

POLYETHOXYSILOXANOVÁ POJIVA PRO ŽÁROVZDORNOU
KERAMIKU

JAROSLAV CIHLÁŘ

Vysoké učení technické, fakulta strojní, Technická 2, 616 69 Brno

Došlo 2. 12. 1987

Při reakci ethylsilikátu s vodou se uplatňují dva typy reakcí: hydrolýza a kondenzace. Hydrolýza probíhá poměrně rychle a její rychlost roste s rostoucí teplotou a koncentrací katalyzátoru (HCl). Kondenzace probíhá pomaleji. Výsledkem obou reakcí je vznik pojiva — roztoku polyethoxysiloxanů. Ty mají trojrozměrnou, zesílenou strukturu a obsahují reaktivní Si—OH a Si—OEt vazby.

ÚVOD

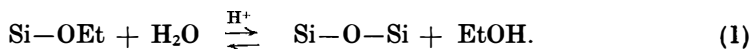
Polyethoxysiloxanová pojiva v kombinaci s žárovzdornými materiály na základě sillimanitu, mullitu, zirkonu, oxidu hlinitého, zirkoničitého, resp. nitridu a karbidu křemičitého umožňují přípravu žárovzdorných tvarovaných výrobků s výhodnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Velkou předností je snadné tvarování keramických suspenzí a těst obsahujících tato pojiva.

Siloxanová pojiva se uplatňují zejména ve sklářství a hutnictví při výrobě žárovzdorných komponent pecí a zařízení pro dopravu a udržování tavenin skel a kovů [1, 2].

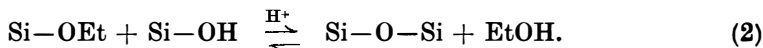
Neméně významnou aplikaci mají při výrobě keramických forem v přesném lití [3], zejména forem pro směrovou krystalizaci žárovevých slitin [4, 5].

Polyethoxysiloxanová pojiva se připravují z tzv. ethylsilikátů. V technické praxi je nejběžnější ethylsilikát 40 (ETS 40) obsahující kolem 40 hm % SiO₂ ve formě směsi ethoxysiloxanů s průměrným počtem pět křemíkových atomů v jedné molekule [6].

Samotný ETS 40 nemá pojivové vlastnosti. Ty získává kyselou katalyzovanou reakcí s vodou, během níž probíhají dvě základní reakce — hydrolýza a polykondenzace. Obou z nich se zúčastňují Si—OEt vazby ethylsilikátu. Hydrolýza vazeb SiOEt probíhá podle rovnice (1)



Polykondenzace probíhá za účasti Si—OH a Si—OEt podle rovnice (2)



Složení reakčního produktu závisí na rychlostech současně probíhajících reakcí — hydrolýze a kondenzaci, popř. alkoholýze. Výsledkem jsou třírozměrné polyfunkční polyethoxysiloxany s výbornými pojivovými vlastnostmi, které se udržují po dobu až několika měsíců [7].

Práce se zabývá studiem kinetiky kyselou katalyzované reakce ETS s vodou s cílem:

1. popsat průběh reakce, složení reakční směsi v závislosti na teplotě a koncentraci katalyzátoru;

2. navrhnout, na základě kinetických dat, strukturu polyethoxysiloxanových molekul v pojivu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použité materiály

Jako základní složka byl použit ethylsilikát 40, typ TES 40, výrobek firmy Wacker—Chemie GmbH (NSR). Z výsledků analýz ($\bar{M}_n = 630$, mol. poměr Si/OEt = 2,46) vyplývá průměrné složení ethoxysiloxanů v TES 40 odpovídající vzorci $\text{Si}_4\text{O}_3(\text{OEt})_{10}$.

Při studiu kinetiky byl jako rozpouštědlo použit izopropanol a tetrahydrofuran (THF). Komerční produkty (Lachema, Fluka) čistoty p. a. byly sušeny nad Ca a rektifikovány. Obsah vody po rektifikaci dosahoval 0,05 mol. l⁻¹.

Jako katalyzátor sloužila HCl p. a. (Lachema), jako druhá reakční složka byla použita redestilovaná voda.

Experimentální metody

Reakce ETS s vodou byla prováděna ve skleněném reaktoru opatřeném zpětným chladičem, teploměrem, tubusem pro odběr vzorků a magnetickým míchadlem. Reaktor byl umístěn v termostátované vodní lázni. Studium bylo prováděno za těchto reakčních podmínek:

koncentrace HCl	15,3 až 62 mmol. l ⁻¹
koncentrace H ₂ O	3,64 až 3,68 mol. l ⁻¹
koncentrace ETS	0,71 mol. l ⁻¹
rozpouštědla	isopropanol, THF
teplota	293 až 323 K

Analýza výchozích látek a vzorků reakční směsi byla prováděna plynovou chromatografií na přístroji CHROM 4 za podmínek: nerezová kolona 1500 × 3 mm plněná Porapakem QS, nosný plyn H₂, průtok 25 ml/min, teplota kolony 140 °C, tepelně vodivostní detektor.

Analýza TES 40 a vzorků reakční směsi byla prováděna gelovou chromatografií na přístroji firmy Waters Assoc. (VÚMCH — Brno) za podmínek: kolony 2440 × 9 mm plněné STYRAGELEM o velikosti pórů 50 až 100 nm, rozpouštědlo THF, refraktometrický detektor. Kalibrace přístroje byla provedena osmetrií v parní fázi (Knauer).

ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Plynová chromatografie

Stanovení obsahu vody a ethanolu ve vzorcích odebraných v průběhu reakce bylo provedeno plynovou chromatografií pomocí absolutní kalibrační metody [8]. Získané hodnoty koncentrace vody na počátku reakce ($c_{\text{H}_2\text{O}}^0$) a hodnoty koncentrací vody a ethanolu stanovené v průběhu reakce ($c_{\text{H}_2\text{O}}^t$, c_{EtOH}^t) byly použity k vyhodnocení dalších koncentračních a kinetických dat. Koncentrace ethanolu vznikajícího kondenzací byla vypočtena podle vztahu (3)

$$c_{\text{EtOH}}^k = c_{\text{EtOH}}^t - (c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - c_{\text{H}_2\text{O}}^t) \quad (3)$$

Tato koncentrace je ekvivalentní koncentraci Si—O—Si vazeb v hydrolyzátu. Platí

$$c_{\text{EtOH}}^k = c_{\text{Si-O-Si}} \quad (4)$$

Koncentrace silanolových vazeb $c_{\text{Si-OH}}$ byla vypočtena podle vztahu

$$c_{\text{Si-OH}} = 2(c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - c_{\text{H}_2\text{O}}^t) - c_{\text{EtOH}}^t \quad (5)$$

Počáteční koncentrace Si-OEt vazeb v ethylsilikátu (c_{SiOEt}^0) byla vypočtena pomocí vztahu (6)

$$c_{\text{SiOEt}}^0 = c_{\text{ETS}} \cdot 10,0, \quad (6)$$

kde c_{ETS} je koncentrace ethylsilikátu za předpokladu jeho $\bar{M}_n = 630$. Pro okamžitou koncentraci SiOEt vazeb (c_{SiOEt}^t) platí vztah (7):

$$c_{\text{SiOEt}}^t = c_{\text{SiOEt}}^0 - c_{\text{EtOH}}^t \quad (7)$$

Konverze vody ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) byla vypočtena ze vztahu (8)

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}^0 - c_{\text{H}_2\text{O}}^t}{c_{\text{H}_2\text{O}}^0} \quad (8)$$

Z časové závislosti koncentrace vody v reakční směsi byla vypočtena (numerickou derivací) počáteční rychlost hydrolyzy v_{H}^0 (9)

$$v_{\text{H}}^0 = \left(- \frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right), \quad (9)$$

a počáteční rychlostní konstanta hydrolyzy (10):

$$k_{\text{H}}^0 = \left(\frac{v_{\text{H}}^0}{c_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot c_{\text{SiOEt}}^0} \right), \quad (10)$$

Aktivační energie hydrolyzy E_{H} byla vypočtena pomocí Arrheniovy rovnice (11)

$$\ln k_{\text{H}}^0 = \ln A - \frac{E_{\text{H}}}{RT} \quad (11)$$

Záznamy gelové chromatografie byly vyhodnoceny na základě kalibrace osometrií v parní fázi (Knauer). Mezi elučním objemem V_i a relativní molekulovou hmotností M_i polysiloxanů v hydrolyzátu byl nalezen vztah

$$V_i = 43,85 - 4,5 \log M_i \quad (12)$$

Výšky vlny záznamu H_i byly proměřeny v několika bodech rovnoměrně rozložených na ose elučních objemů V_i a z naměřených dat byla vypočtena číselně průměrná relativní molekulová hmotnost \bar{M}_n (13):

$$\bar{M}_n = \frac{\sum H_i}{\sum (H_i/M_i)}, \quad (13)$$

dále hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost \bar{M}_w (14)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum (H_i/M_i)}{\sum H_i} a \quad (14)$$

koeficient polydisperzity D (15)

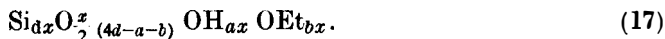
$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (15)$$

Z koncentračních údajů získaných pomocí plynové chromatografie a molekulových hmotností získaných gelovou chromatografií byly vyčísleny sumární vzorce polyethoxysiloxanů v reakční směsi po „skončení“ hydrolyzy.

K tomu bylo použito vztahu pro \bar{M}_n ve tvaru (16)

$$\bar{M}_n = dxM_{Si} + \frac{x}{2}(4d - a - b)M_O + axM_{OH} + bM_{OEt}. \quad (16)$$

Z rovnice (16) byla vypočtena hodnota x a dosazena do sumárního vzorce polysiloxanu ve tvaru (17)

