

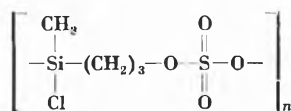
## Organofunktionelle Silikone\*

Von G. ROSSMY

Forschungslaboratorium der Th. Goldschmidt AG, Essen (Ruhr)

### Summary

The introduction of electronegative substituents into the alkylgroups of the organopolysiloxanes generally affects the properties being in principal the basis for the technical use of silicones. Therefore the organofunctional silicon compounds are found mainly in fields of application being quite unusual for silicones. In the conventional range of application for silicones they can be made useful by inserting the organofunctional units, statistically distributed to a relative small extent, into a methyl siloxane system. In this way it is possible to change the properties of the methyl siloxanes in a directed manner. As the most important case there is discussed the synthesis of organofunctional silicon compounds by addition of substituted olefines to Si-H linkages. Various transformations at the organofunctional groups are frequently following this base synthesis, so that one silicon compound may become the clue for a whole family of novel compounds. This is made clear by the example of the  $\beta$ -cyanoethyl-methyldichlorosilane, with reference to the various possibilities of application.—Further examples are selected from the research work of Th. Goldschmidt AG:  $\gamma$ -acetoxypropylmethyldichlorosilane can react with chlorosulphonic acid forming a polymeric sulphuric acid ester having the structure



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

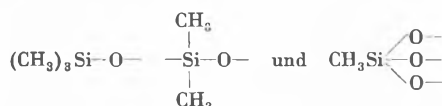
By acid saponification of this ester one obtains aqueous solutions of the  $\gamma$ -oxypropylmethylsilandiol which in a certain range of concentration is found on equilibrium conditions in the monomeric state. The silanol can be used—especially in combinations with unsaturated acids, e.g. maleic acid—as coupling agent for glass fiber reinforced plastics. The reaction of the polymeric sulphuric acid ester with alcohol and amines results in the production of wetting agents which can be easily destroyed by hydrolytic cleavage of the Si-O-C linkages. If an equilibration with dimethylsiloxanes is preceding this reaction Si-organic emulsifiers are obtained which, for example, are particularly suitable for the production of emulsions of water-repellents.

Zunächst bedarf der Begriff «organofunktionelle Siliciumverbindungen» wohl einer Erläuterung. Es sollen damit Verbindungen bezeichnet werden, die eine für weitere Umsetzungen geeignete Gruppe, z. B. eine Halogen-, Amino-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, über Kohlenstoff an Silicium gebunden enthalten. Bei diesem Versuch, einen Überblick über die Chemie dieser Verbindungen zu geben, soll der Kreis allerdings auf organofunktionelle Siloxane – also Verbindungen mit Si-O-Si-Bindungen – und entsprechende Silane, die durch Hydrolyse und Kondensation in Siloxane umgewandelt werden können, beschränkt bleiben. Diese Beschränkung konzentriert die Betrachtung auf eine Auswahl von Substanzen, die auf Grund ihrer wirt-

schaftlichen Verwertbarkeit, aber auch wegen der besonderen präparativen Schwierigkeiten auf dem Wege ihrer Darstellung größeres Interesse beanspruchen dürfen.

