

## O B S A H

Předmluva . . . . .	11
<b>I. Úvod . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>II. Názvosloví a způsoby označování organokřemičitých sloučenin . . . . .</b>	<b>16</b>
<b>III. Anorganické kovalentní sloučeniny křemíku . . . . .</b>	<b>26</b>
1. Hydridy (silany) . . . . .	26
Příprava silanů . . . . .	28
a) Rozkladem silicidů kovů kyselinami nebo zásadami . . . . .	28
b) Redukci halosilanů hydridem lithným nebo lithnolhlinitym . . . . .	29
c) Redukci halosilanů vodíkem . . . . .	29
ca) za katalýsy halogenidů hliníkem . . . . .	29
cb) za přídavku hliníku, zinku nebo ferrosilicia jako reakční komponenty . . . . .	29
2. Halosilany . . . . .	30
<b>IV. Příprava organokřemičitých sloučenin . . . . .</b>	<b>34</b>
1. Pomoci organických sloučenin zinku a rtuti . . . . .	34
2. Sodiková kondensace . . . . .	35
3. Grignardova syntheses . . . . .	37
a) Grignardova syntheses ve dvou reakčních stupních . . . . .	37
aa) Reakce s halosilany . . . . .	38
ab) Reakce s alkoxysilany . . . . .	40
ac) Reakce s halogenalkoxysilany . . . . .	40
ad) Benzylace fluorokřemičitanu sodného . . . . .	40
b) Grignardova syntheses v jednom reakčním stupni . . . . .	41
4. Lithiová syntheses . . . . .	41
5. Přímá syntheses . . . . .	43
A. Faktory, které ovlivňují přímou syntheses . . . . .	43
I. Kontaktní hmota . . . . .	43
1. Složení kontaktní hmoty . . . . .	43
a) Křemík . . . . .	43
b) Křemík a katalysátor . . . . .	44
ba) Kový . . . . .	44
bb) Kysličníky kovů . . . . .	44
Vliv kysličníků mědi . . . . .	45
bc) Jiné sloučeniny kovů . . . . .	45
c) Křemík, katalysátor a promotor . . . . .	45
2. Příprava kontaktní hmoty . . . . .	45
a) dokonalým smíšením jednotlivých práškovitých složek . . . . .	45
b) dokonalým smíšením jednotlivých práškovitých složek a slinováním . . . . .	46
c) dokonalým smíšením jednotlivých práškovitých složek, slisováním práškovité směsi v tablety a slinováním . . . . .	46
d) stavením jednotlivých složek kontaktní hmoty a rozdrcením slitiny na prach určité velikosti . . . . .	46
e) stavením jednotlivých složek kontaktní hmoty a oxydacií slitiny vzduchem . . . . .	46
3. Regenerace katalysátoru . . . . .	46
4. Aktivace kontaktní hmoty kyselinou fluorovodíkovou . . . . .	46

II. Organický halogenid . . . . .	47
III. Přídavek plynů do organického halogenidu . . . . .	47
1. Přídavek vodíku . . . . .	47
2. Přídavek inertního plynu . . . . .	48
3. Přídavek halogenu . . . . .	48
4. Přídavek chlorovodíku . . . . .	48
IV. Technické provedení . . . . .	49
1. Reakce v autoklávu . . . . .	49
2. Reakce v kontaktních trubicích s reakční hmotou stabilně uloženou . . . . .	49
3. Reakce v trubkovém reaktoru s kontaktní hmotou v umělém pohybu . . . . .	49
4. Reakce s kontaktní hmotou ve fluidním stavu . . . . .	50
V. Teplota . . . . .	51
B. Produkty připravované přímou synthesou . . . . .	51
Methylchlorsilany . . . . .	51
Ethylchlorsilany . . . . .	52
Nenasycené halosilany . . . . .	53
Chlorsilmethyleny a chlorsilethyleny . . . . .	53
Fenyhalosilany . . . . .	53
C. Reakční mechanismus přímé synthesis . . . . .	54
D. Kritické zhodnocení přímé synthesis . . . . .	55
6. Zvýšení alkylačního stupně methylchlorsilanů pomocí hliníku a zinku . . . . .	55
7. Alkylace halosilanů uhlovodíky . . . . .	57
8. Adice halosilanů na nenasycené sloučeniny . . . . .	58
9. Alkylace nebo arylace halosilanů s vazbou Si—H organickým halogenidem nebo aromatickým uhlovodíkem . . . . .	60
10. Jiné metody přípravy silikonových monomerů . . . . .	60
<b>V. Průmyslová výroba silikonových monomerů</b> . . . . .	
