

Chemie und Technologie der Silicone

Die nachfolgenden drei Arbeiten sind Vorträge, die am Symposium des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 3. Februar 1962 in Basel gehalten wurden. Teil I enthält drei Aufsätze über die Chemie der Silicone und erschien in Heft 7 der *Chimia*.

II. TECHNOLOGIE DER SILICONE

Über Zusammenhänge zwischen Konstitution, Eigenschaften und Anwendungen von Siliconen*

Von W. NOLL

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

Summary

It is tried to demonstrate how it is possible to deduct the technologically important properties of the silicones from the characteristics of their molecular structure and bond relations; in addition it is shown which specific characteristics of the polymers determine their practical applications.

The heat stability can only be represented very summarily as an expression of the similarity of the silicones to the silicates since the organosiloxane polymers differ greatly in their thermal behaviour as a function of type and extent of the organo-substitution. The limits of high-temperature application result partly from the fact that oxidation reactions leading to cross-linking may take place at the organo-groups and partly to the fact that partial depolymerization may take place under given conditions. The empirical fact that phenylmethylpolysiloxanes have a higher heat stability than methylpolysiloxanes is interpreted on this basis, and in line with electron-theoretical concepts on the influence exerted on the strength of the Si-C- or Si-O-bonds by electron donator or electron acceptor substituents.

Apart from this nearly all specific characteristics of the methylpolysiloxane polymers can be deducted from molecule properties which result, on the one hand, from their paraffin-like character—high proportion of hydrocarbon rests—and, on the other hand, their content of siloxane dipoles which are not similar to paraffins. The chain molecules which are highly mobile in themselves, by preferably taking on helical form, generally compensate the dipoles in such way that low remaining valency and intramolecular binding forces are left. This leads to water repellent properties, release effect, physiological inertness, stability of liquid and rubber-elastic phases, also at very low temperatures. On the other hand, as shown by spreading measurements, their high dipole content makes the molecules orientable to polar or semipolar interfaces, which explains their ease of spreading, interfacial activity, but also the possibility to produce water repellent films with a minimum of film thickness.

The properties of the silicone polymers can be greatly modified by substitutions to the hydrocarbon rests. In accordance with this organo-functional siloxanes are a highly promising complement to the "classical" silicones. The still recent experience with such products has indicated effects which are technically surprising and theoretically to some extent enigmatic, as is shown by means of some examples, especially from the chemistry of plastics and surface active materials.

1

In den ersten Jahren ihres Bekanntwerdens hat man wohl die Silicone öfter als «Wundersubstanzen» angesprochen. Solche Kennzeichnung dürfte der Entwicklung mehr geschadet als genützt haben, denn sie verleitete zu der Auffassung, daß Silicone Kunststoffe sind, die schlechthin «alles» können. So konnte es nicht ausbleiben, daß man ihre Leistungsfähigkeit gelegentlich überschätzte und dann von einem Versagen enttäuscht war.

Doch als ein Objekt, über dessen Eigenheiten und Vielseitigkeit man «sich wundern» kann, erscheinen die Silicone auch heute noch jedem, der beginnt, sich mit dieser interessanten Stoffklasse zu befassen. Erfahrungsgemäß ist der erste Eindruck, den ein Außenstehender von der Technologie der Silicone bekommt, der einer schwer übersehbaren, zusammenhanglosen Vielfalt von Erscheinungen.

So möchte sich mein Vortrag zur Aufgabe setzen, diesen ersten Eingang in das Gebiet zu erleichtern. Er soll zeigen, daß die Vielfalt der Phänomene auf eine Einheit zurückzuführen ist, indem er einerseits die technologisch wichtigen Eigenschaften aus einigen wenigen molekularen Eigentümlichkeiten, andererseits die vielfältigen Anwendungsgebiete aus jenen abzuleiten sucht.

* Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 3. Februar in Basel.

Freilich bedarf der Rahmen, in dem sich ein solches Bemühen abspielt, einer Begrenzung und Einengung. Je mehr Siliconpolymere nämlich bekannt wurden, um so schwieriger wird es, ein allgemein charakteristisches Eigenschaftsbild aufzustellen. Schon durch relativ geringfügige Substitutionen im Molekül können charakteristische Siliconeigenschaften völlig abgewandelt werden; hierfür nur ein Beispiel: Als Eigentümlichkeit der Silicone gilt gemeinhin, daß sie klebenden Oberflächen gegenüber adhäsiv sind, also eine Trennwirkung entfalten. Es ist jedoch durch geeignete Substitutionen möglich, das Molekül so zu verändern, daß das Siliconprodukt ausgesprochen adhäsiv, also zum Kleber, wird.

Daher erscheint es zweckmäßig, zunächst nur die «klassischen» Silicone in die Betrachtung einzubeziehen, worunter im wesentlichen Methyl- und Phenyl-Methyl-Polysiloxane verstanden sein mögen. Es sind diejenigen Produkte, die sowohl was die historische Entwicklung als auch was die heutige, vermutlich aber auch die künftige Technologie angeht, den Stamm bilden. In einem zweiten Teil wollen wir sodann an einigen Beispielen erörtern, wie sich Substituenten auf die Eigenschaften auswirken und welche technologischen Aspekte damit eine erweiterte Siliconchemie zu erhalten vermag.

2

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen möge eine Zusammenstellung derjenigen Eigenschaften der «klassischen» Silicone sein, die technologisch bedeutsam geworden sind (Tafel 1). An erster Stelle steht die Wärmebeständigkeit, eine Eigenschaft, die schwerpunktartig bestimmend dafür wurde, daß Siliconharze, Silicongummi und Siliconöle sowie Siliconfette sich als Werkstoffe durchsetzen und eigene Anwendungsgebiete erobern konnten.

Die gute Wärmebeständigkeit der Siliconpolymeren ist primär ein Ausdruck ihrer Silicatähnlichkeit. Die Analogiebeziehungen zu den Silicaten gehen weit über das nur Formale hinaus. Kernabstände und Valenzwinkel der Si-O-Si-Verknüpfung in Siliconen und Silicaten entsprechen sich weitgehend (Tafel 2), ein erster Hinweis darauf, daß auch die Bindungsverhältnisse nicht allzu verschieden sein können. In beiden Verbindungs-

Tafel 1: Technologisch wichtige Eigenschaften von Methyl- und Methyl-Phenyl-Siliconen

Wärmebeständigkeit
Kältebeständigkeit
Witterungsbeständigkeit
Gute dielektrische Eigenschaften
Geringe Abhängigkeit physikalischer Konstanten von der Temperatur
Physiologische Indifferenz
Filmbildungsvermögen
Hydrophobie
Adhäsivität
Oberflächenaktivität

Tafel 2: Kernabstände und Valenzwinkel in Methylsiliconen und SiO₂-Modifikationen (Mittelwerte)

	Methylsilicone	SiO ₂ -Modifikationen
Kernabstände	Si-O	1,64 Å
	Si-C	1,88 Å
Valenzwinkel	O-Si-O	109,5°
	C-Si-C	109,5°
	Si-O-Si	um 130°
		vorwiegend 130 bis 140°

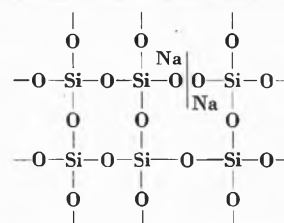
gruppen ist die konstituierende Einheit ein tetraedrischer Komplex, jedoch ist die Baueinheit der Silicone zufolge nicht unerheblich verschiedener Bindungslängen Si-O und Si-C je nach dem Gehalt an diesen Bindungen verzerrt¹ (Abb. 1). Die engen Beziehungen von



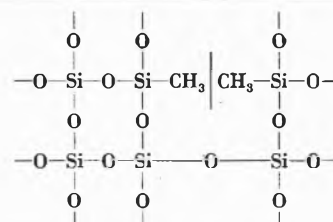
Abb. 1. Koordinationspolyeder: [SiO₄] in Silicaten (links), [(CH₃)₂SiO₂] in Methylpolysiloxanen (rechts), vgl. Tafel 2

Siliconen und Silicaten zueinander werden besonders deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß jene aus dem Netzwerk eines Kieselsäureglases durch einen «substitutiven Abbau» abgeleitet werden können, der darin besteht, daß Sauerstoffatome zwischen je zwei Si-Atomen durch zwei Methylgruppen substituiert werden (Tafel 3,

Tafel 3: Erzeugung von Trennstellen im SiO₂-Glas durch Einlagerung von Na₂O



durch Substitution von O durch 2CH₃



¹ Als nahezu tetraedrisches Koordinationspolyeder stellt sich der SiO₄-Komplex nur in den SiO₂-Modifikationen dar. In Silicaten werden die Bindungsabstände Si-O durch die Nachbarschaft der Kationen beeinflusst.

