Silikati i silikoni

Zrnc, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:406967

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**



Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb







KATARINA ZRNC

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

SILIKATI I SILIKONI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	29. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	19. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	23. rujna 2016.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić	Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak iv

§ 1. Uvod 1

1.1. Definicija silikata i silikona 1

1.1.1. Definicija i dostupnost silikata 1

1.1.2. Definicija silikona 2

§ 2. Prikaz odabrane teme 3

2.1. Podjela silikata 3

2.1.1. Podjela silikata prema načinu povezivanja {SiO_4} jedinica 3

2.1.2. Koordinacijski brojevi pet i šest u strukturama silikata 5

2.1.3. Zeoliti 5

2.2. Keramički silikatni pigmenti 6

2.2.1. Strukturna podjela silikatnih pigmenta 6

2.2.2. Pigmenti s otočnom strukturom 6

2.2.3. Pigmenti s lančanom stukturom 7

2.3. Silikoni 7

2.3.1. Definicija silikona 7

2.3.2. Dobivanje silikona 8

2.4. Silikonska ulja 13

2.4.1. Sinteza 13

2.4.2. Silseskvioksani 14

§ 3. Literaturna vrela 17

§ Sažetak

Pojam silikati, iako znatno širi, najčešće se povezuje sa solima ortosilicijske kiseline ili njezinim polimerizacijskim produktima. Silikati su najzastupljeniji minerali u Zemljinoj kori, sastavni su dio stijena, pijeska, gline i tla. Međutim, važnost silikata ne leži samo u njihovoj dostupnosti, već i u njihovoj strukturnoj raznolikosti kao i u svojstvima. Osnovni građevni element silikata je $\{SiO_4\}$ jedinica tetraedarske građe. Silikati su važan izvor dragocjenih metala, sastojak su stakla, keramike, porculana i cementa. Među silikatima važnu skupinu čine zeoliti koji se zbog svoje "otvorene" strukture s kanalima i šupljinama koriste kao ionski izmjenjivači, molekularna sita, a u novije vrijeme i kao farmaceutski pripravci.

Silikoni su polimerni organosilicijevi spojevi u kojima su silicijevi atomi premošteni kisikovim atomima u složene lančaste ili umrežene strukture. Na atome silicija mogu biti vezane istovrsne ili različite organske skupine poput metilne, etilne ili fenilne čime je moguće ugađati svojstva ovih spojeva. Obzirom na njihovu strukturu i svojstva silikoni se često smatraju materijalima na granici između anorganskih i organskih polimera.

§ 1. Uvod

1.1. Definicija silikata i silikona

1.1.1. *Definicija i dostupnost silikata*

Silicij je kemijski element 14. skupine i drugi je po zastupljenosti u Zemljinoj kori s masenim udjelom od približno 25 %. U prirodi ga se ne može naći u elementarnom obliku, već u obliku silicijeva(IV) oksida kao i brojnih silikata. Silikati su najzastupljeniji minerali Zemljine kore, a zajedno s kvarcom (SiO_2) čine oko 90 % njezine mase. Silikati su i tehnološki vrlo važni, obzirom da ulaze u sastav materijala kao što su staklo, porculan, vatrostalni materijali ili keramika.[1]

Pod silikatima se, u užem smislu, podrazumijevaju soli ortosilicijske kiseline ili njezinih kondenzacijskih produkata. Ortosilicijska kiselina, H_4SiO_4, stabilna je samo u uskom području pH vrijednosti (pH ≈ 3,2) te u jako razrijeđenim vodenim otopinama.[2] Pri višim ili nižim pH vrijednostima ortosilicijska kiselina polimerizira, uz izdvajanje molekula vode (shema 1).



Shema 1. Kondenzacija (polimerizacija) ortosilicijske kiseline pri čemu nastaje ortodisilicijska ili pirosilicijska kiselina

Ovisno o koncentraciji otopine te njenoj pH vrijednosti, može nastati čitav niz poliatomnih tvorevina, vrlo različitih i složenih struktura. Pri tome treba naglasiti, da su „niži“ kondenzacijski produkti, poput pirosilicijske kiseline, donekle stabilni u vrlo razrijeđenim vodenim otopinama. Duljim stajanjem takvih otopina, povišenjem koncentracije silicija te zakiseljavanjem dolazi do daljnje polimerizacije koja vodi k nastanku polisilicijske kiseline, $[SiO_x(OH)_{4-k}]_n$, neodređenog i promjenjivog sastava, te u konačnici k nastanku želatinoznog taloga, $SiO_2 \cdot H_2O$.[2]

Silikati, dakle soli silicijskih kiselina, uobičajeno se pripravljaju reakcijom SiO_2, hidroksida odgovarajućeg metala, primjerice NaOH, ili njegovog karbonata, npr. Na_2CO_3, taljenjem ili hidrotermalnom sintezom. Ovisno u uvjetima priprave te o množinskom omjeru reaktanata, moguće je prirediti čitav niz silikata čija se struktura te sastav silikatnog kostura može značajno razlikovati. Osnovni građevni element takvih tvorevina je $\{SiO_4\}$ jedinica tetraedarske građe. Prema načinu povezivanja $\{SiO_4\}$ jedinica silikatne strukture je moguće podijeliti u četiri osnovne skupine, a to su: a) silikati s izoliranim anionima; b) lančani ili inosilikati; c) slojeviti ili filosilikati te d) prostorni ili tektosilikati.

