

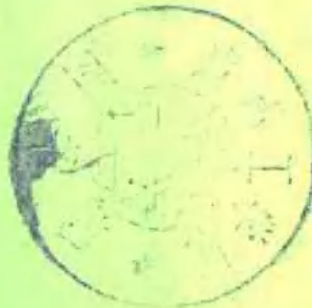
495753

57733
23124
F2

熔模鑄造译文集

第二部份 制壳

航空发动机技术情报网
精铸叶片调研小组



上海科学技术情报研究所

733
124

熔模铸造译文集

第二部份 制壳

航空发动机技术情报网

精铸叶片调研小组

上海冶金研究所出版

上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 7 字数: 171,000

1977年11月第1版 1977年11月第1次印刷

印数: 1—3,200

代号: 151624·385 定价: 0.90元

(限国内发行)

前 言

为实现周总理在四届人大会议上提出的“四个现代化”的宏伟目标，加速发展我国现代航空工业，我们查阅了国外近十多年来在航空发动机涡轮叶片熔模铸造方面的主要资料报导情况，并编译出版《熔模铸造译文集》。译文集共分四个部分：(一)模料；(二)制壳；(三)冶金质量控制；(四)定向凝固等。此外，为便于查找国外这方面的资料，我们还编译出版了《国外熔模铸造专题索引》。以上资料均由上海科学技术情报研究所出版。另外，三机部六二八研究所负责出版“国外精铸叶片生产技术”和“国外精铸叶片专利译文集”两种资料。

在编译过程中，由于时间仓促，水平有限，收集的资料还不够全面，错误和不妥之处在所难免，望批评指正。

三机部发动机技术情报网

精铸叶片调研小组

1977年1月

目 录

1. 用硅酸乙酯-50 制壳的特点..... (1)
2. 硅酸乙酯水解完全性的测定..... (6)
3. H_2O-SiO_2 系中反应过程 (9)
4. 水解 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 ETC-32 、 ETC-40 和 ETC-50
 所获得的溶液成分..... (10)
5. 影响熔模铸件表面质量的因素..... (15)
6. 用耐火粘土粉作熔模铸造型壳的挂砂材料..... (19)
7. 熔模铸造铸型真空焙烧..... (21)
8. 陶瓷型壳的干燥..... (23)
9. 陶瓷型壳的强度因素..... (31)
10. 陶瓷型壳的干燥..... (41)
11. 以硅酸乙酯-50 为基的水乳粘结剂 (48)
12. 熔模铸件型壳耐火涂层的真空-氮干 (51)
13. 热膨胀低的耐火材料的应用..... (53)
14. 精密铸造用型壳材料..... (62)
15. 精密铸造型壳材料..... (70)
16. 制备陶瓷型壳时耐火撒砂材料的应用..... (79)
17. 浸涂材料对熔模陶瓷型壳的影响..... (85)
18. 陶瓷型壳制造的改进..... (98)
19. 蒸气脱蜡的最近发展..... (104)
20. 熔模铸造用新型粘结剂硅溶胶-0-30 (106)

用硅酸乙酯-50 制壳的特点

硅酸乙酯-50 是一种浓缩粘结剂, 配制悬浮液时仅需把硅酸乙酯稀释到 SiO_2 要求含量。它具有一系列特殊性能, 在空气中长时间不干, 用它制成的壳型的干燥可分为两个阶段。第一阶段中, 溶剂挥发后悬浮液填料和挂砂颗粒被硅酸乙酯的粘滞的塑性膜粘在一起, 因而型壳不产生裂纹。第二阶段, 利用氨使粘结剂硬化, 亦即使聚合物膜进行水解缩聚。缩聚过程中析出的醇和水也在第二阶段被排出。为研究这种干燥过程, 利用了斯拉夫格勒市化工厂生产的三个试验性的硅酸乙酯-50(表 1)。

稀释硅酸乙酯后粘结剂含 10% SiO_2 , 便可在长时间干燥后得到高强度的型壳(图 1)。

悬浮液是在搅拌器中制备的, 叶轮转速 2800 转/分。比面积为 3700 厘米²/克的未经焙烧的石英粉按固、液相比例 70:30 加入悬浮液中; 悬浮液粘度保持 30 秒。

干燥试验是在氨干室和隧道式干燥设备中进行的。氨浓度按汽车工业科研所方法测定。型壳中溶剂排出过程的研究方法是用 BTK-500 型电动象限天平不断地称量被干燥的试

表 1

| 指 标 | BTY 11-163-70 技术条件规定 | 批 号 | | |
|---|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | 70年9月 13日第三批 | 70年10月3日 第四批 | 70年12月4日 第五批 |
| 外观 | | 无沉淀的透明液体 | | |
| 20°C时密度, 克/厘米 ³ | 1.18~1.25 | 1.196 | 1.21 | 1.205 |
| 20°C时运动粘度, 厘沩 | 50~250 | 116 | 149.8 | 155.6 |
| SiO_2 含量, %(重量) | 51~54 | 52.6 | 52.8 | 52.9 |
| HCl 含量, %(重量), > | 0.1 | 无 | 无 | 无 |
| 乙醇含量, %(重量), > | 2 | 1.0 | 1.7 | 1.7 |
| 四乙氧基硅烷含量 | 无 | 无 | 无 | 无 |
| 乙氧基组含量, %(重量) | 57~61 | 未测定 | 未测定 | 未测定 |
| 空气中不干燥度, 小时, > (按莫斯科航空工艺研究所方法) | 24 | 72 | 72 | 72 |
| 粘结性能—型壳试样静态弯曲强度极限, 公斤/厘米 ² (按莫斯科航空工艺研究所方法) | 35.0 | 52.0 | 55.0 | 54.0 |

