές άλλων μεθόδων (εμβάπτιση ή spin coating) [210,211]. Οι Castro et al [212] συνδύασαν τη μέθοδο sol-gel με ηλεκτροαπόθεση και απέτυχαν μετά τη ξήρανση, ενώ με φρύξη στους 500°C για 30 min οι επικαλύψεις πάχους 12μm, χωρίς σπασίματα και με εμφάνιση γυαλιού.

Αν η ελεγχθείσα μέθοδος απόθεσης, δεν είναι η ενδεδειγμένη ακόμα κι αν το ΟΙΗ υλικό έχει εξαιρετες ιδιότητες φράγματος, η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης είναι αμφιλεγόμενη. Οι υπάρχουσες μέθοδοι δεν εξασφαλίζουν πλήρως ομοιόμορφες επικαλύψεις, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται η εμβάπτιση για την απόθεση ΟΙΗ gel χαμηλού ιξώδους.

Ένα άλλο πρόβλημα που τίθεται από τη βιομηχανία που πιθανόν να χρησιμοποιήσει αυτά τα προϊόντα, είναι ότι δεν είναι εύκολη η εκτίμηση της συμπεριφοράς των επικαλύψεων όταν εκτεθούν στο περιβάλλον. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως υπόγειες σωληνώσεις ή δεξαμενές αποθήκευσης, η οπτική παρατήρηση είναι αδύνατη χωρίς τεράστιες προσπάθειες και κόστη.

Το 2001 ο Arkles δημοσίευσε μια εργασία για την εμπορικότητα των ΟΙΗ gel υλικών, και κατ'αυτόν, τα υλικά αυτά έχουν βιωσιμότητα στην αγορά είτε γιατί έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες και επομένως νέες εφαρμογές είτε έχουν σημαντικά καλύτερη σχέση κόστους/αποτελεσματικότητας από τα ήδη υπάρχοντα/ χρησιμοποιούμενα υλικά.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι μέχρι σήμερα δεν υπάρχει βιομηχανική ή ακαδημαϊκή έρευνα για τις επικαλύψεις ΟΙΗ sol-gel με τα ίδια κόστη παραγωγής και με τις ίδιες ή καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε σχέση με τις παραδοσιακές κατεργασίες (χρωμίωση και φωσφάτωση). Επίσης δεν υπάρχει συστηματική θεωρητική και πειραματικά προσέγγιση

για το πώς μπορεί να βελτιωθεί η βιωσιμότητα, αποτελεσματικότητα και σταθερότητα των ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων και απ'ότι φαίνεται δεν θα γίνει σύντομα.

Η παρούσα κατάσταση απαιτεί περαιτέρω έρευνα και καινοτόμες προσπάθειες, που θα εγγυώνται την επιτυχή εφαρμογή των ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων ως προστασία των μετάλλων από τη διάβρωση.

2.5 Εφαρμογές ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων στα τρόφιμα

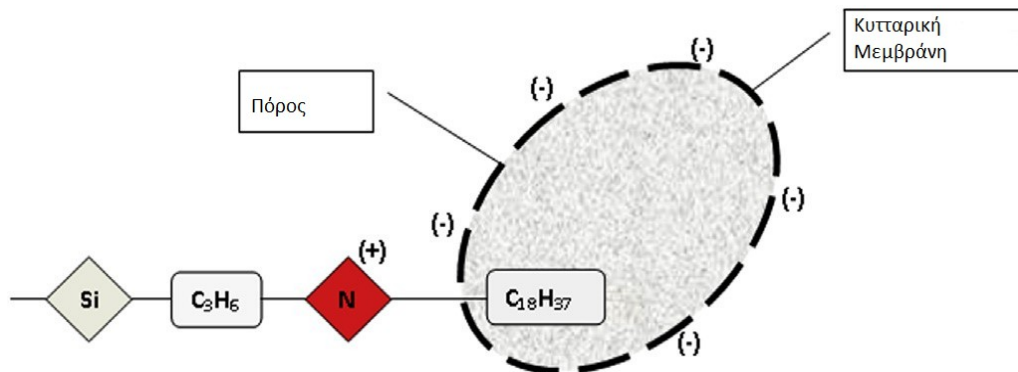
Βακτήρια , μύκητες , φύκια και άλλοι οργανισμοί μπορούν να προσκολληθούν σε στερεές επιφάνειες και να σχηματίσουν βιοφίλμ . Στη βιομηχανία τροφίμων δημιουργούνται προβλήματα λόγο μολύνσεων και αποικιών μικροοργανισμών . Τα προβλήματα μπορεί να είναι μικρά όπως μια οσμή έως σημαντικές μολύνσεις των τροφίμων . Η απομάκρυνση ακόμα και ο έλεγχος του βιοφίλμ , μετά τον σχηματισμό του είναι δύσκολος . Έτσι είναι προτιμότερο να ελέγχεται ο σχηματισμός του βιοφίλμ πριν καν αρχίσει [213] Για να προληφθεί ο σχηματισμός του βιοφίλμ , είναι σημαντικός ο έλεγχος της προσκόλλησης και της αποικιοποίησης των μικροοργανισμών πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος . μια από τις προτεινόμενες μεθόδους είναι η τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της επιφάνειας ώστε να ελαχιστοποιηθεί ή να ελαττωθεί η έλξη της επιφάνειας προς τον μικροοργανισμό και έτσι ελέγχεται η προσκόλλησή της σε αυτή . Αν εισαχθεί μια αντιμικροβιακή ουσία μπορεί να δημιουργηθεί μικροβιακή αντίσταση .

Ένα κατάλληλο μικροβιοκτόνο μπορεί να επιλεγεί και να προστεθεί στα πολυμερή κατά τη παρασκευή τους . Οι αντιμικροβιακές επιφάνειες μπορεί να προλάβουν επιμολύνσεις σε τρόφιμα και ποτά αλλά δε πρέπει να αντικαταστήσουν τις πρακτικές υγιεινής κατά την παραγωγή [214].

Μια από τις πιο καθιερωμένες και επιτυχείς χρήσεις είναι αυτή των οργανό-σιλανίων για την πρόληψη του σχηματισμού βιοφίλμ . Η χρήση κατάλληλου οργανο-σιλανίου τεταρτοταγούς αμίνης παρέχει αντιμικροβιακή προστασία διάρκειας έναντι πολλών μικροοργανισμών [215]. Πολλές διεθνείς εταιρείες έχουν κατοχυρώσει πατέντες με διάφορους τύπους οργανο-σιλανίων . Εδώ και δεκαετίες διατίθεται στην αγορά οργανο-σιλάνια με δραστική ομάδα το οκταδεκύλιο . Από τη δεκαετία του 1960 οι ερευνητές βρήκαν ότι τα οργανο-σιλάνια συνδέονται με το υπόστρωμα με δεσμούς Si-O .

Ο μηχανισμός δράσης του μονομερούς , όταν εφαρμόζεται σε επιφάνειες και πολυμερίζεται , είναι ότι παρέχει μία αντιμικροβιακή δράση που οφείλεται στην ιοντική σύζευξη (η κυτταρικές μεμβράνες έχουν αρνητικό φορτίο) και λιποφιλική έλξη (ο άνθρακας C18 συνδέεται με τη

λιποπρωτεΐνη της μεμβράνης) που οδηγούν στο σπάσιμο και την καταστροφή του μικροβιακού κυττάρου . Η κυτταρική μεμβράνη χάνει το ηλεκτροχημικό της δυναμικό και το κυτόπλασμα ελευθερώνεται οπότε επέρχεται πλήρης καταστροφή των μικροβιακών κυττάρων [216].



Εικόνα 16: Διαταραχή της κυτταρικής μεμβράνης μέσω φυσικών και ιοντικών φαινομένων.

Από τα μέσα της δεκαετίας του 1960 η αντιμικροβιακή δράση σιλανίων {3-(τριμεθοξυσιλυλ)προπυλδιμεθυλοοκταδεκυλ} χλωριούχο αμμώνιο μελετήθηκε σε πληθώρα κατεργασμένων επιφανειών. Έτσι αποδείχθηκε η αντιβακτηριακή δράση τους απέναντι σε βακτήρια gram αρνητικά (*Escherichia coli*) gram θετικά (χρυσίζων σταφυλόκοκκος) . Οι ίδιες μελέτες έγιναν κα σε ένα ευρύ φάσμα σπορίων , μυκήτων ή φυκιών και απέδειξαν την αντιμικροβιακή δράση των σιλανίων [198].

Έτσι υιοθετήθηκε η χρήση της χημείας των σιλανίων και κυρίων των τεταρτοταγών αμμωνιακών αλάτων , που έχουν αντιβακτηριακές ιδιότητες, ως απολυμαντικά στη βιομηχανία των τροφίμων . Τα άλατα αυτά δρουν με σπάσιμο της κυτταρικής μεμβράνης και είναι αποτελεσματικά απέναντι σε μύκητες , αμοιβάδες και κάποιους ιούς [217,218].

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές εργασίες με διάφορα σελάνια , σε διάφορες επιφάνειες και με διαφορετικές τεχνικές και όλες απέδειξαν την αντιμικροβιακή δράση και τη δυνατότητα των ενώσεων αυτών να αποτρέψουν το σχηματισμό βιοφίλμ . Συνοπτικά τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών εμφανίζονται στον πίνακα [219].

Η χημεία των σιλανίων επιτρέπει τη πρόσφυση πρωτεϊνών σε στερεές επιφάνειες, αυτό συνήθως γίνεται με ρόφηση ή με αντίδραση των χημικών ομάδων των πρωτεϊνών του κυτταρικού τοιχώματος (που είναι κυρίως αμινομάδες και καρβοξυλομάδες) με επιφάνειες που έχουν

δραστικές ομάδες . Σε κάθε περίπτωση η πρωτεΐνη προσκολλάται στην επιφάνεια με τυχαίο προσανατολισμό [220-221] . Η αντίδραση που πρέπει να γίνει στην περίπτωση αυτή και να οδηγήσει σε ομοιοπολικό δεσμό απαιτεί δύο δραστικές ομάδες στην πρωτεΐνη και στην επιφάνεια. Η αντίδραση μεταξύ των δύο αυτών ομάδων είναι πολύ χημειοεκλεκτική και επιπλέον πρέπει να γίνεται σε φυσιολογικές συνθήκες δηλαδή σε υδατικά διαλύματα με pH 7 για να μην καταστραφούν οι πρωτεΐνες .

Η μικροβιακή ακινητοποίηση πάνω σε στερεές επιφάνειες είναι σχετικά απλοί , χαμηλού κόστους , γρήγοροι και έτσι δημοφιλής διεργασία . Τα οργανο-σιλάνια έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση διάφορων βιομορίων σε διάφορα υλικά όπως , γυαλί , πυριτία ή quartz [222-227].

Η ακινητοποίηση των βιομορίων σε πυριτικά γυαλιά γίνεται με τη μέθοδο sol- gel που στο τέλος το sol- gel είναι ένα σταθερό και ανθεκτικό δίκτυο με πόρους < 1μ και πολυμερικές αλυσίδες με μέσο μήκος >1μ [228] . Με τη πρόσφυσή τους σε αδρανές υλικό τα βιομόρια γίνονται αδιάλυτα , αλλά διατηρούν την καταλυτική τους δράση και έτσι επιμηκύνεται η χρήσιμη ζωή τους .

Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην βιοτεχνολογία (διεργασίες ζύμωσης , βιοαποικοδόμιση) καθώς και στην περίπτωση των χημικοθεραπευτικών φαρμάκων και στις εφαρμογές των βιοαισθητήρων [230-231].