Osim $\{SiO_4\}$ jedinica, u strukturu silikatnog "kostura" mogu se tijekom sinteze ugraditi i ioni određenih metala (zamijeniti silicijeve atome), poput aluminija, te se takva skupina spojeva grupnim imenom naziva alumosilikatima. Skupina alumosilikata je mnogobrojna te uključuje spojeve poput topaza, berila, kaolinit, muliti, zeolita, feldspara kao i mnoge druge.[1]

1.1.2. *Definicija silikona*

Silikonima se nazivaju organosilicijevi spojevi u kojima su silicijevi atomi premošteni s kisikovim atomima u složene lančaste ili umrežene strukture.[1] Silicijevi atomi u silikonima mogu biti supstituirani s istim ili različitim organskim skupinama, najčešće metilnom, rjeđe etilnom, propilnom ili fenilnom skupinom. Moglo bi se reći da silikoni ujedinjuju svojstva organskih polimera poput umjetnih smola te anorganskih polimera poput silikata. Zanimljivo je spomenuti kako su silikoni dobili ime. Naime, obzirom da je bruto formula silikona R_2SiO, slična formuli ketona $R_2C{=}O$, na početku se pogrešno mislilo da se radi o silikon-ketonima, dakle skraćeno silikonima.[3]

Silikoni se dobivaju reakcijom od silicijeva(IV) klorida i odgovarajućeg halogenoalkana pri čemu nastaju silikokloridi, primjerice R_2SiCl_2, gdje je R organska skupina. Hidrolizom silikoklorida nastaju silanoli, primjerice $R_2Si(OH)_2$, koji potom(poli)kondenziraju u silikone.[4]

§ 2. Prikaz odabrane teme

2.1. Podjela silikata

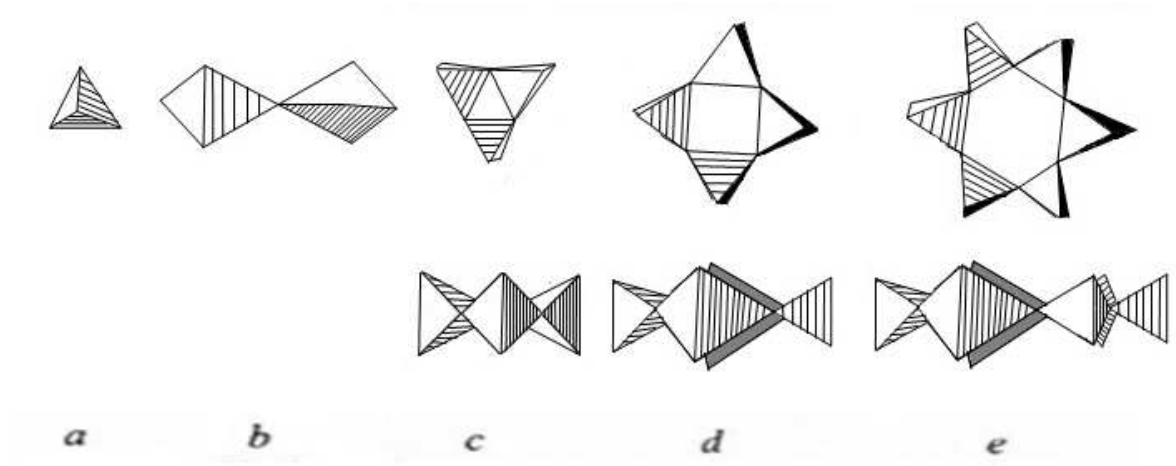
2.1.1. *Podjela silikata prema načinu povezivanja {SiO_4} jedinica*

Silicij u spojevima najčešće ima koordinacijski broj četiri s tetraedarskim razmještajem vezanih atoma ili skupina. Kada se radi o strukturama silikata, njihove su temeljne građevni "blokovi" {SiO_4} jedinice tetraedarske građe. Povezivanjem takvih jedinica putem kisikovih atoma nastaju prstenaste, lančaste, slojevite ili potpuno kondenzirane trodimenzijske strukture. Iako su koordinacijski brojevi pet i šest u strukturama silikata rijetki, ponekad je strukture s takvim građevnim elementima moguće prirediti pri uvjetima visokih tlakova i temperatura. Zamjenom određenog broja silicijevih atoma, odnosno iona, onima aluminija (u silikatnim anionima) nastaju alumosilikati. Također, i kationi poput Ge^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+} i Be^{2+} mogu zamijeniti silicij u {SiO_4} jedinicama koje izgrađuju silikate.[1]

{SiO_4} jedinice tetraedarske građe (u vrhovima zamišljenog tetraedra smješteni su kisikovi atomi, a u njegovoj sredini je atom silicija) uvijek se povezuju samo svojim vrhovima. Način udruživanja {SiO_4} jedinica kao i ugrađivanje kationa metala u silikatni kostur uvjetovat će njegovu strukturu, ali i njegov naboj. Silikatni kostur najčešće je anionske prirode, obzirom da se sinteza silikata tradicionalno provodi u lužnatom mediju, a kako bi se neutralizirao njegov naboj potrebni su odgovarajući protuioni, poput Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} ili K^{+} koji smještaju u dostupan prostor koji je definiran samim silikatnim kosturom. Također, silikati mogu sadržavati neke anione koji nisu dio silikatnog kostura, poput Cl^{-}, F^{-}, OH^{-}, CO_3^{-}ili SO_4^{2-}.

