

Aus der Chemie der Silikone*

Von H. STAMM

Forschungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG, Essen (Ruhr)

Summary

Silicones or organopolysiloxanes are defined as being substances which on the one hand are containing Si-C linkages and on the other hand Si-O-Si bridges. It is easy to obtain Si-O-Si bridges by intermolecular condensation of organosilanoles, which therefore are applied as monomeric intermediate products for the synthesis of silicones. The functionality of the organosilanoles applied and their reciprocal proportion during the condensation reaction are determinative for the structure and state of the resulting organopolysiloxanes (silicone oils, silicone rubber, silicone resins, etc.).

In general the organosilanoles are not isolated in the course of a silicone synthesis, in most cases they are rather formed by reaction of water on hydrolysable silicon-functional organo-Si-compounds, especially organosiliconchlorides, and introduced immediately into the condensation reaction. The organosiliconchlorides are the real initial products of a silicone synthesis which are to be prepared in as pure a form as possible; of the methods for producing organosilicon-chlorides there are discussed the "direct synthesis", the Grignard synthesis and the synthesis by reaction of carbon compounds with Si-H groups.

The organopolysiloxane mixtures obtained by hydrolysis of organosiliconchlorides and subsequent condensation of organosilanoles frequently are reaching the end stage necessary for their practical application only by an aftertreatment ("equilibration" of silicone oils, curing of silicone resins).

Nach Aufbau und Verhalten sind die Silikone einerseits als Derivate der Kieselsäure und der Silikatgläser, andererseits als Verwandte der Kohlenwasserstoffe zu betrachten. Sie sind also Träger einer ganz eigenartigen Kombination von Eigenschaften, und das hat zur Folge gehabt, daß sie sich innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte als wertvolle Werkstoffe für die verschiedensten Verwendungsgebiete haben durchsetzen können. Von dem, was die Silikone technologisch so interessant macht, soll aber im wesentlichen erst in den anschließenden Vorträgen gesprochen werden; mir ist im Rahmen unserer Tagung die Aufgabe zugefallen, Ihnen einen kurzen Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Chemie der Silikone und besonders ihrer Herstellung zu geben.

Da der Begriff «Silikone» mit wechselnder Bedeutung verwendet wird, ist es zweckmäßig, zunächst zu definieren, was hier darunter verstanden werden soll. Wir wollen als Silikone solche Substanzen bezeichnen, die die beiden folgenden Merkmale aufweisen:

1. sie enthalten organische Reste, wie z. B. Methyl-, Phenyl- oder Vinylgruppen, die mit einem ihrer C-Atome direkt an Si gebunden sind, d. h. sie sind echte Organosiliciumverbindungen;

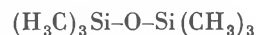
2. sie enthalten zwei oder mehr Si-Atome, die durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind, im einfachsten Falle also $-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-\overset{\text{O}}{\text{Si}}-$. Diese Gruppierung

bezeichnet man nach der auf ALFRED STOCK zurückgehenden Nomenklatur für Derivate des Silans, SiH_4 , als Siloxanbindung. Stoffe, die diese Bindung enthalten, heißen Siloxane, und zwar spricht man je nach der Anzahl von Si-Atomen, die in der einzelnen Molekel über $-\text{O}-$ miteinander verknüpft sind, von Di-, Tri-, Tetrasiloxanen bzw. ganz allgemein von Polysiloxanen.

Nach unserer Definition sind Silikone also *Organopolysiloxane*.

Es sei daran erinnert, daß es Verbindungstypen gibt, bei denen Si-Atome durch $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-$ oder andere Brücken analog der Siloxanbindung miteinander verknüpft sind. Von diesen Silthianen, Silazanen, Silmethylenen usw. soll hier aber nicht die Rede sein.

Eine der einfachsten Substanzen, die unserer Definition für die Klasse der Silikone genügt, ist das Hexamethyldisiloxan



eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit («Silikonöl 0,65»). Daß aber auch verhältnismäßig hochpolymere und gegebenenfalls stark vernetzte Organopolysiloxane existieren können, ergibt sich einerseits schon aus der Vierwertigkeit des Siliciums, andererseits aus der Analogie zwischen Silikon- und Silikatstrukturen, einer Analogie, die sich auch bei der Entstehung dieser Strukturen zeigt.