Η ακινητοποίηση των μικροοργανισμών εφαρμόζεται επιτυχώς στην περίπτωση των ζυμών (ζυμομύκητες) στη βιομηχανία ζυμώσεων [232,233].

Ακινητοποιημένα συστήματα ζυμών έχουν χρησιμοποιηθεί σε αιθανολικές ζυμώσεις σε διάφορα στερεά υποστρώματα [234-237].

Η προσκόλληση των ζυμών σε επιφάνειες είναι το πρώτο στάδιο της ακινητοποίησης και προκύπτει από πολύπλοκες φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κυττάρου , της επιφάνειας και της υγρής φάσης . Εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας και των κυττάρων (επιφανειακό φορτίο , υδροφοβικότητα , δραστικές ομάδες , ιδιότητες δότη – λήπτη ηλεκτρονίων , πορώδες και τραχύτητα επιφάνειας) αλλά και από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (ιοντική ισχύς , θερμοκρασία και χρόνο επαφής)[238].

Η εφαρμογή των ακινητοποιημένων μικροοργανισμών στη βιοτεχνολογία αποτελεί αντικείμενο μελέτης πάνω από τριάντα χρόνια και έχει μεγάλο ενδιαφέρον , για επιστήμονες και τεχνολόγους .

Η ικανότητα των οργανο-σιλάνιων να προσκολλώνται πάνω σε διάφορες στερεές επιφάνειες είναι σημαντικό στη κυτταρική βιολογία και βιοφυσική και αποτελεί ισχυρό εργαλείο για πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού βιοφίλμ . Η κατεργασία

επιφανειών με σιλάνια είναι σημαντική στην αλυσίδα παραγωγής τροφίμων καθώς και στη βιομηχανία ζύμωσης .

Παρά το γεγονός ότι πολλά έχουν γίνει με τα σιλάνια , πρέπει να γίνουν περισσότερα ώστε να επεκταθεί η χρήση τους τη βιομηχανία τροφίμων κα ποτών.

2.6 Εφαρμογές ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων στην οδοντιατρική

Τα σιλάνια βρίσκουν εφαρμογή στην οδοντιατρική τόσο την κλινική όσο και την εργαστηριακή. Η χρήση των σιλανίων στην οδοντιατρική μπορεί να ταξινομηθεί σε συγκεκριμένες κλινικές εφαρμογές, που σχετίζονται με την οδοντική χειρουργική, την προληπτική οδοντιατρική, την ορθοδοντική και την προσθετική (κινητή και ακίνητη). Το πρώτο στάδιο εφαρμογών των σιλανίων ήταν η συγκόλληση ενισχυτικών ουσιών (χαλαζίας , άμορφη ζύθος κ.λ.π.) με το οργανικό υπόστρωμα σύνθετων ρητινών για αισθητικές αποκαταστάσεις , με σκοπό τη βελτίωση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ρητινών [239].

Άλλοι ερευνητές πριν 50 χρόνια παρατήρησαν ότι η επεξεργασία ζύθου με βυνιλοσιλάνιο για χρήση ως ενισχυτικό της ρυτίνης την καθιστά λιγότερο διαλυτή στο νερό, έχει μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής, μικρότερη συστολή πολυμερισμού, μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και μεγαλύτερη εφελκιστική και θλιπτική αντοχή. Βρέθηκε επίσης , ότι κρυσταλλικός χαλαζίας όταν κατεργάζεται με 3-μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο είναι βελτιωμένος κατά 100% ως προς τη θλιπτική αντοχή των σύνθετων ρητινών διότι το σιλάνιο ενισχύει τον δεσμό μεταξύ οργανικής και ανόργανης φάσης [240,241]. Βελτιωμένη αντίσταση στην αποτριβή εμφανίζουν οι σύνθετες ρητίνες που έχουν επεξεργαστεί με σιλάνιο [242]. Η παρουσία σιλανίου αναφέρεται ότι βελτιώνει το δεσμό της ακριλικής κονίας με την αδαμαντίνη [243]. Η σύνθεση σκευασμάτων τοπικής εφαρμογής φθορίου έχει επεκταθεί και στη χρήση βερνικιών φθοροσιλανίων προκειμένου να εξασφαλιστεί η μακροχρόνια απελευθέρωση φθορίου στις οδοντικές επιφάνειες [244,245]. Ο μηχανισμός δράσης των φθοροσιλανίων φαίνεται πως βασίζεται στην προσρόφηση των σιλανίων στην οδοντική επιφάνεια και στην δημιουργία μονομοριακού στρώματος το οποίο πολυσυμπυκνώνεται. Το στρώμα αυτό είναι διαφανές πάχους ολίγων Α και μπορεί να απελευθερώνει φθόριο.

Στην οδοντιατρική ενηλίκων κυρίως τα σιλάνια χρησιμοποιούνται σε πορσελάνες και σύγχρονες ρητίνες προσθετικών όψεων. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλανίων 5% σε συνδυασμό με διάλυμα 2% N-προπυλαμίνης σε ακετόνη και παρατηρείται βελτίωση του δεσμού της σύνθετης ρητίνης με τη πορσελάνη [246,247].

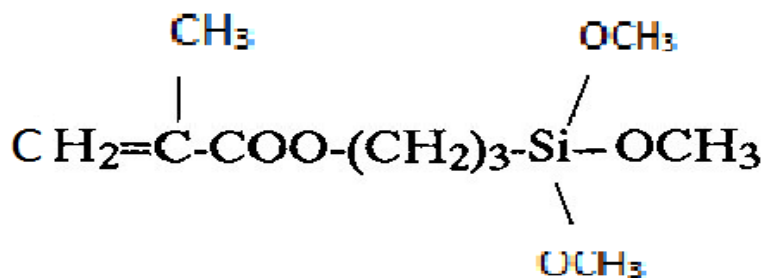
Στην κινητή προσθετική επίσης χρησιμοποιούνται τα σιλάνια για τη δημιουργία ισχυρού δεσμού μεταξύ της βασικής πλάκας οδοντοστοιχίας (ακρυλική) με τα δόντια πορσελάνης. Το σιλάνιο που χρησιμοποιείται εδώ είναι το γ-μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο υδρολυμένο με οξικό οξύ.

Στην ακίνητη προσθετική , η ανάγκη της άμεσης επιδιόρθωσης θραυσμένων επικαλύψεων πορσελάνης ή ρητίνης εντός της στοματικής κοιλότητας οδήγησε στην επέκταση της χρήσης των σιλανίων προς αυτή τη κατεύθυνση. Έτσι άρχισαν να εμφανίζονται διάφορα σιλανιούχα σκευάσματα (προυδρολυμένα ή άμεσης υδρόλυσης) για άμεση επιδιόρθωση στο στόμα [248].

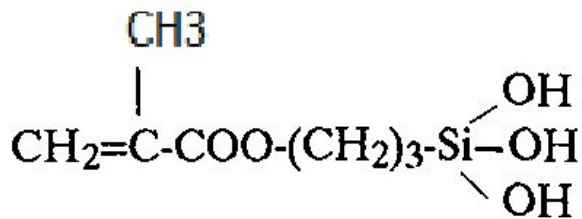
Όπως ήδη αναφέρθηκε το περισσότερο χρησιμοποιημένο σιλάνιο στην οδοντιατρική είναι το γ-μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσιλάνιο ή η προυδρολυμένη του μορφή γ- μεθακρυλοξυπροπυλτριμεθοξυσινανόλη. Κύριοι διαλύτες του σιλανίου αυτού είναι η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη.

3. γ- μεθακρυλοξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σίλάνιο

α) Μη υδρολυμένη μορφή :



β) υδρολυμένη μορφή :



Εικόνα 17: Μη υδρολυμένη και υδρολυμένη μορφή του 3. γ- μεθακρυλοξυ-προπυλ-τριμεθοξυ-σίλάνιο

Ο τύπος αυτός σιλανίου προτιμάτε περισσότερο από άλλους τύπους διότι στο άκρο του έχει μεθακρυλική ρίζα (εικόνα 2) [249] η οποία έχει ίδια κινητική με αυτή των αντίστοιχων άκρων των σύνθετων ρητινών . Έτσι το άκρο του σιλανίου είναι συμβατό με τις σύνθετες ρητίνες , με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται συμπολυμερές δίκτυο μεταξύ των σύνθετων ρητινών και του μορίου του σιλανίου με αρκετά μεγάλη απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού.

Στα προϋδρολυμένα σιλάνια το ένα άκρο φέρει υδροξυλομάδες που συνδέονται με ανόργανο υπόστρωμα (πχ κράματα , πορσελάνη, μέταλλα κτλ). Η σύνθεση των υδροξυλομάδων αυτών γίνεται με δεσμούς υδρογόνου με τα επιφανειακά προσροφημένα υδροξύλια των υποστρωμάτων . Στα σιλάνια άμεσης υδρόλυσης όμως το ένα άκρο είναι τύπου μεθοξύ (-OCH₃) ώστε αφενός το μόριο του σιλανίου να μην αλλοιώνετε με την πάροδο του χρόνου από πιθανές αντιδράσεις συμπύκνωσης των υδροξυλομάδων της ενεργοποιημένης μορφής, αφετέρου να είναι εύκολο να υδρολύθει και να μετατραπεί σε υδροξυλομάδα, κατά την ενεργοποίησή του. Αποδεικνύεται ότι τα προϋδρολυμένα σιλάνια φέρουν ενεργά υδροξύλια στο μόριο τους. Ενεργά υδροξύλια αποκτούν και τα σιλάνια άμεσης υδρόλυσης μετά την διαδικασία υδρόλυσής τους. Η ενεργότητα όμως των υδροξυλομάδων των σιλανολών που προκύπτουν από την υδρόλυση των σιλανίων , δεν είναι δυνατών να διατηρηθεί για μεγάλο διάστημα διότι υφίστανται συμπύκνωση. Η συμπύκνωση είναι αποτέλεσμα της σύνδεσης των ενεργών υδροξυλομάδων του άκρου του μορίου της σιλανολής με αντίστοιχες υδροξυλομάδες γειτονικών μορίων. Έτσι σχηματίζεται πολυμερές δίκτυο μεταξύ των μορίων της σιλανολής με δεσμούς της μορφής - Si-O-Si- . Ο σχηματισμός πολυμερούς δικτύου σε διάλυμα σιλανολής φαίνεται από το γεγονός ότι ενώ το διάλυμα όταν είναι πλήρως ενεργοποιημένο είναι διαυγές, με την πάροδο του χρόνου γίνεται θολό λόγω ανάπτυξης ολιγομερών της σιλοξάνης . (Δ.Ο. 38). Αυτός ο τύπος των σιλανίων περιέχει οξικό οξύ, το οποίο ρυθμίζει την αντίδραση της υδρόλυσης και βοηθά στην

δράση της σιλανόλης στο υπόστρωμα. Το οξικό οξύ ουσιαστικά δρα ελαττώνοντας το ΡΗ του διαλύματος. Έτσι η υδρόλυση του σιλανίου σε σιλανόλη έχει καλύτερη απόδοση, δηλαδή περισσότερες ομάδες μεθύξυ ($-OCH_3$) μετατρέπονται σε υδροξυλομάδες ($-OH$). Παράλληλα το χαμηλό pH του διαλύματος βελτιώνει την δράση της σιλανόλης στο ανόργανο υπόστρωμα επειδή δρα και ως αφυδατικό. Η αφυδατική δράση βοηθά τις υδροξυλομάδες της επιφανειακής υγρασίας του υποστρώματος και έτσι η σύνδεση σιλανόλης – υποστρώματος είναι ισχυρότερη [250].