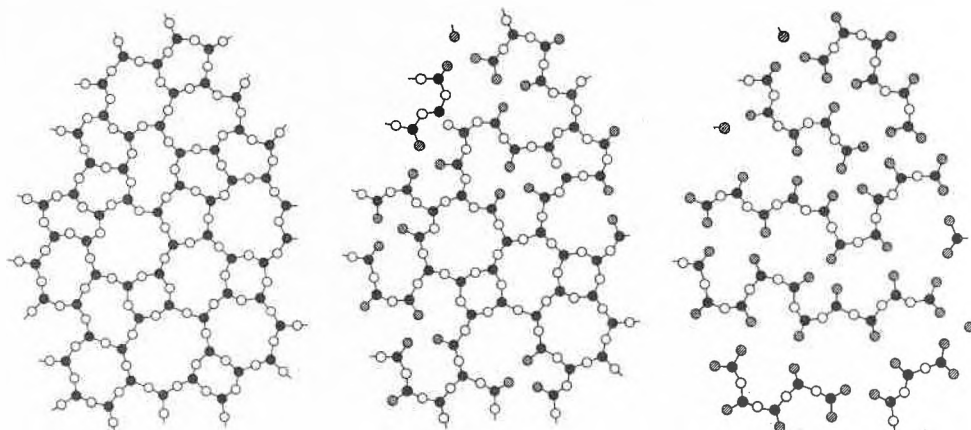


Abb. 2. Ableitung der Struktur von Siliconharz (Mitte) und Siliconöl (rechts) aus derjenigen des SiO_2 -Glasses (links) durch «substitutiven Abbau»

Abb. 2); dadurch lösen sich Bindungen im Netzwerk des Glases, was zur Folge hat, daß die Glasstruktur «aufgeweicht» wird. So entstehen aus dem Glas zunächst harzartige, dann mit zunehmender Substitution ölartige Phasen mit isolierten Kettenmolekülen. Diese Schritte sind vergleichbar der inneren «Weichmachung» eines Kieselsäureglases durch Einbau von Metalloxyden (Trennstellentheorie nach HOFMANN, DIETZEL und ENDELL; Tafel 3).²

Der Wärmebeständigkeit der Silicone sind Grenzen gesetzt, deren Kenntnis von großer allgemeiner Bedeutung für den praktischen Gebrauch der Siliconpolymeren ist. Bei thermischer Beanspruchung drängt ein kräftiges Energiegefälle von der Si-C- nach der Si-O-Bindung hin, wie folgende Zahlen für die Einzelbindungsenergien nach PAULING zeigen:

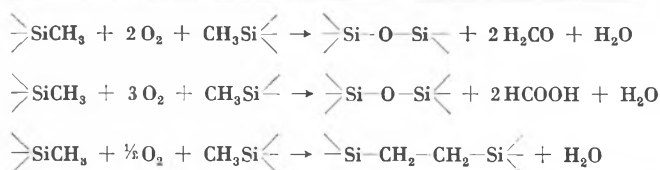
Si-C	57,6 kcal/Mol
Si-O	89,3 kcal/Mol

Dies ist auch der Grund dafür, daß Verbindungen mit Si-C-Bindungen unter dem Oxydationspotential, das an der Erdoberfläche herrscht, nicht gebildet wurden und daß in der Natur Silicium fast ausschließlich in Form silicatischer Verbindungen und von Kieselsäuremodifikationen zu finden ist.

Der Primärschritt beim oxydativen Abbau von Siliconen unter Mithilfe erhöhter Temperaturen besteht in einer Oxydation am Kohlenwasserstoffrest: beim Erhitzen von Siliconlackfilmen auf Temperaturen über 200°C wurde die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen (Tafel 4); durch oxydative Abspaltung der Kohlenwasserstoffreste werden neue Si-O-Si-(Siloxan-) Bindungen geknüpft. Partielle Oxydation an den Methylgruppen kann auch dazu führen, daß Äthylenbrücken zwischen den Si-Atomen geschlagen werden (Tafel 4).

² Eine eingehende Diskussion der strukturellen Beziehungen zwischen Silicaten und Siliconen siehe bei W. NOLL, *Naturwiss.* 1962, im Druck.

Tafel 4: Oxydationsreaktionen an der Methylgruppe



Zufolge der Resonanzstabilisierung im Benzolkern werden die Phenylgruppen von Phenylsiloxanen weniger leicht bei erhöhten Temperaturen durch Luftsauerstoff angegriffen als Methylgruppen in Methylsiloxanen.

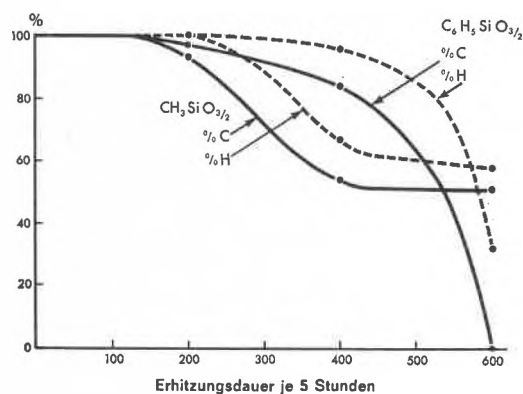


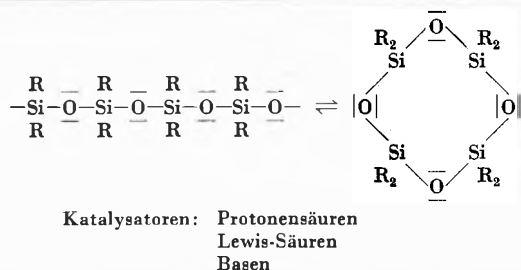
Abb. 3. Thermischer Abbau von Methyl- und Phenylsilsequioxan (A. ZAPPEL, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Dies zeigt recht eindrucksvoll Abb. 3, deren Daten in der Weise gewonnen wurden, daß man feinpulverisierte Harze der Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_n$ und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}]_n$ in Luft stets gleich lange Zeit bei verschiedenen Temperaturen erhitzte und hernach elementaranalytisch auf ihren Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff prüfte. Das Phenylsiloxan wird danach bis 400°C wesentlich langsamer durch Luftsauerstoff angegriffen als das Methyl-

siloxan; merkwürdigerweise und aus bisher noch ungeklärten Gründen kehren sich die Verhältnisse bei noch höheren Temperaturen um, in einem Temperaturbereich freilich, in dem die Widerstandsfähigkeit der Siliconprodukte ohnehin auf praktisch nicht mehr interessierende Werte abgefallen ist.

Außer der Oxydationsanfälligkeit der Kohlenwasserstoffreste sind Depolymerisationsvorgänge für die Limitierung der Wärmebeständigkeit bestimmend. Siloxanbindungen können unter der Einwirkung nucleophil oder elektrophil angreifender, basischer oder saurer Katalysatoren gespalten und neu geknüpft werden. Die solcherart eingeleitete molekulare Umgruppierung führt je nach Lage der Temperatur und Art des Katalysators entweder zur Erhöhung oder Erniedrigung des Molekulargewichtes. So werden Siloxanringe unter dem Einfluß von Basen bei relativ niedrigen Temperaturen aufgespalten und zu langkettigen Siloxanmolekülen polymerisiert; umgekehrt werden bei höheren Temperaturen mit den gleichen Katalysatoren kettenpolymere Siloxane abgebaut zu niedermolekularen Siloxanen zyklischer Struktur (Tafel 5).

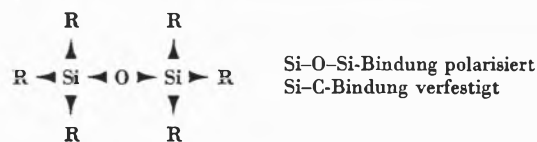
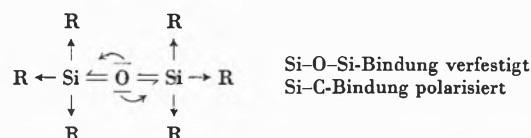
Tafel 5: Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht



Hochpolymere Siloxane, die unter Zuhilfenahme basischer Katalysatoren hergestellt und aus denen Katalysatorreste nicht vollständig eliminiert wurden, können also unter Umständen bei thermischer Beanspruchung depolymerisieren. Auch hier zeigen sich in bezug auf die Empfindlichkeit der Siloxanbindung gegenüber katalytischer Spaltung Unterschiede in Abhängigkeit von der Art der an die Siliciumatome gebundenen Kohlenwasserstoffreste: Phenylsiloxane sind erfahrungsgemäß weniger leicht umgruppierbar als Methylsiloxane. Somit heben sich Phenylpolysiloxane in bemerkenswerter Weise von den Methylpolysiloxanen ab; sie sind diesen sowohl durch ihre geringere Oxydationsanfälligkeit als auch durch größere Resistenz der Siloxanbindung gegen Umgruppierungsreaktionen überlegen. Demgegenüber ist als Nachteil der Phenylsiloxane die leichtere Spaltbarkeit der Si-C-Bindung durch Säuren zu vermerken. Diese Erfahrung und andere Gesichtspunkte haben dazu geführt, daß man in technischen Produkten häufig einen Kompromiß schließt und sowohl Phenylsiloxan- als auch Methylsiloxaneinheiten im Polymergerüst miteinander kombiniert.