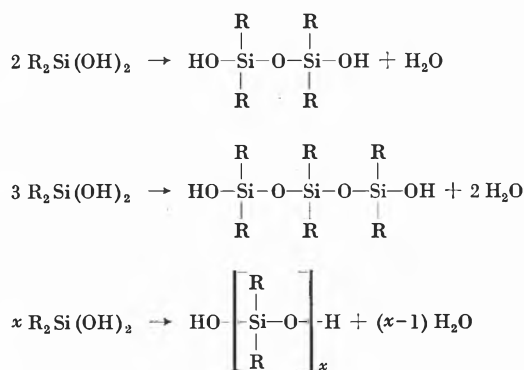
Man weiß seit langem, daß es unter Beachtung besonderer experimenteller Bedingungen zwar möglich ist, sehr verdünnte wäßrige Lösungen der monomeren Kieselsäure, $\text{Si}(\text{OH})_4$, herzustellen, daß solche Lösungen aber sehr rasch «altern», wobei das $\text{Si}(\text{OH})_4$ unter fortschreitender Wasserabspaltung in zunächst kolloidal gelöste, später unlöslich werdende Polykieselsäuren übergeht. Im Gegensatz zur Kohlensäure, die ihr Wasser intramolekular abspaltet, kann die Kieselsäure, da es Mehrfachbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff normalerweise nicht gibt (vgl. aber die Existenz von monomeren SiO als Dampf) nur durch intermolekulare Kondensation und unter Ausbildung von Siloxanbindungen wasserärmer werden. Die Tendenz zu dieser Art von spontan verlaufender Kondensation bleibt erhalten, wenn man einen Teil der OH-Gruppen in der Monokieselsäure durch organische Reste ersetzt, d. h. wenn man zu den Organosilanolten übergeht:

* Vorgetragen am 3. Februar 1962 an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Basel.

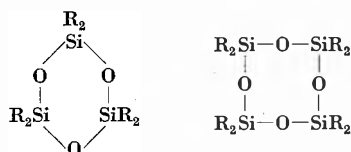
Si(OH)_4	Orthokieselsäure («Silantetrol»), tetrafunktionell
RSi(OH)_3	Organosilantriol, trifunktionell
$\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$	Diorganosilandioldiol, difunktionell
R_3SiOH	Triorganosilanol, monofunktionell

Solche Organosilanole (R meist Methyl, häufig auch Phenyl, seltener ein sonstiger Kohlenwasserstoffrest) spielen denn auch bei der Herstellung von Silikonen die Rolle der monomeren Bausteine. Man sieht ohne weiteres, daß man mit diesen wenigen Typen von Bausteinen recht verschiedenartige Polysiloxanstrukturen aufbauen kann. Die Kombinationsmöglichkeiten, die diese Bausteine bieten, sind durch ihre Funktionalität, d.h. die Anzahl der kondensationsfähigen OH-Gruppen an ihrem Si-Atom, gegeben. Wie bei anderen Polykondensationsreaktionen auch liefern die difunktionellen Monomeren ketten- oder ringartige Strukturen, wobei man die monofunktionellen als Kettenstopper bzw. Kettenlängenregler benutzen kann, während die trifunktionellen Monomeren als Vernetzer wirken. Gelegentlich macht man bei der Herstellung von Silikonen auch von der besonders stark vernetzenden Wirkung der tetrafunktionellen Orthokieselsäure Gebrauch.

Läßt man beispielsweise Diorganosilandioldiolmolekeln unter Ausbildung von Siloxanbrücken miteinander reagieren, so erhält man nach den folgenden Reaktionsgleichungen ein Gemisch von α, ω -Dihydroxyorganopolysiloxanen verschiedener Kettenlänge:



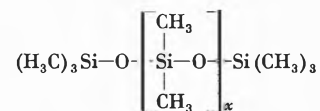
Die beiden endständigen Hydroxylgruppen dieser Art von Polysiloxanmolekeln sind natürlich zu weiterer Kondensation fähig. Diese kann intermolekular, aber auch intramolekular erfolgen. Im letzteren Falle bilden sich Polysiloxanringe, wie z. B.



