

ORGANOKŘEMIČITÉ SLOUČENINY (OKS)

Polyorganosiloxany - Si - O – Si – (silikony)

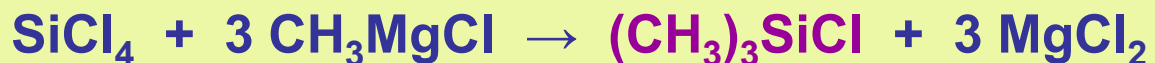
Polyorganosilazany - Si - N – Si -

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku

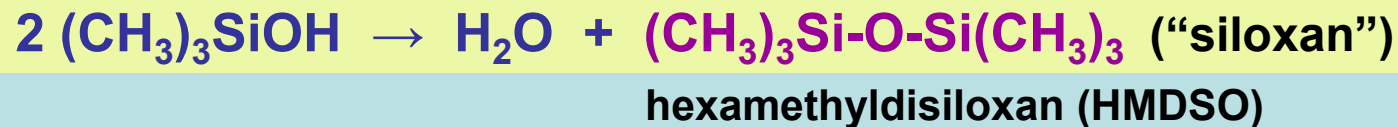
Alkyl- a arylsilany

- ❖ Formálně tyto sloučeniny odvozujeme náhradou vodíků v silanech alkylem či arylem.
- ❖ Jsou mnohem stálejší, nejsou samozápalné.
- ❖ Kovalentní sloučeniny, rozpustné v nepolárních rozpouštědlech

Výroba (z halogenidů křemičitých pomocí Grignardových činidel)



Reakce



Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - siloxany

Siloxany (silikony)

alkysilan	produkt hydrolyzy	produkt kondenzace
RSiCl_3	RSi(OH)_3	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \\ & & & & & & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\ & & & & & & \\ & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \\ & & & & & & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\ & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \end{array} $
R_2SiCl_2	$\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{R} & & \text{R} & & & \\ & & & & & & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & & \\ & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & & \end{array} $
R_3SiCl	$\text{R}_3\text{Si(OH)}$	$\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiR}_3$

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku – siloxany a silazany

Vlastnosti silikonů a silazanů

Vhodnou kombinací mono-, di- a trihalogenalkylsilanů, dále volbou alkyly a solvolytických podmínek lze ovlivnit nejen molekulovou hmotnost, ale i fyzikální vlastnosti vznikajícího technického silikonu nebo silazanu.

Silikony a silazany jsou (podle struktury) kapaliny, oleje, příp. pryskyřice, velmi tepelně odolné, vodou nesmáčivé (hydrofobní), elektricky i tepelně nevodivé.

Použití silikonů a silazanů

- ❖ silikonová mazadla, silikonové oleje
- ❖ izolátory
- ❖ pryže (silikonový kaučuk)
- ❖ hydrofobizující kapaliny pro sanaci staveb (Lukofob)
- ❖ hydrofobizující kapaliny pro konzervování předmětů kulturního dědictví

ORGANOKŘEMIČITÉ SLOUČENINY (OKS)

JAKO RESTAURÁTORSKÉ MATERIÁLY

Polyorganosiloxany (technický název silikony)

Charakteristika polyorganosiloxanů

- fyzikálně-chemické charakteristiky OKS jsou dány jejich složením a stavbou.
- vysoká odolnost vůči působení světla, tepla a mrazu,
- viskozita jejich roztoků málo závisí na koncentraci,
- mají nízké hodnoty povrchového napětí (umožňuje to snadnou impregnaci do hloubky narušených materiálů),
- stálost vůči oxidaci a radiačnímu působení,
- specifické adhezivní vlastnosti,
- schopnost hydrofobizovat hydrofilní povrchy.
- rozmanitost OKS umožňuje vybrat si z nich pro restaurátorské cíle tu nejvhodnější.

Jednoduché OKS

Silanoly – monomerní organokřemičité sloučeniny obecného vzorce $R_nSi(OH)_{4-n}$, kde R je alkyl nebo aryl, $n = 1 \div 3$.

- ❖ nižší trialkyl(aryl) silanoly jsou bezbarvé málo pohyblivé kapaliny, vyšší silanoly jsou tuhými látkami.
- ❖ jde o látky špatně rozpustné ve vodě, ale dobře se rozpouštějí v organických rozpouštědlech.
- ❖ rozpustnost ve vodě se zvyšuje u silandiolů $R_2Si(OH)_2$, ještě vyšší je u silantriolů $RSi(OH)_3$, zatímco rozpustnost v organických rozpouštědlech klesá.