Bevor wir in der Diskussion der Wärmebeständigkeit fortschreiten, mag hier noch bemerkt werden, daß die eben geschilderten Phänomene gut mit Vorstellungen in Einklang zu bringen sind, die man aus der Elektronentheorie der Bindung ableiten darf. In der Verknüpfung Si-O-Si besteht eine Resonanzbindung, an der polare, kovalente und Doppelbindungsanteile beteiligt sind. Durch Substituenten R (Kohlenwasserstoffreste) am Si-Atom werden je nachdem, ob diese, verglichen mit Sauerstoff, Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren sind, die Bindungsverhältnisse gegenüber einer nur aus Si- und O-Atomen bestehenden Struktur verändert. Durch einen Elektronendonator – ein solcher ist die Methylgruppe – werden Elektronen vom R-Substituenten zum Si gedrückt, das sie seinerseits an den elektropositiveren Partner, den Sauerstoff, weiterzugeben sucht. Die Folge ist (Tafel 6), daß die Si-C-Bindung verfestigt, die Si-O-Si-Bindung polarisiert und damit heterolytischem Angriff gegenüber empfindlicher wird.

Tafel 6: Einfluß von Substituenten

R = Elektronendonator (CH₃)R = Elektronenakzeptor (C₆H₅)

Ist umgekehrt der Substituent R ein Elektronenakzeptor – beispielsweise eine Phenylgruppe, – so entsteht ein Elektronenzug vom Silicium zur R-Gruppe hin, der sich vom Si-Atom auf den Nachbarsauerstoff fortpflanzt. Hierbei werden die einsamen Elektronenpaare des Siloxansauerstoffes in Anspruch genommen (Tafel 6). Die Folge dieser Elektronenverschiebung ist, daß die Si-O-Si-Bindung stärkere kovalente und Doppelbindungsanteile erhält und verfestigt, die Si-C-Bindung hingegen polarisiert wird. In Übereinstimmung mit der Erfahrung wirken also Methyl- und Phenylgruppen entgegengesetzt, und zwar in dem Sinne, daß bei Methylsubstitution die Si-O-Si-Bindung heterolytisch leichter gespalten wird als bei Phenylsubstitution und daß die Phenyl-Si-Bindung säureempfindlicher ist als die Methyl-Si-Bindung.

Es verbleibt nun die Frage, welche Wärmebeständigkeit Silicone überhaupt haben und wie diese zahlenmäßig zu definieren ist. Eine allgemein gültige Antwort darauf zu geben, ist unmöglich; dies erhellt aus unseren bisherigen Überlegungen über den Einfluß, den organische Substituenten oder Katalysatorspuren auf das

Wärmeverhalten der Polymeren haben. Die Wärmebeständigkeit hängt aber auch vom Vernetzungsgrad im Siloxangerüst, von Art und Menge der dem Polymeren inkorporierten Füllstoffe und anderer Zusatzkomponenten ab. So ist schon im Hinblick auf das Substrat selbst jeweils eine nähere Definition und Einengung des Aussagebereiches erforderlich.

Mindestens ebenso wichtig ist aber auch die Forderung nach genauer Definition und nach einheitlicher Gestaltung der Prüfmethodik. Die Wärmebeständigkeit ist eine komplexe Größe; um sie zu kennzeichnen, braucht man nicht nur genaue Angaben der Temperatur- und Zeitparameter, sondern auch der Art der Beanspruchung und Prüfung. Das Ergebnis der Beanspruchung kann davon abhängen, ob gleichmäßig oder intermittierend erhitzt wurde, wie groß die relative Oberfläche des Prüfkörpers war, in welcher Gasatmosphäre, bei welchem Feuchtigkeitsgrad die Alterung vorgenommen und welche Eigenschaft des Polymeren nach der thermischen Exposition getestet wurde. Zum Zwecke einer sorgfältigen und detaillierten Behandlung der Fragestellung sind Messungen der Zerreißfestigkeit oder der bleibenden Verformung von Siliconkautschukvulkanisaten in Abhängigkeit von der thermischen Beanspruchung sowie Untersuchungen darüber ausgeführt worden, wie sich eine Wärmealterung auf lacktechnisch wichtige Eigenschaften von pigmentierten Siliconharzfilmen – Vergilbungsneigung, Ribbildungstendenz und Glanzerhaltung – auswirkt. Man kann versuchen, daraus eine etwas verallgemeinernde Aussage über die Wärmebeständigkeit zu gewinnen, die im Rahmen der angewandten Methodik Gültigkeit hat. So läßt sich aus den eben genannten Arbeiten ein Diagramm ableiten, das die ungefähren Einsatzgrenzen von Siliconkautschukvulkanisaten beim Erhitzen an Luft, verglichen mit entsprechenden Werten für andere Polymere, wiedergibt (Abb. 4); so läßt sich ferner bezüglich der thermischen Leistungsfähigkeit der Siliconharze, beurteilt nach den erwähnten, technischen Kriterien, eine Kurvenschar gewinnen, aus der ersichtlich ist, wie lange Zeit bei einer bestimmten Temperatur ein Lackfilm an Luft erhitzt werden kann, ohne daß er unbrauchbar wird (Abb. 5).

Solche Untersuchungen haben auch gezeigt, daß schon im engeren Bereich der «klassischen» Silicone erhebliche Unterschiede in der Wärmebeständigkeit zutage treten. Dies gilt besonders für die Gruppe der vernetzten Siloxane, technisch gesprochen: der Siliconharze. Gute Phenyl-Methyl-Siliconharze, die relativ reich an Phenyl- und Methylgruppen sind, lassen sich im pigmentierten Lackfilm, wie Abb. 5 zeigt, über 10000 Stunden und offensichtlich weit länger auf etwa 220 bis 230°C ohne Minderung ihrer lacktechnischen Qualitäten beanspruchen. Demgegenüber ist die Wärmebeständigkeit stärker vernetzter, methylgruppenarmer Methylsiliconharze gering. Filme aus derartigen Harzen reißen meist schon nach 50- bis 100stündiger Erhitzung auf 230°C. Weiter ist bemerkenswert, daß es Kombinationsharze aus Phenyl-

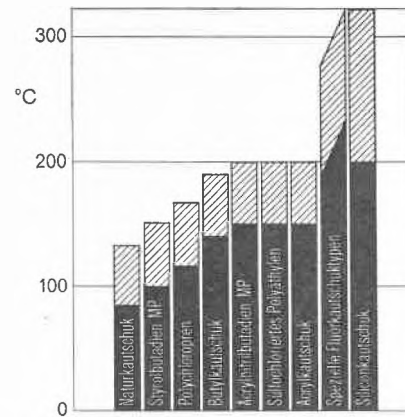


Abb. 4. Ungefähre Einsatzgrenzen von Silicongummi im Vergleich mit anderen Vulkanisaten (J. PETER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Methyl-Polysiloxanen und Polyester gibt, deren Wärmebeständigkeit weit höher als diejenige harter Methylsiliconharze ist und derjenigen reiner Phenyl-Methyl-Siliconharze sehr nahe kommt (Abb. 5). Hieraus ergeben sich zwei interessante Folgerungen: erstens, daß keineswegs die Wärmebeständigkeit der Siliconlackfilme mit abnehmendem Gehalt an Kohlenwasserstoffresten und steigendem SiO_2 -Gehalt zu wachsen braucht; zum zweiten, daß es möglich ist, Wärmebeständigkeiten in ähnlicher Höhe, wie sie gute Phenyl-Methyl-Siliconharze besitzen, auch mit organisch modifizierten Kombinationsharzen zu erreichen. In Rücksicht auf diesen Sachverhalt scheint eine Revision der in der Elektroindustrie eingeführten Wärmeklasse H, wie sie sich in den USA anzubahnen scheint, geboten; denn diese sieht bei einer oberen Einsatzgrenze von 180°C nur Reinsiliconharze vor, untersagt den Einsatz durchaus geeigneter, organisch modifizierter Siliconharztypen, läßt aber andererseits die diesen unterlegenen Reinsiliconharze vom Typ stark vernetzter Methylpolysiloxane zu. Die hohe Qualifizierung Polyester-modifizierter Phenyl-Methyl-Siliconharze geht auch daraus hervor, daß sie geringere Thermoplastizität, größere Härte bei guter Elastizität und bessere Chemikalienbeständigkeit als Reinsiliconharze besitzen.