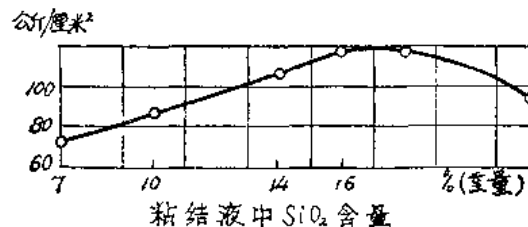


图 1

样。把被测定型壳水分的随悬浮液带入的溶剂的总量作为 100%，每一称重瞬间被排出的溶剂的数量按下式计算：

$$q = \frac{p_0 - p_{\tau}}{p_0 - p_{\text{恒重}}} \cdot 100\%$$

式中 p_0 ——新涂悬浮液的试样的原始重量；

$p_{\text{恒重}}$ ——试样达到恒重时的重量；

p_{τ} ——称重瞬间试样的重量(均以克计算)。

自把试样从悬浮液桶中取出时算起到把试样放到天平上为止的时间内挥发的溶剂数量用“图解内插法”测定。在 20~24°C 和相对湿度为 66% 的静止空气中不同溶剂从型壳上挥发的研究结果见图 2 和 3。

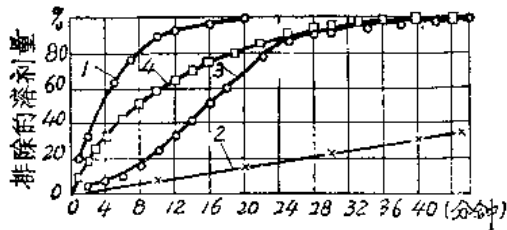


图 2

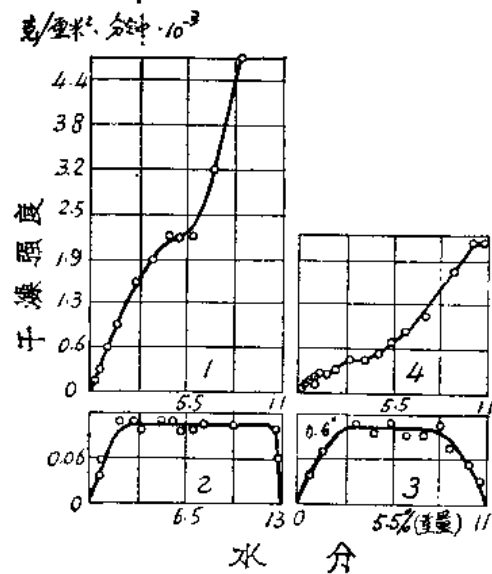


图 3

用丙酮 1, 丙酮加 0.3% 表面活性剂 3 和 35% 丙酮及 65% 异丙醇混合液 4 稀释硅酸乙酯-50 时, 型壳初始水分等于 11%; 用水稀释 2 时, 初始水分为 13%*。

从图中可看出, 与水和丙酮加表面活性剂不同, 对丙酮和丙酮与异丙醇混合液而言, 实际上不存在恒定的干燥速度阶段, 并且干燥进程仅伴随速度下降。干燥的恒速阶段的特征是材料表面的温度在这一时间内不变化, 并等于湿球温度计的温度, 因此在空气和材料表面温差恒定和热交换系数不变的条件下, 干燥强度将是恒定的。从某一临界水分开始, 干燥速度下降, 而材料表面温度增高——干燥速度下降阶段便开始了。各种溶剂挥发速度有差别, 首先是因为它们的蒸气压不同。

基于型壳强度与空气干燥时间的关系(图 4 和 5) 以及有关溶剂挥发气动力学的的数据, 查明了型壳强度与被排出的溶剂量 q 之间的比例关系(图 6~8)。每层涂料在含 10% 氨的气氛中均在 5 分钟内硬化。可以看出, 型壳强度与残留在型壳中的溶剂量有关, 而且这个比例关系随着溶剂系统蒸气压的提高而上升。这种比例关系使得关于每层在 30~40 秒内快速干燥的可行性建议成为疑问。为了加速干燥, 在悬浮液中或挂砂材料中添加胶凝剂可降低型

* 溶剂代号适用于表 4~8。

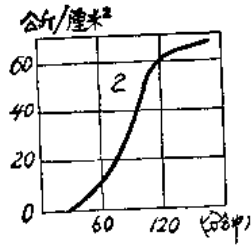


图 4

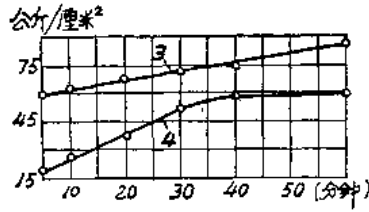


图 5

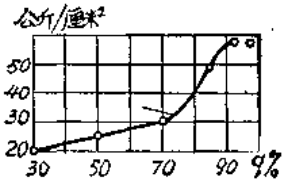


图 6

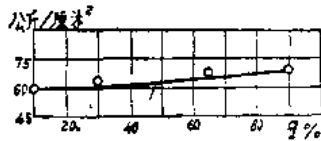


图 7

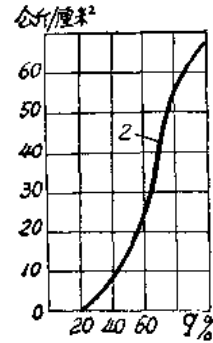


图 8

壳强度,因为型壳中溶剂量增加时,在氨蒸气的催化作用下生成的立体聚合物的网络内含有较大容积的溶剂。在这种条件下完全硬化的聚合物具有疏松的和多孔的组织,因而不可能赋予型壳的高强度。为保证强度达到 50~55 公斤/厘米²,在空气干燥阶段要从型壳上至少排出 90% 的溶剂。采用表 2 干燥工艺时可以达到上述要求。