Bei der Herstellung organofunktionaler Halogen- oder Alkoxysilane sind dem Chemiker viele Wege, die ihm aus der rein organischen Chemie, aber auch von der konventionellen Silikonchemie her vertraut sind, versperrt. Die Schwierigkeiten beruhen vorwiegend auf der großen Reaktionsfähigkeit der an Silicium gebundenen Halogen- oder Alkoxyreste, die in sehr vielen Fällen die Einführung einer funktionellen Gruppe in den an Silicium unmittelbar gebundenen Kohlenwasserstoffrest erschwert oder unmöglich macht. Eine Ausnahme bilden in vieler Hinsicht die Fluorsilane, die allerdings wiederum andere, besonders hohe präparative Schwierigkeiten mit sich bringen. Die funktionelle Gruppe muß daher bei ihrer Einführung vielfach und oft in ungewohnter Weise maskiert werden. Eine weitere grundsätzliche Schwierigkeit liegt in der Beeinflussung der Si-C-Bindung durch elektronegative Substituenten des Kohlenwasserstoffrestes. Durch den Elektronensog, den eine solche Gruppe in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zum Si ausübt, wird die Si-C-Bindung vor allem gegenüber nucleophilen Angriffen geschwächt; sie wird sehr leicht hydrolytisch gespalten, zeigt aber auch eine deutlich verringerte thermische Stabilität. Der Einfluß elektronegativer Substituenten ist aus bisher nicht klar erfaßbaren Gründen in  $\beta$ -Stellung sehr viel stärker ausgeprägt als in  $\alpha$ -Stellung. Substitution in  $\gamma$ -Stellung macht sich erwartungsgemäß nur noch schwach bemerkbar. Eine Substitution in weiter entfernter Position ist in den meisten Fällen nicht erwünscht, weil man den organischen Charakter der Verbindungen nicht unnötig durch Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette verstärken möchte; außerdem sind die hierfür erforderlichen Ausgangsverbindungen weit schwerer verfügbar. Aus diesen Gründen tragen fast alle industriell hergestellten organofunktionalen Siliciumverbindungen eine elektronegative Gruppierung in  $\gamma$ -Stellung zum Silicium. Eine Sonderstellung nehmen die Vinylsilylverbindungen ein. Sie sollen, da sie meist ausführlich bei den konventionellen Silikon abgehandelt werden, hier jedoch nicht näher erläutert werden.

Vor einer Erläuterung der Synthese organofunktionaler Siloxane soll noch die Frage aufgeworfen werden, welche Ziele man überhaupt in der Silikonindustrie mit der Einführung organofunktionaler Gruppen verfolgt. Aus den vorangegangenen Vorträgen wurde ersichtlich, daß die augenscheinliche Vielfalt der technischen Silikonprodukte auf erstaunlich wenigen Struktureinheiten beruht. Die mannigfaltig variierte Verknüpfung der Bausteine



sowie – in schon viel geringfügigerem Umfang – entsprechender Phenyl- oder Vinylsiloxy-Strukturen bil-

det die Grundlage des weitaus überwiegenden Teiles der heutigen Silikontechnik. Diese konventionellen Silikone verdanken ihre wirtschaftliche Verbreitung hauptsächlich vier charakteristischen Merkmalen:

1. Hohe Wärmebeständigkeit, verbunden mit relativ kleinen Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften bei Temperaturschwankungen.
2. Geringe zwischenmolekulare Kräfte, die sich z.B. in niedriger Oberflächenspannung kundtun und für die Trennwirkung der Silikone verantwortlich sind.
3. Ausgeprägte Hydrophobie.
4. Gute elektrische Isolierung.

Alle diese Eigenschaften können durch die Einführung elektronegativer Substituenten in den Alkylsilylrest – sieht man von vereinzelt Ausnahmen ab – nur verschlechtert werden. Man kann nun aus dieser Not eine Tugend machen und für organofunktionelle Silikone grundsätzlich neue Anwendungsgebiete suchen; und tatsächlich findet man die organofunktionalen Verbindungen oft in Anwendungsbereichen, die im krassen Gegensatz zu denen stehen, für die sich die konventionellen Silikone bewährt haben: So dienen viele organofunktionelle Silane z.B. als Haftmittel zur Verbesserung der Bindung organischer Harze an Glasfasern, wo doch die Dimethylsiloxanöle als Trennmittel bekannt sind. Gewisse organofunktionelle Siloxane eignen sich als ausgesprochene Schaumstabilisatoren im Gegensatz zu Dimethylsiloxanen, die zur Schaumverhütung eingesetzt werden. Und schließlich lassen sich mit organofunktionalen Siloxanen ausgesprochen hydrophile Filme erzeugen, wo doch Silikonöle und Silikonharze gerade wegen ihrer Hydrophobie geschätzt werden.