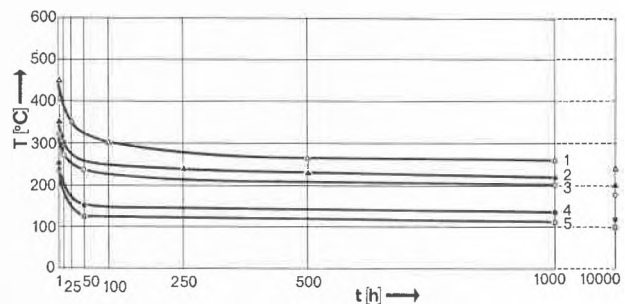


Abb. 5. Wärmebeständigkeit von Lackfilmen (W. KRAUSS, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

- 1 = reines Phenylmethylsiliconharz
- 2 = Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Siliconanteil
- 3 = Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Siliconanteil
- 4 = Alkydharz-Kombination, siliconfrei
- 5 = Epoxydharz-Kombination, siliconfrei

3

Unsere weiteren Diskussionen über die Frage, wie sich die technologisch wichtigen Eigenschaften der Siliconpolymeren aus ihrem molekularen Bau und den Bindungskräften verstehen lassen, vereinfachen sich nun ganz erheblich dadurch, daß es möglich sein wird, alle anderen, neben der Wärmebeständigkeit in Tafel 1 genannten Merkmale der Silicone einheitlich auf einige wenige Besonderheiten der Siloxanmoleküle zurückzuführen, die teils sterischer, teils bindungsmäßiger Art sind.

a) Sterische Verhältnisse

Kalottenmodelle lassen erkennen, daß Dimethylpolysiloxanketten eine freie Drehbarkeit um die Si-O-Si-Bindung besitzen. Sie ist bedingt teils durch die Größe der Si-Atome, die die Methylgruppe weit von der Ketten-

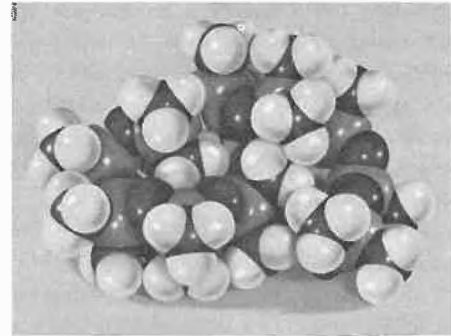


Abb. 7. Kalottenmodell einer Dimethylpolysiloxankette als Molekülknäuel

achse wegdrängen, teils durch den stumpfen Bindungswinkel Si-O-Si ($\sim 130^\circ$). Demzufolge lassen sich solche Ketten in die verschiedensten Formen bringen; sie las-

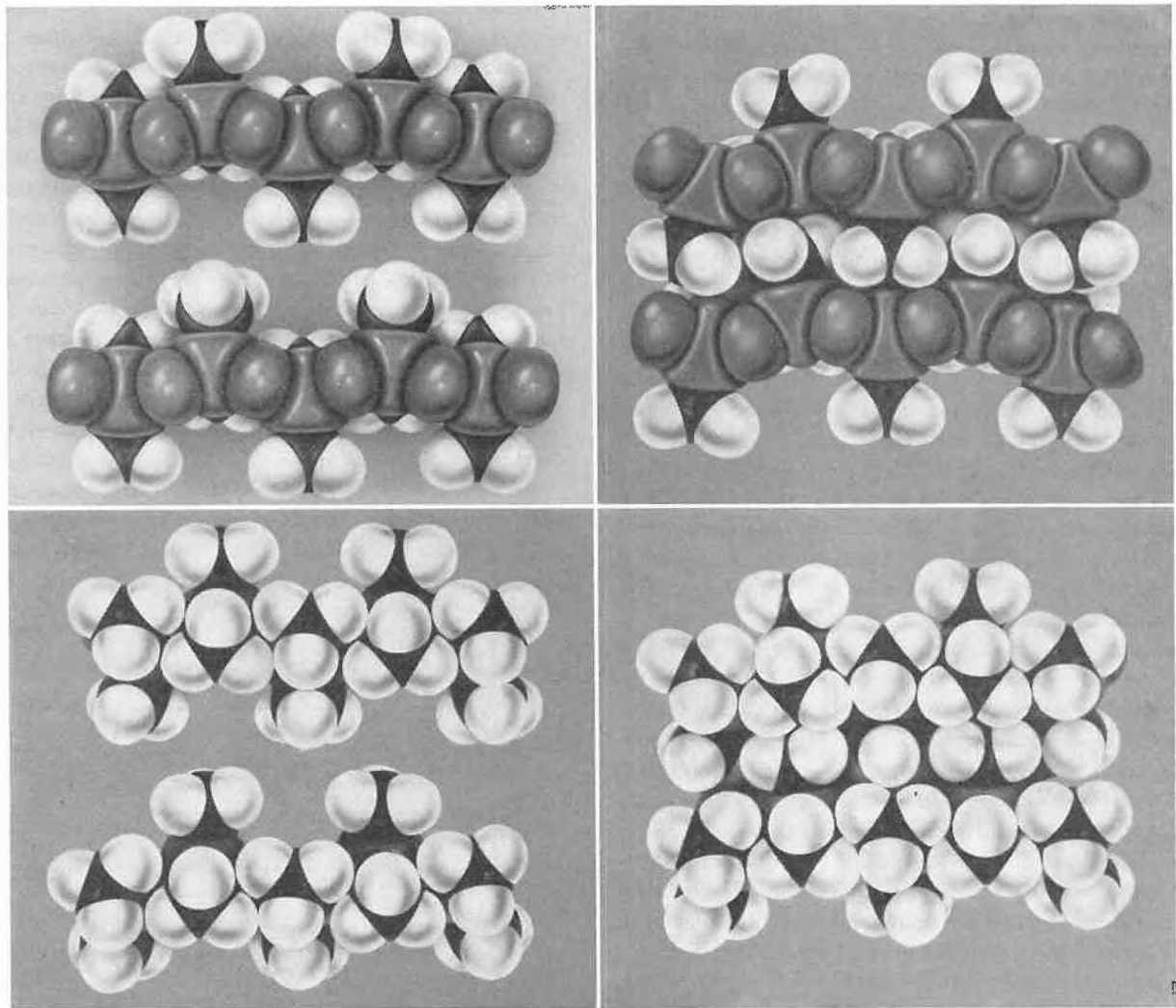


Abb. 6. Kalottenmodelle einer gestreckten Dimethylpolysiloxankette. Links oben: Aufsicht auf die Si-O-Si-Kette. Links unten: Aufsicht auf die Methylgruppen. Rechts: Die Ketten passen reißverschußartig ineinander

sen sich strecken und nehmen dabei die Gestalt einer periodisch gebauten Kette an, in der zwei $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$ -Einheiten die Periode bilden. In einer solchen Anordnung ergeben die Si-O-Si-Atome einen zickzackförmigen Verband, der nach der einen Seite frei liegt, da die Methylgruppen ihn nur halb umschließen (Abb. 6). Das Molekül

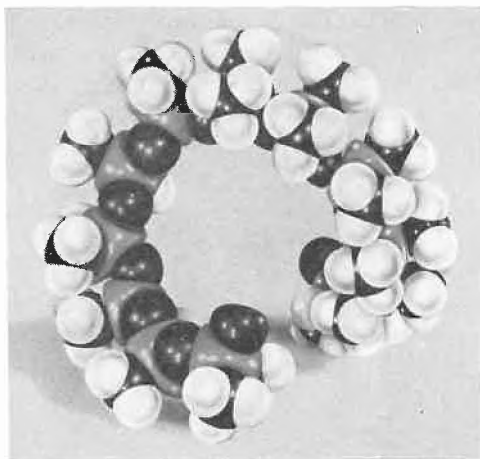


Abb. 8. Kalottenmodell einer Dimethylpolysiloxan-kette in Wendelform

läßt sich aber auch beliebig, unregelmäßig und unperiodisch verknäueln (Abb. 7) und schließlich in die Form einer Wendel legen, in der die Silicium- und Sauerstoffatome nach innen, d. h. nach der Wendelachse hin, orientiert sind, während die Methylgruppen das Ganze nach außen abdecken (Abb. 8).

b) Bindungsverhältnisse

Aus den Atomabständen ergibt sich, daß die Si-C-Bindung im wesentlichen unpolar ist – sie dürfte etwa 10% polare Bindungsanteile enthalten –, während die Si-O-Bindung durch einen nicht unerheblichen polaren Anteil neben kovalenten und Doppelbindungsanteilen gekennzeichnet ist. Dafür spricht, daß die Kernabstände Si-C nur wenig kleiner als die Summen der kovalenten Bindungsradien sind, während die Kernabstände Si-O kleiner als die Summe der Ionenradien und die Summe der Atomradien sind. Den tatsächlich gemessenen Kernabständen wird man jedoch, wie PAULING zeigte, nur angenähert unter der Annahme einer Resonanzbindung aus polaren und kovalenten Bindungsanteilen gerecht, besser dann, wenn man zusätzlich Doppelbindungsanteile in die Rechnung einführt (Tafel 7).