Prema načinu povezivanja {SiO_4} jedinica razlikuju se četiri osnovne skupine silikata: a) silikati s izoliranim anionima; b) lančani ili inosilikati; c) slojeviti ili filosilikati te d) prostorni ili tektosilikati.[1]Silikate s izoliranim anionima moguće je dodatno podijeliti u tri podskupine: a) otočne ili nezosilikate; b) grupne ili sorosilikate te c) prestenaste ili ciklosilikate. Otočni silikati (nezosilikati) sadrže izolirane, nepovezane tetraedarske {SiO_4} jedinice u svojoj strukturi, kao što je to slučaj kod minerala cirkona (slika 1a)). Grupni silikati (sorosilikati) nastaju linearnim povezivanjem konačnog broja tetraedarskih {SiO_4} jedinica (slika 1b)).[1] Primjerice kod minerala tortveitita susreću se grupni silikati kao građevne jedinice.

Prstenasti silikati (ciklosilikati) nastaju povezivanjem konačnog broja tetraedarskih $\{SiO_4\}$ jedinica putem dva susjedna vrha, odnosno dva kisikova atoma (slika 1c)). Primjer minerala čija struktura počiva na ciklosilikatima jest beril.



Slika 1. Silikati s izoliranim anionima: a) otočni (nezosilikati), b) grupni silikati (sorosilikati), c) prstenasti silikati (ciklosilikati)

Lančani silikati (inosilikati) su sastavljeni od $\{SiO_4\}$ tetraedarskih jedinica povezanih preko kisikovih atomima sa susjednim $\{SiO_4\}$ jedinicama u beskonačne lance, koji mogu biti jednostruki ili višestruki. Kao predstavnik ove skupine silikata može se spomenuti volastonit. Zbog svojih strukturnih karakteristika inosilikati se većinom odlikuju dobrom kalavošću.[1]

Filosilikati su slojeviti silikati izgrađeni od $\{SiO_4\}$ tetraedarskih jedinica koje su u ravnini povezane preko tri kisikova atoma sa svakom od susjednih $\{SiO_4\}$ jedinica. U strukturama takvih spojeva između slojeva, koji mogu biti čak i dvostruki ili trostruki, smještaju se kationi (protuioni) Mg^{2+} ili Al^{3+}, čiju koordinacijsku sferu dijelom upotpunjuju slobodne Si–OH skupine $\{SiO_4\}$ jedinica. Kao predstavnika ove skupine spojeva možemo izdvojiti talk.

Prostorni silikati (tektosilikati) se odlikuju trodimenzijskim kosturom, koji nastaje udruživanjem $\{SiO_4\}$ jedinica preko sva četiri raspoloživa kisikova atoma. Takvim povezivanjem nastaju strukture s većim ili manjim šupljinama u koje se mogu smjestiti ioni ili molekule odgovarajuće veličine. Stoga tektosilikati nalaze primjenu kao ionski izmjenjivači te molekularna sita. U ovu skupinu spojeva ubrajamo zeolite, o kojima će biti nešto više riječi u nastavku teksta.[1]

2.1.2. *Koordinacijski brojevi pet i šest u strukturama silikata*

Iako kemijom silicija, kako je već bilo spomenuto, dominiraju jedinke tetraedarske građe, postoje i one u kojima silicij ostvaruje koordinacijske brojeve pet ili šest. Silikati koji sadrže $\{SiO_6\}$ jedinice oktaedarske građe uobičajeno nastaju pri uvjetima visokog tlaka, kao što dokazuje primjer stihovita i perovskita (analoga $(Mg,Fe)SiO_3$) u gornjem plaštu Zemljine kore. Također, silicijevi difosfati empirijske formule SiP_2O_7 građeni su od $\{SiO_6\}$ jedinica oktaedarske građe te $\{PO_4\}$ jedinica tetraedarske građe.[5]

Otapanjem silicijevog dioksida u etilen glikolu pri povišenoj temperaturi u prisutnosti lužine ili katalizatora trietanolamina nastaju razne peterokoordinirane i šesterokoordinirane vrste. Takve reakcije su važne jer mogu služiti za izravno dobivanje organosilikona i organosilana. Valja istaknuti kako peterokoordinirane jedinke silicija služe kao prekorsuri pri proizvodnji alkoksida, keramike ili organosiloksana i silana. Uz to su i intermedijeri su u hidrotermalnoj sintezi zeolita, sol-gel sinezimulita i kordierita.[5]

2.1.3. *Zeoliti*

Zeoliti su prostorni alumosilikati opće formule $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot zH_2O$, gdje je M primjerice Na^+, K^+ ili Ca^{2+}, a n predstavlja nabojni broj kationa. Zeoliti mogu prirodni ili industrijski, a ono što ih čini posebno zanimljivima je njihova struktura sa šupljinama i kanalima u koje se mogu smjestiti ioni ili molekule odgovarajuće veličine. Temeljne građevne jedinice zeolita su $\{SiO_4\}$ i $\{AlO_4\}$ jedinice tetraedarske građe te $\{AlO_6\}$ jedinice oktaedarske građe koje se međusobno povezuju u putem kisikovih atoma u složene trodimenzijske strukture. Različitim načinom povezivanja nastaju i različite strukture, s većim ili manjim šupljinama i kanalima. Upravo zbog svojih strukturnih karakteristika,zeoliti nalaze primjenu kao ionski izmjenjivači i molekulska sita, a primjenjuju se i u petrokemijskoj industriji za razdvajanje frakcija nafte te kao termoizolacijski materijali.[1]