Τα υδρολυμένα σιλάνια έχουν χαμηλές περιεκτικότητες, και έτσι αποφεύγοντας η συμπύκνωση της σιλανόλης στο σιάλυμα με την πάροδο του χρόνου. Ο μηχανισμός δράσης του διαλύτη είναι ότι αραιώνει την ενεργή ουσία (σιλανόλη) εξασφαλίζοντας απόσταση των μορίων των σιλανολών μεταξύ τους ώστε να αποτρέπεται η συμπύκνωση των υδροξυλομάδων τους. Εξάλλου η μεγάλη ποσότητα διαλύτη βοηθά στη διαβροχή του υποστρώματος, γιατί οι διαλύτες λόγω του χαμηλού ιξώδους και της πολικότητας τους έχουν μεγάλη ικανότητα διαβροχής [251]. Σε ένα οριακό διάλυμα υπάρχουν λιγότερα μόρια σιλανόλης, επειδή η μέση στατιστική απόσταση των μορίων μεταξύ τους είναι μεγάλη. Έτσι μειώνεται η πιθανότητα πολυσυμπύκνωσης μεταξύ των μορίων της σιλανόλης και έτσι διατηρείται η ενεργότητα των ακραίων υδροξυλομάδων [252].

Μειονέκτημα των προϋδρολυμένων σιλανίων είναι η σταδιακή συμπύκνωση που υφίστανται τα άκρα των σιλανολών με την πάροδο του χρόνου. Η διεργασία αυτή ενισχύεται από την εξάτμιση του διαλύτη και την απορρόφηση υγρασίας από το εξωτερικό περιβάλλον. Αυτές οι δύο παράμετροι αλλοιώνουν την ισορροπία των υδρολυμένων φάσεων οδηγώντας παραπροϊόντα συμπύκνωσης που καθιστούν σταδιακά ανενεργό το διάλυμα.

Όταν σε διαλύματα σιλανίων προσδιορίζεται ο συνολικός αριθμός των $-OH$ μαζί με αυτές του διαλύτη συνυπάρχουν και οι ομάδες της σιλικόνης.

Η αντίδραση της υδρόλυσης των σιλανίων είναι μερική ακόμα και στα προϋδρολυμένα σιλάνια. Δηλαδή, κατά την υδρόλυση δεν υδρολύονται και οι τρεις ομάδες μεθύξυ ($-OCH_3$) προς υδροξυλα αλλά σε δύο ή μία από αυτές. Τα αίτια της μερικής αντίδρασης οφείλονται σε φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης. Η υδρόλυση της πρώτης ομάδας ($-OCH_3$) κάθε μορίου σιλανίου ευνοείται θερμοδυναμικά και γίνεται σχετικά γρήγορα. Δυσκολότερο γίνεται η υδρόλυση της δεύτερης ομάδας ($-OCH_2$) κάθε μόριο, ενώ ακόμα πιο δύσκολη είναι η υδρόλυση της τρίτης ομάδας ($-OCH_3$). Ο λόγος της μεταβολής της κινητικής αντίδρασης μετά την αντίδραση της πρώτης μεθοξυλομάδας είναι, ότι αλλάζει η τριτοταγής δομή της μερικά υδρολυμένης σιλανόλης με αποτέλεσμα η πρόσβαση στις επόμενες μεθοξυομάδες να γίνεται δύσκολη. Η αλλαγή της τριτοταγούς

δομής του μορίου αποδίδεται τόσο στις ανακατανομές των ηλεκτρονιακών νεφών που προκύπτουν από την αντίδραση της υδρόλυσης, όσο και στις διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (van den Waal) που αναπτύσσονται μεταξύ των σιλανίων και αυτών του διαλυτή που συνήθως είναι αλκοόλη. Η σειρά με την οποία προχωρεί η υδρόλυση μετά την αντικατάσταση της πρώτης ομάδας (-OCH₃) από την ομάδα (-OH) δεν είναι γνωστή, εάν αντιδρά το συμμετρικό ή και το γειτονικό άκρο. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί, ότι η αντίδραση συμπύκνωσης των σιλανιούχων ομάδων ευνοείται ιδιαίτερα θερμοδυναμικά με αποτέλεσμα η κατάσταση μερικής υδρόλυσης να θεωρείται ασταθής διεγερμένη κατάσταση [253].

2.7 Εφαρμογές ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων σε φυσικές ίνες

Για την αποτελεσματική σύζευξη των φυσικών ινών με την πολυμερική μήτρα, το μόριο του σιλανίου θα πρέπει να έχει δι-λειτουργικές ομάδες που θα μπορούσαν να αντιδράσουν αντίστοιχα και με τις δυο φάσεις ώστε να σχηματίζουν μια γέφυρα μεταξύ τους. Τα σιλάνια που χρησιμοποιούνται ως παράγοντες σύζευξης έχουν τον γενικό χημικό τύπο R(4-n)-Si(R'X)_n όπου (n= 1,2) όπου R είναι αλκοξύ X, παριστά μια οργανική λειτουργική ομάδα και R' είναι μια γέφυρα αλκυλίου (ή αλκυλοδιαχωριστής), που συνδέει το άτομο Si με την οργανική λειτουργική ομάδα.

Οι δομές σιλανίων που χρησιμοποιούνται για NFPC είναι σχετικά λίγες. Τα περισσότερα σιλάνια που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι τα τριαλκυλοσιλάνια. Η χημική δραστηριότητα της οργανικής λειτουργικής ομάδας των σιλανίων εξαρτάται από τη δραστηριότητα και τη συμβατότητα της σε σχέση με το πολυμερές. Οι ομάδες X' των σιλανίων είναι συνήθως αμινο, μέρκαπτο, γλυκιδόξυ, βινυλο ή μεθακρυλοξυ ομάδες. Στον Πίνακα 5 βλέπουμε τα σιλάνια και τα πολυμερή με τα οποία χρησιμοποιούνται.

Από τα σιλάνια του Πίνακα 5 τα αμινοσιλάνια και ιδιαίτερα τα γ-αμινοπροπυλτριαιθοξυσιλάνια (APS) είναι αυτά που αναφέρονται πιο πολύ στη βιβλιογραφία για τη σύζευξη φυσικών ινών με θερμοπλαστικά πολυμερή. Τα βινυλο- και ακρυλο- σιλάνια χρησιμοποιούνται ως παράγοντες σύζευξης λόγω της δυνατότητας τους να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα πολυμερή παρουσία υπεροξειδίων. Τα σιλάνια με μεθακρυλικές ομάδες παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα δραστηριότητας με ακόρεστα πολυμερή [200], ενώ τα ουζιδοσιλάνια μπορούν να συζευγνύουν αποτελεσματικά ανόργανες ίνες με θερμοπλαστικές μητρες [201,202] αν και έχουν αναφερθεί χρήσεις τους στην ενίσχυση φυσικών ινών θερμοπλαστικών συνθέτων.

Πίνακας 5 : Σιλάνια που χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά ινών/πολυμερών

Χημικοί τύποι σιλανίων	Χαρακτηριστική Ομάδα	Σύντμηση Ονομασίας Σιλανίου	Μήτρα Εφαρμογής
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Άμινο	APS	Εποξύ Πολυαιθυλένιο Βουτυλοκαουτσούκ Πολυακρυλικό PVC
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Βινύλ	VTS	Πολυαιθυλένιο Πολυπροπυλένιο Πολυακρυλικό
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Μεθακρύλ	MPS	Πολυαιθυλένιο Πολυέστερ
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Μέρκαπτο	MRPS	Φυσικό καουτσούκ PVC
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Γλυκιδοξύ	GPS	Εποξύ Βουτυλοκαουτσούκ Πολυσουλφίδιο
$R_2-Si-Cl_2$	Χλώρο	DCS	Πολυαιθυλένιο PVC
VTS grafted plastics	Βινύλ	VSP VSPE	Πολυπροπυλένιο Πολυαιθυλένιο
$(RO)_3-Si-R_{OO}-N_3^b$		ATS	Πολυπροπυλένιο Πολυαιθυλένιο Πολυστυρένιο

α: R'=Μεθύλιο ή Αιθύλιο β: R''= -C₆H₄-SO₂-

2.8 Εφαρμογές ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων στα χρώματα /βερνίκια

Για τις μεταλλικές επικαλύψεις , όπως είναι γνωστό , χρησιμοποιούνται επίσης και τα βερνίκια (χρώματα, paints) . Έτσι ,σύμφωνα με τις σύγχρονες απαιτήσεις της βιομηχανίας του μετάλλου , που ζητάει εναλλακτικές λύσεις αντικατάστασης των παλαιών κατεργασιών (χρωμίωση, φωσφάτωση) χρησιμοποιούνται σιλάνια . Αυτό όμως προϋποθέτει οτι τα σιλάνια πρέπει να είναι συμβατά με τα βερνίκια . Σε μια εργασία διερευνήθηκε η αντίσταση στη διάβρωση , δοκιμών χάλυβα επικαλυμένων με διαφορά σιλάνια (3-αμινοπροπύλτραιοξυσιλανιο γ- APS , 3-γλυκιδοξυπροπυλτριμεθοξυσιλανιο γ-GPS, δις 3-τριαιθοξυσιλυλπροπυλαμινη , καθώς και σιλάνια με αμινο , εποξύ ομάδες , ακόμα και σιλάνια με δυο χαρακτηριστικές ομάδες δις γ-τριμεθοξυσιλυλπροπυλαμινη (BAS) και 1,2 δις τριαιθοξυσίυλαιθανιο (BTSE) και δυο τύπους χρώματων : αλκυδο/ πολυεστερικά και ακρυλικά/ ουρεθάνης [199] . Η σύγκριση έγινε με δοκίμια χάλυβα που είχαν υποστεί φωσφάτωση .

Τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε το γ-APS και γ- GPS για την προστασία από τη διάβρωση . Το σιλάνιο γ-APS έδειξε καλή πρόσφυση προς τα αλκυδο/πολυεστερικά χρώματα . Γενικά τα σιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν καλή συμβατότητα με τα χρώματα αλκυδο/ πολυεστερικά όχι όμως και με τα ακρυλικά / ουρεθάνης .

Έτσι διαφορετικές οργανικές ομάδες χρησιμοποιούνται για να επιτευχθούν οι επιθυμούμενες ιδιότητες των sol-gel επικαλύψεων συμπεριλαμβανομένης της συμβατότητας με οργανικές βαφές. Οι αμινο—ομάδες έχουν την δυνατότητα να αντιδρούν με τις εποξικές ομάδες και να παρέχουν συμβατότητα με χρώματα που είναι οργανικά πολυμερή.

3. Συμπεράσματα

1. Οι υβριδικές επικαλύψεις sol-gel αποτελούν αποτελεσματικό εργαλείο για την αντικατάσταση των πολύ τοξικών και βλαβερών χρωμικών που χρησιμοποιούνται για την προ-κατεργασία των μετάλλων και κραμάτων, ενώ θεωρούνται και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδος για την κατεργασία επιφανειών.

2. Ανεξάρτητα του μεταλλικού υποστρώματος (χάλυβα, αλουμινίου, χαλκού κ.τ.λ.) τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα σιλάνια ως πρόδρομες ενώσεις είναι GPTMS, TEOS και TMOS.

3. Τα ΟΙΗ υλικά που δοκιμάστηκαν σε δημοσιεύσεις την περίοδο 2001-2013 εμφανίζουν μεγάλο εύρος σύστασης και ενισχυμένες φυσικές, μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες, καθώς και δυνατότητα παραγωγής πολυστρωματικών επικαλύψεων.