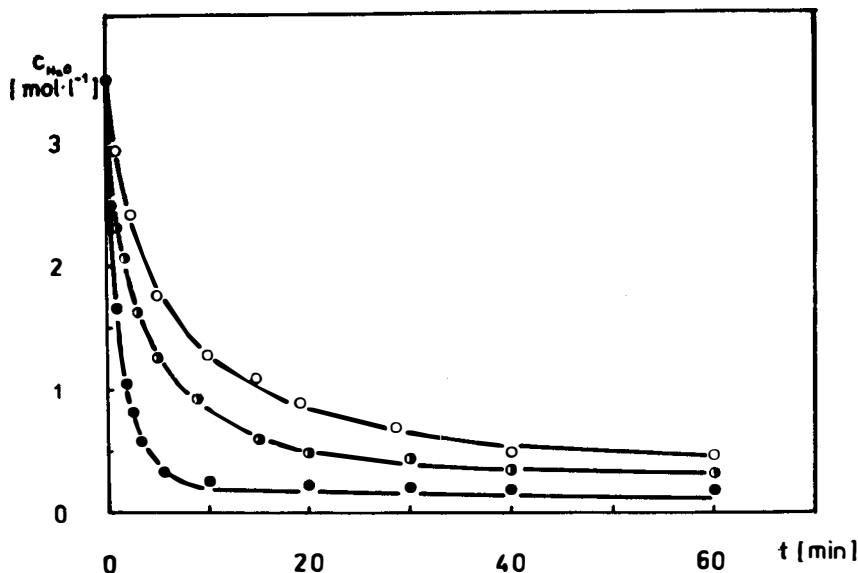


VÝSLEDKY A DISKUSE

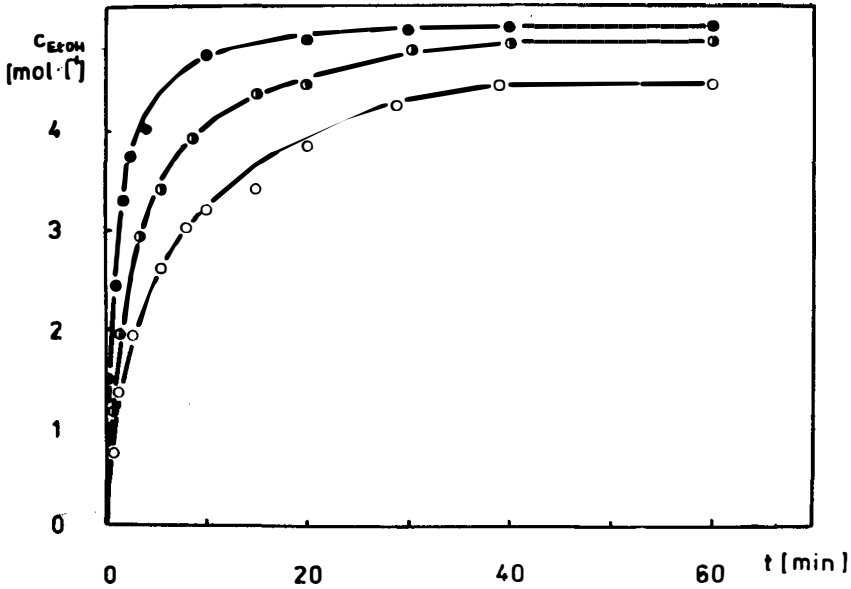
Závislost reakce na teplotě

Zvyšování teploty reakční směsi má za následek růst počáteční rychlosti hydrolyzy (obr. 1) a růst rychlosti uvolňování ethanolu (obr. 2). Z obrázků dále vyplývá, že reakce je rychlá a je prakticky ukončena nejpozději do 40. minuty, kdy se složení reakční směsi prakticky nemění.

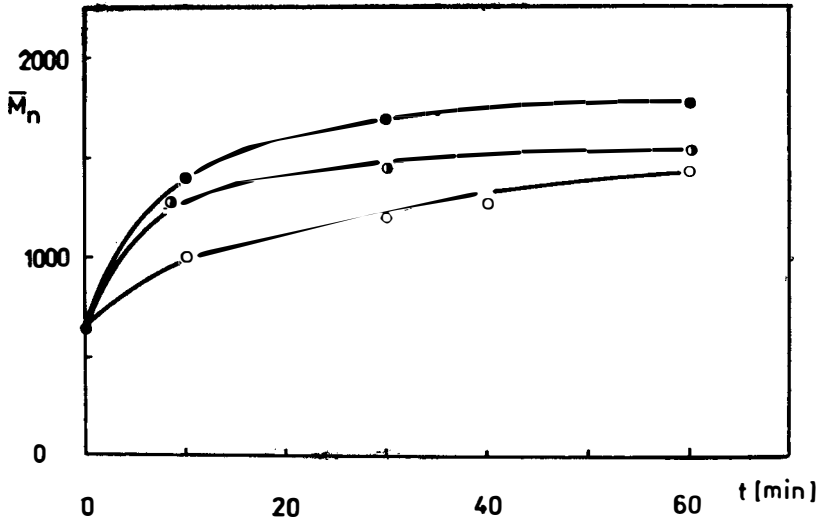
Konverse vody stanovená po 1 hodině reakce závisí na teplotě; s rostoucí teplotou mírně roste ($x_v = 90-91-93\%$), ale nikdy nedosáhne 100% (při $T = 293-303-323\text{ K}$). Rychlostní konstanta reakce stanovená v počátku, představující rychlostní konstantu hydrolyzy, roste s rostoucí teplotou z $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (293 K) na $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (323 K) (viz tab. I).



Obr. 1. Závislost koncentrace vody na reakční době a teplotě; ○ 293 K, ◐ 303 K, ● 323 K.



Obr. 2. Závislost koncentrace ethanolu na reakční době a teplotě; ○ 293 K, ◐ 303 K, ● 323 K.

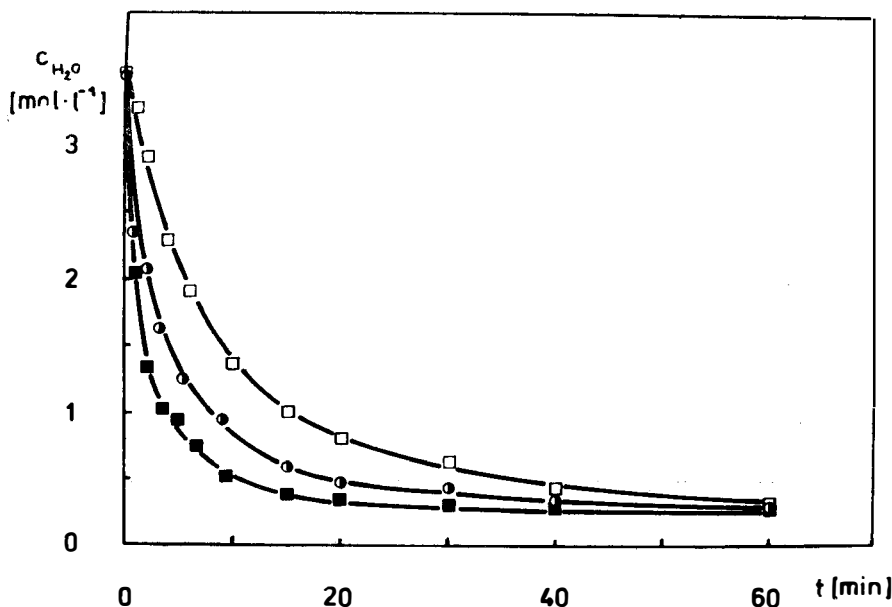


Obr. 3. Závislost číselné molekulové hmotnosti polyethoxyxiloxanů v alkoholu na době reakce a na teplotě; ○ 293 K, ◐ 303 K, ● 323 K.

Závislost k_H^0 na teplotě byla vypočtena ve tvaru $\ln k_H^0 = 11,16 - 5609,3 T^{-1}$. Aktivační energie hydrolyzy $E_H = 46,6 \pm 2,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tato hodnota je ve shodě s publikovanými hodnotami aktivační energie kondenzace [9, 10], liší se

však od publikované aktivační energie hydrolyzy tetraethoxysilanu ($19,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [11].