2.2. Keramički silikatni pigmenti

Jedna od važnih industrijskih uloga silikata uključuje njihovu primjenu u proizvodnji keramičkih pigmenata.[4] Naime, ugrađivanjem točno ciljanih kromofornih iona koji će, kao što sama riječ govori, moći ugađati boji pigmenata. Neki od primjera kromofornih iona uključuju one prijelaznih metalapoput Mn^{3+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ni^{2+} te Fe^{3+}.[6]

2.2.1. *Strukturna podjela silikatnih pigmenta*

Silikati koji se koriste u sintezi pigmenata mogu se podijeliti u dvije skupine. Jedna skupina obuhvaća silikate s konačnom brojem {SiO_4} jedinica, koje je moguće podijeliti, kako je već bilo opisano, u podskupine: silikate s nepovezanim tetraedarskim {SiO_4} jedinicama (otočne silikate) i silikate s konačnim brojem povezanih tetraedarskih {SiO_4} jedinica. Druga skupina obuhvaća silikate s beskonačnim brojem međusobno povezanih {SiO_4} jedinica, koje je moguće razdijeliti na lančaste, slojevite te prostorne silikate. Iako postoje mnogobrojni primjeri silikatnih pigmenata, ovdje ćemo se ograničiti na strukturno jednostavnije primjere.[6]

2.2.2. *Pigmenti s otočnom strukturom*

Forsterit je silikatni mineral formule Mg_2SiO_4 te primjer silikata otočne strukture. Pigmente sa strukturom forsterita moguće je sintetizirati reakcijom odgovarajućeg(ih) oksida te ishodnog spoja silicija, najčešće silicijeva(IV) oksida. Drugi mogući način priprave ove klase pigmenta počiva na korištenju prirodnog minerala talka kao ishodnog spoja. Talk ili milovka je važan industrijski mineral i pripada skupini filosilikata s trostrukim silikatnim slojevima u strukturi i kemijske je formule $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. Reakcijom talka i MgO moguće je pripraviti forsterit prema sljedećoj jednadžbi kemijske reakcije:

$$Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}] + MgO \rightarrow 2Mg_2SiO_4 + H_2O.$$

Djelomičnom zamjenom magnezijevog oksida kobaltovim(II) oksidom ili niklovim(II) oksidom moguće je prirediti silikat forsteritne strukture, opće formule $Mg_{2-x}M_xSiO_4$ (M = dodatni kation metala, npr. Ni^{2+} ili Co^{2+}). Tako su, primjerice, djelomičnom zamjenom magnezijeva

oksida kobaltovim(II) oksidom dobiveni pigmenti ružičasto-ljubičaste boje, a zamjenom s NiO, zelene boje.[6]

2.2.3. Pigmenti s lančanom stukturom

Volastonit, empirijske formule $CaSiO_3$, je mineral koji se sadrži jednostruke silikatne lance međusobno povezane Ca^{2+} ionima čija je koordinacija oktaedarska. Kristalizira u triklinskom sustavu, a pojavljuje se u igličastim agregatima te je bezbojan ili obojen, ovisno o prisutnosti dodatnih kationa metala u strukturi. Dodatkom MgO i SiO_2 prirodnom volastonitu uz zagrijavanje, moguće je sintetizirati pigment sa strukturom diopsida prema sljedećoj jednadžbi kemijske reakcije:

$$CaSiO_3 + MgO + SiO_2 \rightarrow MgCaSi_2O_6.$$

Diopsid je mineral empirijske formule $MgCaSi_2O_6$, pripada obitelji piroksena, čija struktura također počiva na silikatnim lancima. Ipak, silikatni lanci diopsida nešto su drugačijih strukturnih karakteristika od onih koji se nalaze u strukturi volastonita. Dodatkom kromofornog oksida odgovarajućeg metala, MO, dobiva se obojani diopsid prema sljedećoj jednadžbi kemijske reakcije:

$$CaSiO_3 + (1 - x)MgO + xMO + SiO_2 \rightarrow CaMg_{1-x}Me_xSi_2O_6.$$

gdje je x = 0,1 – 1,0 mol.Tako se primjerice ugradnjom NiO u diopsid umjesto MgO može prirediti niz pigmenta zelene boje.[4]

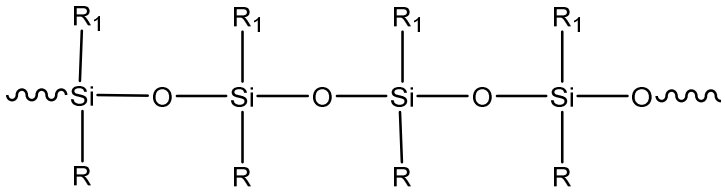
Iako su ovo tek neki primjeri silikatnih pigmenta i postupaka njihove proizvodnje, dobro oslikavaju njihovu važnost. Naime, iz navedenog je vidljivo kako se za sintezu takvih pigmenta mogu koristiti lako dostupne sirovine ili čak i one koje se smatraju industrijskim otpadom.[6]