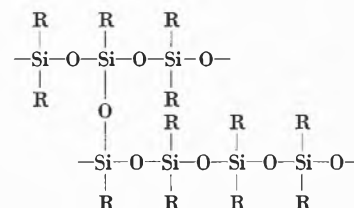
Solche zyklischen Siloxane entstehen leicht und sind relativ stabil. Mit der Tatsache, daß sie in ihrer Bruttoformel $[\text{R}_2\text{SiO}]_x$ an die Ketone R_2CO erinnern (ohne

nach ihrer Struktur und ihrem Verhalten deren echte Siliciumanaloge zu sein), hängt die Namensgebung «Silikone» für die ganze Stoffgruppe zusammen.

Ein anderes und für die Silikonchemie besonders wichtiges Mittel, um die beiden endständigen OH-Gruppen der kettenförmigen Kondensationsprodukte aus Diorganosilandioldiol zu blockieren (und die Kettenlänge damit zu stabilisieren), besteht darin, daß man diese OH-Gruppen mit monofunktionellem Triorganosilanol kondensiert. Ist R = Methyl, so erhält man auf diese Weise die technisch bedeutungsvollen Methylsilikonöle



Polysiloxanketten lassen sich verzweigen oder miteinander vernetzen, indem man bei der Kondensation einen Teil der difunktionellen Baueinheiten durch trifunktionelle (oder tetrafunktionelle) ersetzt. Eine solche Vernetzungsstelle kann etwa folgendermaßen aussehen:



Geht man mit dem Anteil der trifunktionellen Einheiten mehr und mehr in die Höhe, so erhält man infolge zunehmender Verminderung der inneren Beweglichkeit der Polysiloxanmolekeln harzartige Produkte von mehr oder weniger großer Sprödigkeit.

Den hier angedeuteten Strukturmöglichkeiten entspricht die Variabilität in den Erscheinungsformen der Silikone (die folgende Zusammenstellung gilt speziell für Methylsilikone):

Raumnetzstruktur:	Silikonharze (auch als Lackfilm auf Trägeroberflächen)
extrem lange Ketten:	Silikonkautschuk
kürzere Ketten:	Silikonöle
Ringstruktur:	Silikonöle

Eine weitere Variationsmöglichkeit ist dadurch gegeben, daß man bei gegebener Struktur des Siloxanskelettes in einem Silikon verschiedenartige organische Substituenten an das Silicium binden kann. Bei den Methylsilikonen mit ihren relativ kleinen organischen Gruppen überwiegt der «anorganische Charakter»; sie haben beispielsweise keine allzu große Tendenz, sich mit organischen Materialien zu mischen. Sie lassen sich deshalb als Formtrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie verwenden. Es werden aber gelegentlich anstelle

von Methyl größere aliphatische Reste oder auch Phenylgruppen eingebaut; dadurch werden die Silikone dann u. a. leichter in organischen Medien löslich.

Eine zusätzliche Strukturvariante läßt sich schließlich dadurch erzielen, daß man in die organischen Substituenten eines Silikons (oder wenigstens in einen Teil dieser Substituenten) reaktionsfähige Gruppen einbaut; über diese «organofunktionellen Silikone», die in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden haben, wird Herr Dr. ROSSMY in seinem Vortrage berichten.