Současně s probíhající hydrolyzou dochází ke kondenzaci podle rovnice (2), což se projevuje růstem koncentrace Si—O—Si vazeb v reakční směsi (tab. I), resp. růstem molekulové hmotnosti siloxanů (obr. 3). Po jedné hodině reakce molekulová hmotnost roste podstatně pomaleji a její hodnota roste s rostoucí teplotou ($\bar{M}_n^{60} = 1446-1546-1766$ pro $T = 293-303-323 \text{ K}$).



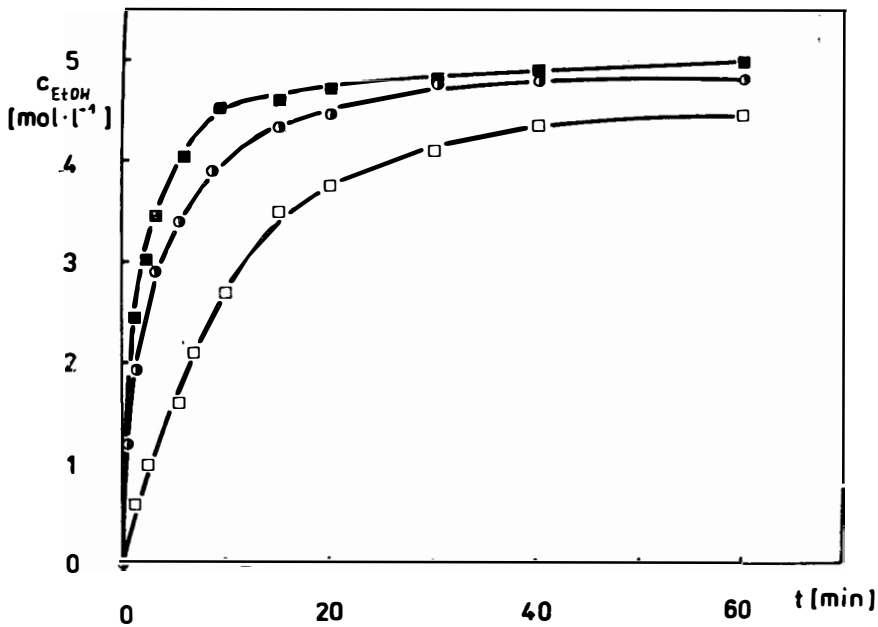
Obr. 4. Závislost koncentrace vody v alkosolu na reakční době a na koncentraci HCl; \square $c_{\text{HCl}} 0,0153 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, \circ $0,031 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, \blacksquare $0,062 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

S rostoucí koncentrací HCl roste reakční rychlost charakterizovaná úbytkem koncentrace vody (obr. 4) a přírůstkem koncentrace ethanolu (obr. 5). Rychlostní konstanta hydrolyzy k_{H}^0 vypočtená na počátku reakce roste v rozmezí $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ až $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (tab. I). Závislost rychlostní konstanty hydrolyzy na koncentraci HCl byla vyjádřena ve tvaru $k_{\text{H}}^0 = 6,38 \cdot 10^{-5} + 0,02c_{\text{HCl}}$. Hydrolyza je skončena během 1 hodiny reakce, kdy konverze vody dosahuje 91% bez ohledu na koncentraci HCl.

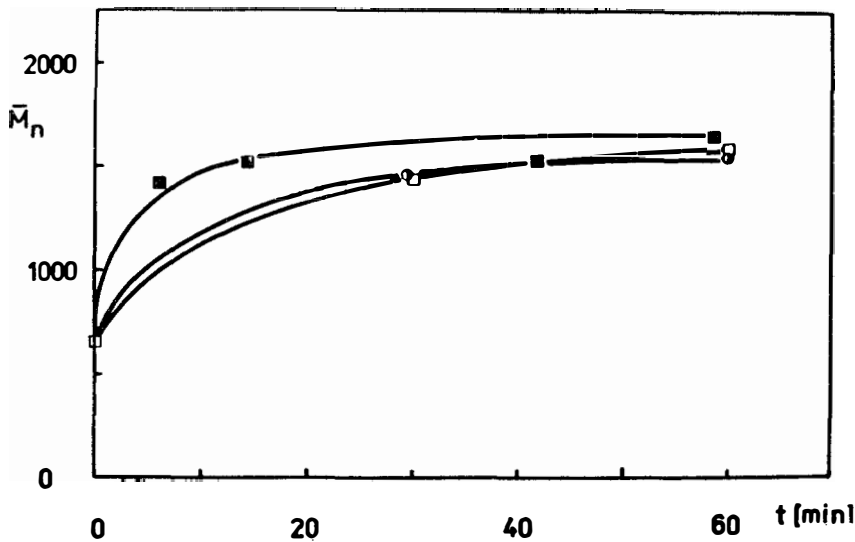
S rostoucí koncentrací HCl roste koncentrace Si—O—Si vazeb v siloxanech a klesá koncentrace Si—OH skupin (viz tab. I). Molekulová hmotnost v reakční směsi mírně roste s rostoucí koncentrací HCl ($\bar{M}_n = 1565$ až 1637) (obr. 6, tab. I).

Závislost reakce na typu rozpouštědla

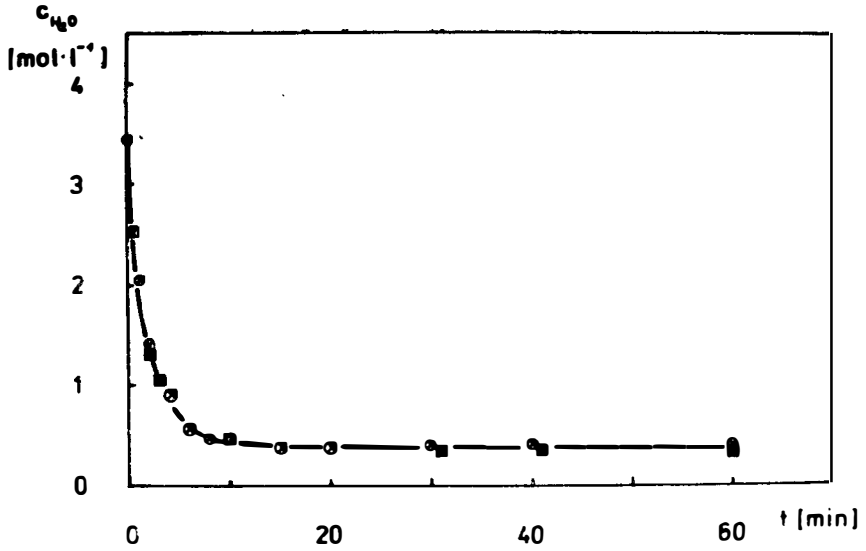
Vliv rozpouštědla na průběh reakce byl studován při $c_{\text{HCl}} = 0,0262 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 303 \text{ K}$ a $c_{\text{ETS}} = 0,712 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v *i*-PrOH, THF, ethylacetátu a acetonu. Poslední dvě jmenovaná rozpouštědla nebyla vhodná ke studiu reakce, neboť tvořila s ostatními složkami (ETS—H₂O—EtOH) nemísitelné emulze. Průběh