Jednoduché OKS

Organosilanoláty sodné – sodné soli alkyl(aryl) silantriolů obecného vzorce $\text{HO}[\text{RR}'\text{Si}(\text{ONa})\text{O}]_n\text{H}$, kde $\text{R}=\text{CH}_3$ nebo C_2H_5 ; $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}$ nebo OH ; $n=3$ ÷ 16

- ❖ rozpustné ve vodě a nižších alkoholech,
- ❖ nerozpouštějí se v uhlovodících.
- ❖ vodné roztoky mají alkalickou reakci ($\text{pH}=13-14$).
- ❖ ve vodných roztocích se $\text{HO}[\text{RR}'\text{Si}(\text{ONa})\text{O}]_n\text{H}$ rozpadají na monomerní molekuly $\text{RR}'\text{Si}(\text{OH})\text{ONa}$, jejich dimery a trimery.
- ❖ tvořící se hydroxysilanoláty jsou velmi reaktivní sloučeniny, které vstupují do řady přeměn charakteristických pro alkoholáty a silanoly.
- ❖ nanesení na povrch materiálu nebo impregnace materiálu skýtá po vyschnutí dobrou hydrofobní ochranu.

Jednoduché OKS

Estery kyseliny orthokřemičité a jejich deriváty

alkoxy(aryloxy)silany $\text{Si}(\text{OR})_4$ a alkyl(aryl)

alkoxy(aryloxy)silany $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$

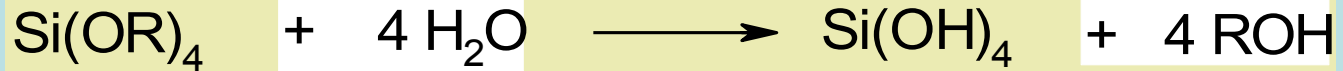
- ❖ estery s alkoxykupinami jsou bezbarvé pohyblivé průhledné kapaliny,
- ❖ s fenoxyskupinami tvoří zase husté oleje, které při ochlazení krystalizují.
- ❖ všechny tyto látky jsou v nepřítomnosti vody a jejich par stálými látkami, které destilují bez rozkladu,
- ❖ dobře se rozpouštějí ve většině organických rozpouštědel,
- ❖ ve vodě jsou nerozpustné a pomalu se v ní hydrolyzují.
- ❖ látky se hojně používají jednak jako samostatné preparáty (i pro restaurování), jednak jako výchozí látky pro přípravu organokřemičitých oligomerů a polymerů.

Fyzikální vlastnosti esterů kyseliny orthokřemičité a jejich derivátů

Sloučenina		Bod varu, C	Hustota při 20 C, g.cm ⁻³	Index lomu při 20 C
název	vzorec			
tetraethoxysilan	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	168,5	0,9335	1,3830
terabutoxysilan	(C ₄ H ₉ O) ₄ Si	163(2,66 kPa)	0,9153	1,4131
tetrafenoxysilan	(C ₆ H ₅ O) ₄ Si	415-420 (b.t. 47÷48 °C)	-	-
methyltriethoxysilan	CH ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	151	0,9380	1,3869
dimethyldiethoxysilan	(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	111-118	0,8900	1,3839
trimethylethoxysilan	(CH ₃) ₃ Si(OC ₂ H ₅)	75-76	0,7579	1,3741
ethyltriethoxysilan	C ₂ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃	159	0,8963	1,3853
diethyldiethoxysilan	(C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	155-157	0,8622	1,4022
triethylethoxysilan	(C ₂ H ₅) ₃ Si(OC ₂ H ₅)	153	0,8414	1,3955
butyltriethoxysilan	C ₄ H ₉ Si(OC ₂ H ₅) ₃	190-194	0,8883	1,4011
dibutyldiethoxysilan	(C ₄ H ₉) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	220	0,8510	1,4190
fenyltriethoxysilan	C ₆ H ₅ Si(OC ₂ H ₅) ₃	233-234	1,0055	-
difenyldiethoxysilan	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	302-305	1,0329	1,5269

Pro estery a jejich deriváty jsou charakteristické:

❖ hydrolytické reakce a alkoholýza.



❖ náchylnost k hydrolýze a její rychlost závisí na složení esteru a podmínkách reakce.

❖ hydrolýza se usnadňuje přidáním nejčastěji ethanolu nebo *isopropanolu* do systému ester-voda.