Tafel 7: Gemessene und berechnete Atomabstände [Å]

	<i>d</i> gemessen	Errechnet unter der Annahme einer Resonanzbindung	
		kovalent-polar	kovalent-polar-Doppelbindung
Si-O in Si-O-Si	1,60 bis 1,64	1,67	1,63
Si-C	1,88 bis 1,92	1,88	-

Eine Siloxankette ist also von Haus aus nicht ähnlich unpolar wie eine Paraffinkette. Die Polarität kommt voll zur Geltung in der gestreckten Form (Abb. 6); sie wird statistisch kompensiert im unregelmäßigen Molekülknäuel (Abb. 7). Eine vollständige «innere» Kompensation der Dipole findet in der Molekülwendel statt (Abb. 8), in der jedem + - -Dipol ein - + -Dipol gegenübersteht. Die Wendelform ist offenbar die charakteristische Molekülform in allen Phasen (Ölen, Kautschuk), die aus kettenpolymeren Dimethylsiloxanen bestehen, und es mag sein, daß ihre Häufigkeit durch die Neigung der Dipole zu innerer Kompensation bedingt ist.

Aus zahlreichen physikalischen Konstanten der Dimethylpolysiloxane – der geringen Oberflächenspannung, der niedrigen Aktivierungsenergie des viskosen Fließens, dem Siedeverhalten niedermolekularer Verbindungen – darf man schließen, daß die zwischenmolekularen Bindungskräfte ungewöhnlich schwach sind verglichen mit den Verhältnissen in Paraffinkohlenwasserstoffen gleichen Molekulargewichtes. Dieses Phänomen stellt sich im Sinne unserer Überlegungen am Molekülmodell als Ergebnis des Reichtums der Moleküle an unpolaren CH_3 -Gruppen, ihrer Beweglichkeit und damit der Möglichkeit zur Kompensation der Siloxandipole dar. Durch extrem schwache Restvalenzkräfte ist das Molekül in Wendelform gekennzeichnet, da hier die Oberfläche des Molekülfadens durch Methylgruppen restlos abgedeckt ist.

Methylpolysiloxane unterscheiden sich von Paraffinen aber auch durch ihr Spreitungsvermögen auf Oberflächen polarer flüssiger und fester Phasen sowie durch eine höchst bemerkenswerte Grenzflächenaktivität. Es dürfte außer Frage stehen, daß diese Eigenschaften durch die im Molekül enthaltene, im allgemeinen latente Polarität der Siloxanbindung bedingt sind, die an polaren Oberflächen dadurch entwickelt und zur Geltung gebracht wird, daß nunmehr das Molekülknäuel bzw. die Molekülwendel versucht, sich aufzurollen und derart auszubreiten, daß sich die Siloxandipole zur Oberfläche wenden. Dabei nimmt das Kettenmolekül Formen an, die der in Abb. 6 gezeigten nahestehen oder gleichen. Da derartige Orientierungsphänomene auf Filme molekularer Dimensionen an oder in Grenzflächen beschränkt sind, möchte ich vorschlagen, sie unter dem Begriff «*Filmpolarität*» zusammenzufassen.

Den experimentellen Beleg für die entwickelten Vorstellungen darf man in erster Linie Untersuchungen entnehmen, die sich mit dem Spreitungsverhalten an flüssigen Dimethylpolysiloxanen auf Wasseroberflächen befassen. Nach den bisher vorliegenden, zweifellos noch sehr ausbauwürdigen Untersuchungen³ ergibt sich in großen Zügen das folgende Bild (Abb. 9).

³ Eine eingehende Neubearbeitung der Spreitungsphänomene verschiedenartig substituierter Siloxane mit Hilfe verfeinerter Methodik ist seit etwa einem Jahr gemeinsam mit CHR. SUCKER und H. STEINBACH im Gang. Über erste Ergebnisse wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

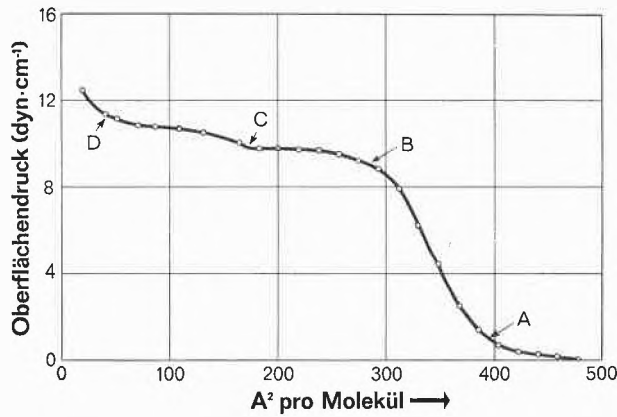


Abb. 9. Kraft-Fläche-Diagramm eines kettenpolymeren Methylpolysiloxanes $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{15}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ nach ZISMAN

Spreitet man ein α - ω -Trimethylsiloxy-dimethylpolysiloxan mit 17 Siliciumatomen in der Kette auf Wasser, so findet man, daß zunächst bei großem Flächenangebot der Flächendruck sehr klein ist; hier liegt eine quasi gasartige Verteilung der Moleküle auf der Oberfläche vor. Die Moleküle dürften dabei eine raupenartig gestreckte Form nach Art der Abb. 6 haben, derart, daß sie mit den Si-O-Si-Ketten der Wasseroberfläche aufliegen. Man kann dies daraus erschließen, daß bei Verkleinerung des Flächenangebotes im Punkt A ein Flächenbedarf je Molekül erreicht wird, der demjenigen der Raupenform entspricht. Bei weiterer Kompression steigt der Flächendruck bis Punkt B relativ stark an; dies wurde bisher als Ergebnis einer Stauchung der Ketten gedeutet, jedoch ist nach unseren Messungen eine Verzahnung der Ketten gemäß der in Abb. 6 gezeigten Art wahrscheinlicher. Vom Punkt B an beginnen die Moleküle sich nacheinander mit den Siloxandipolen von der Wasseroberfläche abzuheben und zu Wendeln einzurollen; im Punkt C sind alle Moleküle gewandelt und zur Wasseroberfläche derart orientiert, daß ihre Wendelachsen parallel der Oberfläche liegen.

Im Bereich von C bis D findet wahrscheinlich eine weitere Umorientierung statt, deren Ausdeutung aber noch nicht ganz gesichert ist.

Aus diesen Ergebnissen wird die Neigung des Moleküls, sich an einer polaren Oberfläche zu strecken und zu orientieren, andererseits bei Minderung oder Ausschluß äußerer richtender Kräfte sich zur Wendel einzurollen, deutlich. Damit ähnelt das Verhalten der Molekülkette im Prinzip demjenigen eines nur aus Silicium- und Sauerstoffatomen bestehenden polymeren Kettenanions im Silicatkrystall; die richtenden Kräfte sind hier durch die Kraftfelder der Kationen im Gitter gegeben. Der Zwang, dem der Anionen- und Kationenanteil der Struktur insofern unterliegen, als sie sich sterisch und bindungsmäßig einander anpassen müssen, hat zur Folge, daß hier nicht nur Kettenstrukturen mit Zweier-, sondern auch mit Dreier- und höheren Perioden auftreten (Abb. 10). Entfällt jedoch solcher Zwang, handelt es sich also um Strukturen, die frei von «Fremd»-Kationen sind, so ist, wie

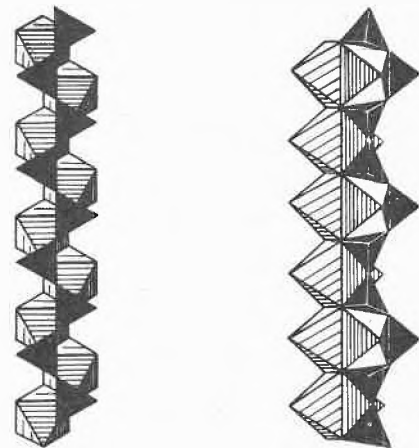
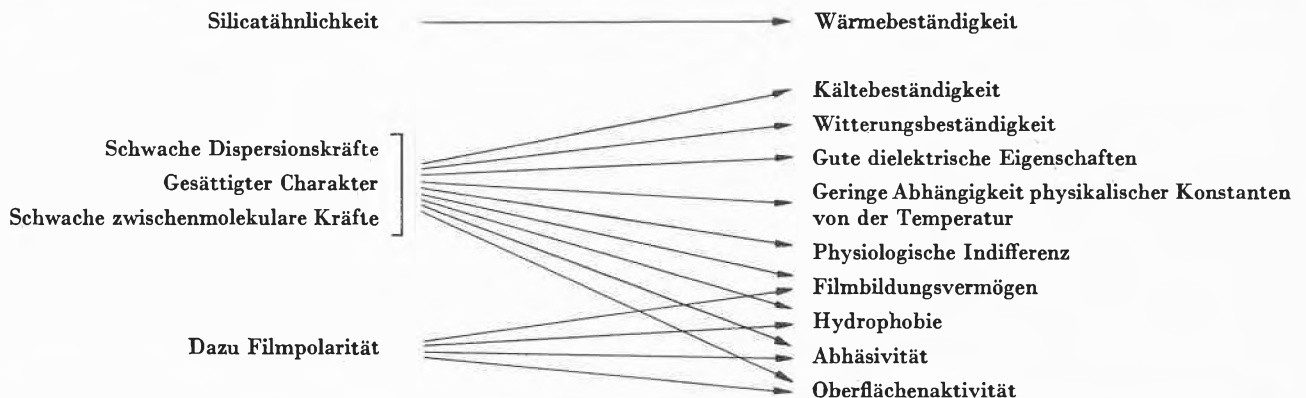


Abb. 10. Gestreckte, periodische Ketten aus SiO_4 -Tetraedern in Ketten-silicaten. Periode in Abhängigkeit vom Verband mit Metall-Sauerstoff-Oktaedern. Links: Zweier-, rechts: Dreierperiode, nach N. W. BELOV und F. LIEBAU

Tafel 8: Ableitung der technologischen Eigenschaften aus Molekularstruktur und Bindung



in den Modifikationen von Siliciumdioxid, eine wendelförmige Gestalt der Silicium-Sauerstoff-Verbindungen häufig zu finden (β -Quarz, α -Quarz, Keatit).