表 2

| 图2~8中 曲线代号 | 溶 剂 | 温度 20~24°C、相对湿度 56~75%、 速度等于零的空气中的干燥时间 |
|---------------|------------------|---|
| 1 | 丙 酮 | 10~12 分 |
| 2 | 水 | 130 分 |
| 3 | 丙酮+0.3% 表面活性剂 | 28~30 分 |
| 4 | 35%丙酮+ 65%异丙醇 | 38~40 分 |

表 3

| 干燥室中 氨浓度% | 干燥室中的相对 湿度,% | 型壳静弯曲强度极 限,公斤/厘米 ² |
|--------------|------------------|----------------------------------|
| 2.5 | 0(用硅胶干燥的 气态氨) | 56.0 |
| 2.5 | 37~45 | 58.0 |
| 2.5 | 76~82 | 60.0 |
| 2.5 | 100 | 61.0 |

表 2 中的数据适用于简单的圆柱形状的试样,而干燥工艺复杂的型壳可能需要多一倍的时间,这就要求根据每一种具体情况给予更精确的规定。为强化型壳内溶剂的排出,研究了对流干燥、辐射干燥、真空干燥和传导(或接触)干燥。

采用不同的干燥方法时 90% 的溶剂从每层型壳中排出时间的对照数据见图 9 (溶剂为 35% 丙酮+65% 异丙醇;溶液中 SiO₂ 等于 10%;悬浮液粘度为 30 秒)。图中: v ——干燥速度,克/厘米²·小时; w ——悬浮液层中的溶剂量,克; F (厘米²)——被干燥材料的表面; T ——时间,小时; v_B ——空气速度,米/秒; t ——温度,°C。

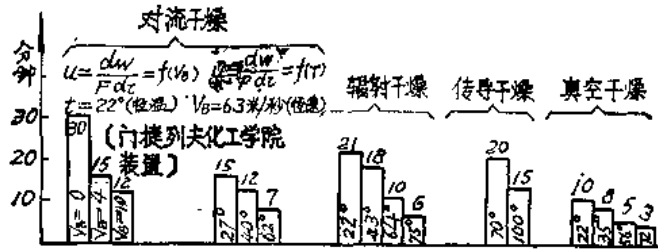


图 9

很清楚，温度对加速干燥影响最大，在 6.3 米/秒空气流量中对流干燥时，62~73°C 时排出 90% 溶剂需时 7 分钟；辐射干燥需时 6~10 分钟；热态假沸腾砂床挂砂对流-传导干燥需时 1~2 分钟和真空干燥需时 3 分钟。

然而采用高温干燥的可能性受到模料熔点和溶剂沸点的限制。对流-传导干燥时，对型壳热作用的持续时间限为 5~15 秒，此后用 P-3 模料制成的蜡模便开始熔化。干燥温度超过溶剂沸点时，型壳内便生成蒸气泡。真空干燥时，溶剂在大气压力和低温度下开始沸腾。采用由泡沫聚苯乙烯制成的耐热蜡模，可以排除上述第一个限制。为排除第二个限制，对丙酮-醇溶剂而言，在大气压力下干燥温度不应超过 75°C，而在 30 毫米汞柱真空中不应超过 50°C。真空下型壳中溶剂排出时间较长是干燥时型壳温度大大降低的缘故。例如，采用一般的空气自然干燥方法，蜡模表面由于挥发温度降为 6~8°C；而在真空下，温度降达到 16~18°C，因此，仅在补充挥发消耗的热量的前提下才能大大强化真空干燥。业已证明，使用 P-3 模料时，真空-氮干容许的加热温度为 30~35°C。在这种情况下，90% 的溶剂可在 7~8 分钟内排出。

带加热的真空-氮干燥在车间和产量不大的工段均可实现。对采用易熔模料的大量的传送带式生产，则可建议采用对流干燥，空气流速在 6 米/秒以下，温度为 26~30°C。干燥室中要得到更高的空气流速是困难的，存在蜡模破碎的危险。图 10 曲线绘出 22°C 时气流速度 v 对型壳中丙酮-醇溶剂挥发 9% 的影响。

为了确定干燥的第二阶段的最佳条件，研究了氨浓度、大气湿度和硬化过程持续时间对型壳强度的影响。图 11 示出在不同的硬化持续时间下氨浓度 %NH₃ 对型壳强度的影响。干燥室氨浓度较高(超过 4%)可以很快得到足够坚固的粘结膜。足够时间的干燥(8 分钟)，可以在氨浓度超过 1.5% 的情况下得到均匀强度的型壳，因为催化硬化是从被氨包围的型壳表面沿毛细管向型壳各内层进行的。在传送带式连续干燥炉中要得到超过 1.5~2% 的氨浓度是困难的，因此用硅酸乙酯-50 制成的型壳在预先排出 90% 溶剂后，其硬化时间为 8 分钟。

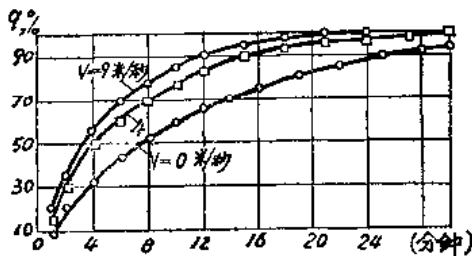


图 10



图 11

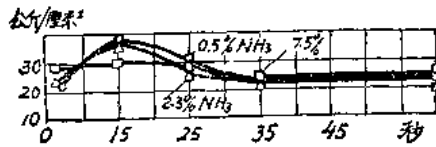


图 12

图 12 给出氨浓度和硬化持续时间对于在氨硬化前每层含有 50% 残留溶剂的型壳强度影响的数据。得到的结果完全符合早先给出的数据。硬化时间从 5 分钟增加到 15 分钟时，强度的提高可解释为在低的氨浓度条件下，开始时溶剂的挥发比起硬化过程占优势。氨浓度高时 (7.5%)，挥发过程已经不能明显地使粘结剂硬化放缓，因而使得全部残留的溶剂固定在聚合物网络中，型壳强度下降就证明了这一点。早先有人提出，在硅酸乙酯型壳硬化过程中大气湿度的影响甚大，但表 3 表明，对硅酸乙酯-50 来说，大气湿度对型壳强度影响不显著。