2.3. Silikoni

2.3.1. *Definicija silikona*

Silikoni su organosilicijevi spojevi u kojima su silicijevi atomi premošteni s kisikovim atomima u složene lančaste ili umrežene strukture.[1] Dobili su na naziv silikoni obzirom da je njihova bruto formula R_2SiO, slična formuli ketona $R_2C=O$. Silikoni se često nazivaju i

polisiloksanima, obzirom da se Si–O veza naziva siloksanskom vezom, a radi se zapravo o anorgansko-organskim polimerima:



Slika 2. Struktura silikona

Supstituenti (R, R_1) su većinom metilne skupine, ali mogu biti i neke druge organske skupine, primjerice fenilna, vinilna, trifluoropropilna, cijanoetilna ili hidroksietilna. Prednost polisiloksana nad organskim polimerima očituje se u njihovim svojstvima, poput veće toplinske i kemijske stabilnosti. Na svojstva silikona, dakako, utječu i skupine vezane na silicij. Tako se primjerice uvođenje metilne, $-CH_3$, skupine odražava na svojstva poput hidrolize polimera. Uvođenje fenilne, $-C_6H_5$ skupine, odražava se na krtost materija. Zato se optimalna svojstva silikona postižu kad su u polimernim molekulama prisutne različite organske skupine, primjerice metilna i fenilna skupina.[3]

2.3.2. *Dobivanje silikona*

Budući da se silicij ne može naći u prirodi u elementarnom stanju, može se dobiti vrlo čist termalnom redukcijom kvarca s ugljikom prema slijedećoj jednadžbi reakcije:

$$SiO + C \xrightarrow{700°C} Si + CO_2.$$

Dobiveni silicij je krutina pa ga za daljnju upotrebu treba usitniti do veličine čestica 100 – 350 nm. Usitnjeni silicij se koristi za dobivanje klorosilana u Rochowom procesu, nazvanom prema Eugenu G. Rochowu, ocu kemije silikona. Rochow proces je najvažniji korak u pripravi silikonskih spojeva, ali je i kompliciran i zahtjeva skupu opremu. U tome procesu metil-klorid reagira sa silicijem u prisutnosti bakra kao katalizatora da bi se dobila smjesa klorosilana:

$$2CH_3Cl + Si \xrightarrow{300°C,Kat.} (CH_3)_2SiCl_2.$$

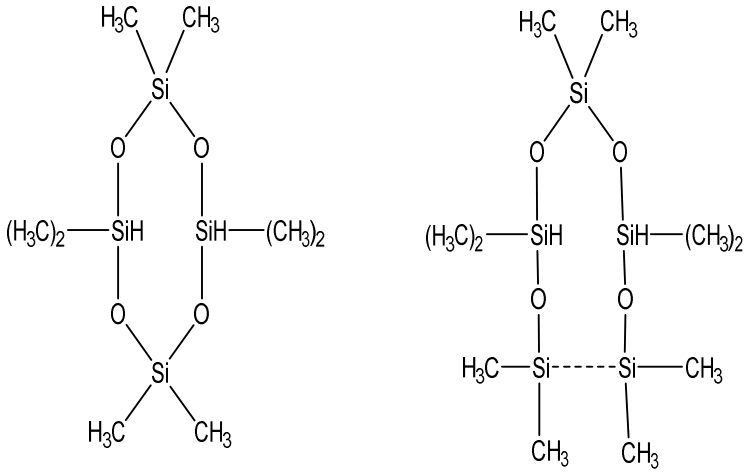
Reakcija dobivanja klorosilana provodi se na 300℃ i pod tlakom od 3 bara. Ono što se zapravo dobiva je smjesa produkata klorosilana u kojoj prevladava dimetildiklorosilan, koji je potreban za sintezu silikonskih tekućina. Reakcijom također nastaju i metiltriklorosolan, trimetilklorosilan te metilhidrogendiklorosilan.

Iduća reakcija u procesu dobivanja silikona je hidroliza dobivenog dimetildiklorosilana. U tom procesu prethodno dobiveni klorosilani reagiraju s vodom i pretvaraju se u smjesu linearnih i cikličkih spojeva. O točnom sastavu reakcijske smjese, njenoj pH vrijednosti, udjelu vode i temperaturi reakcijske smjese ovisit će i produkti hidolize. Primjerice dimetildiklorosilan reagira s vodom prema sljedećoj jednadžbi kemijske reakcije:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + H_2O \rightarrow HCl + (CH_3)_2Si(OH)_2.$$

Ovaj korak rezultira nastankom silandiola i klorovodične kiselina koja predstavlja priličan problem u industrijskoj proizvodnji, obzirom da može uzrokovati koroziju.

Dehidratacijom silandiola nastaju odgovarajući lančasti polimeri, empirijske formule $HO(Si(CH_3)_2\text{-}O)_nH$. Dodatno, može nastati i niz spojeva prstenaste strukture koje grupnim imenom nazivamo ciklometikonima (slika 3).[4]