1. Grignardova metoda . . . . .	62
2. Přímá synthesis . . . . .	63
<b>VI. Dělení silikonových monomerů</b> . . . . .	64
<b>VII. Estery a anhydrydy kyseliny orthokřemičité</b> . . . . .	68
A. Příprava esterů kyseliny orthokřemičité . . . . .	68
1. Esterifikaci tetrachlorsilanu alkoholem nebo fenolem . . . . .	68
a) Příprava úplně esterifikovaného silanu . . . . .	68
b) Příprava částečně esterifikovaného silanu . . . . .	70
c) Příprava smíšených esterů kyseliny orthokřemičité . . . . .	71
2. Esterifikaci tetrachlorsilanu vícemocnými alkoholy a fenoly . . . . .	71
3. Esterifikaci halosilanů ethylenoxydem . . . . .	72
4. Esterifikaci sirníku křemičitého alkoholem nebo fenolem . . . . .	72
5. Přeesterifikaci nižších tetraesterů vyšším alkoholem nebo fenolem . . . . .	72
6. Reakci alkoholu se silicidem hořčíku . . . . .	73
7. Přímou synthesisou s elementárního křemiku a alkoholu . . . . .	73
8. Působením alkylnitritu na tetrachlorsilan . . . . .	74
B. Příprava esterů kyseliny thioortho- a selenoorthokřemičité . . . . .	74
C. Příprava anhydrydů kyseliny orthokřemičité . . . . .	74
1. Anhydrydy s organickými kyselinami . . . . .	74
2. Anhydrydy s minerálními kyselinami . . . . .	75
Silylsulfáty . . . . .	75
Silylboráty . . . . .	75
Silylfosfáty . . . . .	75
D. Reakce esterů a anhydrydů kyseliny orthokřemičité . . . . .	76
1. Alkylace nebo arylace esterů kyseliny orthokřemičité . . . . .	76
2. Hydrolyza esterů a anhydrydů kyseliny orthokřemičité . . . . .	76
3. Příprava polyesterů kyseliny orthokřemičité . . . . .	77

a) Esterifikaci tetrachlorsilanu vlhkým alkoholem . . . . .	77
b) Hydrolyzou esterů kyseliny kremičité . . . . .	77
c) Selektivní hydrolyzou atomu chloru v chloresterech . . . . .	77
d) Zahříváním tetraestru s bezvodou organickou kyselinou . . . . .	77
e) Esterifikaci kremičitanu sodného alkoholem . . . . .	77
f) Oxydaci esterů suchým vzduchem při vyšších teplotách . . . . .	77
4. Náhrada alkoxy- nebo aroxyskupiny halogenem . . . . .	78
5. Thermický rozklad částečně esterifikovaných halosilanů . . . . .	78
6. Disproporcionace esterů pomocí sodíku . . . . .	78
7. Rozklad esterů kyseliny orthokremičité vodíkem . . . . .	78
8. Příprava acetalů a ketalů z aldehydů a ketonů pomocí esterů kyseliny orthokremičité . . . . .	79
9. Příprava ketonů z anhydridů kyseliny orthokremičité a uhlovodíků . . . . .	79
<b>VIII. Organokremičité sloučeniny obsahující jiné vazby než Si—C a Si—halogen .</b>	80
A. Aminy . . . . .	80
1. Reakce halosilanů s amoniakem . . . . .	80
2. Reakce halosilanů s aminy . . . . .	81
3. Vlastnosti silaminů . . . . .	82
B. Silanoly, silanthioly a jejich soli . . . . .	82
C. Organokremičité sloučeniny obsahující skupiny SCN, NCS, NCO a NC . . . . .	84
<b>IX. Změny na organické skupině vázané na křemík .</b>	85
1. Halogenace . . . . .	85
2. Nitrace, aminační redukce, sulfonace arylskupin . . . . .	86
3. Aminace alkylskupin . . . . .	87
4. Zavedení kysliku do organické skupiny . . . . .	88