因此，目前已具备一切条件，在设有氨干室的车间，包括批生产的机械化车间可成功使用硅酸乙酯-50。采用硅酸乙酯-50 排除了补充水解的必要性，可减少粘结剂的耗用量，并使壳型制备过程更加稳定。根据所得结果还可以进一步研制快速制壳设备。

译自《Литейное производство》，1973 年第 3 期

硅酸乙酯水解完全性的测定

哈尔科夫拖拉机厂创造了测定硅酸乙酯水解程度的新方法。先用气体荧光测定法^[3]测定硅酸乙酯中的含碳量(图1)。向反应器1注入20~25毫升浓硫酸,并加入1~1.5克碘酸钾粉。将盛在玻璃安瓿中的硅酸乙酯称样 α (40~70毫克),小心地放入反应器中,把反应器

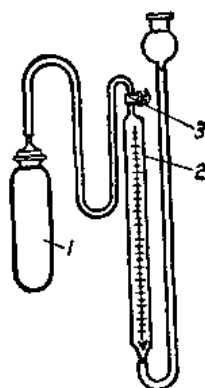


图 1

同量管2连接起来,借助活栓3调整系统中的压力到大气压水平。如安瓿未封口,可用剧烈摇动反应器的办法使安瓿沉没,或者用使安瓿与反应器底冲撞的办法击碎安瓿。氧化时析出的 CO_2 取代封闭液体——NaCl饱和液,于是量管中的液面下降。然后将反应混合物放入油浴中在 $165\sim 180^\circ\text{C}$ 下加热30分钟,再将反应器放入装水的烧杯中冷却,10分钟后,即当整个系统达到室温时,读出量管读数,同时确认容器2和3中的液面处于同一高度并求出析出气体的体积 V_1 (毫升)。同时测量周围介质的温度 $t^\circ\text{C}$ 和大气压 B (毫米汞柱)。

同时进行空白试验,在按下式计算含碳量时考虑其结果(无硅酸乙酯称样 α 时析出的气体体积 V_2)

$$\%C = \frac{12.01(B-f)273(V_1-V_2)100}{(273+t)22400 \cdot \alpha 760}$$

式中 f ——在 $t^\circ\text{C}$ 下封闭液上的蒸气压,毫米汞柱。

硅酸乙酯-32中含碳量的测定结果见表1。

表 1

| 材 料 | 试样号 | 称样,克 | 析出气体体积,毫升 | 温度, $^\circ\text{C}$ | 压力,毫米汞柱 | 含碳量% |
|---------|-----|--------|-----------|----------------------|---------|------|
| 硅酸乙酯-32 | 1 | 0.0400 | 27.2 | 20 | 738.8 | 32.8 |
| | 2 | 0.0402 | 27.8 | 25 | 745.1 | 33.3 |
| | 3 | 0.0400 | 27.5 | 20 | 738.8 | 33.0 |

然后用任意一种已知方法制备水解液,并使其胶凝,还可通过用加碱、蒸发等方法加速胶凝。把得到的胶凝干燥到恒重,干燥温度不超过 150°C ,以便避免在测定为二氧化硅凝胶吸附的不完全水解产物中含碳时可能产生的蒸发作用而造成仪器爆炸。为二氧化硅凝胶吸附的不完全水解产物中含碳量测定方法与黑色金属和合金的定碳法相同^[4]。测得的不完全水解产物中的碳含量见表2。

硅酸乙酯水解完全性按下式确定:

$$N = \frac{C_{\text{不完全水解}}}{C_{\text{硅}}} 100(\%)$$

式中 $C_{\text{硅}}$ ——硅酸乙酯中含碳量,%; $C_{\text{不完全水解}}$ ——硅酸乙酯不完全水解产物中含碳量,%。

试验中用的是硅酸乙酯-32(MPTY6-02-415-67),含33.5% SiO_2 ,0.022% HCl ;0.4%

表 2

| 分析号 | 水解液成分 (按体积), % | 不完全水解产物含碳量% | 硅酸乙酯水解程度 N, % |
|------|----------------------|-------------|---------------|
| 2069 | 硅酸乙酯:水=30:70 | 0.38 | 1.1 |
| 1957 | 硅酸乙酯:水=40:60 | 0.48 | 1.4 |
| 2068 | 硅酸乙酯:水=50:50 | 0.84 | 2.5 |
| 2070 | 硅酸乙酯:水=60:40 | 1.48 | 4.5 |
| 1958 | 硅酸乙酯:水=70:30 | 2.77 | 8.4 |
| 3689 | 硅酸乙酯:水解乙醇:水=30:50:20 | 1.90 | 5.7 |
| 3690 | 硅酸乙酯:水解乙醇:水=40:42:18 | 2.90 | 8.8 |
| 3691 | 硅酸乙酯:水解乙醇:水=50:35:15 | 3.88 | 11.7 |
| 3692 | 硅酸乙酯:水解乙醇:水= | 4.42 | 13.6 |
| 3693 | 硅酸乙酯:水解乙醇:水= | 4.84 | 14.6 |
| 3756 | 硅酸乙酯:丙酮:水= | 1.08 | 3.3 |
| 3757 | 硅酸乙酯:丙酮:水= | 2.07 | 6.3 |
| 3758 | 硅酸乙酯:丙酮:水= | 3.10 | 9.4 |
| 3759 | 硅酸乙酯:丙酮:水= | 4.33 | 13.1 |
| 3760 | 硅酸乙酯:丙酮:水= | 6.53 | 19.8 |