Derartige organofunktionelle Silikone haben also oft in ihren äußeren Merkmalen kaum noch etwas mit den gewohnten Silikon zu tun. Eine gewisse Einheitlichkeit, die dennoch besteht, gründet sich auf das allen gemeinsame Grundgerüst der Si-O-Si-Bindungen. Diese Siloxanbindung besitzt für den Aufbau polymerer Substanzen einige besonders charakteristische und bedeutsame Merkmale. Ihre leichte, reversible Spaltbarkeit ist ein solches Kennzeichen. Sie ermöglicht es, die hochmolekularen Verbindungen in bezug auf die Polymerenverteilung ins Gleichgewicht zu setzen. Dieser Vorgang ist bei den Silikonölen als Äquilibrierung bekannt. Diese Äquilibrierung gestattet es nun aber auch, verschiedene Organosiloxaneinheiten statistisch gleichmäßig in einem Siloxangerüst zu verteilen. Dies ist die Grundlage einer ganz anderen Anwendungsrichtung für organofunktionelle Silikone: Hierbei ist man beispielsweise bemüht, in einem konventionellen Dimethylsiloxansystem nur relativ wenige organofunktionelle Siloxaneinheiten «verdünnt» einzubauen: gerade so viel, wie nötig sind, um gewisse neuartige Eigenschaften des Silikonöls oder Silikongummis hervorzubringen, ohne jedoch die gewohnten und bewährten Merkmale stark zu beeinträchtigen. Auf diese Weise erhält man z.B. Silikonöle mit erhöhter

Schmierfähigkeit, selbstemulgierende und in Alkohol lösliche Öle, die in bezug auf Hydrophobie und Temperaturbeständigkeit kaum hinter den normalen Silikonölen zurückstehen.

Es kann hier nicht versucht werden, die Herstellungsverfahren für organofunktionelle Silane und Siloxane auch nur annähernd vollständig darzustellen. Da die hier betrachteten Silane mindestens eine hydrolysierbare Gruppe enthalten, fallen ohnehin die typisch metallorganischen Synthesen fort.

In der Frühzeit der Entwicklung spielte die Chlorierung von an Silicium gebundenen Kohlenwasserstoffresten eine sehr große Rolle. Von den Halogenalkylsilylverbindungen ausgehend, führte der Weg dann nach bekannten Methoden zu vielen anderen Systemen. Die Chlorierung befriedigt bei aliphatischen Derivaten aber höchstens im Falle der Methylsilylverbindungen einigermaßen. So beschränkt sich hier die Methode auf die Einführung von Substituenten in  $\alpha$ -Stellung zum Silicium und somit auf Siloxane mit relativ leicht spaltbaren Si-C-Bindungen. Vielseitige Möglichkeiten eröffnet die Anlagerung von reaktionsfähigen organischen oder anorganischen Verbindungen an die C-C-Doppelbindung von Alkenylsilylverbindungen. Technisch verfügbar sind hier aber nur Vinylsilylverbindungen, so daß auch dieser Weg nur zu Substanzen mit empfindlichen Si-C-Bindungen führt.

Die flexibelste und auch von der Verfügbarkeit geeigneter Ausgangsverbindungen am meisten begünstigte Methode besteht in der Addition olefinisch ungesättigter Verbindungen an die SiH-Bindung von Silanen oder Siloxanen. Die Reaktion kann durch Radikalbildner, durch tertiäre Amine, vor allem aber durch Edelmetallkatalysatoren, z. B. in Form von Hexachloroplatinsäure, die von den SiH-Gruppen zu besonders wirksamem, fein verteiltem Platin reduziert wird, katalysiert werden und ergibt hohe Ausbeuten. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man lagert die olefinische Verbindung – meist eine substituierte Allylverbindung – an das monomere Silan an (z. B.  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  und  $\text{SiHCl}_3$ , beides technische Produkte) und hydrolysiert das häufig destillierbare Anlagerungsprodukt zum organofunktionellen Siloxan; oder aber man hydrolysiert das Si-H-haltige Chlorsilan, u. U. unter Mitverwendung von Chlorsilanen, die keine SiH-Gruppen enthalten, zum entsprechenden Siloxan und führt erst dann die Anlagerung durch.