4. Επιτρέπουν την προσθήκη νανοδομημένων συστατικών (οξειδίων, αλάτων, ιόντων) μέσα στην sol-gel δομή, ώστε να αυξάνεται η αντιδιαβρωτική ικανότητα αλλά και να αποκτήσει η επικάλυψη ιδιότητες αυτοίασης.

5. Η συμβατότητα των ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων με τα βιομηχανικά χρώματα και με τις βιομηχανικές απαιτήσεις επιτυγχάνεται μόνο μερικώς σύμφωνα με τις αντίστοιχες δοκιμές.

6. Το τρισδιάστατο δίκτυο των "ώριμων" sol-gel επικαλύψεων παρέχει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, υψηλή αντίσταση στην οξείδωση, στην τριβή, εξαιρετικές ιδιότητες φράγματος σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Εκτός των συνολικά πολύ καλών ιδιοτήτων αυτά τα συστήματα χαρακτηρίζονται από έλλειψη χρώματος, ικανότητας αυτοίασης, δυσκολία στη διάλυση υδρόφοβων σιλανίων, περιορισμένο χρόνο ζωής λόγω των αντιδράσεων συμπύκνωσης. Αν και τα σιλάνια εμφανίζουν κάποιους περιορισμούς στη χρήση τους, σε σχέση με αυτή των χρωμικών, η αντικατάσταση των χρωμικών είναι εφικτή, λόγω της καλής τους πρόσφυσης και συμβατότητας με τα primer (αστάρια).

Οι περιορισμοί που υπάρχουν στη χρήση τους μπορούν να ξεπεραστούν με την βελτίωση της διεργασίας των σιλανίων, της οποίας η εμπορευματοποίηση απαιτεί περαιτέρω έρευνα και εξέλιξη για να γίνουν τα συστήματα αυτά λύσεις αποτελεσματικές και οικονομικές.

7. Η εισαγωγή των υβριδικών επικαλύψεων με βάση τα οργανοσιλάνια, σε βιομηχανική κλίμακα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο εξέλιξης για

οικονομικούς λόγους που συνδέονται με την μακρόχρονη σταθερότητα των λυμάτων. Επίσης κάποιες συνθήκες παρασκευής τους είναι δύσκολο να επιτευχθούν σε ευρείας κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές.

8. Οι υπάρχουσες αλλά και μελλοντικές απαιτήσεις επιβάλλουν την αναζήτηση συστημάτων που θα έχουν συνδυασμένες ιδιότητες/ λειτουργίες επικαλύψεων , grimmer (αστάρια), και επίστρωσης με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και ιδιότητες αυτοίασης δηλαδή συστημάτων όλα σε ένα.

4. Προκλήσεις και μελλοντικές μελέτες των επικαλύψεων sol-gel

Με τις εκτεταμένες μελέτες της τελευταίας δεκαετίας, οι επικαλύψεις OIH sol-gel για αντιδιαβρωτική προστασία έχουν διερευνηθεί και εξελιχθεί γρήγορα και ήδη κάποιες εμπορικές εφαρμογές. Αλλά συνολικά κρίνοντας την τεχνική sol-gel ακόμα βρίσκεται σε αρχικό στάδιο, αντιμετωπίζοντας πολλές δυσκολίες και προκλήσεις για ευρείας κλίμακας βιομηχανική παραγωγή .

1. Θεωρητικό Υπόβαθρο των sol-gel επικαλύψεων

Οι ιδιότητες της διεπιφάνειας των sol-gel επικαλύψεων, όπως πρόσφυση για ξεφλούδισμα (delamination) είναι κρίσιμες παράμετροι για την ποιότητα της επικάλυψης και δεν υπάρχει συστηματική θεωρία για την βελτίωση της πραγματοποίησης και της σταθερότητας των επικαλύψεων sol-gel. Έτσι περισσότερες μελέτες θα πρέπει να εστιάσουν στις επιδράσεις της προσθήκης των διάφορων πρόσθετων και πρόσθετων κατά την πορεία σχηματισμού του φιλμ καθώς και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά των επικαλύψεων. Επίσης οι παράμετροι που επηρεάζουν το σχηματισμό του λύματος (sol) θερμοκρασία, pH, γραμμομοριακός λόγος H₂O/-OR, διαλύτες, γήρανση του λύματος κ.τ.λ. κινητική της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης, ο σχηματισμός γέλης και η πορεία ωρίμανσης της, ο σχηματισμός σπασιμάτων είναι όλα πολύ σημαντικά για την κατανόηση της θεωρίας του σχηματισμού φιλμ των sol-gel επικαλύψεων. Απαραίτητο κρίνεται επίσης να μελετηθεί ο περαιτέρω σχεδιασμός και έλεγχος τα σύστασης και των ιδιοτήτων των επικαλύψεων.

2. Βελτιστοποίηση και νέοι τρόποι σύνθεσης sol-gel επικαλύψεων

Ο σύγχρονος τρόπος σύνθεσης sol-gel επικαλύψεων απαιτεί, μεγάλο χρόνο κατεργασίας π.χ. η γήρανση του λύματος (sol) συχνά απαιτεί αρκετές ώρες μέχρι και μερικές μέρες, κάτι που δεν ευνοεί την παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα. Ο διαχωρισμός των φάσεων είναι άλλο σύνθητες φαινόμενο κατά την ωρίμανση ή την θερμική κατεργασία, ιδιαίτερα στη σύνθεση των υβριδικών επικαλύψεων. Έτσι η βελτίωση των υπάρχοντων τρόπων σύνθεσης και ο σχεδιασμός νέων τρόπων γελοποίησης (gelation) και νέων

μεθόδων θερμικής κατεργασίας είναι τα κλειδιά που θα προωθήσουν την εξέλιξη και τις εφαρμογές των sol-gel επικαλύψεων.

Η ηλεκτροχημική απόθεση είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για τη δημιουργία sol-gel επικαλύψεων. Μια στιβάδα sol-gel μπορεί να σχηματιστεί με έλεγχο του pH του διαλύματος, της συγκέντρωσης των κολλοειδών, του χρόνου και του δυναμικού απόθεσης. Συγκεκριμένα με τις συνήθεις μεθόδους εμβάπτισης, ψεκασμού και spin coating, η δομή και οι ιδιότητες της επικάλυψης είναι πιο εξελιγμένες στο ηλεκτροαπόθεμα γι' αυτό η μέθοδος υπερτερεί. Επιπλέον η επικάλυψη μπορεί να αποτεθεί σε πιο σύνθετα σχήματα. Ο Veeragharan et al [203] ανέφεραν ηλεκτροαπόθεση στιβάδων SiO₂ είτε πάχος 1μm, χωρίς σπασίματα και παρείχε υψηλή αντοχή στη διάβρωση στον υποκείμενο επιψευδαργυρωμένο χάλυβα. Ο ερευνητής έδειξε ότι τα υδατικά διαλύματα ήταν πολύ πιο σταθερά από τα συμβατικά συστήματα λύματος (sol), που ήταν θερμοδυναμικά ασταθή (μεταβολή του ιξώδους με το χρόνο). Οι Sheffer et al [204] απέθεσαν υβριδικά sol-gel φιλμ ηλεκτρολύτη σε ηλεκτρόδια αλουμινίου και τα συνέκριναν με αυτά με εμβάπτιση και διαπίστωσαν τα πλεονεκτήματα της ηλεκτροαπόθεσης.

3. Νέες πρώτες ύλες και συστήματα πολλαπλών συστατικών

Οι συνήθεις πρόδρομες ενώσεις, όπως TEOS, TMOS είναι ακριβές και τοξικές σε κάποιο βαθμό. Έτσι θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν πρόδρομες ενώσεις πιο φιλικές προς το περιβάλλον καθώς και κολλοειδή σωματίδια, όπως πυριτικά και τιτανικά, αντί των συνήθων πρόδρομων ενώσεων για το σχηματισμό των προστατευτικών επικαλύψεων sol-gel χωρίς να αλλάξουν πολύ οι ολικές ιδιότητες. Σωματίδια μετάλλου και πιγμένων μπορούν επίσης να ενσωματωθούν στην επικάλυψη με ομοιόμορφη διασπορά στο λύμα (sol) για να αυξηθεί το πάχος και η αντοχή της επικάλυψης. Οι επικαλύψεις sol-gel πλούσιες σε μέταλλα, που περιέχουν σωματίδια ψευδαργύρου ή μαγνησίου, συνδυάζουν τις ιδιότητες φράγματος και την καθοδική προστασία με θυσιαζόμενα σωματίδια, είναι επίσης πολλά υποσχόμενες για την αντιδιαβρωτική προστασία.

Άλλο αντικείμενο άξιο μελέτης είναι αυτό των πολυστρωματικών συστημάτων δηλ. τα συστήματα αυτά συνδυάζουν sol-gel στρώσεις με διαφορετικές ιδιότητες.(εικόνα)

4. Εφαρμογή των ΟΙΗ sol-gel επικαλύψεων σε ήδη διαβρωμένα υποστρώματα

Παρά το μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων που υπάρχουν δεν έχουν ασχοληθεί με την εφαρμογή των ΟΙΗ επικαλύψεων ώστε να σταματήσουν ή να προλάβουν τη διάβρωση σε ήδη διαβρωμένα υποστρώματα, καθώς και μελέτες που αφορούν αυτά τα υλικά για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Η αξιολόγηση του εάν οι ΟΙΗ επικαλύψεις έχουν την ικανότητα να ελαχιστοποιούν/ σταματούν τη ζημιά που προκαλείται από τη διάβρωση και την ανθεκτικότητα τους στο χρόνο είναι μεγάλης σημασίας, γιατί είναι γνωστό ότι τα ΟΙΗ υλικά έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής λόγω της αργής κινητικής της αντίδρασης συμπύκνωσης. Τα προϊόντα που προορίζονται για την αντιδιαβρωτική προστασία των μετάλλων πρέπει να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής.

Επίσης δεν έχει μελετηθεί η χρονική διάρκεια των ιδιοτήτων φράγματος από τις ΟΙΗ επικαλύψεις. Πρέπει δηλαδή να απαντηθεί το ερώτημα : “Πόσο καιρό οι ΟΙΗ επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη της διάβρωσης έχουν ιδιότητες φράγματος ? ” Γι’αυτό απαιτούνται δοκιμές μεγάλης διάρκειας.