110°C 以下沸点馏分; 59.04% 160~180°C 沸点馏分; 20°C 时密度 0.96, 20°C 时粘度 1.06 厘泡; 水解乙醇, 丙酮, 密度为 1.16 的工业用盐酸和饮用水。

研究表明, 不用有机溶剂水解时, 不完全水解产物的含量比用有机溶剂时少 2/3~3/4 (图 2)。

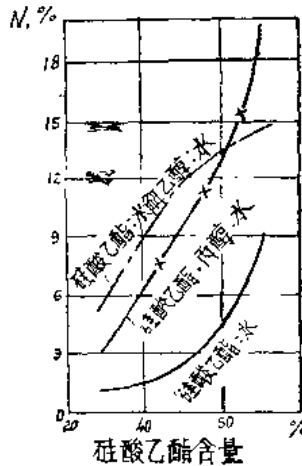


图 2

研究硅酸乙酯水解程度对陶瓷强度影响时, 制造试样用的水解液成分是: 硅酸乙酯-32, 60%, 水解乙醇 28%, 水 12%; 和: 硅酸乙酯-32, 50%, 水 50%。试样在冷态和 800°C 时做了试验(表 3)。

从表中可看出, 不用有机溶剂配制水解液和水解液中 SiO₂ 含量减少时, 尽管硅酸乙酯用量减少, 焙烧后陶瓷冷态强度却提高 10~15%, 而在加热到 800°C 时强度提高 25~30%。这只能用水解液中不完全水解产物含量降低和不完全水解产物在不同加热方法下的解聚程度加以解释。陶瓷的静弯曲强度不仅取决于水解液中水解产物的含量, 而且取决于水解液

表 3

| 水解液成分 % | SiO ₂ 含量, % | 试样抗弯强度, 公斤/厘米 ² | | |
|----------------------|------------------------|----------------------------|------|------|
| | | 脱蜡前 | 脱蜡后 | 焙烧后 |
| 冷 态 | | | | |
| 硅酸乙酯:水解乙醇:水=60:28:12 | 19.5 | 57.6 | 74.6 | 37.6 |
| 硅酸乙酯:水=50:50 | 16.8 | 40.0 | 80.0 | 42.1 |
| 800°C 热 态 | | | | |
| 硅酸乙酯:水解乙醇:水=60:28:12 | 19.5 | 52.2 | 53.5 | 31.8 |
| 硅酸乙酯:水=50:50 | 16.8 | 65.6 | 54.5 | 45.7 |

中 SiO₂ 的含量(图 3)。因此, 为了保证石英粉颗粒上有一个最佳的薄膜厚度, 水解液的成分不仅应当根据水解液中乙氧基组的含量, 还应当根据水解液中 SiO₂ 的含量选定^[1]。

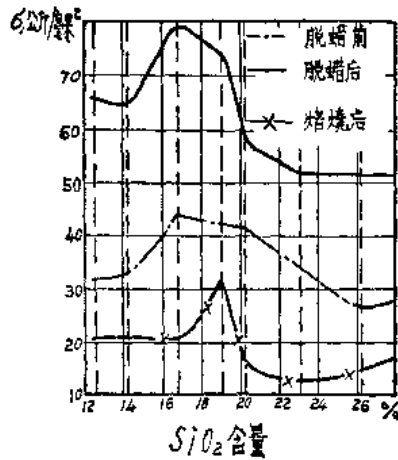


图 3

哈尔科夫拖拉机厂长期使用不含有机溶剂的水解液的经验表明, 硅酸乙酯:水 = 50:50 (体积 %) 的水解液完全满足用复合水解法制造铸型的所有要求; 这种水解液不仅减少了硅酸乙酯和乙醇的消耗用量, 而且可以提高铸型强度, 从而降低铸型在运输过程中的损耗。铸件在精度和表面光度方面的质量满足各项要求。

(参考文献从略)

译自《Литейное производство》1963 年第 11 期

H₂O—SiO₂ 系中反应过程

粉碎到一定程度的天然石英砂溶于水。据文献[1]介绍, 磨碎到比表面达到 7~9 米²/克时, 石英在室温下的溶解度就会变得出奇, 达到 0.012% (120 毫克/升), 这个数值至少为粗品石英溶解度(0.0006%)的二十倍。

石英的溶解度还受介质 pH 值的影响: 在中性和酸度很大的介质中, 二氧化硅的溶解度最小; pH 值为 2~3 时, 溶解度增加; 而在碱性介质中, 溶解度则急剧提高。在水介质中, 发生 $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—O—Si—} \\ | \end{array}$ 型硅氧键的水解, 二氧化硅首先从表面开始水化, 然后深层也逐步水化, 最后形成正硅酸—Si(OH)₄, 后者也最终过渡成液体^[1]。

石英溶解时生成正硅酸这一事实意义重大, 因为在硅酸乙酯水解过程中也生成正硅酸—Si(OH)₄。这两种过程在某种程度上相似, 它有助于提高石英颗粒的润湿性和增大粘结液膜对石英颗粒表面的吸附力。此外, 石英溶解过程中生成的正硅酸参与水溶胶的形成, 同时提高溶液中水溶胶的含量。

从提高硅酸乙酯水解液中 SiO₂ 含量的观点看, 石英在水中的溶解度并无实际意义, 因为这个过程进行时间很长, 达到 120 毫克/升的平衡浓度需经 60~80 昼夜。然而, 对于形成陶瓷型壳强度, 石英的溶解度的重要作用大概在于石英颗粒表面如能在很大程度上水化, 则可改善硅酸乙酯水解反应进行的条件, 并增大反应液体的接触表面。