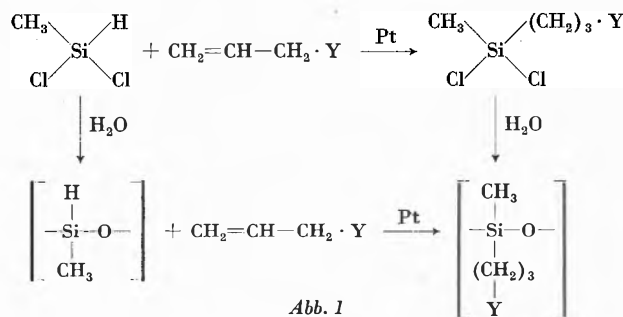
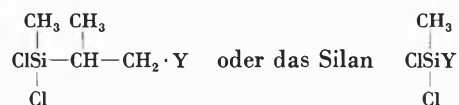
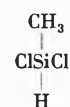


Abb. 1

Beide Wege haben gewisse Vorteile. Der erste wird meist bevorzugt, weil die Anlagerung nie quantitativ im Sinne der gezeigten Gleichungen erfolgt. Somit können Nebenprodukte, wie z. B. die entsprechende  $\beta$ -Verbindung



das aus dem zuerst genannten Produkt durch  $\beta$ -Eliminierung entsteht, durch Destillation abgetrennt werden. Die Anlagerung an polymere SiH-Siloxane bietet dagegen den Vorteil, daß der Substituent Y aus einem größeren Kreis ausgewählt werden kann. So wird z. B. die Anlagerung von Allylalkohol an das Chlorsilan



durch überwiegende Nebenreaktionen, vor allem die Umsetzung der SiCl-Bindung mit der Hydroxylgruppe des Alkohols, unübersichtlich gestört. Jedoch erfolgt die Anlagerung leicht am Hydrolyseprodukt des Methyl-dichlorsilans:  $[(\text{CH}_3)\text{HSiO}]_n$ . Außerdem kann die Äquilibrierung der  $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ -Einheiten mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ -Einheiten vor der Anlagerung mit dem bestbekanntesten und am einfachsten zu handhabenden Katalysator Schwefelsäure erfolgen, während die Anwesenheit von organofunktionellen Gruppen die Entwicklung neuartiger Äquilibrierverfahren notwendig machen kann.

An diesen ersten Schritt der Anlagerung der substituierten Allylverbindungen schließen sich oft viele Stufen weiterer Umsetzungen an der funktionellen Gruppe Y an, so daß ein organofunktionelles Silan Schlüssel zu einer ganzen Familie neuartiger Verbindungen werden kann. Dies soll an einem Beispiel belegt werden, das Arbeiten amerikanischer Autoren entnommen ist, wie überhaupt die Entwicklung organofunktioneller Siliciumverbindungen bisher vorwiegend in den USA, in den Laboratorien der Dow Corning Corporation, der General Electric Company und der Union Carbide Corporation, erfolgreich betrieben wurde (Abb. 2).

Ein ganz analoges Schema besitzt als Schlüsselfigur das  $\beta$ -Cyanoäthyltrichlorsilan. Der Bereich der Anwendungen ist sehr weit gestreut: Lineare Siloxane mit verschiedenen Gehalten an  $\beta$ -Cyanoäthylsilyl-Gruppen finden als Öle von hoher DK Interesse, die Elastomeren auf dieser Grundlage zeichnen sich durch hohe Quellfestigkeiten aus. Freie Carboxylgruppen können den Einbau eines Silikonharzes in ein organisches Harzsystem erleichtern, mit Polyalkylenglykolgruppen verestert ermöglichen sie den Aufbau siliciumorganischer Emulgatoren. Aminoalkylsilylverbindungen finden Verwendung als Haftmittel für glasfaserverstärkte Epoxy- oder Phenolharze; mit ihrer Hilfe lassen sich Methoden