Im Rahmen einer Silikonsynthese ist die Herstellung der Siloxanbindungen durch Kondensation von Silanolen der letzte und, im ganzen gesehen, der einfachste Verfahrensschritt. Es sei hier noch erwähnt, daß die Entstehung der Siloxanbrücken aus Silanolgruppen wie im Falle der Polykieselsäuren so auch in dem der Silikone eine umkehrbare Reaktion ist, die sowohl durch H-Ionen als auch durch OH-Ionen katalysiert wird. Den von der Kieselsäure her bekannten Verhältnissen überlagert sich bei der Kondensation der Organosilanole noch ein sterischer Einfluß der verschiedenen Alkyl- und Arylgruppen, die an das Silicium gebunden sein können. Während beispielsweise die Kondensation von Dimethylsilandiol so rasch vor sich geht, daß man die monomere Verbindung nur unter erheblichen experimentellen Schwierigkeiten isolieren kann, muß man beim Diphenylsilandiol auf eine Temperatur von etwa 100°C gehen, um die Kondensation in Gang zu bringen.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Silanole verwendet man meist die entsprechenden Organosiliciumchloride



die sämtlich durch Hydrolyse mit Leichtigkeit in die entsprechenden Silanole übergehen (analog der Hydrolyse von $SiCl_4$). Ebenso gut wie diese Chloride kann man auch andere siliciumfunktionelle Verbindungen, die sich leicht hydrolysieren lassen, einsetzen, beispielsweise Äthoxy-Silicium-Verbindungen. Im allgemeinen kann man bei der Herstellung von Silikonprodukten darauf verzichten, die Silanole vor ihrer Kondensation zu isolieren. Meist läßt man vielmehr die Hydrolyse der Organosiliciumchloride und die Polykondensation bzw. Mischkondensation der dabei entstehenden Organosilanole zu den Organopolysiloxanen nebeneinander ablaufen.

Von den drei Teilreaktionen, die wir bei einer Silikonsynthese unterscheiden können, nämlich

1. Herstellung von Organohalogensilanen,
2. Hydrolyse der Organohalogensilane zu den entsprechenden Organosilanolen,
3. Polykondensation bzw. Mischkondensation der Organosilanole zu Organopolysiloxanen (Silikonen),

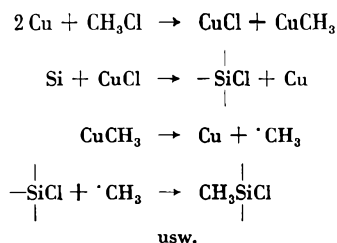
ist die erste, bei der es um die Bindung von Organogruppen an das Silicium geht, entschieden diffiziler als die zweite und die dritte. Von den nicht wenigen Möglich-

keiten, die man im Laboratorium für die Herstellung von Organo-Silicium-Monomeren hat, sind für die Technik drei besonders interessant, und zwar

- a) die direkte Synthese aus Silicium und Kohlenwasserstoffhalogeniden,
- b) die Grignard-Synthese aus Siliciumtetrachlorid und Organomagnesiumverbindungen,
- c) die Anlagerung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Halogensilane wie $HSiCl_3$.

Davon hat die auf Arbeiten vor allem von E. G. ROCHOW zurückgehende direkte Synthese zurzeit die größte Bedeutung, weil man mit ihrer Hilfe die Vorprodukte für die wichtigste Gruppe von Silikonen, nämlich die Methylsilikone, besonders bequem und in guter Ausbeute gewinnen kann.

Bei der direkten Synthese von Methylsiliciumchloriden wird Chlormethyl bei einer Temperatur von 280°C (oder wenig mehr) unter normalem Druck mit feinkörnigem Silicium zur Reaktion gebracht, dem man metallisches Kupfer als Katalysator beigemischt oder einlegiert hat. Wie das Kupfer dabei in die Umsetzung von Silicium und Chlormethyl eingreift, ist bisher noch nicht mit aller Sicherheit zu sagen. HURD und ROCHOW gaben 1945 dafür das folgende durch spezielle Versuche begründete Schema an:



Die Autoren konnten u. a. zeigen, daß aus einem auf Glas niedergeschlagenen dünnen Kupferspiegel schon bei 250°C innerhalb von 24 Stunden beim Überleiten eines Chlormethylstromes etwa die Hälfte des Kupfers verflüchtigt wird, während der Rest an der ursprünglichen Stelle in weißes Kupfer(I)-Chlorid übergeht (was von H. W. KOHLSCHÜTTER später durch eigene Versuche bestätigt worden ist), ferner daß Chlormethyl, das bei 250°C über Kupfer streicht, einen sich anschließenden Bleispiegel auflöst (Nachweis für freie Radikale im Gasraum nach PANETH). Auch die zweite Teilreaktion (Bildung eines sogenannten Oberflächenchlorids auf dem Silicium) ist als solche sicher reell; diese exotherme Umsetzung ist im übrigen vor einigen Jahren von H. W. KOHLSCHÜTTER und Mitarbeitern ebenfalls sehr gründlich untersucht worden. Meines Erachtens sollte man aber trotz dieser und anderer experimenteller Belege für die Möglichkeit des obigen Schemas weiter über diese Dinge nachdenken, vor allem deshalb, weil sich auch bei der Umsetzung von Silicium mit anderen gasförmigen Reaktionspartnern Kupfer als Katalysator bewährt. So

haben bereits CH. COMBES (1896) sowie O. RUFF und K. ALBERT (1905) empfohlen, für die Darstellung von «Siliciumchloroform» aus HCl und Silicium Kupfersilicid zu verwenden. Ferner katalysiert Kupfer die Umsetzung von niederen Alkoholen mit Silicium (zu Tetraalkoxysilanen und Wasserstoff) oder die von Phenol mit Silicium (zu Tetrphenoxysilan und Wasserstoff). Diese Beobachtungen sollten einen Anreiz dazu bilden, eine Theorie der Katalyse durch Kupfer zu suchen, die in jedem Falle verwendbar ist.

Wie weit es gelingt, die Einwirkung von Chlormethyl auf Silicium unter den Bedingungen der Rochow-Synthese im Sinne einer stöchiometrischen Umsetzung nach



zu leiten, hängt von verschiedenen Umständen ab, insbesondere von der Temperaturführung und, damit im Zusammenhang, dem Bau der Reaktionsapparatur sowie von dem Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien. Die bei der exothermen Reaktion entstehende Wärmemenge ist nicht unbedeutend; es könnte daher in der Reaktionszone zu Wärmestauungen kommen, die zur Ursache eines von der obigen Formulierung wesentlich verschiedenen Reaktionsverlaufes werden würden. Deshalb sind die für die Rochow-Synthese heute verwendeten technischen Apparaturen so eingerichtet, daß das feste Reaktionsgut mit Hilfe einer Rührvorrichtung oder durch Herstellung einer Wirbelschicht bewegt wird. Steigt die Temperatur in der Reaktionszone wesentlich über das Optimum von 280 bis 300°C hinaus, so muß man mit einer Disproportionierung des Reaktionsproduktes und mit einer Crackung von Methylgruppen rechnen; diese Crackung führt u. a. zur Abscheidung von feinstverteiltem Kohlenstoff an der Oberfläche des Siliciums und damit zu einer u. U. erheblichen Erschwerung der Hauptreaktion. Das verwendete Silicium soll beispielsweise möglichst wenig Aluminium enthalten, da aus diesem während der Rochow-Synthese Aluminiumchlorid entsteht, das ebenfalls Anlaß zu Disproportionierungen gibt, etwa nach:



Auch die Zusammensetzung der Gasphase ist von Bedeutung für das Auftreten bestimmter Reaktionsprodukte.

In der Technik ist man übrigens meist nicht daran interessiert, die Rochow-Synthese so zu leiten, daß sie annähernd quantitativ Dimethyldichlorsilan liefert. Einige der Nebenprodukte, die man üblicherweise erhält, sind ja für die Herstellung von Silikonprodukten ebenfalls sehr erwünscht bzw. erforderlich, insbesondere das Trimethylchlorsilan, das Methyltrichlorsilan und das Methyldichlorsilan, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}_2$. Die Synthese liefert alle diese Substanzen im Gemisch nebeneinander. Um aus diesen Produkten in gezielter Weise Silikonöle, Silikonkautschuk, Silikonharze usw. machen zu können, muß man sie durch eine Feindestillation möglichst

quantitativ voneinander trennen. Diese Trennoperation erfordert einen verhältnismäßig hohen apparativen Aufwand und insbesondere sehr gut wirkende Destillationskolonnen, weil die Siedepunkte der verschiedenen Methylsiliciumchloride zum Teil sehr nahe beieinander liegen.