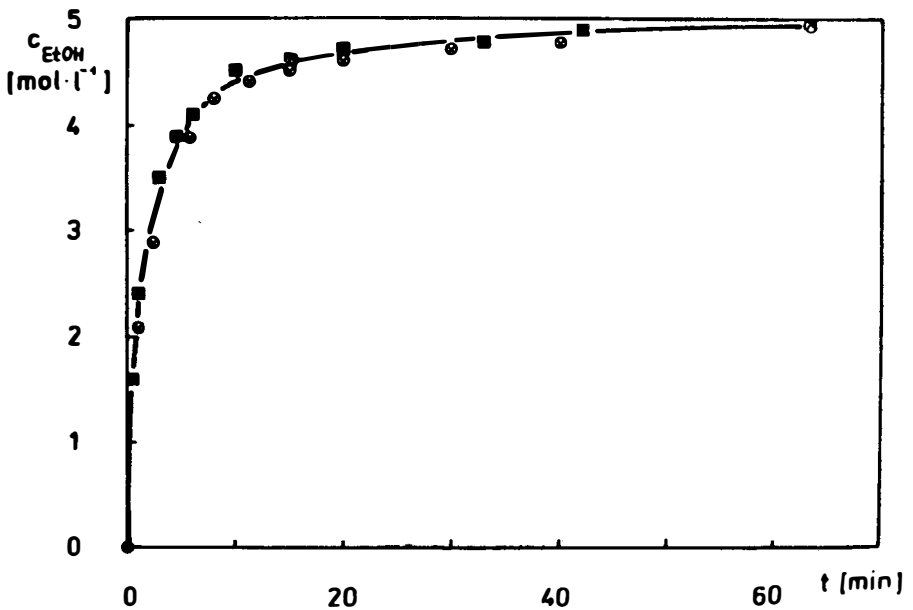
Obr. 5. Závislost koncentrace ethanolu v alkosolu na reakční době a na koncentraci HCl; □ c_{HCl} 0,0153 mol . l⁻¹, ● 0,031 mol . l⁻¹, ■ 0,062 mol . l⁻¹.



Obr. 6. Závislost číselné molekulové hmotnosti polyethoxysiloxanů v pojivu na reakční době a koncentraci HCl; □ c_{HCl} 0,0153 mol . l⁻¹, ● 0,031 mol . l⁻¹, ■ 0,062 mol . l⁻¹.



Obr. 7. Závislost koncentrace H_2O na reakční době a typu rozpouštědla; \otimes THF, \blacksquare *i*-PrOH.



Obr. 8. Závislost koncentrace ethanolu na reakční době a typu rozpouštědla; \otimes THF, \blacksquare *i*-PrOH.

Tabulka I

Koncentrační a kinetické údaje reakce ETS s vodou v závislosti na teplotě a koncentraci HCl

Reakce č.	T	C_{HCl}^0	$C_{\text{H}_2\text{O}}^0$	C_{ETS}^0	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{60}$	C_{SiOEt}^{60}	C_{SiOSi}^{60}	C_{SiOH}^{60}	rozp.	k_{H}^0	x_{v}^{60}	M_{n}^{60}	M_{w}^{60}
	(K)	(mol · l ⁻¹)											
1	293	0,031	3,64	0,71	0,37	2,68	1,11	2,2	<i>i</i> -PrOH	$3,6 \cdot 10^{-4}$	90	1446	1978
2	303	0,031	3,64	0,71	0,36	2,34	1,70	1,36	<i>i</i> -PrOH	$6,0 \cdot 10^{-4}$	91	1546	2092
3	323	0,031	3,68	0,71	0,27	1,92	1,74	1,7	<i>i</i> -PrOH	$2,0 \cdot 10^{-3}$	93	1766	2463
4	303	0,0153	3,64	0,71	0,32	2,62	1,04	2,4	<i>i</i> -PrOH	$3,6 \cdot 10^{-4}$	91	1565	2171
5	303	0,062	3,64	0,71	0,31	2,1	1,78	1,44	<i>i</i> -PrOH	$1,2 \cdot 10^{-3}$	91	1637	2276
6	303	0,031	1,97	0,36	0,31	0,45	1,27	0,3	<i>i</i> -PrOH	$6,0 \cdot 10^{-4}$	84		
7	303	0,031	5,27	1,06	0,30	3,95	1,56	4,1	<i>i</i> -PrOH	$5,0 \cdot 10^{-4}$	95		
8	303	0,031	1,82	0,71	0	3,34	1,87	0	<i>i</i> -PrOH	$6,0 \cdot 10^{-4}$	100		
9	303	0,031	4,9	0,71	0,87	1,97	1,7	1,73	<i>i</i> -PrOH	$6,5 \cdot 10^{-4}$	80		
10	303	0,031	7,2	0,7	1,9	0,17	1,7	3,6	<i>i</i> -PrOH	$6,9 \cdot 10^{-4}$	74		
11	303	0,062	3,64	0,71	0,39	2,18	1,88	1,44	THF	$1,1 \cdot 10^{-3}$	89		

Tabulka II

Složení polysiloxanů v reakční směsi po jedné hodině reakce v závislosti na teplotě a koncentraci katalyzátoru