a) Hydroxy- a acetoxylalkylsilany . . . . .	88
b) Alkoxyalkylsilany . . . . .	89
c) Alkylsilylkarbonové kyseliny . . . . .	89
d) Organokremičité ketony, aldehydy, estery a laktony . . . . .	90
5. Dehydrohalogenace . . . . .	91
6. Polymerisace . . . . .	92
7. Pyrolyza . . . . .	92
8. Hydrogenace . . . . .	92
<b>X. Štěpení vazby Si—C .</b>	93
1. Pomoci halogenu . . . . .	93
2. Minerálními kyselinami . . . . .	93
3. Kovovými chloridy . . . . .	93
4. Vodíkem . . . . .	94
5. Alkalickými kovy . . . . .	94
6. Zásadami . . . . .	95
7. Štěpení nenasycených skupin . . . . .	95
<b>XI. Charakteristické vlastnosti křemíku a jeho sloučenin .</b>	96
1. Vlastnosti křemíku . . . . .	96
2. Vaznost křemíku . . . . .	96
3. Iontový charakter a energie vazeb Si . . . . .	99
4. Strukturní a fyzikální vlastnosti sloučenin křemíku . . . . .	101
5. Možnost dvojné vazby na křemíku . . . . .	102
6. Vazby křemíku s jinými atomy než s uhlíkem . . . . .	103
7. Vazby křemíku s uhlíkem . . . . .	106
a) Stálost vazby Si—C . . . . .	107
b) Vliv křemíku na uhlíkatý zbytek . . . . .	112
c) Sterické vlivy . . . . .	113

<b>XII. Analytické metody v chemii organokřemičitých sloučenin</b>	115
1. Kvalitativní zjištění křemíku	115
2. Kvalitativní stanovení halogenu vázaného na křemík	115
3. Stanovení vazeb Si—H a Si—Si	116
4. Stanovení funkčnosti polymerických jednotek organosiloxanů	116
5. Fyzikálně chemická stanovení	117
6. Určení organických substituentů vázaných na křemík	118
7. Kvantitativní stanovení křemíku na mokré cestě	120
8. Stanovení uhlíku na mokré cestě	121
9. Stanovení křemíku tavením	122
10. Stanovení křemíku, uhlíku a vodíku spalováním na suché cestě	123
11. Kvantitativní stanovení halogenu vázaného na křemík	123
12. Speciální stanovení	125
<b>XIII. Výzkum vlastností organokřemičitých sloučenin fyzikálně chemickými metodami</b>	126
Fyzikálně chemický výzkum siloxanových polymerů	131
<b>XIV. Organokřemičité polymery</b>	137
1. Polymery nesiloxanových typů	137
a) Polymery s řetězcem Si—Si	137
b) Polymery s řetězcem Si—C <sub>x</sub> —Si	139
c) Polymery s organokřemičitými substituenty na uhlíkatém řetězci	142
d) Polymery s řetězcem Si—O—C <sub>x</sub> —O—Si	145
e) Polymery s řetězcem Si—C <sub>x</sub> —O—C <sub>y</sub> —O—C <sub>x</sub> —Si a Si—C <sub>x</sub> —O—C <sub>x</sub> —Si	145
f) Polymery s řetězcem Si—N—Si	146
g) Polymery s řetězcem Si—S—Si	147
2. Organosiloxanové polymery	147
a) Základní strukturální typy organosiloxanů a teorie jejich tvorby	147
b) Příprava siloxanů hydrolyzou monomerů	149
ba) Přímá hydrolyza	149
bb) Hydrolyza směsi jednotlivých izolovaných monomerů	150
c) Repolymerisace siloxanů	152
d) Teplná depolymerisace siloxanů	154
<b>XV. Praktické použití a vlastnosti organokřemičitých produktů</b>	155
A. Povrchové vlastnosti organokřemičitých sloučenin a jejich využití v praxi	155
1. Hydrofobisace hydrofilních povrchů	155
a) Výzkum organokřemičitých filmů	155
b) Typy organokřemičitých sloučenin vhodných k hydrofobisaci povrchů	157