Die direkte Synthese nach ROCHOW ist besonders gut geeignet für die Herstellung der Methylsiliciumverbindungen. Sie läßt sich durch Variation der Versuchsbedingungen (höhere Temperatur, Silber als Katalysator) auch für die Herstellung von Phenylhalogensilanen einsetzen. Organosiliciumhalogenide mit höheren Alkylgruppen dagegen lassen sich nicht gut auf dem Wege der direkten Synthese gewinnen. Für solche Fälle sind metallorganische Synthesen, insbesondere solche nach GRIGNARD, besser geeignet. Auch bei der Reaktion von Organomagnesiumhalogeniden mit Siliciumtetrachlorid erhält man Gemische verwandter Reaktionsprodukte, die man dann durch entsprechende Trennoperationen auf Reinprodukte verarbeiten muß. Trotz ihrer relativ großen Vielseitigkeit wird die Grignard-Synthese in der Technik nicht allzu gern eingesetzt, weil sie durch den Verbrauch von Magnesiummetall und die Verwendung von Lösemitteln einen wesentlich höheren Aufwand als die direkte Synthese erfordert.

Neben der direkten Synthese und der Grignard-Synthese spielt als Gewinnungsverfahren für Organosilicium-Monomere noch die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Silanen eine Rolle. Dabei kann es sich um Additions- oder um Substitutionsreaktionen handeln. Läßt man beispielsweise bei einer Temperatur in der Gegend von 425°C und bei einem Druck von etwa 17 atü in Gegenwart eines Katalysators Acetylen auf Trichlorsilan einwirken, so erhält man als Hauptprodukt Vinyltrichlorsilan. Als Katalysatoren für diese Reaktion eignen sich besonders gut Platin auf Kohle sowie Hexachloroplatinsäure. Auch Peroxyde sowie UV-Licht wirken katalytisch, beschleunigen aber gleichzeitig die Eigenpolymerisation des ungesättigten Reaktionspartners.

Als Beispiel für eine Substitutionsreaktion der oben erwähnten Art sei die Umsetzung von Benzol mit Trichlorsilan genannt, die ebenfalls im Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysators (Aluminiumchlorid, Raney-Nickel) durchgeführt wird und u. a. Phenyltrichlorsilan liefert.

Zu Beginn dieses Vortrages wurde das Vorhandensein von Siloxanbindungen und von echten Organosiliciumbindungen als charakteristisch für die Stoffklasse der Silikone bezeichnet. Über die wichtigsten Synthesewege für diese beiden Bindungsarten haben wir uns einen Überblick verschafft. Es müssen nun noch ein paar ergänzende Bemerkungen zur Herstellung bestimmter Silikone und zu ihrer «Konfektionierung» gemacht werden.

Silikonöle, die ja einen großen Anwendungsbereich gefunden haben, werden in sehr unterschiedlichen Viskosi-

täten benötigt. Nun ist die Viskosität eines Silikonöles – ebenso wie viele seiner sonstigen physikalischen Eigenschaften – eine Funktion der mittleren Kettenlänge der linearpolymeren Molekeln, aus denen es zusammengesetzt ist. Diese mittlere Kettenlänge läßt sich im Prinzip dadurch erzielen, daß man bei der Herstellung des Öles die difunktionellen (Ketten aufbauenden) und die monofunktionellen (Kettenenden blockierenden) Baueinheiten in einem bestimmten Mengenverhältnis einsetzt. Mischt man beispielsweise 2 Mol Trimethylsiliciumchlorid einmal mit 8 Mol, ein anderes Mal mit 18 Mol Dimethylsiliciumdichlorid, hydrolysiert beide Gemische zu den Silanolen und überläßt diese der Kondensation, so müssen offenbar, wenn keine Komplikationen eintreten, die Dimethylpolysiloxanmolekeln, die aus dem ersten Gemisch entstanden sind, im Mittel 10 Si-Atome enthalten, die aus dem zweiten Gemisch dagegen 20 Si-Atome.