Reakce č.	$c_{\text{Si}}=d$	c_{O}	$c_{\text{OH}}=a$	$c_{\text{OEt}}=b$	Si	O	OH	OEt	OH/Si	OEt/Si	OH + OEt/Si	OH/OEt	M_{n}	x
	mol · l ⁻¹				mol · mol ⁻¹ siloxanu				mol · mol ⁻¹					
1	2,93	3,42	2,2	2,68	14,35	16,75	10,78	13,13	0,75	0,91	1,67	0,82	1446	4,9
2	2,93	4,01	1,36	2,34	16,47	22,54	7,65	13,15	0,46	0,80	1,26	0,58	1546	5,62
3	2,93	4,05	1,7	1,92	19,71	27,24	11,44	12,92	0,58	0,66	1,24	0,89	1766	6,73
4	2,93	3,35	2,4	2,62	15,56	17,79	12,74	12,74	0,82	0,89	1,71	0,92	1565	5,31
5	2,93	4,09	1,44	2,1	17,97	25,09	8,83	8,83	0,49	0,72	1,21	0,69	1637	6,13

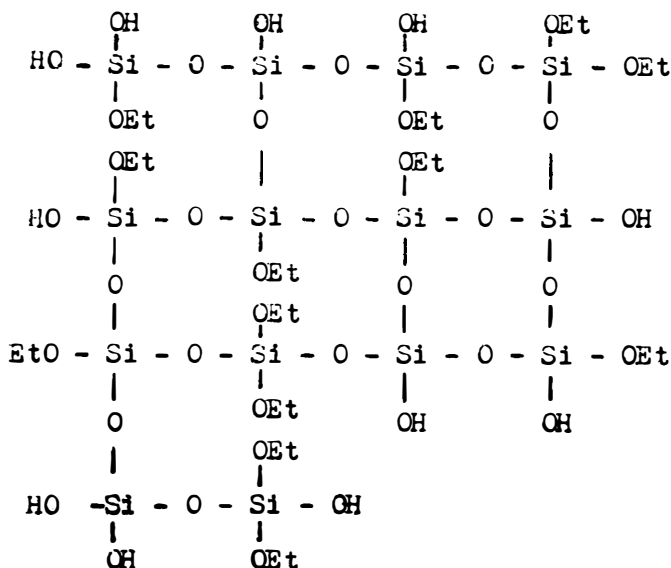
reakcí v těchto heterogenních soustavách nebyl reprodukovatelný. Výsledky získané v *i*-PrOH, a THF jsou uvedeny na obr. 7, 8 a v tab. I.

Pro obě rozpouštědla byly získány prakticky stejné kinetické závislosti, na jejichž základě předpokládáme, že reesterifikace siloxanů během studované reakční doby nebyla významná. Na základě získaných výsledků (tab. I) bylo vyhodnoceno průměrné složení siloxanů v reakční směsi po 1 hodině reakce. Výsledky jsou uvedeny v tab. II.

Molekuly polysiloxanů obsahují průměrně 14 až 20 atomů křemíku, v závislosti na reakční teplotě a koncentraci HCl. S rostoucí teplotou z 303 na 323 K roste počet Si atomů v siloxanech ze 14 na 20. Molární poměr OH/Si s teplotou klesá (z 0,75 na 0,58), stejně jako poměr OEt/Si (z 0,91 na 0,66).

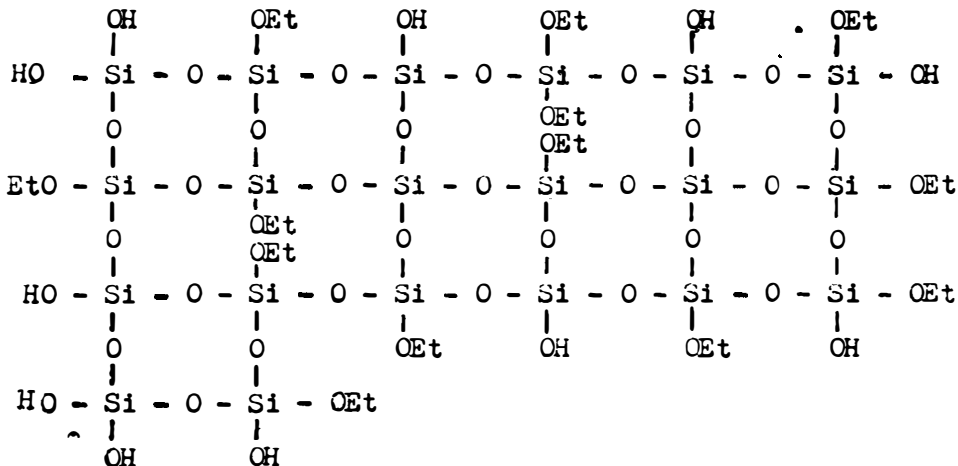
S rostoucí koncentrací HCl roste průměrný počet atomů Si v molekulách siloxanů ze 16 na 18. Poměr OH/Si klesá (z 0,82 na 0,49), poměr OEt/Si mírně klesá (z 0,89 na 0,72).

Poměr OH/OEt nezávisí výrazně na teplotě (0,82–0,89). Poměr OH/OEt klesá s rostoucí c_{HCl} (z 0,92 na 0,69).



Obr. 9. $\text{Si}_{14}\text{O}_{16}\text{OH}_{11}\text{OEt}_{13}$.

Polysiloxany tvoří zesíťené struktury, které je možné považovat, s největší pravděpodobností, za sférické útvary obsahující síť siloxanových vazeb Si—O—Si a reaktivní vazby Si—OH, resp. Si—OEt. Schematické znázornění oligomerních siloxanů v reakční směsi po 1 hodině reakce (nerespektující jejich prostorovou strukturu) je uvedeno na obr. 9 a 10. Obr. 9 představuje strukturu siloxanů vznikajících při teplotě 273 K (reakce č. 1), obr. 10 siloxany vznikající při 323 K (reakce č. 3).

Obr. 10. $\text{Si}_{20}\text{O}_{27}\text{OH}_{11}\text{OEt}_{13}$.