因此, 配制耐火涂料时采用湿石英粉, 无论从提高型壳强度的观点, 还是从改善生产场地卫生条件观点上看, 都有相当大的实际意义。普遍认为, 二氧化硅凝胶的形成分成两个阶段: 先发生 Si(OH)₄ 的凝聚, 至形成胶状颗粒, 然后是形成的胶状颗粒继续凝聚成连续的空间结构, 后者在 Si—O—Si 硅氧键生成前使整个介质具有一定硬度。

石英晶体与任何一种晶体一样, 都有结构缺陷。因而, 石英颗粒的溶解度在整个表面和不同深度是不一致的。其最终结果, 这种现象势必提高机械吸附力。显然, 这个吸附力的增长将同石英颗粒结构缺陷的增加成正比。由于石英颗粒溶解的结果可作为硅酸乙酯水解反应物的二氧化硅溶胶填满石英颗粒的孔隙, 从而扩大赖以形成二元电子层的表面。二氧化硅溶胶进一步凝聚成凝胶, 凝胶则把近处的石英颗粒紧紧地连接组成一体的石英基体。

译自《Литейное производство》1968 年第 9 期

[1] Бутт Ю. М., Роицков Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. Госстройиздат, 1961.

水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 ЭТС-32 、 ЭТС-40 和 ЭТС-50 所获得的溶液成份

为测定硅酸乙酯 32、40 和 50 粘结剂的成份(用水解 ЭТС-40 的方法来水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 ЭТС-32 和 ЭТС-50)而作了一些工作:

业已表明:根据通用硅有机化合物的反应进行水解四乙氧基甲硅烷硅酸乙酯,这种硅有机化合物含有易水解基团或含有与硅化合的原子团选用制品分析结果见表 1。

表 1

| 制品名称 | 成份 (重量%) | | | | | 烷氧基硅氧烷的比例 Si: O: OC_2H_5 克分子 |
|-----------|----------|-------------------------|------|---------------------------------|--------------------------------------|---|
| | Si | OC_2H_5 | O—* | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | |
| 四乙氧基甲硅烷 | | | | | | |
| 硅酸乙酯-28.8 | 13.44 | 86.53 | — | 微量 | 100 | 1:0:4 |
| 硅酸乙酯-32 | 14.7 | 82.7 | — | 0.6 | 65.8 | 1:0.25:3.5 |
| | 14.77 | 83.12 | 2.11 | — | — | |
| 硅酸乙酯-40 | 19.03 | 71.7 | — | 0.2 | 6.2 | 1:0.83:2.34 |
| | 19.1 | 71.84 | 9.06 | — | — | |
| 硅酸乙酯-50 | 23.0 | 60.2 | — | 1.3 | 没有 | 1:1.185:1.63 |
| | 23.3 | 61.0 | 15.7 | — | | |

可以看出:硅酸乙酯 28.8 是纯的正硅酸乙酯 ЭТС-32 , 含有 65.8% 以下的四乙氧基甲硅烷和乙氧基硅氧烷的混合物[六乙氧基二硅醚—(Гексаэтоксидисилоксан) 26.3%, 八乙氧基三硅醚 6.0%, 十乙氧基四硅醚—1.3% 和酒精杂质 $\sim 0.6\%$]。 ЭТС-40 的成份如下:乙氧基硅氧烷的混合物为 93.6%, 四乙氧基甲硅烷约为 6.2% 和酒精杂质含 0.2% 以下。

ЭТС-50 完全由聚乙氧基硅氧烷组成,在 ЭТС-32 和 ЭТС-40 中,硅醚链中的氧原子与硅原子的比例小于 $1\left(\frac{\text{O}}{\text{Si}} < 1\right)$ 而在硅酸乙酯 50 中,这个比例较大,亦即在硅酸乙酯 32 和 40 中的乙氧基硅氧烷具有线状结构,而硅酸乙酯 50 含有聚乙氧基硅氧烷,并具有局部的分支和交联结构。

在室温下,于丙酮介质中,用盐酸作催化剂水解四乙氧基甲硅烷、 ЭТС-32 、 ЭТС-40 和 ЭТС-50 进行了 6 小时。称量出溶解在丙酮中的水和盐酸以及溶解在丙酮中的硅酸乙酯 (SiO_2 为总溶液的 14% 计算),将这二种称量出的混合物同时放入水解器中。根据硅酸乙酯中与硅结合的乙氧基团的含量和给定比例 $\frac{\text{H}_2\text{O}^*}{\text{OC}_2\text{H}_5}$ 来计算水的数量。

把粗分放入水解器之后经过 15~20 分钟,随后取样并用色层法测定酒精和水的浓度。 H_2O 、乙氧基 (OC_2H_5) 和羟基 (OH) 含量的计算和分析结果列于图 1 中。

* 硅醚链中的氧(—O—)按差数计算 $100 - (\text{Si} + \text{OC}_2\text{H}_5)$ 并减去酒精

** 以后用 H 表示 $\text{H}_2\text{O}/\text{OC}_2\text{H}_5$;

粘合剂(聚乙氧基硅氧烷)成份的计算是以水解产物中的酒精和水的含量、原硅酸乙酯的成份及实验数据为计算基础的。众所周知, $\equiv\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5^*$ 基的水解和硅酸乙酯中已生成的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基的缩聚作用是分阶段产生的, 若取 $m=1$, 参予水解缩聚反应的总水量可用无限级数各项总和来表示: $1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \dots + \frac{1}{n}$, 当 $n \rightarrow \infty$ 则接近于 2。当溶液中 HCl 的浓度很高和反应过程温度很高时, 才能得到 2 值。

在上述条件下, 只有在第一阶段中, 才能完全发生 Γ 基水解和已生成的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基的凝聚作用在第二阶段中获得的凝聚所生成的水进入水解反应, 这时已生成的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基只有部分进入缩聚反应, 而其大部残留在聚乙氧基硅氧烷中。