Slika 3. Strukture ciklometikona

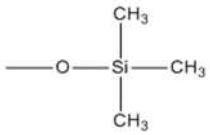
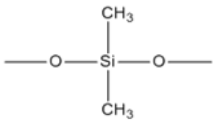
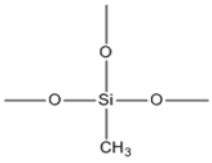
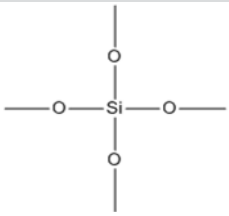
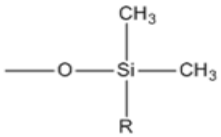
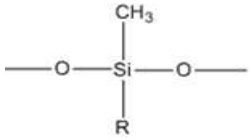
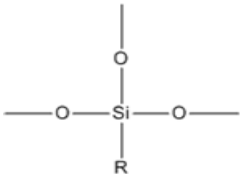
Dodatkom silanola silandiolima moguće je regulirati duljinu lanca jer silanol prekida njihovu daljnju kondenzaciju. Silantrioli, $RSi(OH)_3$ također polimeriziraju dajući spojeve opće formule RSiO(OH), odnosno silikonske kiseline. Zagrijavanjem ovih spojeva do približno 100 °C oni gube vodu i daju spojeve opće formule $[(RSiO)_2O]_n$ koji se odlikuju slojevitom strukturom.[4]

Konačno, valja napomenuti kako ovisno o upotrijebljenim sirovinama mogu se dobiti različiti silikonski proizvodi: silikonska ulja, silikonske smole te silikonske gume. Svi ti proizvodi imaju iznimnu tehnološku i gospodarsku važnost, koja je vezana uz njihova fizikalna i kemijska svojstva.

2.3.3. *Nomenklatura silikona*

Alfred Stock predložio je nomenklaturu silikona temeljenu na skupini ili skupinama koje zastupljena u molekuli prema tablici 1.(ref. 4)

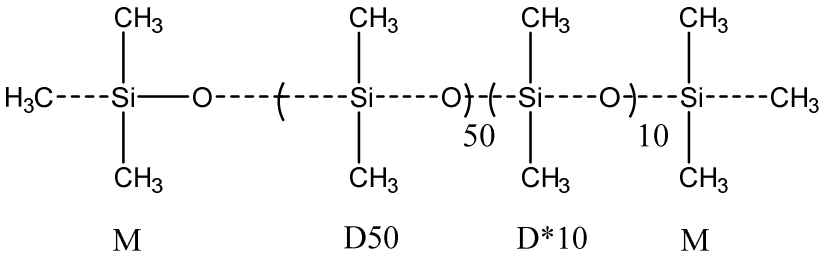
Tablica 1. Nomenklatura silikona

Naziv	Opis	Struktura
M - monosupstituirani	jedan kisik na siliciju	
D - disupstituirani	dva kisika na siliciju	
T - trisupstituirani	tri kisika na siliciju	
Q - tetrasupstituirani	četiri kisika na siliciju	
M* - monosupstituirani	jedan kisik na siliciju	
D* - disupstituirani	dva kisika na siliciju	
T* - trisupstituirani	tri kisika na siliciju	

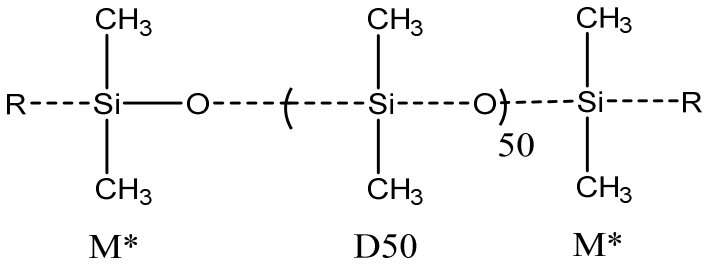
2.3.4. *Struktura silikona*

Prema strukturnim karakteristikama silikone je moguće podijeliti u tri skupine, one čija struktura podsjeća na češalj, multifunkcijske te terminalne (slika 6). [4]

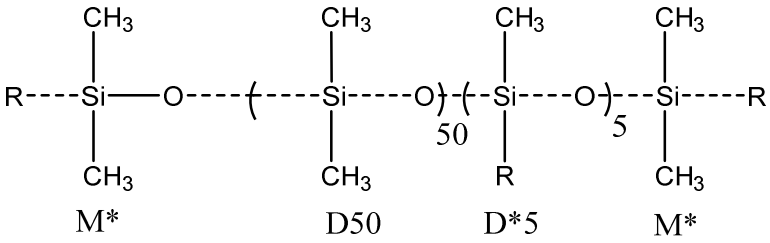
a)



b)



c)



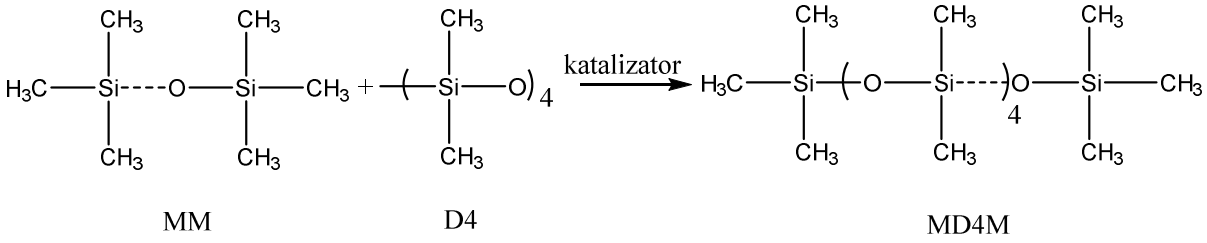
Slika 4. Strukture silikona: a) struktura češlja, b) multifunkcijska struktura, c) terminalna struktura[4]