5. Άλλες ιδιότητες και χαρακτηριστικά των ΟΙΗ επικαλύψεων

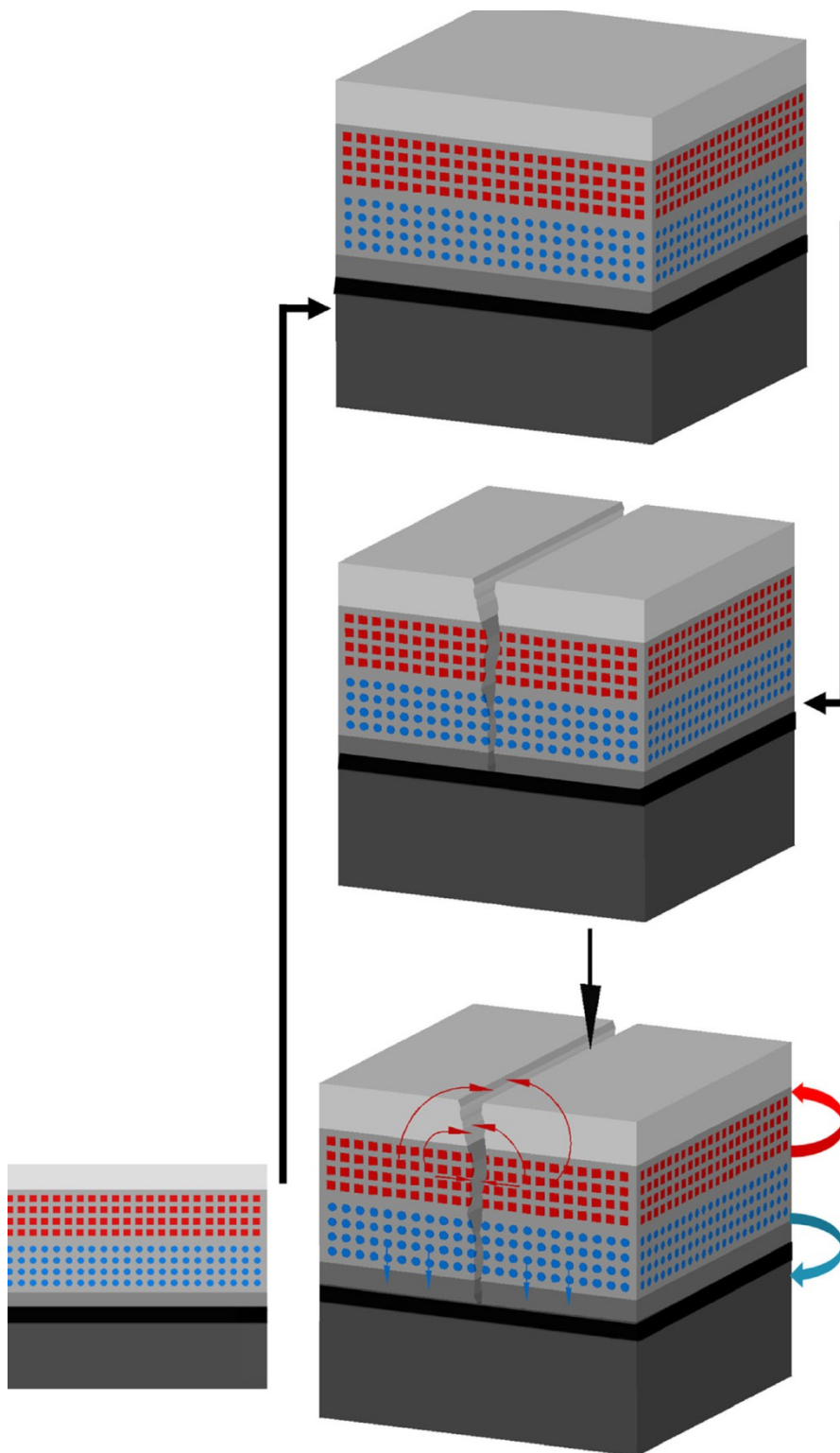
Η μελλοντική αναζήτηση για το μέλλον των ΟΙΗ επικαλύψεων πρέπει να κατευθύνεται προς το χαμηλό κόστος, χωρίς ρύπανση, εύκολη παρασκευή και αποτελεσματική προστασία από τη διάβρωση που δεν δημιουργεί βλαβερά απόβλητα κατά την εφαρμογή αλλά και κατά την απομάκρυνση τους.

Η εξέλιξη των ΟΙΗ επικαλύψεων με ιδιότητες αυτοίωσης θα πρέπει να είναι προκλητική καινοτομία που θα δώσει υψηλή προστιθέμενη αξία στα υλικά αυτά.

Η εξέλιξη νέων ΟΙΗ επικαλύψεων με διπλή συμπεριφορά (ενός προστατευτικού φράγματος ΟΙΗ με δυνατότητες αυτοίωσης) είναι μια συνέργεια που θα φέρει οφέλη και βελτιώσεις στην πρόληψη της διάβρωσης, ικανοποιώντας τις απαιτήσεις των χρηστών της τεχνολογίας των επικαλύψεων. Αυτή η ιδέα βασίζεται σε πολυστρωματικές επικαλύψεις, όπου αναστολείς διάβρωσης και παράγοντες αυτοίωσης “ακινητοποιούνται” σε μία από τις στρώσεις ενώ είναι απομονωμένοι από το εξωτερικό περιβάλλον και το μεταλλικό υπόστρωμα από τις ενδιάμεσες στρώσεις [205].

Γνωρίζοντας τις δυνατότητες της μεθόδου sol-gel, αποτελεσματικές πολυστρωματικές επικαλύψεις, μπορούν να προκύψουν αν επιτευχθεί η πρόσφυση μεταξύ του μεταλλικού υποστρώματος και της στιβάδας επαφής, καθώς και η πρόσφυση μεταξύ κάθε μιας από τις διαφορετικές ανώτερες στρώσεις. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να φιλοξενούν είδη με διάφορες ιδιότητες που επιτρέπουν την ανάπτυξη μιας βελτιωμένης πολυστρωματικής επικάλυψης που συνδυάζει αναστολή της διάβρωσης και ιδιότητες αυτοίωσης.

Ο Hugues ενεπνεύσθη ένα μοντέλο για πολυστρωματική επικάλυψη [205]. Η προστατευτική επικάλυψη προτείνεται να δημιουργείται σε πέντε στάδια χρησιμοποιώντας κυρίως μεθόδους sol-gel .



Στο πρώτο στάδιο συμβαίνει χημική ενεργοποίηση της μεταλλικής επιφάνειας, με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση της ομοιοπολικής σύνδεσης μεταξύ των ομάδων $-Si-O-Si$ και των υδρόξυ ομάδων της μεταλλικής επιφάνειας. Επιπλέον, αναμένεται ότι αυτή η κατεργασία θα συνεισφέρει στην βελτίωση της ομοιομορφίας και την κατανομή της πρώτης αποτιθέμενης στρώσης ΟΙΗ sol-gel, προσφέροντας πλήρη κάλυψη σε ένα πιο λείο υπόστρωμα από ότι αυτό που προκύπτει από την χημική κατεργασία. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την απόθεση λεπτής στρώσης ΟΙΗ μήτρας gel. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τα υλικά κάλυψης θα πρέπει να έχουν καλή πρόσφυση με το ενεργοποιημένο μεταλλικό υπόστρωμα και επαρκή συντήρηση που διασφαλίζει καλές μηχανικές ιδιότητες στήριξης στην απόθεση της δεύτερης στρώσης ΟΙΗ sol-gel. Η σύσταση αυτής καθώς και των άλλων στρώσεων θα πρέπει να είναι περίπου όμοιες (από κοινή μήτρα), ώστε να αποφεύγονται οι έντονες διαφορές ιδιοτήτων στην διεπιφάνεια των διαφορετικών στρώσεων για την πρόληψη των τάσεων μεταξύ επιφάνειας/διεπιφάνειας. Αυτό το κριτήριο ελαχιστοποιεί και τα διαφορές των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων μεταξύ των διάφορων στρώσεων.

Η απόθεση αυτής της πρώτης στιβάδας πρέπει επίσης να εξασφαλίζει ότι οι αναστολές και οι παράγοντες αυτοίιασης δεν θα κινούνται προς την μεταλλική επιφάνεια εκτός αν υπάρχουν εξωτερικοί διαβρωτικοί παράγοντες. Σε αυτήν την περίπτωση η δράση των αναστολέων πρέπει να φθάνει ως την μεταλλική επιφάνεια για να σταματά την εξάπλωση της διάβρωσης. Πολλοί ερευνητές αναφέρουν [256-260], ότι οι αναστολές μπορεί να επηρεάσουν την σταθερότητα της ΟΙΗ μήτρας και έτσι η πρώτη ΟΙΗ στρώση πρέπει να αποτρέπει την κίνηση των αναστολέων προς την μεταλλική επιφάνεια.

Η στρώση/ στιβάδα όταν ακινητοποιείται ο αναστολέας, παράγεται στο τρίτο στάδιο και σε συνθήκες επαρκούς γελοποίησης για να ελαττωθεί ο απαιτούμενος χρόνος συντήρησης και να βελτιστοποιεί την ακινητοποίηση των αναστολέων εντός της στιβάδας. Με την προσαρμογή/ρύθμιση του χρόνου γελοποίησης (της αποτιθέμενης επικάλυψης) επιτυγχάνεται η βέλτιστη τιμή ιξώδους, που επιτρέπει άμεσα την έναρξη της συντήρησης μικρής διάρκειας. Η μέθοδος αυτή θα πρέπει να δίνει μια πυκνή και λεία στρώση με καλή πρόσφυση στην προηγούμενη στρώση ΟΙΗ.

Το επόμενο βήμα)4^ο στάδιο) συνίσταται από τη παραγωγή μιας τρίτης ΟΙΗ στρώσης που περιέχει παράγοντες αυτοίιασης που συνεισφέρουν και εγγυώνται την αναστρεψιμότητα των βλαβών που προκαλούνται από τη

χρήση, το κλίμα και τη φόρτωση. Ο μηχανισμός της αναστρεψιμότητας μπορεί να σταματήσει λόγω εισόδου νερού και όντων που μεταφέρονται μέσω της επίστρωσης (top coat). Η σύνθεση της στρώσης/στιβάδας αυτής είναι κρίσιμη και θα πρέπει να διασφαλίζει την διασπορά των παραγόντων αυτοίωσης μέσα στη στιβάδα ΟΙΗ και να προφυλάσσει τις ιδιότητες τους και την κινητικότητά τους μετά την κατεργασία συντήρησης. Τελικά, μία στιβάδα επίστρωσης (top coat) ισχυρά υδρόφοβη πρέπει να αποτεθεί σε ήπιες συνθήκες και να συνδυάζει την προστασία φράγματος και να αποτρέπει κάθε πιθανή αποικοδόμηση των διαφόρων υποκειμένων ΟΙΗ στρώσεων.

Το ολικό πάχος αυτής της πολυστρωματικής επικάλυψης θα πρέπει να είναι περίπου 16 μm , δεδομένου, ότι η μέθοδος εμβάπτισης επιτρέπει δημιουργία/παραγωγή κάθε ΟΙΗ στρώσης /στιβάδας μέσου πάχους 4 μm .