当 $H \leq 0.3$ 时, 凝聚所生成的水全部参加水解反应, 但随着 H 值的提高, 部分凝聚所生成的水仍留在粘结剂中。

$\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基的最大数量在聚乙氧基硅氧烷中可达 $H = 0.5 \sim 0.6$ 的比例, 这个比例如进一步提高, $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基的相对数量则逐步下降, 当 $H = 1$ 时, 聚硅氧烷中的这个基是不会被发现的, 聚乙氧基硅氧烷中的 Γ 基含量由于水解作用而减少, 结果在粘结剂中的酒精含量就增大。

结果表明: 所有硅酸乙酯的水解度在相同条件下结果是一样的(见图 2), 然而这时水解物的成份是各不相同的, 由原硅酸乙酯而定。

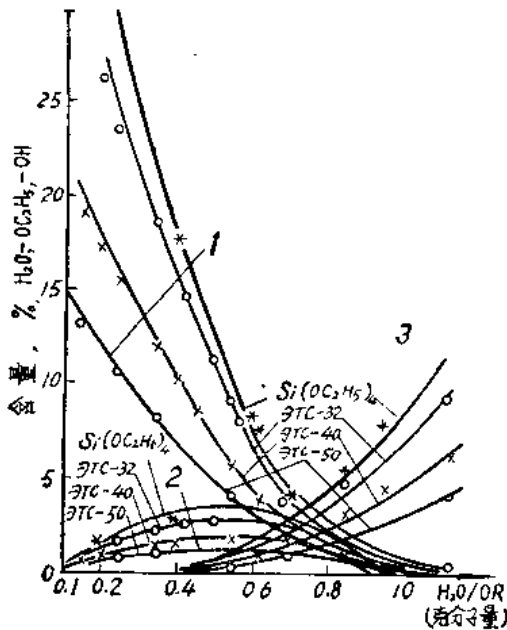


图 1

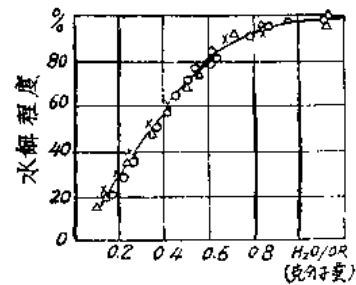


图 2

在水解正硅酸乙酯时, 获得的乙氧基硅氧烷具有线性结构直至比例 $\text{O}:\text{Si} > 1$ 时为止(这个比例的最大值不大于 2)。当 $\frac{\text{O}}{\text{Si}} > 1$ 时(此时, 部分硅原子具有二个以上的硅醚键), 乙氧基硅氧烷分子结构就会改变, 并会出现呈分支和交联结构的聚乙氧基硅氧烷分子和出现环状结构。这个比例单位值越大, 其聚乙氧基硅氧烷分子的枝化度也就越大, 使用不同的原硅

* 以后用 Γ 表示 $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$

酸乙酯, 在相同条件下取得的粘结剂的聚乙氧基硅氧烷分子, 无论在其枝化度方面, 或者在其与硅化合的乙氧基和羟基的含量方面都是不同的。聚乙氧基硅氧烷的枝化度用克分子百分比来表示 $\left(\frac{O}{Si}-1\right) \times 100$ 。枝化度的百分比例见图 3。水解 OTC-40 时, 当克分子比例 $H < 0.15$ 时, 四乙氧基甲硅烷单体会产生硅水解缩聚作用而形成具有线性结构的乙氧基硅氧烷。当 H 值超过 0.15 时, 线性结构的乙氧基硅氧烷就会产生水解作用和凝聚作用而生成聚乙氧基硅氧烷(具有分枝状结构和环状结构)(见图 3 中直线 III)。当 H 值超过 0.5 时, 在加水水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 时, 就会发生乙氧基硅氧烷的交联并在 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 粘结剂中出现分枝状结构的聚乙氧基硅氧烷, 而在 OTC-32 中 H 值应高于 0.425, 当低于该值时, 就会形成线性组织的乙氧基硅氧烷(图 3 中直线 I 和 II)。例如: 当 $H=0.2$ 时, 在水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 OTC-32 时获得的乙氧基硅氧烷混合物具有以下比例:

$$\text{Si}:\text{O}:\sum_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{OH}} = 1:(0.4\sim 0.6):(3.2\sim 2.8)$$

这个比例符合含硅的(这个硅含量要换算成 $\text{SiO}_2=35\%$)硅酸乙酯中的乙氧基硅氧烷的混合物。这表明, 在粘结剂中除含有乙氧基硅氧烷混合物之外还含有单体。