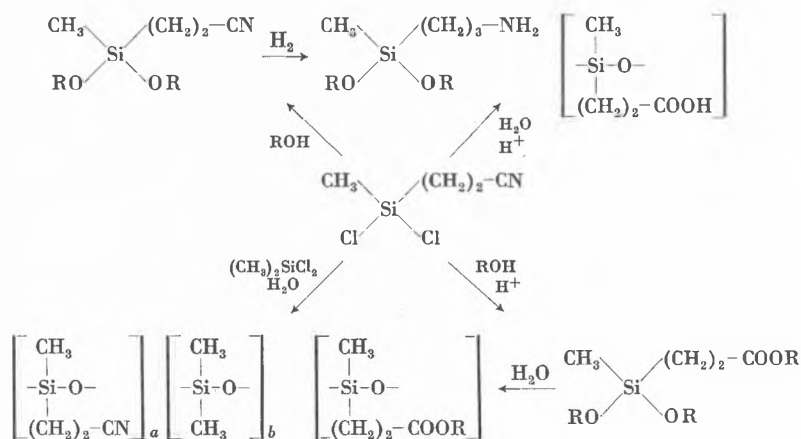


Abb. 2

zur Anfärbung von Glasfasern entwickeln und auch besondere Metallschutzprobleme lösen. Die Herstellung derartiger Verbindungen beschränkt sich nicht auf die Verfahren, die Abb. 2 zeigt\*. Das Reaktionsschema soll nur an einem besonders eindrucksvollen Beispiel zeigen, wie ein und dieselbe organofunktionelle Siliciumverbindung zum Ausgangspunkt verschiedenartigster Zielsetzungen werden kann.

Es bleiben als typische Beispiele noch zu erwähnen: chlorierte Phenylsiloxane, die sich als Schmiermittel bei hohen Temperaturen bewährt haben, und Fluoralkylsilylverbindungen als Basis eines besonders quellbeständigen Kautschuks und von Schmierölen. Die Anlagerung von Allylglycidäther an SiH-haltige Alkoxysilane oder Siloxane führt zu siliciumorganischen Epoxydverbindungen, die vielseitige Reaktionsmöglichkeiten ergeben.

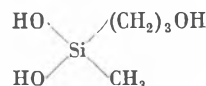
So reagieren sie z. B. leicht mit Diaminen und führen somit wieder zu Verbindungen, die als Haftmittel bei der Glasfaserimprägnierung tauglich sind.

Im Rahmen dieses Referates kann jedoch nicht der Versuch einer auch nur annähernd vollständigen Aufzählung solcher organofunktioneller Verbindungen und ihrer Anwendungen unternommen werden. Eine Wertung der zahlreichen Vorschläge der Patentliteratur in wirtschaftlicher Sicht jedoch ist außerordentlich schwer. Es ist offensichtlich, daß bis heute dem sehr großen Aufwand an Phantasie und systematischen Untersuchungen, den das interessante Arbeitsgebiet in den vergangenen zehn Jahren erforderlich machte, verhältnismäßig bescheidene wirtschaftliche Erfolge gegenüberstehen. Gerade in den letzten Jahren zeichnen sich jedoch viele hoffnungsvolle Entwicklungen ab.

\* Die Anlagerung von Acrylsäureestern bzw. N-Trimethylsilyl-Allylamin führt beispielsweise unmittelbar, wenn auch nicht unbedingt wirtschaftlicher, zu den  $\beta$ -Carbalkoxyäthyl- bzw.  $\gamma$ -Aminopropylsilylverbindungen.

Es mag uns die Aufgabe dieses Referates, Arbeitstechnik und Zielrichtung der organofunktionellen Silikonchemie darzustellen, erleichtern, wenn im letzten Teil über einen Ausschnitt unserer eigenen Arbeiten bei der Th. Goldschmidt AG berichtet wird.