Auf der Basis solcher grundsätzlicher Überlegungen können wir nun versuchen, die neben der Wärmebeständigkeit in Tafel 1 genannten Siliconeigenschaften zu verstehen (Tafel 8).

So stellt sich die Kältebeständigkeit als ein unmittelbarer Ausdruck der schwachen zwischenmolekularen Bindungskräfte dar; auch bei sehr niedrigen Temperaturen ist ihnen zufolge die Neigung der Moleküle zur Assoziation und Ordnung (Kristallisation) so gering, daß bestimmte Siliconöle beispielsweise bis zu -100°C oder darunter flüssig, bestimmte Siliconkautschuktypen bis etwa -100°C elastisch bleiben. Da die zwischenmolekularen Bindungsabstände groß und die Bindungskräfte schwach sind, werden sie auch wenig durch die Temperaturlage beeinflusst; daraus erklärt sich, daß die physikalischen Eigenschaften von Siliconpolymeren, so etwa die Viskosität der Öle, der dielektrische Verlustfaktor und die Dielektrizitätskonstante von Siliconharzen und Siliconkautschuk nur wenig temperaturabhängig sind. Aus dem gesättigten Charakter des Moleküls, dem Fehlen reaktionsfähiger Gruppen, insbesondere Doppelbindungen, ergibt sich die gute Witterungsbeständigkeit; mit ähnlichen Argumenten, insbesondere dem Mangel an schwingungsfähigen polaren Gruppen, sind die guten, zum Teil ausgezeichneten dielektrischen Eigenschaften zu begründen. Auch die physiologische Indifferenz ist als Folge des gesättigten Charakters der Moleküle, der geringen Stärke der vom Molekül ausstrahlenden Restvalenzkräfte und damit einer Passivität zu verstehen, derzufolge beispielsweise *per os* aufgenommenes Siliconöl unverändert vom Körper wieder ausgeschieden wird.

Die Entwicklung der im Molekül latenten Polarität unter dem Einfluß von Oberflächenkräften ist mitverantwortlich für das Filmbildungs- und Spreitungsvermögen der Silicone. Solche Filme sind wie alle Siliconprodukte hydrophob und abhäsiv. Diese beiden Eigenschaften wiederum resultieren aus den schwachen Restvalenzkräften und werden, wie gezeigt, in extremem Maße dann evident, wenn sich orientierte Molekülschichten in dünnsten Filmen ausbilden. Wiederum ergibt sich auf Grund dieses Verhaltens ein markanter Unterschied der Silicone gegenüber Paraffinkohlenwasserstoffen: Jene wirken im Gegensatz zu diesen schon in dünnsten, wahrscheinlich schon in monomolekularen Filmen hydrophobierend oder trennend und gestatten somit, Oberflächen wasserabweisende und abhäsive Eigenschaften zu verleihen, ohne daß der Stoffcharakter des präparierten Substrates merklich verändert wird. Bemerkenswert sei an dieser Stelle noch, daß die Filmpolarität und die daraus resultierenden Eigenschaften, besonders aber auch die Haftung eines Siliconfilmes auf Oberflächen erheblich dadurch verstärkt werden können, daß man Atome oder Atomgruppen in das Molekül einbaut, die mit reaktiven Zentren in der Festkörperoberfläche umsetzbar sind, der-

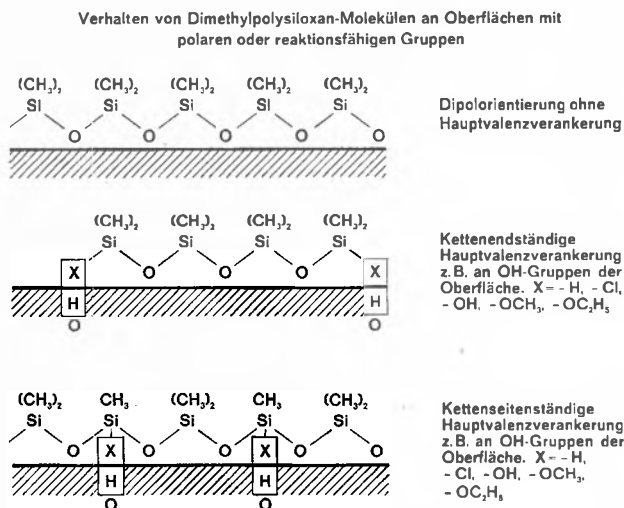


Abb. 11. Dipolorientierung und hauptvalenzmäßige Verankerung von Siloxanketten an einer Festkörperoberfläche mit reaktionsfähigen OH-Gruppen

art, daß nicht nur eine Dipol-Dipol-Verhaftung zur Oberfläche hin, sondern eine hauptvalenzmäßige Verankerung herbeigeführt wird (Abb. 11). Erfahrungsgemäß sind derartige Effekte schon erzielbar, wenn die Moleküle – kettenendständig oder kettenseitenständig – nur vereinzelt funktionelle Gruppen tragen; mit anderen Worten, es genügt, wenn das Siloxanmolekül nur an wenigen Stellen an die Oberfläche «angetupft» wird.

Einige besondere Worte mögen schließlich noch der letzten, in Tafel 1 genannten Siliconeigenschaft, ihrer Oberflächenaktivität, gewidmet werden. Methylpolysiloxane besitzen eine echte Grenzflächenaktivität, d.h. sie erniedrigen die Oberflächenspannung von Lösungsmitteln, in denen sie löslich sind (Abb. 12). Interessanter-

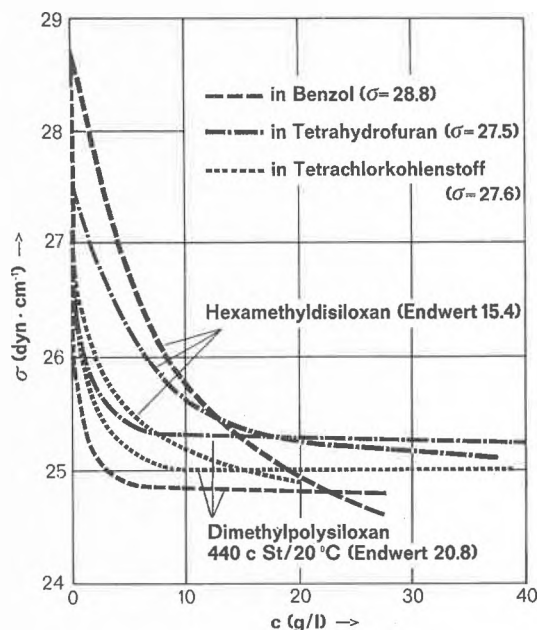


Abb. 12. Erniedrigung der Oberflächenspannung organischer Lösungsmittel durch Dimethylpolysiloxane nach K. L. WOLF

weise ist ein gleicher Effekt bei sehr kleinen Siliconkonzentrationen auch in Wasser meßbar; die Oberflächenspannung von Wasser wird durch Zugabe geringer Mengen von Dimethylpolysiloxanölen von etwa 73 auf 63 dyn · cm⁻¹ erniedrigt (Abb. 13); das bedeutet, daß Silicone in Wasser eine wenn auch sehr kleine Oberflächenlöslichkeit bei freilich unmeßbar kleiner Volumenlöslichkeit besitzen. Dementsprechend wirken Methylpolysiloxane sowohl in manchen organischen Lösungsmitteln als auch – bei sehr geringen Konzentrationen – in Wasser als *Schäumer*. Sie werden zum Entschäumer, wenn die Sättigungsgrenze für die Oberflächenlöslichkeit überschritten ist,

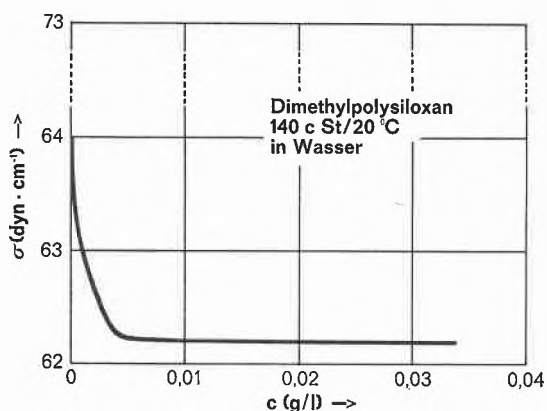


Abb. 13. Erniedrigung der Oberflächenspannung von Wasser durch Dimethylpolysiloxane (H. STEINBACH, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

was in wäßrigen Systemen schon bei minimalen Konzentrationen der Fall ist. Gerade in wäßrigen Systemen sind die Anwendungskonzentrationen von Siliconentschäumern daher im allgemeinen sehr klein. Es scheint demnach, daß die entschäumende Wirkung von Methylpolysiloxanen an die Ausbildung polymolekularer Oberflächenschichten geknüpft ist, eine Vorstellung, die mit der GIBBSschen Theorie, daß Entschäumung auf Minderung der Oberflächenelastizität der Schaumlamellen zurückführbar sei, vereinbar ist.