ZÁVĚR

Studium kinetiky reakce ETS s vodou katalyzované HCl ukázalo, že první fáze reakce, hydrolyzá, probíhá poměrně rychle a její rychlost roste s teplotou i koncentrací HCl. Druhá fáze, kondenzace, probíhá pomaleji. Výsledkem je vznik pojiva – roztoku polyethoxysiloxanů s trojrozměrnou strukturou obsahujícího nezreagované Si—OH a Si—OEt skupiny. Pravděpodobně sterické důvody snižují reaktivitu těchto skupin, takže roztok je v „pseudorovnovážném“ stavu a jeho pojivové vlastnosti se zhoršují jen pomalu.

Literatura

- [1] Emblem H. G.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 74, 223—9 (1975).
- [2] Rigby A. J., Emblem H. G. a Roberts E. W.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 78, 10—15 (1979).
- [3] Emblem H. G.: *Preparation and Properties of Ethylsilicate*, 15 th B. I. C. T. A. Annual Conference, Torquay 1979.
- [4] Cihlár J., Rusín K., Doškár J.: *Effect of Composition of Fused Alumina Ceramic Shell Mould on Strength and Resistance to Thermal Shock*, 15 th B. I. C. T. A. Annual Conference, Torquay 1979.
- [5] Cihlár, J., Rusín K.: *Alumina Shell Moulds for Directional Solidification of Nickel-based Superalloys*, 15 th E. I. C. T. Conference on Investment Casting, Brussels 1986.
- [6] Emblem H. G. a Jones K.: *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 79, (1980).
- [7] Rusín K. a kol.: *Průběžná výzkumná zpráva státního výzkumného úkolu III-1-4-2-1, VUT — katedra slévárenství, Brno 1983.*
- [8] Mikeš O. a kol.: *Laboratorní chromatografické metody*, str. 519, SNTL, Praha 1980.
- [9] Novoselova E. P., Kenarov A. V., Anikhina L. V.: *Ž. Prikl. Chim.* 55, 1867—70 (1982).
- [10] Bechtold M. F., Mahler W., Schunn R. A.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 18, 2823—55 (1980)
- [11] Ryabenko E. A. a spol.: *Tr. Mosk. Chim.-Technol. Inst. im. D. I. Mendelejeva*, 107, 38—41 (1979).

ПОЛИЭТОКСИСИЛОКСАНОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ

Ярослав Цигларш

машиностроительный факультет Политехнического института, 616 69 Брно

Взаимодействие этилсиликата 40 с водой, служащее для получения вяжущих веществ, предназначенных для огнеупорной керамики, зависит от температуры и концентрации катализатора (HCl). Температурная зависимость константы скорости первой фазы взаимодействия, гидролиза, описывается уравнением $\ln k_H^0 = 11,16 - 5609,3 T^{-1}$, зависимость от концентрации HCl уравнением $k_H^0 = 6,38 \cdot 10^5 + 0,02c_{HCl}$. Одновременно с протекающим фф гидролизом проходит конденсация, при которой образуются полиэтоксисилоксаны, обладающие вяжущими свойствами. Молекулы полиэтоксисилоксанов содержат в среднем 14—20 Si атомов, 8—13 Si—OH связей и 9—13 Si—OEt связей, в результате чего имеют сильно сетчатую структуру правдеподобно шарообразной формы.

- Рис. 1. Зависимость концентрации воды от времени реакции и температуры; ○ 293 K.
Рис. 2. Зависимость концентрации этанола от времени реакции и температуры
○ 293 K, ● 303 K, ● 323 K.
Рис. 3. Зависимость среднечисленного молекулярного веса полиэтоксисилоксанов в алкосоле от времени реакции и температуры; ○ 293 K, ● 303 K, ● 323 K.
Рис. 4. Зависимость концентрации воды в алкосоле от времени реакции и концентрации HCl; □ $c_{HCl} 0,0153 \text{ мол. л}^{-1}$, ● $c_{HCl} 0,031 \text{ мол. л}^{-1}$, ■ $c_{HCl} 0,062 \text{ мол. л}^{-1}$.
Рис. 5. Зависимость концентрации этанола в алкосоле от времени реакции и от концентрации HCl; □ $c_{HCl} 0,0153 \text{ мол. л}^{-1}$, ● $c_{HCl} 0,031 \text{ мол. л}^{-1}$, ■ $c_{HCl} 0,062 \text{ мол. л}^{-1}$.
Рис. 6. Зависимость среднечисленного молекулярного веса полиэтоксисилоксанов в вяжущем веществе от времени реакции и концентрации HCl; □ $c_{HCl} 0,0153 \text{ мол. л}^{-1}$, ● $c_{HCl} 0,031 \text{ мол. л}^{-1}$, ■ $c_{HCl} 0,062 \text{ мол. л}^{-1}$.
Рис. 7. Зависимость концентрации H_2O от времени реакции и типа растворителя
⊗ THF, ■ i-PrOH.
Рис. 8. Зависимость концентрации этанола от времени реакции и типа растворителя
⊗ THF, ■ i-PrOH.
Рис. 9. $Si_{14}O_{16}OH_{11}OEt_{13}$.
Рис. 10. $Si_{20}O_{27}OH_{11}OEt_{13}$.

POLYETHOXYSILOXANE BINDERS FOR REFRACTORY CERAMICS

Jaroslav Cihlář

Technical University, Engineering Faculty, 616 69 Brno

The reaction of ethyl silicate 40 with water, which produces binders suitable for refractory ceramics, depends on temperature and concentration of the catalyst (HCl). The temperature dependence of the rate constant for the first stage of the reaction, hydrolysis, was described by the equation $\ln k_H^0 = 11,16 - 5609,3T^{-1}$, and the dependence on the concentration of HCl by the equation $k_H^0 = 6,38 \times 10^5 + 0,02c_{HCl}$. The condensation, which takes place simultaneously with the hydrolysis, yields polyethoxysilanes exhibiting binding properties. The polyethoxysilane molecules contain on the average 14 to 20 Si atoms, 8 to 12 Si—OH bonds and 9 to 13 Si—OEt bonds; the structure is therefore strongly cross-linked and probably of spherical form.