Unsere Experimente nahmen ihren Ausgang von dem Versuch, das  $\gamma$ -Oxypropylmethylsilandiol



oder seine niedrigmolekularen und noch wasserlöslichen Kondensationsprodukte herzustellen. Diese Verbindung schien es uns wert zu sein, als Haftmittel für die Glasfaserausüstung untersucht zu werden. Als Ausgangsverbindung stand das Methylchlorosilan zur Verfügung. Eine direkte Anlagerung von Allylalkohol mußte wegen der Reaktionsfähigkeit der SiCl-Gruppen ausscheiden. So wählten wir als erste Stufe einen in der Literatur bereits beschriebenen Weg, indem wir Allylacetat an Methylchlorosilan anlagerten.

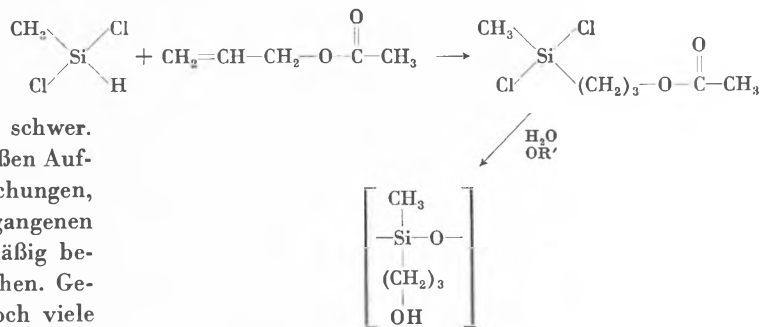


Abb. 3

Diese Verbindung läßt sich nun zum Siloxan hydrolysisieren, wobei die veresterten  $\gamma$ -Oxypropylgruppen durch alkalische Umesterung in Freiheit gesetzt werden

können. Dieses Kondensationsprodukt des gewünschten Silandiols ist nun aber eine hochviskose, durch Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-Si-Brücken vernetzte Substanz. Für eine erfolgreiche Glasfaserimprägnierung fehlen ihr zwei wichtige Voraussetzungen: genügende Anzahl an Silanolgruppen und Wasserlöslichkeit. Die Synthese des monomeren Silanols gelang dann durch einen etwas überraschenden Umweg. Es zeigte sich, daß sich das  $\gamma$ -Acetoxypropylmethylchlorosilan glatt und nahezu quantitativ mit Chlorsulfonsäure zu einem polymeren Schwefelsäureester umsetzen läßt:

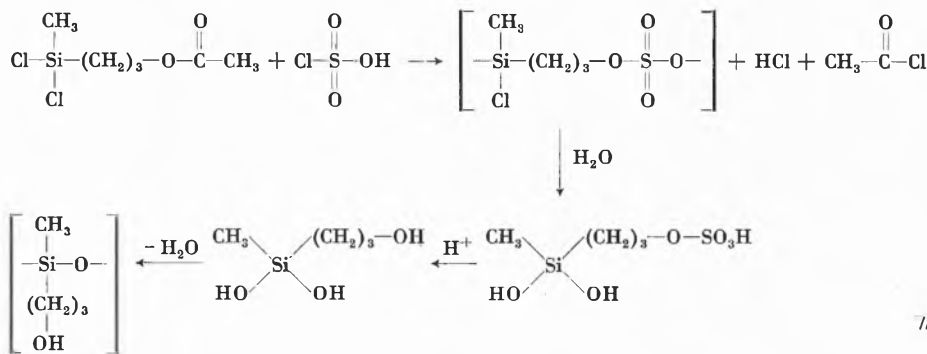


Abb. 4

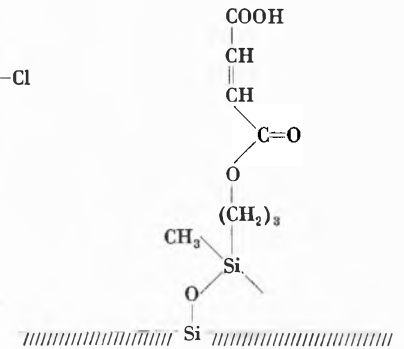


Abb. 5

Das hochviskose Reaktionsprodukt löst sich in Wasser unter Hydrolyse zu dem sauren Schwefelsäureester des gewünschten Silandiols, der beim Kochen in 3- bis 4-prozentiger Lösung ohne wesentliche Kondensation zu der  $\gamma$ -Hydroxypropylverbindung verseift wird\*. Dies ist unseres Wissens der erste bekanntgewordene Fall, daß ein Silanol unter Gleichgewichtsbedingungen in Wasser monomer vorgefunden wurde. Beim Eindampfen scheidet sich dann das organofunktionelle Siloxan aus, das sich infolge der beim Erhitzen entstehenden Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-Si-Brücken bis zu einer spröden Masse aushärten läßt.

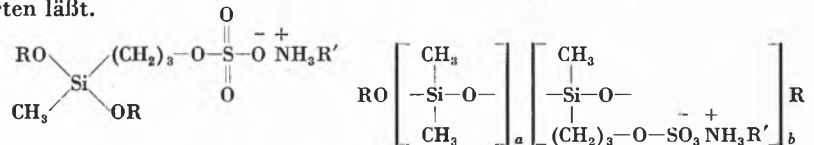


Abb. 6

Die wäßrige Lösung des Silanols erwies sich nun tatsächlich als ein wirksames Mittel zur Glasfaserimprägnierung, indem es die Haftfähigkeit von Polyesterharzen an dem Glasfasergerüst bei feuchter Lagerung verbessert. Im Lichte der noch etwas umstrittenen Theorie, die die Wirksamkeit der Silanhaftmittel in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Si-OH-Gruppen des Glases einerseits und mit funktionellen Gruppen des organischen Harzes auf der anderen Seite sieht, läßt sich dieser Befund so deuten, daß sich die Silanolgruppen des beim Auftrocknen auf der Faser entstandenen Siloxanfilms unter Kondensation zu Siloxanbindungen an das Glas binden, während die  $\gamma$ -Oxypropyl-Gruppen sich unter

Veresterung oder auch nur mittels Wasserstoffbrücken mit reaktionsfähigen Gruppen des Harzes verknüpfen. Die Bindungsmöglichkeiten und die Spezifität dieses Haftmittels lassen sich aber durch weitere Umsetzungen der  $\gamma$ -Oxypropylsilyl-Gruppe, die auf der Glasfaser selbst erfolgen können, noch weiter erhöhen. So erfolgt beispielsweise mit Maleinsäure Umsetzung zu Siloxanfilmen, die als reaktionsfähige funktionelle Gruppen nunmehr Carboxylgruppen und olefinische Doppelbindungen aufweisen:

In der polymeren Schwefelsäureesterverbindung hatten wir nun aber darüber hinaus eine Substanz von vielseitiger Verwendungsmöglichkeit gefunden.

So führt z.B. die Umsetzung mit Alkoholen, wie z.B. Hexanol oder Oktanol, und Aminen zu monomeren Verbindungen mit ausgesprochenem Netzmittelcharakter. Diese Netzmittel haben den besonderen Vorteil, daß die oberflächenaktive Verbindung durch hydrolytische Spaltung der Si-O-C-Bindungen außerordentlich leicht zu zerstören ist, was z.B. bei Hydrophobierungsemissionen sehr wichtig ist. Daß der hydrophile Teil der Spaltprodukte dabei die siliciumorganische Komponente ist, zeigt wohl besonders deutlich, wie weit wir uns hier von den Aufgabenstellungen der gewohnten Silikonchemie entfernt haben. Das Siliciumatom ist hierbei sozusagen die Kupplung, die nach Baukastenart mannigfache Variationen zuläßt. Schon sehr hydrophile Alkohole, wie