4

Haben wir bis jetzt versucht, die charakteristischen Eigenschaften der Silicone aus ihrem molekularen Verhalten heraus zu begründen, so bleibt nur noch zu zeigen, wie die so vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ihrerseits zwangsläufig aus diesen Eigenschaften folgen.

In einer Darstellung, die mehr andeuten als erschöpfend behandeln kann, geben die Tafeln 9 und 10 einige Zusammenhänge zwischen wichtigen technologischen Eigenschaften und Anwendungen der Silicone wieder. Man wird bemerken, daß oft oder meist nicht nur *ein* Charakteristikum, sondern eine Kombination spezieller Eigentümlichkeiten der Silicone bestimmend für die Einsatzrichtung wird. So basiert z. B. das Interesse der Elektroindustrie an Siliconisierstoffen nicht nur auf ihrer

Tafel 9: Ableitung wichtiger Anwendungsgebiete aus den technologischen Eigenschaften (1)

Wärmebeständigkeit	→ Lacke Elektroisolation Gummi (Dichtungen, Kabel) Fette (Schmiermittel) Öle (Wärmeübertragung)
Kältebeständigkeit	→ Fette (Schmiermittel) Öle (Hydraulik) Gummi (Dichtungen, Kabel)
Witterungsbeständigkeit	→ Lacke Oberflächenpflege
Gute dielektrische Eigenschaften	→ Elektroharze Gummiisolation
Geringe Abhängigkeit physikalischer Konstanten von der Temperatur	→ Schmierfette Elektroisolation Öle (Dämpfungsmedien)
Physiologische Indifferenz	→ Medizin, Lebensmittelindustrie, Hautschutz

Tafel 10: Ableitung wichtiger Anwendungsgebiete aus den technologischen Eigenschaften (2)

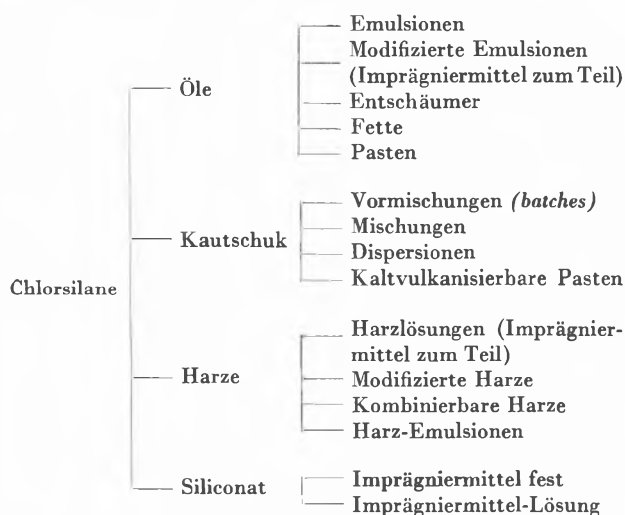
Filmbildungsvermögen	→ Oberflächenpflege Imprägnierung Hautschutz
Hydrophobie	→ Oberflächenpflege Imprägnierung Hautschutz
Abhässivität	→ Trennmittel
Oberflächenaktivität	→ Entschäumer Schaumstabilisatoren Lackverlaufmittel Ausschwimmverhütung

Wärmebeständigkeit, sondern auch darauf, daß Silicone gutes dielektrisches Verhalten besitzen, daß dieses sich nur wenig mit der Temperatur ändert sowie daß Silicone hydrophob sind. In analoger Weise gründet sich die Verwendung von Siliconharzen als Lackrohstoffe auf mehrere Besonderheiten dieser Polymeren: ihre Wärmebeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Hydrophobie und Abhässivität sowie teilweise auch die physiologische Indifferenz.

Etwas schematisierend kann man sagen, daß, insgesamt gesehen, die Anwendungstechnik der Silicone sich in zweierlei Richtung bewegt: einerseits werden sie als Werkstoffe, zum anderen als Hilfsmittel zur Oberflächenveredelung verwendet. Dabei werden die Einsatzgebiete der Siliconwerkstoffe vornehmlich durch die in Tafel 9, jene der Silicone als Oberflächenveredelungsmittel besonders durch die in Tafel 10 aufgeführten Eigenschaften bestimmt.

Es ist leicht einzusehen, daß in Rück-sicht auf die anwendungstechnische Brei-tenstreuung eine Vielzahl von Anfor-derungen gestellt wird, der nur mit entspre-chend umfangreichen Sortimenten genügt werden kann. Einigermaßen vollständige Siliconsortimente sollten heute minde-stens zwischen 120 und 150 Individuen enthalten. So stellt sich die technologische Chemie der Silicone bereits jetzt als ein weitverzweigter Stammbaum dar, der aus den Chlorsilanen als Wurzel und den Ölen, Kautschuk- und Harzprodukten sowie salzartigen Siliconaten als Stamm erwächst und sich in das ver-zweigte Geäst der vielfältig formulierten Endprodukte ausbreitet (Tafel 11).

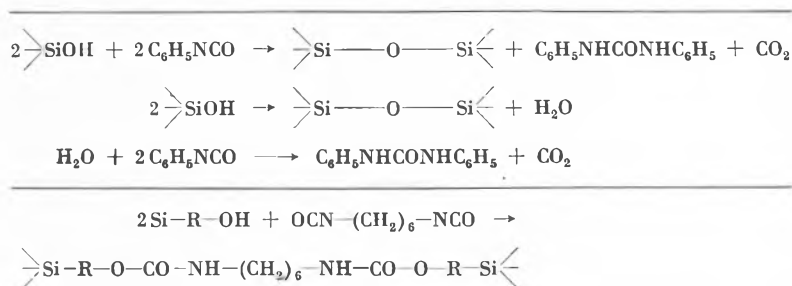
Tafel 11: Stammbaum der Siliconprodukte



5

In einem letzten Teil dieses Vortrages wollen wir uns nun noch mit jüngeren Entwicklungen befassen, die über den Rahmen des bisher behandelten klassischen Silicongebietes hinausgehen und Siloxanpolymere beinhalten, die im Sinne der organischen Chemie an den organischen Gruppen funktionell sind. Damit kommen wir zu Pro-dukten, die aus zwei Gründen lebhaftes Interesse bean-spruchen: einmal wegen der Reaktionsmöglichkeiten, die dem Molekül durch die organische Funktion verliehen werden; zum anderen wegen der Veränderungen, die die Stoffeigenschaften, verglichen mit denen klassischer Sili-conprodukte, erfahren. Die bisherige, noch nicht sehr umfangreiche Praxis hat gezeigt, daß mit der Einführung der Organofunktion ganz überraschende Effekte erzielt werden können, so daß man erwarten darf, hier reiches und ausbaufähiges Neuland für eine erweiterte Silicon-chemie zu finden. Die folgenden, abschließenden Ausführ-ungen mögen sich darauf beschränken, einiges Inter-essante anzudeuten.

Tafel 12: Unterschiedliche Reaktion der silicium- und der organofunktionellen OH-Gruppen



Zunächst wollen wir an einem Beispiel zeigen, wie un-terschiedlich die Reaktionsmöglichkeiten von Silanen und Siloxanen sein können, je nachdem, ob sie am or-ganischen Rest oder am Siliciumatom funktionell sind (Tafel 12).

Hydroxylgruppen, die an das Si-Atom geknüpft sind, reagieren mit Isocyanaten, z. B. Phenylisocyanat, unter Kondensation zu Siloxanen und Bildung von Diphenyl-harnstoff, während OH-Gruppen, die an einen aliphati-schen, seinerseits an Si gebundenen Kohlenwasserstoff-rest substituiert sind, nach Art von Alkoholen mit Iso-cyanaten zu Urethanen umgesetzt werden können. In dem Verhalten der Silanol-Gruppen wird eine Besonder-heit der Siliconchemie, nämlich die Tendenz zu inter-molekularer Kondensation, deutlich; man kann ihre Re-aktionsweise derart verstehen, daß der Primärschritt in einer Silanolkondensation besteht und daß das Isocyanat lediglich die Kondensation fördert, indem es mit dem Kondensationswasser unter Harnstoffbildung reagiert. Organofunktionelle Hydroxylgruppen erlauben dem-gegenüber, Siloxangruppen in Polyurethane einzubauen.