5.Βιβλιογραφία

1. T.N. Nguyen, J.B. Hubbard, G.B. McFadden, *J. Coatings Technol.* 63 (1991) 43.
2. T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.* 41 (2001) 233.
3. Osborne, JH, "Observations on Chromate Conversion Coatings from a Sol–Gel Perspective." *Prog. Org. Coat.*, 41 280–286 (2001)
4. R. B. Figueira, C. J. R. Silva, E. V. Pereira, Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, *J. Coat. Technol. Res.*, 12 (1) 1–35, 2015
5. C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Shunrk, *J. Non-Cryst. Solids* 147 (1992) 424.
6. J.D.Wright, N.A.J. Sommerdijk, *Sol–Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, OPA Overseas Publishers Association, 2001.
7. J.Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1667.
8. R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 39 (4) (1956) 145.
9. R. Roy, E.F. Osborn, *Am. Miner.* 39 (1954) 853
10. R. Roy, *Science* 238 (1987) 1664
11. G.L. Wilkes, B. Orler, H. Huang, *Polym. Preparation* 26 (1985) 300.
12. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 681.
13. H. Schmidt, G. Philipp, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 283.
14. H. Schmidt, H. Scholze, H. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 1.
15. Kroschwitz, J.I.; Seidel, A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2007
16. Hench, LL, West, JK, "The Sol–Gel Process." *Chem. Rev.*, 90 33–72 (1990)
17. Li GL, Zheng Z, Moˆhwald H, Shchukin DG (2013) *ACS Nano* 7:2470. doi:[10.1021/nn305814q](https://doi.org/10.1021/nn305814q)

18. Jose´ , NM, de A. Prado, LAS, “Materiais Híbridos Orgaˆnico– Inorgaˆnicos: Preparac,aõ e Algumas Aplicac,o~ es.” *Quimica Nova*, 28 281–288 (2005)
19. Rita B. Figueira , Isabel R. Fontinha , Carlos J. R. Silva and Elsa V. Pereira, *Hybrid Sol-Gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation*, 16 March 2016
20. Θεόδωρος Ε. Αναγνωστόπουλος ,*Χημική Δομή Και Μεσοφασικές Δράσεις Τεσσάρων Σιλανιούχων Σκευασμάτων Επιδιόρθωσης Κεραμικών Όψεων*, Αθήνα 1990
21. Turner G.P.A. : *Introduction to paint chemistry and principles of paint technology*, 2nd ed, London, Chapman and Hall 1980,108-124
22. Plueddemann, E. P. (1991). *Silane coupling agents*. New York: Plenum Press.
23. Antonucci, J. M., Dickens, S., Fowler, B. O., Xu, H. H. K., & McDonough, W. G. (2005). Chemistry of silanes: interfaces in dental polymers and composites. *Scandinavian Journal of Dental Research*, 90(6), 484-489.
24. Smits, V., & Materne, T. (2005). *Si-based technology for thermoplastic vulcanizates*. Berlin, Germany: TPE.
25. Materne, T., de Buyl, F., & Witucki, G. L. (2006). *Organosilane technology in coating applications: Review and perspectives*. USA: Dow Corning Corporation.
26. Arkles, B., Steinmetz, J. R., Zazyczny, J., & Metha, P. (1992). Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution. In K. L. Mittal (Ed.), *Silanes and other coupling agents* (pp. 91-104). Netherlands: VSP Utrecht.
27. de Buyl, F. (2001). Silicones sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 21(5), 411-422.
28. Arkles, B. (2006). *Silane coupling agents: Connecting across boundaries*. Gelest, Inc.
29. Jenkins, M. L., Dauskardt, R. H., & Bravman, J. C. (2004). Important factors for silane adhesion promoter efficacy: surface coverage,

- functionality and chain length. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 18(13), 1497-1516.
30. Kornherr, A., Nauer, G. E., Sokol, A. A., French, S. A., Catlow, C. R., & Zifferer, G. (2006). Adsorption of organosilanes at a Zn-terminated ZnO (0001) surface: molecular dynamics study. *Langmuir*, 22(19), 8036-8042.
 31. Khramov, A. N., Balbyshev, V. N., Voevodin, N. N., & Donley, M. S. (2003). Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and aminosilanes. *Progress in Organic Coatings*, 47, 207-213.
 32. W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stancy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P.
 33. Puomi, *Tsinghua Sci. Technol.* 10 (2005) 639–664.
 34. A.H. Terryn, J. Vereecken, *Thin Solid Films* 441 (2003) 76–84.
 35. A. Franquet, Characterisation of silane films on aluminum, in: PhD Thesis — Department of Metallurgy, Electrochemistry and Materials Science, Vrije Universiteit Brussel, Brussels, 2002.
 36. A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, J. Vereecken, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1245.
 37. I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 38.
 38. Borisova D, Mo“hwald H, Mo“hwald H, Shchukin DG (2011) *ACS Nano* 5(3):1939
 39. W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4240–4250.
 40. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 276–284.
 41. V. Palanivel, Y. Huang, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153–168.
 42. V.M. Palanivel, Modified Silane Thin Films as an Alternative to Chromates for Corrosion Protection of AA2024-T3 Alloy, University of Cincinnati, Master, Engineering: Materials Science, 2003, 153p
 43. A.C. Bastos, M.G. Ferreira, A.M. Simões, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1500–1512.

44. W. Yuan, W.J. van Ooij, J. Colloid Interf. Sci. 185 (1997) 197–209.
45. D. Zhu, W.J. van Ooij, Corros. Sci. 45 (2003) 2163–2175.
46. W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, Surf.Coat. Technol. 192 (2005) 284–290.
47. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards,
48. Prog. Org. Coat. 38 (2000) 17–26.
49. A. Cabral, R.G. Duarte, M.F. Montemor, M.L. Zhedkevich, M.G.S. Ferreira, Corros. Sci. 47 (2005) 869–881.
50. M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 2875–2885.
51. A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Corros. Sci. 48 (2006) 3740–3758.
52. D. Zhu, W.J. van Ooij, Electrochim. Acta 49 (2004) 1113–1125.
53. D. Zhu, W.J. van Ooij, Prog. Org. Coat. 49 (2004) 42–53.
54. [http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/01-van-Ooij_Cincinnati](http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/01-van-Ooij_Cincinnati.pdf). pdf.
55. D. Zhu, Corrosion Protection of Metals by Silane Surface Treatment, Doctor of Philosophy (Ph.D.) Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 2005, 324p.
56. Ai`ssa B, Therriault D, Haddad E, Jamroz W (2012) Adv Mater Sci Eng 2012:1. doi:10.1155/2012/854203
57. S.M. Mirabedini, G.E. Thompson, S. Moradian, J.D. Scantlebury, Progress in Organic Coatings 46 (2003) 112–120.
58. A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, Applied Surface Science 211 (2003) 259–269.
59. J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Progress in Organic Coatings 49 (2004) 293–301.
60. F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, M.J. Kloppers, R.M. Latanision, Corrosion Science 33 (1992) 1203–1226.

61. W.G. Ji, J.M. Hu, L. Liu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 4789–4795.
62. H. Kim, J. Jang, *Polymer* 41 (2000) 6553–6561.
63. M.A. Chen, X. Xie, X.M. Zhang, *Progress in Organic Coatings* 66 (2009) 40–51.
64. P. Segura, I.V. Aoki, C.R. Martins, *Corrosão e Protec, ão* 37 (2011) 5.
65. H. Nguyen Thi Le, M. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis, *Synthetic Metals* 140 (2004) 287–293.
66. P. Herrasti, F.J. Recio, P. Ocon, E. Fatas, *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 285–291.
67. T. Van Schaftinghen, C. Deslouis, A. Hubin, H. Terryn, *Electrochimica Acta* 51(2006) 1695–1703.
68. C. Giacomelli, E. Giacomelli, A.A. Baptista, A. Spinelli, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 51 (2004) 105–111.
69. A. Asan, M. Kabasakaloglu, *Materials Science* 39 (2003) 643–651.
70. S.U. Rahman, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 3035–3042.
71. L. Koene, W.J. Hamer, J.H.W. De Wit, *Journal of Applied Electrochemistry* 36(2006) 545–556.
72. B.N. Grgur, N.V. Krstajic, M.V. Vojnovic, C. Lacnjevac, L. Gajic-Krstajic, *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 1–6.
73. B.N. Grgur, P. Zivkovic, M.M. Gvozdenovic, *Progress in Organic Coatings* 56(2006) 240–247.
74. P. Ocon, A.B. Cristobal, P. Herrasti, E. Fatas, *Corrosion Science* 47 (2005) 649–662.
75. Yuan, W, van Ooij, WJ, “Characterization of Organofunctional Silane Films on Zinc Substrates.” *J. Colloid Interface Sci.*, 185 197–209 (1997)
76. Wang, D, Bierwagen, GP, “Sol–Gel Coatings on Metals for Corrosion Protection.” *Prog. Org. Coat.*, 64 327–338 (2009)

77. Attia, SM, Wang, J, Wu, G, Shen, J, Ma, J, "Review on Sol– Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications." *J. Mater. Sci. Technol.*, 18 211–218 (2002)
78. Mackenzie, JD, Bescher, EP, "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process." *Acc. Chem. Res.*, 40 810–818 (2007)
79. Castro, Y.; Ferrari, B.; Moreno, R.; Durán, A. Corrosion behaviour of silica hybrid coatings produced from basic catalysed particulate sols by dipping and EPD. *Surf. Coat. Technol.* 2005, 191, 228–235.
80. Juan-Díaz, M.J.; Martínez-Ibáñez, M.; Hernández-Escolano, M.; Cabedo, L.; Izquierdo, R.; Suay, J.; Gurruchaga, M.; Goñi, I. Study of the degradation of hybrid sol-gel coatings in aqueous medium. *Prog. Org. Coat.* 2014, 77, 1799–1806.
81. Qian, M.; McIntosh Soutar, A.; Tan, X.H.; Zeng, X.T.; Wijesinghe, S.L. Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel. *Thin Solid Films* 2009, 517, 5237–5242.
82. Annual Report 2014—Activity Report; European Aluminium Association: Brussels, Belgium, 2014.
83. Ivarez, D, Collazo, A, Hernández, M, Novoa, XR, Pérez, C, "Characterization of Hybrid Sol–Gel Coatings Doped with Hydrotalcite-Like Compounds to Improve Corrosion Resistance of AA2024-T3 Alloys." *Prog. Org. Coat.*, 67 152–160 (2010)
84. Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen, Sol–gel coatings on metals for corrosion protection, Department of Coatings and Polymeric Materials, North Dakota State University, Fargo, ND 58105, USA.
85. Narkis M, Chen JH. Review of methods for characterization of interfacial fiber–matrix interactions. *Polym Compos* 1988;9:245–51.
86. Matias MC, De La Orden MU, Gonzalez-Sanchez C, Martinez-Urreaga J. Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents. *J Appl Polym Sci* 2000;75:256–66.

87. Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ. Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent. *Compos Part B – Eng* 1999;30:321–31.
88. W. Boysen, A. Frattini, O. Sanctis, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 14.
89. E. Bescher, J.D. Mackenzie, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 1223.
90. Deflorian, F, Rossi, S, Fedrizzi, L, Fedel, M, “Integrated Electrochemical Approach for the Investigation of Silane Pre-treatments for Painting Copper.” *Prog. Org. Coat.*, 63 338–344 (2008)
91. Fins̆gar, M, Milos̆ev, I, “Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-Benzotriazole: A Review.” *Corros. Sci.*, 52 2737– 2749 (2010)
92. Honkanen, M, Hoikkanen, M, Vippola, M, Vuorinen, J, Lepistŏ , T, “Aminofunctional Silane Layers for Improved Copper–Polymer Interface Adhesion.” *J. Mater. Sci.*, 46 6618–6626 (2011)
93. A.L.K. Tan, A.M. Soutar, I.F. Annergren, Y.N. Liu, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 478.
94. A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, L.S. Kasten, R.A. Mantz, *Thin Solid Films* 514 (2006) 174.
95. W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stancy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Sci. Technol.* 10 (2005) 639–664.
96. L. Liu, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 538–545.
97. A. Phanasgaonkar, V.S. Raja, Influence of curing temperature, silicananoparticles-and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2260–2271.
98. Y. Chen, L. Jin, Y. Xie, I-gel processing of organic–inorganic nanocomposite protective coatings, *J. Sol Gel Sci. Technol.* 13 (1998) 735–738.

99. F. Ansari, R. Naderi, C. Dehghanian, Improvement in the corrosion resistance of stainless steel 304L in sodium chloride solution by a nanoclay incorporated silane coating, *RSC Adv.* 5 (2015) 706–716.
100. N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, S.Y. Arman, M. Fedel, F. Deflorian, Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating, *J. SolGel Sci. Technol.* 70 (2014) 329–338.
101. N. Asadi, R. Naderi, M. Saremi, Effect of curing conditions on the protective performance of an ecofriendly hybrid silane sol–gel coating with clay nanoparticles applied on mild steel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 10644–10652, 419.
102. M. Fedel, E. Callone, S. Dire, F. Deflorian, M.-G. Olivier, M. Poelman, Effect of Na-montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silicacoatings, *Electrochim. Acta* 124 (2013) 90–99.
103. K. Jeeva Jothi, K. Palanivelu, Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7619–7625.
104. M. Gharagozlou, R. Naderi, Z. Baradaran, Effect of synthesized NiFe₂O₄-silica nanocomposite on the performance of an ecofriendly silane sol–gel coating, *Prog. Org. Coat.* 90 (2016) 407–413.
105. M.F. Montemor, A.M. Cabral, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2875.
106. M.F. Montemor, W. Trabelsi, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5913.
107. M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Compd.* 380 (2004) 219.
108. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 274.
109. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 836.
110. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 208.