Dies theoretisch zu erwartende Ergebnis wird aber bei der praktischen Durchführung einer solchen Synthese gewöhnlich nicht unmittelbar erreicht. Wenn es sich etwa, wie im eben erwähnten Beispiel, um die Cokondensation eines Triorganosilanols mit einem Diorganosilandiold handelt, so ist schon rein statistisch das Eintreten einer Kondensationsreaktion bei dem Silandiold mit seinen 2 OH-Gruppen an 1 Si-Atom leichter möglich als bei dem monofunktionellen Silanol. So kommt es, daß man auch da, wo – wie im obigen Falle – sterische Hinderung durch die Organogruppen am Si keine Rolle spielt, ein Rohprodukt erhält, bei dem die nebeneinander entstandenen Kettenlängen sehr stark streuen und in dem dazu noch zyklische Polysiloxane vorhanden sind. Ein solches Rohprodukt weicht in seinen Eigenschaften von einem strukturell einheitlicheren Produkt gleicher Elementaranalyse in anwendungstechnisch ungünstigem Sinne ab.

Es gibt einige Möglichkeiten, die Cokondensation verschiedener Silanole günstig zu beeinflussen, indem man das Medium verändert, worin man die Hydrolyse der Organohalogenosilane und die Kondensation der dabei entstehenden Silanole vornimmt. Statt mit Wasser allein zu arbeiten (das dann halogenwasserstoffsauer wird), kann man die Umsetzung in Gegenwart von organischen Lösemitteln vornehmen, die nicht oder nur teilweise mit der wäßrigen Phase mischbar sind; auch kann man die wäßrige Phase alkalisch machen, oder man kann das Wasser in Form von festen Salzhydraten anbieten.

Besonders wichtig, auch für die technische Gewinnung von Silikonölen, ist aber die Möglichkeit, ein strukturell uneinheitliches Rohprodukt durch eine Nachbehandlung, beispielsweise durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, derart umzukondensieren, daß die Streuung der Kettenlängen vermindert wird und Ringpolymere verschwinden. Diese als «Äquilibration» bezeichnete Operation läuft chemisch darauf hinaus, daß unter der Einwirkung von Katalysatoren (Schwefelsäure oder andere Säuren; Kationenaustau-

scher; Komplexbildner wie FeCl_3 , BF_3 und SnCl_4) Siloxanbindungen durch eine Adduktbildung am Sauerstoffatom zunächst gelockert und dann gespalten werden und daß daran anschließend neue Si–O–Si-Verknüpfungen zustande kommen. Über die thermodynamischen Verhältnisse, die diesen Vorgang in der gewünschten Richtung ablaufen lassen, ist noch nichts bekannt. Gelegentlich bedient man sich zur Äquilibration auch alkalischer Katalysatoren; es wird angenommen, daß hierbei das Öffnen von Siloxanbindungen eingeleitet wird durch Anlagerung von OH' an eines der beiden Si-Atome.

Silikonharze enthalten, da an ihrem Aufbau trifunktionelle Monomere beteiligt sind, im Vergleich zu den Silikonölen mehr Polysiloxanverknüpfungen. Während bei den Silikonölen im Durchschnitt 2 Organogruppen (die zum Teil auch ersetzt sein können durch H-Atome, die an Si gebunden sind) je Si-Atom vorhanden sind, kommen bei den Silikonharzen rein rechnerisch auf jedes Si-Atom etwa 1,1 bis 1,7 Organogruppen. Die Beschaffenheit eines Silikonharzes hängt mit seinem Vernetzungsgrad eng zusammen. Methylsilikonharze sind beim Vorhandensein von durchschnittlich

etwa 1,7 CH_3 je Si-Atom	weich bis gel-artig,
etwa 1,5 CH_3 je Si-Atom	elastisch,
< 1,2 CH_3 je Si-Atom	hart und spröde.