c) Vliv velikosti organických skupin a druhu hydrolyzovatelných skupin na hydrofobisační účinek	161
d) Způsoby použití organokřemičitých hydrofobisačních prostředků	164
2. Suchá lubrikace organokřemičitými filmy	165
B. Použití esterů kyseliny orthokřemičité	166
1. Esterové kyseliny orthokřemičité jako zdroj kysličníku křemičitého a jeho použití	166
a) Příprava luminiscentního materiálu	166
b) Výroba předmětů z taveného křemene	166
c) Antireflexní povlaky	167
2. Použití monomerních a polymerních esterů kyseliny křemičité	167
a) Kapaliny pro přenos tepla	167
b) Láznové chladicí kapaliny	168
c) Odpěnovadla	168
d) Hydraulické kapaliny	168
e) Pryskařice, lisovací hmoty a kapaliny	169
f) Zmékčovadla, dispersní činidla a vysokotlaká mazadla	169
g) Polymery z nenasycených esterů kyseliny orthokřemičité	169

3. Kombinace esterů kyseliny orthokřemičité s plastickými hmotami . . . . .	169
a) Modifikace plastických hmot . . . . .	169
aa) Příslušné esterů . . . . .	169
ab) Kopolymerizace s monomery plastických hmot . . . . .	170
b) Tvrzení povrchu organických polymerů . . . . .	170
c) Lepicí tmely . . . . .	170
4. Impregnace textilu estery kyseliny orthokřemičité . . . . .	170
a) Impregnace acetátového hedvábí . . . . .	170
b) Impregnace textilního vláknina . . . . .	171
5. Estery kyseliny orthokřemičité jako pojídla . . . . .	171
a) Pojídlo pro skleněné cihly . . . . .	171
b) Pojení ohnivzdorného materiálu . . . . .	171
ba) Hydrolyza ethylsilikátu 40 . . . . .	171
bb) Příprava ohnivzdorného materiálu . . . . .	172
Liti do ztraceného vosku . . . . .	172
6. Různé použití esterů kyseliny orthokřemičité . . . . .	173
a) Ochranné filmy . . . . .	173
b) Tuhá paliva . . . . .	174
c) Odstraňování uhlíku z válců a pístů výbušných motorů . . . . .	174
d) Přídavek do barev . . . . .	175
e) Použití ve stavebnictví . . . . .	175
C. Silikonové kapaliny . . . . .	175
1. Methylsilikonové kapaliny . . . . .	175
2. Methylfenylsilikonové kapaliny . . . . .	178
D. Silikonové konsistentní tuky a pasty . . . . .	183
1. Příprava tuků a past . . . . .	183
2. Vlastnosti silikonových tuků a past . . . . .	187
E. Silikonové elastomery . . . . .	190
1. Příprava vysokomolekulárních lineárních siloxanů a jejich stabilisace . . . . .	190
2. Plnění silikonových elastomerů . . . . .	191
3. Tepelné vytvářování . . . . .	192
4. Vlastnosti silikonových elastomerů a jejich závislost na struktuře . . . . .	193
5. Speciální výrobky ze silikonových elastomerů . . . . .	195
F. Silikonové laky a pryskyřice . . . . .	196
1. Silikonové elektroisolační laky . . . . .	197
2. Silikonové ochranné laky . . . . .	198
3. Silikonové lisovací hmoty . . . . .	200
<b>XVI. Závěr</b> . . . . .	201
<b>XVII. Nejdůležitější organokřemičité sloučeniny a jejich fyzikální vlastnosti</b> . . . . .	203
<b>XVIII. Literatura</b> . . . . .	215
Seznam zkratek citovaných literárních pramenů . . . . .	288
Rejstřík jmenný . . . . .	293
Rejstřík věcný . . . . .	294