111. N.E. Cant, K. Critchley, H.-L. Zhang, S.D. Evans, *Thin Solid Films* 426 (2003) 31.
112. V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 384.
113. C. Sanchez, G.J.D.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, *C.R. Chim.* 6 (2003) 1131.
114. M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6976.
115. M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 330.
116. D. Susac, C.W. Leung, X. Sun, K.C.Wong, M.K.A.R., *Surf. Coat. Technol.* 187 (2004) 216.
117. Palermo, E. F., Lee, D.-K., Ramamoorthy, A., & Kuroda, K. (2011). Role of cationic group structure in membrane binding and disruption by amphiphilic copolymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(2), 366-375.
118. Restuccia, D., Spizzirri, U. G., Parisi, O. I., Cirillo, G., Curcio, M., lemma, F., et al. (2010).
119. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21, 1425-1435.
120. Saal, K., Tätte, T., Tulp, I., Kink, I., Kurg, A., Mäeorg, U., et al. (2006). Sol-gel films for DNA microarray applications. *Materials Letters*, 60, 1833-1838.
121. Sambhy, V., Peterson, B. R., & Sen, A. (2008). Multifunctional silane polymers for persistent surface derivatization and their antimicrobial properties. *Langmuir*, 24(14), 7549-7558.
122. Schaer-Zammaretti, P., & Ubbink, J. (2003). Imaging of lactic acid bacteria with AFM e elasticity and adhesion maps and their relationship to biological and structural data. *Ultramicroscopy*, 97, 199-208.

123. Seo, J. H., Shin, D., Mukundan, P., & Revzin, A. (2012). Attachment of hydrogel microstructures and proteins to glass via thiol-terminated silanes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 98, 1-6.
124. Shriver-Lake, L. C., Charles, P. T., & Taitt, C. R. (2008). Immobilization of biomolecules onto silica and silica-based surfaces for use in planar array biosensors. *Methods in Molecular Biology*, 504, 419-440.
125. Shriver-Lake, L. C., Gammeter, W. B., Bang, S. S., & Pazirandeh, M. (2002). Covalent binding of genetically engineered microorganisms to porous glass beads. *Analytica Chimica Acta*, 470, 71-78.
126. Smits, V., & Materne, T. (2005). Si-based technology for thermoplastic vulcanizates. Berlin, Germany: TPE.
127. Song, J., Kong, H., & Jang, J. (2011). Bacterial adhesion inhibition of the quaternary ammonium functionalized silica nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82, 651-656.
128. Sturkovich, R., Goldberg, Y., Verovsky, V., Augustane, I., Prodanchuk, N., Deineka, S., et al. (1989). Dimethylheptyl [3-(N-hetaryl)propyl]silanes: synthesis, antimicrobial and antiplastic activity. *Applied Organometallic Chemistry*, 3(5), 393-399.
129. Tang, H., Cao, T., Wang, A., Liang, X., Salley, S. O., McAllister, J. P., et al. (2006). Effect of surface modification of silicone on *Staphylococcus epidermidis* adhesion and colonization. *Journal of Biomedical Materials Research Part*, 80(4), 885-894.
130. Tata, M., Bower, P., Bromberg, S., Duncombe, D., Fehring, J., Lau, V., et al. (1999). Immobilized yeast bioreactor systems for continuous beer fermentation. *Biotechnology Progress*, 15, 105-113.
131. Taylor, P., Webb, R. I., Barry, J. C., Hosmer, H., Gould, R. J., & Wood, B. J. (2000). Adhesion of microbes using 3-aminopropyl triethoxy silane and specimen stabilisation techniques for analytical transmission electron microscopy. *Journal of Microscopy*, 199, 56-67.
132. Verbelen, P. J., De Shutter, D. P., Delvaux, F., Verstrepen, K. J., & Delvaux, F. R. (2006). Immobilized yeast cell systems for continuous fermentation applications. *Biotechnology Letters*, 28, 1515-1525.

133. Verstrepen, K. J., & Klis, F. M. (2006). Flocculation, adhesion and biofilm formation in yeast. *Molecular Microbiology*, 60(1), 5-15.
134. White, J. S., & Walker, G. M. (2011). Influence of cell surface characteristics on adhesion of *Saccharomyces cerevisiae* to the biomaterial hydroxylapatite. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 99, 201-209.
135. Dorota Kregiel, *Advances in biofilm control for food and beverage industry using organo-silane technology: A review*, Institute of Fermentation Technology and Microbiology, Lodz University of Technology, Wolczanska 171/173, 90-924 Lodz, Poland
136. P. Montoyaa, C.R. Martinsc, H.G. de Melob,1, I.V. Aokib, F. Jaramilloa, J.A. Calderóna, Synthesis of polypyrrole-magnetite/silane coatings on steel and assessment of anticorrosive properties, *Electrochimica Acta* 124 (2014) 100–108
137. Akid R, Gobara M, Wang H (2011) *Electrochim Acta* 56:2483. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.032
138. Yabuki A, Urushihara W, Kinugasa J, Sugano K (2011) *Mater Corros* 62:907. doi:10.1002/maco.201005756
139. Karpakam V, Kamaraj K, Sathiyarayanan S, Venkatachari G, Ramu S (2011) *Electrochim Acta* 56:2165. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.099
140. Billiet S, Van Camp W, Hillewaere XKD, Rahier H, Du Prez FE (2012) *Polymer* 53:2320. doi:10.1016/j.polymer.2012.03.061
141. I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn, *Prog. Org. Coat.* 59 (2007) 224.
142. M.F. Montemor, W. Trabelsi, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5913.
143. L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1238.
144. M. Garcia-Heras, A. Jimenez-Morales, B. Casal, J.C. Galvan, S. Radzki, M.A. Villegas, *J. Alloys Compd.* 380 (2004) 219.

145. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 274.
146. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 836.
147. M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K. Yasakau, I.M. Miranda Salvado, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 208.
148. N.E. Cant, K. Critchley, H.-L. Zhang, S.D. Evans, *Thin Solid Films* 426 (2003) 31.
149. Mukhopadhyay S, Deopura BL, Alagiruswamy R. Interface behavior in polypropylene composites. *J Thermoplast Compos* 2003;16:479–95.
150. George J, Sreekala MS, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym Eng Sci* 2001;41:1471–85.
151. Narkis M, Chen JH. Review of methods for characterization of interfacial fiber–matrix interactions. *Polym Compos* 1988;9:245–51.
152. Ishida H. A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polym Compos* 1984;5:101–23.
153. Jiang H, Kamdem DP. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. *J Vinyl Addit Technol* 2004;10:59–69.
154. V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 47 (2003) 384.
155. Li Y, Mai YW, Ye L. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Compos Sci Technol* 2000;60:2037–55.
156. Sabu T, Pothan L. Cellulose fibre reinforced polymer composites. Philadelphia: Old City Publishing; 2009.
157. Xiao Z, Zhao LB, Xie Y, Wang QW. Review for development of wood plastic composites. *J Northeast Forest Univ* 2003;31:89–93.
158. W.J. van Ooij, D. Zhu, *Corrosion* 157 (5) (2001) 413.

159. M.A. Petrunin, A.P. Nazarov, Yu.N. Mikhailovski, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 251
160. A.M. Beccaria, L. Chiaruttini, *Corros. Sci.* 41 (1999) 885.
161. P.R. Underhill, D.L. Duquesnay, Corrosion resistance imparted to aluminum by silane coupling agents, in: K.L. Mittal (Ed.), *Silanes and Other Coupling Agents*, vol. 2, VSP, Utrecht, 2000, p. 149.
162. V. Subramanian, Ph.D. Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 1999.
163. D. Zhu, W.J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodiumchloride solution. Part 1: early corrosion of AA 2024-T3'', *Corros. Sci.* 45 (2003).
164. Castelvetro, V, De Vita, C, "Nanostructured Hybrid Materials from Aqueous Polymer Dispersions." *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108–109 167–185 (2004)
165. C. Sanchez, G.J.D.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, *C.R. Chim.* 6 (2003) 1131.
166. K. Aramaki, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1621.
167. K. Aramaki, *Corros. Sci.* 45 (2003) 1085.
168. L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, N.N. Voevodin, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 11.
169. M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 111.
170. M.F. Montemor, W. Trabelsi, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 57 (2006) 67.
171. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 276.
172. K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 5515.
173. D. Zhu, W.J. Van Ooij, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1113.

174. V. Palanivel, Y. Huang, W.J. Van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153.
175. L. Liu, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 538.
176. D. Susac, C.W. Leung, X. Sun, K.C.Wong, M.K.A.R., *Surf. Coat. Technol.* 187 (2004) 216.
177. A. Franquet, Characterisation of silane films on aluminum, in: PhD Thesis — Department of Metallurgy, Electrochemistry and Materials Science, Vrije Universiteit Brussel, Brussels, 2002.
178. A. Franquet, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, J. Vereecken, J. *Adhes. Sci. Technol.* 18 (2004) 765.
179. L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1258.
180. P.H. Suegama, H.G. de Melo, A.V. Benedetti, I.V. Aoki, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2655.
181. I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem, H. Terryn, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 38.
182. Roohangiz Zandi Zand, Kim Verbeken, Annemie Adriaens, Electrochemical Assessment of the Self-Healing Properties of Cerium Doped Sol-Gel Coatings on 304L Stainless Steel Substrates, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 9592 – 9608
183. F. Brusciotti a,*, A. Batan b,c, I. De Graeve a, M. Wenkin d, M. Biessemans e, R. Willem e, F. Reniers b,
184. J.J. Pireaux , M. Piens , J.Vereecken , H. Terryn , Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO₂ particles, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 603–613
185. A.M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M.F. Montemor, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci.* 48 (2006) 3740.
186. M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6976.