Osnovna razlika između silikona strukture češlja i terminalne strukture očituje se u broju mogućih organskih supstituenata R. Konkretno, u silikonu terminalne strukture moguća su samo dva supstituenta R, jedan na kraju, a drugi na početku lanca, dok broj supstituenta u strukturi češlja može biti veći. Valja istaknuti kako su silikoni terminalne strukture znatno skuplji za proizvodnju od silikona strukture češlja iste molekulske mase jer nastaju iz spoja kojeg se dobiva u niskim iskorištenjima u prethodno opisanom Rochowom procesu.[4]

2.4. Silikonska ulja

2.4.1. *Sinteza*

Silikonska ulja, također poznati kao silikonski fluidi ili jednostavno silikoni, sintetiziraju se reakcijom spoja kojeg prema nomenklaturi iz tablice 1 možemo označiti s MM i ciklometikona (slika 3, lijevo). Dakle, MM reagira s D4 komponentom stvarajući silikonski fluid koji prema nomenklaturi iz tablice 1 možemo u skraćenom obliku zapisati kao MD4M (shema 2). Spoj MD4M poznatiji je pod imenom polidimetilsiloksan.



Shema 2. Dobivanje polidimetilsiloksana reakcijom MM i ciklometikona D4 (ref. 4)

Reakcija je uobičajeno katalizirana kiselinom ili bazom. Primjerice, ako se reakcija provodi pri sobnoj temperaturi u vremenskom razdoblju od 12 sati u prisutnosti 2 %-tne sumporne kiseline dobiva se smjesa u kojoj je maseni udio cikličkog produkta 10 %, a lančastog 90 %. Ciklički se produkti uklanjaju neutralizacijom, a ako se neutralizacija ne provodi tijekom uklanjanja, lančasti se produkt pregrađuje natrag u MM i D4. Ukoliko je potrebno dobiti još viskozniji silikonski fluid, lančasti se produkt, MD4M, ponovno dovodi u kontakt s D4 uz katalizator. Ukoliko se pak želi dobiti fluid manje viskoznosti, lančasti se produkt MD4M dovodi u kontakt s reaktantom MM uz katalizator.

Silikonska ulja su termički stabilna, odlikuju se malenom napetosti površine, a viskoznost im se gotovo ne mijenja s promjenom temperature. Također, imaju tendenciju prianjanja uz vlaknastu i metalnu površinu, tkaninu, kosu i kožu bilo putem hidrofobnih interakcija, ionskih interakcija ili adhezijom. Silikonska ulja, i stoga imaju vrlo široku primjenu te se rabe kao sredstva protiv pjenjenja, za impregnaciju tkanina za automobilsku polituru te u hidraulici i rashladnoj tehnici. Jedno od najpoznatijih silikonskih ulja je prethodno

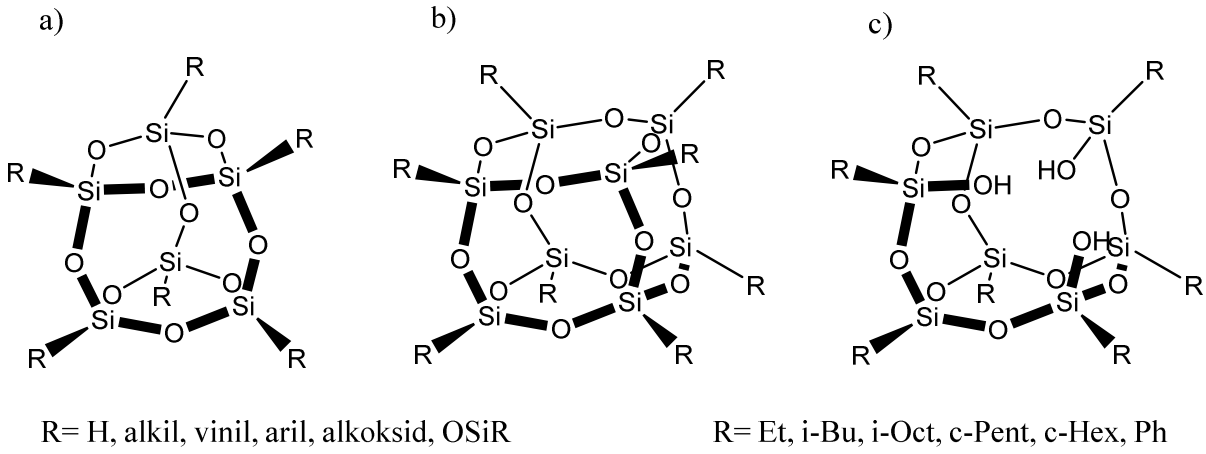
spomenuti polidimetilsiloksan (PDMS), a također je poznat i pod imenom dimetikon. PDMS se koristi kao elastomer, ulazi u sastav šampona, sastojak je silikonskih emulzija, a primjenjuje se i kao lubrikant.

Uz silikonska ulja, važnu primjenu imaju i silikonske smole kao i silikonske gume. Silikonske smole su krhke, otporne su prema toplini i atmosferilijama te se stoga koriste u pripravi visokotemperaturnih izolatora i lakova. Silikonske gume su otporne prema kemikalijama, visokim temperaturama, a zadržavaju elastičnost i pri niskim temperaturama. Uglavnom se upotrebljavaju za izradbu složenih izolacijskih materijala.[4]

Konačno, valja spomenuti još jednu skupinu spojeva silicija, a to su silseskvioksani.