❖ hydrolýzu lze katalyticky urychlit přidáním minerální kyseliny, jako např. HCl, H₃PO₄, HNO₃, kyseliny octové, silných zásad, aminů, alkoxidů a oxidů kovů proměnlivého oxidačního stupně.

❖ výsledkem úplné hydrolýzy je alkohol a kyselina křemičitá, která kondenzuje za vzniku gelu kyseliny křemičité:

❖ v případě nedostatku vody dává reakce estery kyseliny polykřemičité, které dále hydrolyzují za tvorby pevné kyseliny křemičité.

Polymerní OKS

Alkyl(aryl)alkoxysilany

tvoří při hydrolýze a následné kondenzaci alkyl(aryl)silan-trioly RSi(OH)_3 , dialkyl(aryl)silandioly $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ nebo trialkyl(aryl)silanoly R_3SiOH , které mohou kondenzovat za vzniku polysiloxanů cyklické nebo lineární struktury.

Alkyl(aryl)alkoxysiloxany se při restaurování často používají pro hydrofobizování kamene a vytváření horizontální hydrofobní izolace budov a různých staveb.

Tovární produkty se prodávají v podobě roztoků v aromatických rozpouštědlech (toluen, xylen) nebo v ethylcellosolvu.

Polymerní OKS

Alkyl(aryl)hydridsilany - látky obecného vzorce $R_nH_{3-n}Si$, kde R = alkyl nebo aryl, $n=1 \div 3$, které mají díky přítomnosti Si-H vazby velkou reaktivitu, která

- ❖ závisí na počtu a struktuře alkylových nebo arylových skupin na atomu křemíku.
- ❖ alkyl(aryl)hydridsilany reagují s vodou, alkoholy, kyselinami, ketony, aldehydy, aminy, hydroxidy, chloridy kovů atd.

Polyorganohydridsiloxany – organokřemičité polymery, obsahující vedle vazeb Si-O-Si základního řetězce i aktivní Si-H vazby.

- ❖ nacházejí značné použití jakožto hydrofobizátory a antiadheziva.
- ❖ praxi se používají polymethyl- a polyethylhydridsiloxany, které jsou směsmi polymerních homologů.

Charakteristika polyorganosilazanů

Polyorganosiloxany a materiály od nich odvozené ne vždy zcela uspokojují požadavky restaurátorů, hlavně pro nedostatečnou mechanickou pevnost polymerů, špatnou adhezi k řadě materiálů, nutnost přidavku vytvrzovacích iniciátorů za účelem dosažení nerozpustnosti. Tyto nedostatky nemají OKS obsahující ve svých molekulách vazbu **Si-N** – polyorganosilazany.

Polyorganosilazany – kopolymery obecného vzorce $\{(-R_2SiNH-)_k[-R'Si(NH)_{1,5-}n]\}_m$, kde $k=1\div 4$, $n=1\div 4$, $m=4\div 10$, velmi reaktivní

- ❖ polymery mají značnou mechanickou pevnost, dobrou adhezi a nerozpustnost ve většině organických rozpouštědel
- ❖ při reakci s vodou, částečně nebo úplně přecházejí na polyorganosiloxany reakcí, která má radikálový průběh.
- ❖ hydrolýzou za laboratorní teploty se odštěpuje amoniak (nebo amin, je-li na atomu vodíku vázána alkylová skupina)).
- ❖ na rychlost hydrolýzy má vliv počáteční acidita prostředí.

Použití polyorganosilazanů

- ❖ Polyorganosilazany se také používají jako vytvrzovadla organokřemičitých i uhlíkatých polymerů.
- ❖ Polymethylsilazany a polymethyfenylsilazany se používají buď samostatně pro získání zpevňujících vrstev na skle, kovech a jiných materiálech, nebo v součinnosti s polyorganosiloxanovými laky.
- ❖ Roztoky polyorganosilazanů mají malou viskozitu (10-15 % roztoky v xylenu nebo toluenu se jen málo liší od viskozity čistých rozpouštědel), a proto se velmi často používají jako soustavy pro impregnace.
- ❖ Průmyslem vyráběné polyorganosilazany se používají pro restaurování freskového malířství, lazurovaného štuky, mramorových soch a keramických výrobků.
- ❖ Jsou rovněž rozpracovány metody restaurování a obnovování výrobků z porcelánu, mramoru, keramiky, skla, sádky za použití polyorganosilazanů ve směsi s polyorganosiloxany.