187. H. Wang, R. Akid, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1142.
188. W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 276.
189. A. Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39 (2006) 131.
190. A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré, A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids.* 348 (2004) 162.
191. W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, M.F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4240.
192. N.N. Voevodin, N.T. Grebasch, W.S. Soto, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 24.
193. N.C.R. Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré, M. Aparicio, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 52 (2009) 31.
194. M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, I.S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A.R. Phani, S. Santucci, M.L. Zheludkevich, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2304.
195. D.Q. Zhu, W.J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 42.
196. M.F. Montemor, R. Pinto, M.G.S. Ferreira, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5179.
197. W. Trabelsia, L. Dhouibia, E. Trikia, M.G.S. Ferreirab, M.F. Montemor, An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes, *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 284– 290
198. Williams G, Gabriel A, Cook HNM A (2006) *J Electrochem Soc* 153:B425
199. B. Chico, D. de la Fuente, M. L. Pérez and M. Morcillo, Corrosion resistance of steel treated with different silane / paint systems, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Avda. Gregorio del Amo, 8 – 28040 Madrid, Spain

200. Maldas D, Kokta BV, Daneault C. Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber–polystyrene composites. *J Appl Polym Sci* 1989;37:751–75.
201. Miller JD, Ishida H. Controlling and monitoring interfacial reactions in composites of azidosilane modified glass filled polyethylene. *Polym Compos* 1988;9:12–9.
202. Miller JD, Ishida H, Maurer FHJ. Dynamic-mechanical properties of interfacially modified glass sphere filled polyethylene. *Rheol Acta* 1988;27:397–404.
203. B. Veeraghavan, B. Haran, D. Slavkov, S. Prabhu, B. Popov, B. Heimann, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) B4.
204. M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2839.
205. Hughes, AE, Cole, IS, Muster, TH, Varley, RJ, “Designing Green, Self-healing Coatings for Metal Protection.” *NPG Asia Mater.*, 2 143–151 (2010)
206. A. Seth, W.J. van Ooij , P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane, Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 136–145
207. W.J. van Ooij, A. Seth, T. Mugada, G. Pan, D.W. Schaefer, A novel selfpriming coating for corrosion protection, in: *Proceedings of the Third International Surface Engineering Congress, Orlando, FL, August 2–4, 2004 (on CD).*
208. Guglielmi, M, “Sol–Gel Coatings on Metals.” *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 8 443–449 (1997)
209. Latellaa, BA, Barbe´ a, CJ, Cassidy, DJ, Lia, H, Ignatb, M, “Mechanical Stability and Decohesion of Sol–Gel Hybrid Coatings on Metallic Substrates.” *Rev. Mate´r.*, 10 199–204 (2005)
210. Bramfitt, BL. In: Kutz, M (ed.) *Handbook of Materials Selection*, pp. 25–65. Wiley Inc., New York, 2007. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470172551.ch2/summary>

211. Zheludkevich, ML, Shchukin, DG, Yasakau, KA, Mo" hwald, H, Ferreira, MGS, "Anticorrosion Coatings with Self-healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor." *Chem. Mater.*, 19 402–411 (2007)
212. Castro, Y, Ferrari, B, Moreno, R, "Silica Sol–Gel Coatings on Metals Produced by EPD." *J. Sol Gel Sci. Technol.*, 26 735–739 (2003)
213. Kokare, C. R., Chakraborty, S., Khopade, A. N., & Mahadik, K. R. (2009). Biofilm: importance and applications. *Indian Journal of Biotechnology*, 8(2), 159-168.
214. de Carvalho, C. C. C. R. (2007). Biofilms: recent developments on an old battle. *Recent Patents on Biotechnology*, 1, 49-57.
215. Loontjens, J. A. (2013). Quaternary ammonium compounds. In F. Moriarty, S. A. J. Zaat, & H. J. Busscher (Eds.), *Biomaterials associated infection* (pp. 379-404). New York: Springer Science & Business Media.
216. Jothi, D. (2009). Experimental study on antimicrobial activity of cotton fabric treated with aloe gel extract from Aloe vera plant for controlling the *Staphylococcus aureus* (bacterium). *African Journal of Microbiology Research*, 3(5), 228-232.
217. Palermo, E. F., Lee, D.-K., Ramamoorthy, A., & Kuroda, K. (2011). Role of cationic group structure in membrane binding and disruption by amphiphilic copolymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(2), 366-375.
218. Gottenbos, B., van der Mei, H. C., Klatter, F., Nieuwenhuis, P., & Busscher, H. J. (2002). In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quaternary ammonium silane coatings on silicone rubber. *Biomaterials*, 23, 1417-1423.
219. Myszka, K., & Czaczyk, K. (2011). Bacterial biofilms on food contact surfaces e a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 61(3), 173-180.
220. Camarero, J. A. (2008). Recent developments in the site-specific immobilization of proteins onto solid supports. *Biopolymers*, 90(3), 450-458.

221. Katsikogianni, M. G., & Missirlis, Y. F. (2010). Interactions of bacteria with specific biomaterial surface chemistries under flow conditions. *Acta Biomaterialia*, 6(3), 1107-1118.
222. Carré, A., Birch, W., & Lacarrière, V. (2007). Glass substrates modified with organosilanes for DNA immobilization. In K. L. Mittal (Ed.), *Silanes and other coupling agents* (pp. 1-14). Netherlands: VSP Utrecht.
223. Li, N., & Ho, C. (2008). Photolithographic patterning of organosilane monolayer for generating large area two-dimensional B lymphocyte arrays. *Lab on a Chip*, 8(12), 2105-2112.
224. Saal, K., Tätte, T., Tulp, I., Kink, I., Kurg, A., Mäeorg, U., et al. (2006). Solgel films for DNA microarray applications. *Materials Letters*, 60, 1833-1838.
225. Seo, J. H., Shin, D., Mukundan, P., & Revzin, A. (2012). Attachment of hydrogel microstructures and proteins to glass via thiol-terminated silanes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 98, 1-6.
226. Shriver-Lake, L. C., Charles, P. T., & Taitt, C. R. (2008). Immobilization of biomolecules onto silica and silica-based surfaces for use in planar array biosensors. *Methods in Molecular Biology*, 504, 419-440.
227. Yamaguchi, M., Ikeda, K., Suzuki, M., Kiyohara, A., Kudoh, S. N., Shimizu, K., et al. (2011). Cell patterning using a template of microstructured organosilane layer fabricated by vacuum ultraviolet light lithography. *Langmuir*, 27(20), 12521- 12532.
228. Gutiérrez-Correa, M., & Villena, G. K. (2003). Surface adhesion fermentation: a new fermentation category. *Peruvian Journal of Biology*, 10, 113-124.
229. Arakaki, A., Nakazawa, H., Nemoto, M., Mori, T., & Matsunaga, T. (2008). Formation of magnetite by bacteria and its application. *Journal of the Royal Society Interface*, 5, 977-999.
230. Bearinger, J. P., Stone, G., Hiddessen, A. L., Dugan, L. C., Wu, L. G., Hailey, P., et al. (2009). Photocatalytic lithography of poly(propylene sulfide) block copolymers: toward high-throughput

- nanolithography for biomolecular arraying applications. *Langmuir*, 25(2), 1238-1244.
231. Chevalier, S., Cuestas-Ayllon, C., Grazu, V., Luna, M., Feracci, H., & de la Fuente, J. M. (2010). Creating biomimetic surfaces through covalent and oriented binding of proteins. *Langmuir*, 26(18), 14707-14715.
232. Kourkoutas, Y., Bekatorou, A., Koutinas, A. A., Banat, I. M., & Marchant, R. (2004). Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: a review. *Food Microbiology*, 21, 377-397.
233. Verbelen, P. J., De Shutter, D. P., Delvaux, F., Verstrepen, K. J., & Delvaux, F. R. (2006). Immobilized yeast cell systems for continuous fermentation applications. *Biotechnology Letters*, 28, 1515-1525.
234. Baptista, C. M. S. G., C3ias, J. M. A., Oliveira, A. C. M., Oliveira, N. M. C., Rocha, J. M. S., Dempsey, M. J., et al. (2006). Natural immobilisation of microorganisms for continuous ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 127-131.
235. Demuyakor, B., & Ohta, Y. (1992). Promotive action of ceramics on yeast ethanol and production and its relationship to pH, glycerol and alcohol dehydrogenase activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 36, 717-721.
236. Dragone, G., Mussatto, S. I., & Silva, J. B. (2008). Influence of temperature on continuous high gravity brewing with yeasts immobilized on spent grains. *European Food Research and Technology*, 228, 257-264.
237. Mariam, I., Manzoor, K., Ali, S., & Haq, I. (2009). Enhanced production of ethanol from free and immobilized *Saccharomyces cerevisiae* under stationary culture. *Pakistan Journal of Botany*, 41(2), 821-833.
238. White, J. S., Yohannan, B. K., & Walker, G. M. (2008). Bioconversion of brewer's spent grains to bioethanol. *FEMS Yeast Research*, 8(7), 1175-1184.

239. Bowen R.L. : Dental filling material comprising vinylsilane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis-phenol and glycidyl acrylate. U.S. patent 3, 066, 112, 1962.
240. Bowen R.L. : Properties of a silica - reinforced polymer for dental restorations. J.A.D.A., 1963, 66 : 71-78.
241. Kauston E.B. : Primers and mineralizing solutions. In : Biocompatibility of Dental Materials Vol III D.C. Smith and D.F. William (eds) CRC press, Boca Raton, Fl, 132-133.
242. Texeira L.C., Isenberg B.P. and Leinfelder K.F. : Effect of silane treatment on wear of posterior composite resin. J. Dent. Res. (Spec. Issue), 1987, Abstr. No 482, 66 : 167.
243. Miura F., Nakagawa T. and Masuhara E. : New bracket bonding system for plastic brackets. Am. J. Orthod., 1971, 59 : 35-39.
244. De Bruyn H. and Arends J. : Fluoride varnishes. A Review. J. Biol. Buccale, 1987, 15 : 71-82.
245. Della Volpe M. : Fluoridprophylaxe mit MFA-Lacken. Swiss Dent., 1988, 9 : 41-48.
246. Newman S. M., Dressler K.B. and Grenadier M.R. : Direct bonding of orthodontic brackets to esthetic restorative materials using a silane. Am. J. Orthod., 1984, 6 : 503-506.
247. Wood D.P., Jordan R.E., Way D.C. and Galil K.A : Bonding to porcelain and gold. Am. J. Orthod., 1986, 86 : 194-205.
248. Zalkind M., Rehany A., Revah A, and Stern N. : A composite resin bonded to dental materials. J. Prosth. Dent., 1981, 46 : 300-303.
249. Claus H. : Das - ceram- verfahren - metallfreie kronen auf einem keramik - Gerüst. Dental Labor,, 1987, 35(4) : 479-482.
250. Adamson JA : Physical Chemistry of Surfaces. 1st ed, New York Interscience publi., 1967, 209-252.
251. Plueddemann E.P. : Catalytic effects in bonding thermosetting resins to silane treated fillers. In : Deanin R.D. - Shott N.R. : Fillers and

- reinforcements for plastics. Advances in Chemistry series 134, Washington D.C., Am Chem. Soc. 1974, 86-94.
252. Κατάκης Δ. : Μαθήματα ανόργανου χημείας. Αθήνα, Αθανασοπούλου - Παπαδάμη, 1972, 246.
253. Plueddemann E.P. : Adhesion through silane coupling agents, J. Adhesion, 1970, 2 : 184-201.
254. B. Ramezanzadeh, A. Ahmadi, M. Mahdavian, Enhancement of the corrosion protection performance and cathodic delamination resistance of epoxy coating through treatment of steel substrate by a novel nanometric sol-gel based silane composite film filled with functionalized graphene oxide nanosheets, Corrosion Science xxx (2016) xxx–xxx.
255. Danqing Zhu, Wim J. van Ooij, Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2 : mechanism for corrosion protection, Corrosion Science 45 (2003) 2177–2197
256. Cambon, J-B, Ansart, F, Bonino, J-P, Turq, V, “Effect of Cerium Concentration on Corrosion Resistance and Polymerization of Hybrid Sol–Gel Coating on Martensitic Stainless Steel.” Prog. Org. Coat., 75 486–493 (2012)
257. Zandi-zand, R, Verbeken, K, Adriaens, A, “Corrosion Resistance Performance of Cerium Doped Silica Sol–Gel Coatings on 304L Stainless Steel.” Prog. Org. Coat., 75 463– 473 (2012)
258. Kasten, LS, et al., “An XPS Study of Cerium Dopants In Sol–Gel Coatings for Aluminum 2024-T3.” Surf. Coat. Technol., 140 11–15 (2001)
259. Voevodin, N, Balbyshev, V, Khobaib, M, Donley, M, “Nanostructured Coatings Approach for Corrosion Protection.” Prog. Org. Coat., 47 416–423 (2003)
260. Zheludkevich, M, et al., “Nanostructured Sol–Gel Coatings Doped with Cerium Nitrate as Pre-treatments for v AA2024-T3.

Corrosion Protection Performance.” *Electrochim. Acta*, 51 208–217
(2005)