2.4.2. *Silseskvioksani*

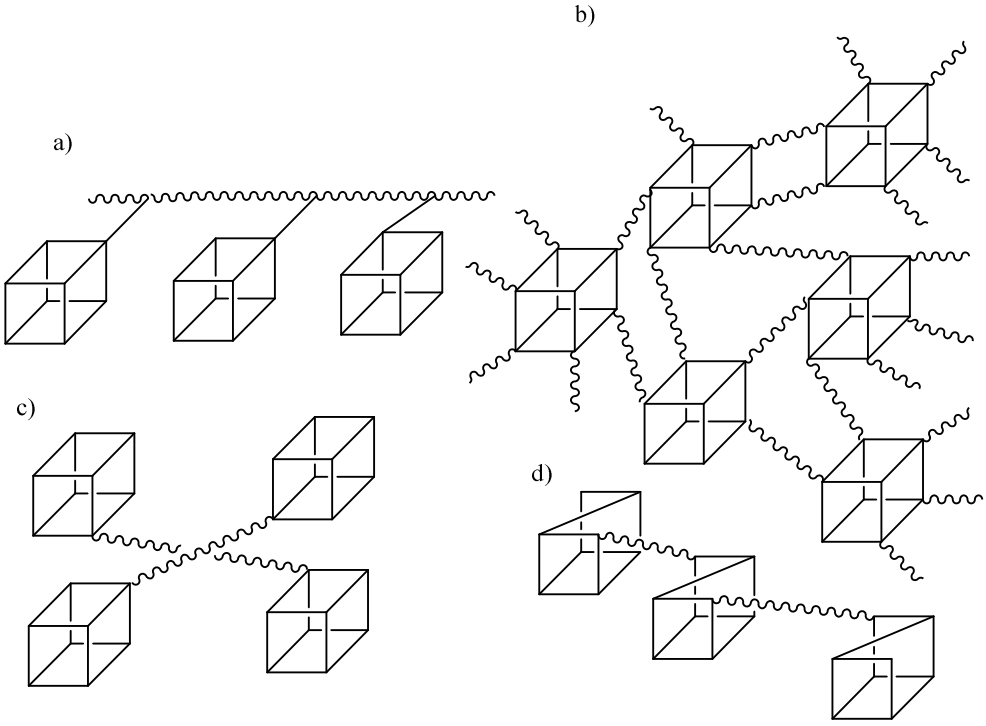
Silseskvioksani su spojevi opće formule $(RSiO_{3/2})_{2n}$, a dobivaju se kondenzacijom odgovarajućih silanotriola, $RSi(OH)_3$, putem Si-OH skupine. Osnovna strukturna jedinica silseskvioksana je $RSiO_3$, gdje je R organska skupina vezana na silicij, a tri premošćujuća kisikova atoma povezuju međusobno jedinice (slika y), pri čemu mogu nastati strukture čiji oblik podsjeća na kavez ili pak polimerne strukture sa Si-O-Si vezama i s atomom silicija smještenim na vrhu tetraedra. Potpunom kondenzacijom ograničenog broja jedinica dobiju se poliedarski oligomerni silseskvioksani ili sferosiloksani. Oni tvore različite strukturne motive koji podsjećaju na kaveze $(RSiO_{3/2})_{2n}$ (n = 3, 4, 5,...). Nepotpuna kondenzacija rezultira nastankom cikličkih, policikličkih i poliedarskih molekula s reaktivnim OH skupinama.



Slika 5. a), b) Potpuno i c) djelomično kondenzirani silseskvioksanski kavezi[5]

Silseskvioksani se mogu pripraviti na nekoliko načina: hidrolitičkom kondenzacijom $RSiX_3$, hidroksilacijom hidridosilseskvioksana, silacijom iz sferosilikata i postsintentskom modifikacijom organskih supstituenta na već priređenim silseskvioksanima. Silseskvioksani reagiraju i s metalnim hidridima, alkoksidima i halogenidima tvoreći metalosiloksidne komplekse kod kojih su silanolatni anioni terminalne ili premošćujuće skupine. Među mnoštvom takvih spojeva posebno su zanimljivi oni koji sadrže ione aluminija i kubne su strukture jer su najsličniji strukturnom motivu zeolita.

Dodatno, silseskviosanske molekule s puno reaktivnih funkcionalnih skupina mogu dalje polimerzirati tvoreći polimerne mreže kako je prikazano na slici 6. Povezivanje silseskvioksanskih kaveza moguće je provesti reakcijama hidroksilacije, hidrolitičke kondenzacije, silacije, hidridne oksidacije te olefinske radikalne polimerizacije. Nastale mreže tvore klasu novih organsko-anorganskih hibridnih spojeva.



Slika 6. Načini povezivanja silseskviosanskih kaveza: a) privjesak b) mreža c) zvijezda d) perla

§ 3. Literaturna vrela

1. H. Požar, *Tehnička enciklopedija*, vol. 12, Leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, Zagreb, 1992, str. 83.-92.
2. N. N. Greenwood, A. Earnshaw*, Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997, str. 342–347.
3. Z. Jovanović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inžinjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 397.
4. A. J. O'Lenick, Jr, *J. Surfactants Deterg*. **3** (2000) 229-236.
5. J. Pinkas, *Ceram.-Silik*. **49** (2005) 287-298.
6. G. N. Maslennikova, I. Pishch, E. V. Radion, *Glass Ceram.* **63** (2006) 281-283.