\* Bei einer Verseifung in stark alkalischer Lösung macht sich übrigens noch die Beeinflussung der Si-C-Bindung durch den stark elektronegativen Substituenten in  $\gamma$ -Stellung bemerkbar: Es entwickeln sich dabei erhebliche Mengen an Cyclopropan.

z. B. Propanol, sind zum Aufbau des hydrophoben Teiles der oberflächenaktiven Verbindung gut zu gebrauchen; das Siliciumatom kuppelt ja zwei Alkoholmoleküle zusammen und verdoppelt so die Kohlenwasserstoffkette.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den organofunktionellen siliciumorganischen Schwefelsäureester in eine Dimethylsiloxankette einzubauen; auch hierbei kann sich eine Umsetzung mit Alkohol und Amin anschließen. Man erhält dabei Silikonöle mit einem beliebig variierbaren Gehalt an stark polaren und hydrophilen Gruppen. Bei relativ hohem Gehalt an hydrophilen Gruppen sind diese Öle wasserlöslich und eignen sich zur Erzielung ausgesprochen hydrophiler Filme; bei geringerem Gehalt liegen Öle vor, die selbstemulgierbar sind und ausgezeichnete Emulgatoren darstellen. Besonders für Hydrophobierungsemulsionen auf Silikonbasis sind diese Emulgatoren hervorragend geeignet, wozu ihre nahe Verwandtschaft mit dem zu emulgierenden Gut und der außerordentlich geringe Anteil an hydrophilen Gruppen, der erforderlich ist, entscheidend mit beiträgt. Derart hergestellte Emulsionen sind nicht nur besonders leicht – z. B. selbstemulgierend – herzustellen und ungewöhnlich stabil, sie zeichnen sich auch durch einen mit ihrer Hilfe erzielbaren besonders hohen Hydrophobierungsgrad aus. Dazu trägt neben dem geringen Anteil an hydrophilen Gruppen im Emulgatormolekül sicherlich auch bei, daß das modifizierte Siloxan bei der Fixierung des Silikons – z. B. auf einer Textilfaser – in den eigentlichen Siloxanfilm mit einkonden-

siert wird. Man darf damit rechnen, daß sich hierbei die hydrophile Gruppe teilweise zur Faser orientiert und somit die Haftung des Silikonfilms verbessert. Die Verwendung auf ganz anderen Gebieten erscheint ebenfalls aussichtsreich. Schon die reinen Dimethylsiloxane zeichnen sich ja durch eine hohe, auf ihrer besonderen räumlichen Wendelstruktur beruhende, Oberflächenaktivität aus. Die zusätzliche Möglichkeit, mit hydrophilen Gruppen den ausgesprochen hydrophoben Dimethylsiloxan-Teil in beliebiger Weise zu «verstimmen» und auszuwägen, muß die Vielseitigkeit ihrer Anwendbarkeit stark vergrößern.

Auch dieser Abriss unserer eigenen Arbeiten blieb notwendigerweise auf wenige Beispiele beschränkt. Natürlich sind vielfältige Erweiterungen möglich. Es sollte vielleicht noch erwähnt werden, daß alle Reaktionen sich anstatt auf Methylchlorosilan auch auf dem trifunktionellen Silikochloroform,  $\text{SiHCl}_3$ , aufbauen lassen. Man erhält so z. B. verzweigte modifizierte Siloxane. Darüber hinaus bestehen in verstärktem Ausmaß all die unzähligen Variationsmöglichkeiten, die das Erscheinungsbild der Silikonchemie so bunt und das Lesen der damit verbundenen Patentliteratur so qualvoll machen. Doch kam es hier vor allem darauf an, eine Einführung in die Prinzipien der organofunktionellen Silikonchemie und ihrer Anwendung zu geben, nicht zuletzt aus der Überlegung heraus, daß ein verbreitetes Verständnis hierfür die besten Voraussetzungen für die Erschließung ganz neuer Anwendungsbereiche bietet.