Wie durch solchen Einbau die Stoffeigenschaften von Polyurethanen verändert werden, demonstrieren die in Abb. 14 wiedergegebenen Prüfergebnisse. Man erkennt, daß die Alterungsbeständigkeit der siloxanmodifizierten Formkörper bei erhöhter Temperatur und hoher rela-tiver Feuchtigkeit ganz wesentlich besser als die der rein organischen Polymeren ist.

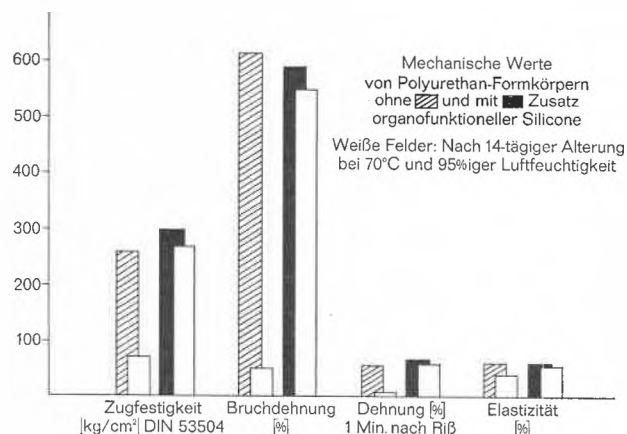


Abb. 14. Einfluß einer Siloxan-Modifizierung auf die Alterungsbestän-digkeit von Polyurethan-Formkörpern (A. REISCHL, W. SIMMLER und E. MÜLLER, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen)

Organofunktionelle Silane und Siloxane sind aber auch wertvolle Hilfsmittel geworden, um Oberflächenaffinitäten abzuwandeln. Ein größeres Anwendungsgebiet haben sie sich als Haftvermittler für die Glasfaser-Kunstharzbindung erschlossen. Hier benutzt man vorzugsweise silicium- und organofunktionelle Silane. Sie können mit der siliciumfunktionellen Gruppierung Reaktionen an der Glasoberfläche eingehen, die zu einer hauptvalenzmäßigen Bindung des Silanes an Sauerstoffatome der Oberfläche führen. Praktisch verwendet man meist Äthoxysilane, die mit OH-Gruppen der Glasoberfläche umsetzbar sind. Als organofunktionelle Gruppierung tragen für die Einbindung in ungesättigte Polyesterharze geeignete Silane meist die Vinylgruppe, für die Einbindung in Epoxyd- oder Melaminharze bestimmte Produkte einen aminosubstituierten Kohlenwasserstoffrest, z. B. die Aminopropylgruppe. Indem also das Silan spezifische Reaktivitäten nach der einen oder anderen Seite entfaltet (Abb. 15), wird es zum Mittler, der die Haftung der zunächst wenig affinen Glas- und Harzkomponenten derart verbessert, daß die Festigkeiten, insbesondere die Naßfestigkeiten von Laminaten, erheblich gesteigert werden.

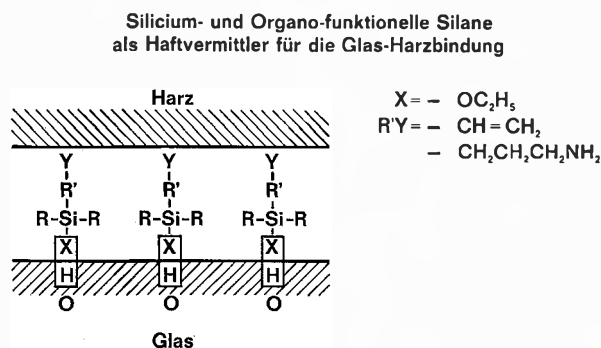
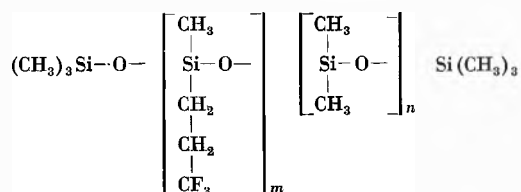


Abb. 15. Silicium- und organofunktionelle Silane als Haftvermittler für die Glas-Harz-Bindung

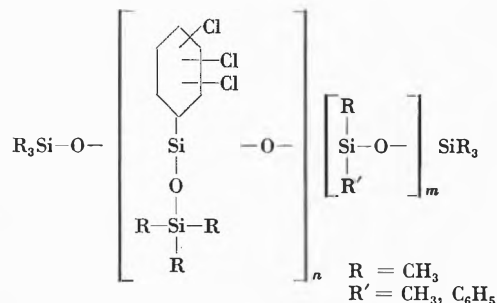
Einige weitere Beispiele mögen schließlich beleuchten, in wie interessanter Weise Stoffeigenschaften von Siloxanpolymeren durch Substitutionen am Kohlenwasserstoffrest zu beeinflussen sind. Schon seit Jahren befinden sich als Ergebnis amerikanischer Entwicklungsarbeiten Silikonkautschuktypen auf dem Markt, die neben Methylgruppen γ -Trifluorpropylgruppen enthalten:



Vulkanisate auf der Basis dieser Polymeren sind durch eine sehr bemerkenswerte, im Vergleich zum normalen Dimethylsilikonkautschuk erheblich gesteigerte Quellbe-

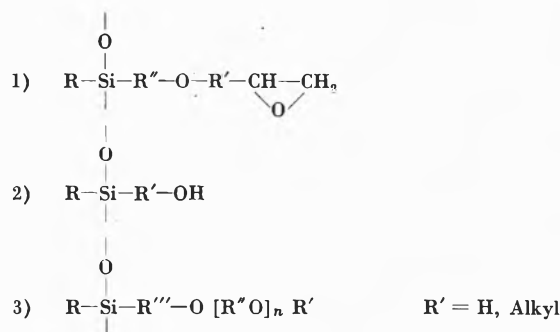
ständigkeit gegen Lösungsmittel gekennzeichnet. Durch die Fluorsubstitution sind ihnen mithin gewisse charakteristische Eigenschaften von polymeren Fluorkohlenwasserstoffen verliehen worden.

Halogensubstitutionen an aromatischen Resten haben zur Entwicklung neuer Öltypen geführt, die sich durch eine gesteigerte Schmierwirkung auszeichnen. Geeignete Produkte sind etwa wie folgt aufgebaut:



An sich bringt bereits die Einführung von Phenylresten in das Dimethylsiloxanmolekül eine gewisse Verbesserung der Schmierwirkung, die bekanntlich bei Dimethylpolysiloxanen allein – zufolge der Unpolarität des Moleküls und der geringen Stärke der Restvalenzkräfte – sehr schlecht ist. Durch Halogensubstitution am Kern werden die Schmiereigenschaften nochmals kräftig angehoben, was sich in Testen auf der Almen-Wieland-Maschine derart ausdrückt, daß das Prüflager mit Dimethylpolysiloxanölen bis etwa 50, mit Phenylmethylpolysiloxanölen bis etwa 300, mit Chlorphenyl-methylpolysiloxanölen bis etwa 800 kg/cm² belastbar ist, ehe es frißt.

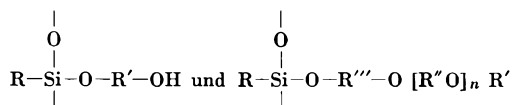
Ganz besonders interessant und zukunftssträchtig scheint aber die Möglichkeit zu sein, die grenzflächenaktiven Eigenschaften von Siloxanmolekülen durch Substitutionen am Kohlenwasserstoffrest abzuwandeln. Hier findet der experimentierende Chemiker ein weites, an Überraschungen reiches Betätigungsfeld. So kann man Methylpolysiloxane mit organofunktionellen Siloxaneinheiten des Baues:



modifizieren; man erhält je nach Substitution unter anderem wasserlösliche, in wäßriger Lösung stabile Produkte, die dank der besonderen Polarität, die nun im Molekül ruht – es führt jeweils einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil –, in Systemen, in denen sie lös-

lich sind, Grenzflächenaktivität zeigen⁴. Es konnte festgestellt werden, daß Verbindungen aus diesen Gruppen

⁴ Die Typen 2) und 3) lassen sich auch in siliciumfunktioneller Form, mit Si-O-C- statt Si-C-Bindungen als Verknüpfungsstelle zum organofunktionellen Rest herstellen:



Solche Produkte haben jedoch wegen der Hydrolyseanfälligkeit der Si-O-C-Bindung nur beschränkte Beständigkeit in wäßriger Lösung.

als Porenregulatoren in Schaumstoffen, als Entschäumer in wäßrigen Systemen, als Sensibilisatoren für das Ausflocken kolloider Dispersionen, als Schmier- und Trennmittel wirken oder die Oberflächenstruktur von Kunstharzen zu beeinflussen vermögen. Damit ist der Rahmen der Technologie der klassischen Silicone in sehr bedeutsamem Maße gesprengt und ergeben sich Aspekte, die die Chemie und Praxis der siliciumorganischen Polymeren noch vielseitiger, noch ausbaufähiger erscheinen lassen, als man zu Beginn der Siliconchemie, ja sogar bis in die letzten Jahre hinein ahnen konnte.