- Fig. 1. Water concentration vs. reaction time and temperature; ○ 293 K, ● 303 K, ● 323 K.
Fig. 2. Ethanol concentration vs. reaction time and temperature; ○ 293 K, ● 303 K, ● 323 K.
Fig. 3. Molecular weight of polyethoxysiloxanes in alcosol vs. reaction time and temperature; ○ 293 K, ● 303 K, ● 323 K.

- Fig. 4. Concentration of water in the alcosol vs. reaction time and concentration of HCl; □ c_{HCl} 0.0153 mol l^{-1} , ● 0.031 mol l^{-1} , ■ 0.062 mol l^{-1} .
- Fig. 5. Concentration of ethanol in the alcosol vs. reaction time and concentration of HCl; □ c_{HCl} 0.0153 mol l^{-1} , ● 0.031 mol l^{-1} , ■ 0.062 mol l^{-1} .
- Fig. 6. Molecular weight of the polyethoxysiloxanes in the binder vs. reaction time and concentration of HCl; □ c_{HCl} 0.0153 mol l^{-1} , ● 0.031 mol l^{-1} , ■ 0.062 mol l^{-1} .
- Fig. 7. Concentration of H_2O vs. reaction time and type of solvent; ⊗ THF, ■ i-PrOH.
- Fig. 8. Concentration of ethanol vs. reaction time and type of solvent; ⊗ THF, ■ i-PrOH.
- Fig. 9. $\text{Si}_{14}\text{O}_{16}\text{OH}_{11}\text{OEt}_{13}$.
- Fig. 10. $\text{Si}_{20}\text{O}_{27}\text{OH}_{11}\text{OEt}_{13}$.

KONTROLOVANÁ PÓROVITOSŤ ZVYŠUJE CITLIVOSŤ PZT PIEZOKE-
RAMIKY, čo sa dokázalo pomocou kompozitu keramika — vzduch pripraveným novým spô-
sobom v Naval Research Lab. Prísadu prchavej zložky sa kontroluje pórovitosť vrstevnatej
štruktúry PZT. Výsledné vlastnosti vykazujú nielen zvýšenú priemernú pevnosť a pevnosť
v ohybe v dôsledku zachytávania trhlín na mikropóroch, ale aj nižšie Poissonove číslo, pričom
stĺpcovité usporiadanie zŕn zvyšuje citlivosť piezokeramiky na hydrostatický tlak 200krát.
Ďalšou výhodou je zníženie kapacity a časovej prodlevy odozvy, čo je významné vo vlácvrstvo-
vých mikroobvodoch. (Am. Ceram. Bull. č. 12, 1987).

Pánek

KOMPOZIT SiC VLÁKNO — LAS (kremičitan hlinito-lítny) použitý pre vnútornú
stenu spalovacej komory leteckých motorov je výhodný v porovnaní s volfrámom spevnenými
superzliatinami, resp. kompozitom uhlík-uhlík nielen z hľadiska vyšších pracovných teplôt, ale
oproti kovovým kompozitom aj z hľadiska hmotnosti i výrobných nákladov, ako ukázalo porov-
nanie a ekonomická štúdia odborníkov Pratt and Whitney Aircraft Group pre prípad stredne veľ-
kých typov leteckých motorov. (Am. Ceram. Bull. č. 12, 1987)

Pánek

DISPERZNÝ AMORFNÝ NITRID KREMÍKA Si_3N_4 pripravený kalcináciou diimidu
kremika $\text{Si}(\text{NH})_2$ využili pracovníci japonskej firmy Ube Industries, Ltd., na prípravu rôznych
východiskových látok pre konštrukčné keramické a kompozitné materiály. V závislosti od
spôsobu spracovania (teplota, atmosféra, prísady) získali jemnedisperzné prášky alfa-nitridu
kremika, beta-sialonu a beta-karbidu kremika a viskre alfa-nitridu kremika (Y. Kohtoku, T. Ya-
mada, H. Miyazaki, T. Iwai, The developments of ceramics from amorphous silicon nitride,
v knihe *Ceramic Materials and Components for Engines*, eds. W. Bunk, H. Hausner, Proc. Second
International Symposium, Lübeck-Travemünde, FRG, April 14—17, 1986, Verlag Deutsche
Keramische Gesellschaft, str. 101—108).

T. Ličko

PROCES NA VÝROBU ŽIARUVZDORNÝCH NITRIDOV. Kombinácia melamínu
so soľami kovov je spôsob na získanie kovových nitridov objavený T. C. Quintym. Postup obsahuje
rozloženie soli kovu v roztoku za prítomnosti melamínu a varenie až do tvorby zrazeniny melamínu
kovu. Roztok je potom ochladený a precipitát kalcinovaný pri teplote nižšej ako 700 °C, aby sa
vytvoril nitrid kovu bez vzniku nežiadúceho oxidu. (Am. Ceram. Soc. Bull. 67, [1], 1988, 63).

E. Baliný

HUTNÁ NITRIDOVÁ KERAMIKA NA BÁZE Si_3N_4 SPEVNENÁ VISKRAMI
SiC (zloženia 30 až 35 hm % SiC, 6 hm % Y_2O_3 + 1,5 hm % Al_2O_3) vykazuje o 40 % až 75 %
(6,4—8,3 MPa . m $l/2$) vyššiu lomovú húževnatosť pri izbovej teplote. Pevnosť, pri tej istej
teplote, stúpne o 25 % oproti pevnosti monolitického Si_3N_4 toho istého zloženia bez viskrov SiC.
Obe vlastnosti, lomená húževnatosť a aj pevnosť si udržiavajú vysoké hodnoty v širokom intervale
teplôt od 25 °C do 1400 °C. Navrhnuté zloženie keramiky vykazuje aj vynikajúcu oxidačnú
rezistenciu aj plánovaná na výrobu niektorých častí automobilových motorov. (S. T. Buljan,
J. B. Baldoni, M. L. Huckabee, J. T. Neil a G. Zilberstein, „SiC Whisker Reinforced Si_3N_4 “,
prednesené na 25th Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting, Okto-
ber 26—29, 1987, Dearborn, Michigan, USA)

P. Šajgalík