表 2

| 序 号 | 硅酸乙酯名称 | 水解一个 乙氧基所 需水量、 克分子 | 乙氧基硅氧 烷中的比例: $\text{Si}:\text{O}:\sum_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{OH}}$ 克分子 | 重 量 % | | | | | 硅酸乙酯的 水解度 % |
|--------|--------------------------------------|-----------------------------|---|------------------------------------|-------|------------------------|-------|--------------|----------------|
| | | | | 乙氧基硅氧烷中的官能团 | | | | | |
| | | | | $=\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ | | $=\text{Si}-\text{OH}$ | | 溶液中的游离水 % | |
| | | | | % | 克分子 | % | 克分子 | | |
| 1 | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 0.50 | $1:1.0:\frac{0.9}{1.08}$ | 11.68 | 519 | 3.75 | 442.5 | 0.34 | 73.0 |
| | OTC-32 | 0.45 | $1:0.996:\frac{0.65}{1.37}$ | 14.73 | 720 | 2.64 | 341.5 | 0.42 | 61.0 |
| | OTC-40 | 0.15 | $1:1.0:\frac{0.175}{1.515}$ | 21.5 | 1357 | 0.70 | 120 | 没有(OTC) | 22.5 |
| 2 | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 0.62 | $1:1.24:\frac{0.8}{0.7}$ | 7.80 | 346.2 | 3.27 | 384.6 | 1.9 | 85.0 |
| | OTC-32 | 0.57 | $1:1.25:\frac{0.74}{0.76}$ | 8.31 | 406.3 | 3.0 | 388.0 | 1.13 | 78.0 |
| | OTC-40 | 0.35 | $1:1.25:\frac{0.4}{1.1}$ | 11.63 | 774.2 | 1.54 | 263.0 | 0.1 | 51.5 |
| 3 | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 0.74 | $1:1.48:\frac{0.68}{0.36}$ | 3.9 | 173.0 | 2.78 | 327.0 | 3.46 | 91.5 |
| | OTC-32 | 0.7 | $1:1.48:\frac{0.7}{0.34}$ | 3.8 | 134.7 | 2.85 | 370.0 | 2.27 | 90.0 |
| | OTC-40 | 0.55 | $1:1.47:\frac{0.49}{0.56}$ | 5.78 | 373.0 | 1.96 | 335.0 | 0.64 | 76.2 |
| 4 | $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ | 0.87 | $1:1.74:\frac{0.32}{0.18}$ | 1.95 | 86.54 | 1.38 | 163.3 | 6.03 | 95.5 |
| | OTC-32 | 0.85 | $1:1.74:\frac{0.33}{0.19}$ | 2.05 | 101.6 | 1.35 | 174.4 | 5.0 | 94.5 |
| | OTC-40 | 0.78 | $1:1.74:\frac{0.33}{0.2}$ | 2.10 | 135.7 | 1.28 | 218.5 | 2.5 | 91.5 |

当水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 时,克分子比 $\text{H}=0.5$ 和水解硅酸乙酯-32 时,其相应 H 为 0.425 ,这时可以获得乙氧基硅氧烷的混合物,该混合物的克分子比例如下: $\text{Si}:\text{O}:\sum_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{OH}}=1:1:2$ 。这个比例表明在粘结剂中没有单体存在而只存在线性结构的乙氧基硅氧烷(表 2、图 3)。

这些溶液在加温或长期保持时,由于在乙氧基硅氧烷中 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基含量过大,会使线性结构的乙氧基硅氧烷发生缩聚作用,并形成分枝状结构和环状结构的聚乙氧基硅氧烷。当 $\text{H}=0.62$ (水解 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$),和 $\text{H}=0.57$ (水解 $\text{ETC}-32$) 时,可获得聚乙氧基硅氧烷,此时比例应为:

$$\text{Si}:\text{O}:\sum_{\text{OC}_2\text{H}_5}^{\text{OH}}=1:1.25:1.5$$

按上述比例获得的聚乙氧基硅氧烷大致与用 $\text{ETC}-40$ 所获得的聚乙氧基硅氧烷(这时水解 $\text{ETC}-40$ 所采用的 $\text{H}=0.35$) 相符合(表 2)。然而采用 $\text{H}=0.62$ 时, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的水解度符合 85% 的 $\text{ETC}-32$ 的水解度(水解 $\text{ETC}-32$ 时,其 $\text{H}=0.57\sim 0.78$) 此时所获得的乙氧基硅氧烷含有低量的 Γ 基,高量的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基。在粘结剂中不含有 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 基时的总水量要高于乙氧基硅氧烷中与硅结合的乙氧基。当 $\text{H}=0.35$,用 $\text{ETC}-40$ 所获得的聚乙氧基硅氧烷(其水解度等于 51.5%) 具有最大量的与硅结合的乙氧基,实际上在粘结剂中含有最小的总水量。

这些数据表明:溶液的粘结性能取决于硅酸乙酯的成份和水解时的用水量,这样可以获得一定结构和成份的聚乙氧基硅氧烷,并据此来选用涂料条件。

当 $\text{H}=0.25\sim 0.35$ 时,用水解的 $\text{ETC}-40$ 作为粘结剂时(粘结剂中 SiO_2 为 16%,耐火材料为 Al_2O_3),型壳可获得最大强度(120~100 公斤/厘米²) (图 4),此时所获得聚乙氧基硅氧烷含有最大量的与硅结合的乙氧基,而分子的枝度不超过 25%,在上述粘结剂中没有游离水。当 $\text{H}=0.35\sim 0.5$ 时,使用水解的 $\text{ETC}-40$ 粘结剂时,壳型可获到较高强度(120~80 公斤/厘米²),这种溶液中的聚乙氧基硅氧烷的分枝度为 40% 以下。粘结剂中不参与 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 缩聚作用的水的总量(仅在 $\text{H}=0.5$ 时)符合聚乙氧基硅氧烷中的 Γ 基当量。当 $\text{H}=0.5\sim 0.7$ 时,用水解的 $\text{ETC}-40$ 粘结剂所获得的型壳平均强度为 70~45 公斤/厘米²,此时聚乙氧基硅氧烷的分枝度不超过 65%。

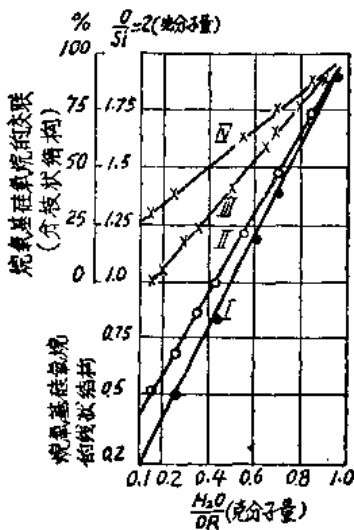


图 3

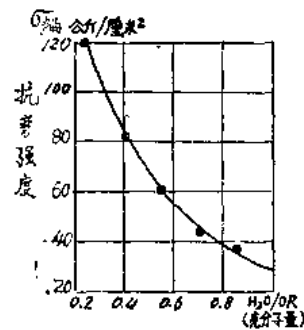


图 4