Bei der Herstellung von Silikonharzen hat man es durch Wahl des Molverhältnisses zwischen difunktionellen und trifunktionellen silanolischen Kondensationspartnern in der Hand, den gewünschten Vernetzungsgrad anzu-steuern. Im übrigen kann man gerade bei den Harzen besondere anwendungstechnische Effekte dadurch erzielen, daß man anstelle der üblichen Methylgruppen in gewissem Umfange z. B. Phenylgruppen (als «Weichmacher» oder zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit) oder Vinylgruppen (Vernetzbarkeit mit rein organischen Kunstharzen) an das Silicium bindet.

Silikonharze werden häufig zur Herstellung von Schutzfilmen auf irgendwelchen Oberflächen benutzt. Man kann solche Silikonharzfilme am einfachsten nach den üblichen Verfahren der Anstrichtechnik aufbringen. Zu diesem Zweck verwendet man Lösungen von Silikonharz-Vorkondensaten in organischen Lösemitteln. Solche Vorkondensate entstehen zunächst bei jeder Cokondensation von difunktionellen mit trifunktionellen Organosilanolen, weil infolge der Versteifung, die die Kondensatmolekeln durch ihre Vernetzung erfahren, also aus sterischen Gründen, bei Zimmertemperatur nicht alle SiOH-Gruppen die Möglichkeit haben, eine andere SiOH-Gruppe zu erreichen, mit der sie eine Si–O–Si-Brücke bilden könnten. Diese nicht auskondensierten Harze (Polysiloxanole) lösen sich relativ leicht in manchen organischen Medien; beim Verdunsten des Lösemittels – beispielsweise aus einem mit einer solchen Silikonharzlösung hergestellten Anstrich – bleibt ein Silikonharzfilm zurück, der durch Erwärmen – etwa auf 120 bis

180°C – ausgehärtet und vielfach außerdem auf seinem Untergrund verankert werden kann, weil in der Hitze die freien SiOH-Gruppen des ursprünglichen Harzes wirksam werden und sich miteinander bzw. mit reaktionsfähigen Stellen des Untergrundes kondensieren. Verträgt das Material des Untergrundes eine Erhitzung auf die oben angegebenen Temperaturen nicht, kann man die Aushärtung des Silikonharzes oft durch Zusatz von organischen Metallverbindungen so beschleunigen, daß man ohne starke Temperaturerhöhung auskommt.

Silikonharzfilme spielen auch im Bautenschutz eine große Rolle; sie können auf dem Untergrund, etwa der Wand eines Gebäudes, natürlich nicht durch Erwärmen ausgehärtet werden; wenn der Untergrund aber vorwiegend silikatischer Natur ist, kommt es auch beim bloßen Auftrocknen eines Filmes meist zu einer genügend haltbaren Verankerung. Im Bautenschutz werden vielfach wäßrig-alkalische Lösungen von Methylsilantriol (sogenannte Natrium-methylsilikonat-Lösungen) verwendet. Aus dem Rückstand, der nach dem Auftrocknen einer solchen Lösung auf dem Putz oder dem Mauerwerk verbleibt, setzt das Kohlendioxyd der Luft unter

Bildung von Natriumcarbonat Methylsilantriol in Freiheit, dessen Molekeln sich alsbald mit dem Untergrund und miteinander zu einem festhaftenden Silikonfilm vernetzen.

Reine Silikonharze haften nicht gut auf manchen Metallen, wie z. B. Kupfer. Verknüpft man sie mit Hilfe ihrer SiOH-Gruppen, also über Sauerstoffbrücken, mit rein organischen Harzen, beispielsweise mit Alkydharzen oder Epoxydharzen, so kann man Mischharze erhalten, in denen Eigenschaften der Silikonharze mit solchen der organischen Komponente – etwa deren größerem Haftvermögen – kombiniert sind.

Hiermit wollen wir unsere Betrachtungen über ein paar allgemeine Grundlagen der Silikonchemie beenden. Wir können uns mit diesem kurzen Überblick begnügen, da Herr NOLL über die Zusammenhänge zwischen der physikalischen bzw. chemischen Natur von Silikonen und ihren technologischen Eigenschaften noch ausführlich berichtet wird. Was das von mir übergangene große und wichtige Gebiet des Silikonkautschuks betrifft, so darf ich auf den Vortrag der Herren RICHARD und BOREL verweisen.