

## Siliconharze, Siliconöle, Siliconfette\*

Von WALTER KRAUSS

Anwendungstechnische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland)

### Summary

The higher price of the silicone products as compared with purely organic high polymers justifies their application only in those cases where they are the only possible material by virtue of one or more special properties. Their application is simplified where it is possible to process by conventional procedures. The following paper, therefore, describes by means of the example of the silicone resins, particularly the silicone coatings, the processing to insoluble end-products and discusses the most important properties along with industrial applications which can be derived from these.

The use of suitable silicone resin types and selected hardener systems—especially mixtures of lead salts and soluble zinc or titanium compounds—makes it possible to carry out the normally quite slowly progressing condensation reactions of the polysiloxanes, which lead to the required degree of cure under favourable conditions. The various cross-linking reactions are explained.

Heat resistance and water repellency, furthermore weather resistance and anti-adhesion effect are discussed as most important properties. The heat resistance as a characteristic feature of the silicone resins is discussed in detail; it is 230°C, and thus is by 100°C higher than that of the most resistant purely organic high polymers. In combination with special pigments, it is even possible to produce films which are resistant to temperatures as high as 600°C.

The hydrophobic properties which are imparted to a surface even by very thin coatings of silicone resins, have been utilized particularly in the protection of buildings. By means of measured data it is possible to show that a silicone treatment prevents any penetration of water into porous materials up to pressures of 10 to 20 cm water gauge; this has however no influence whatsoever on the water and vapour permeability.

An introductory section briefly explains the various liquid polysiloxane polymers which are already available as finished products and derives their property pattern from their constitution.

### Einleitung

Eine Beschäftigung mit den verschiedensten Siliconprodukten ist für den Wissenschaftler und Anwendungstechniker in gleicher Weise interessant. Den Wissenschaftler lockt das Auffinden neuer Reaktionen und die Entdeckung oft überraschender Parallelen zur Kohlenstoffchemie; den Anwendungstechniker reizen die besonderen Eigenschaften, neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Er darf hierbei jedoch nicht außer acht lassen, daß seine Bemühungen am raschesten zum Erfolg führen werden, wenn es ihm gelingt, die neuen Materialien nach klassischen Verfahren zu verarbeiten und zu einem Preis, der dem bekannter Materialien vergleichbar ist. Was die Verarbeitung der Siliconprodukte anbelangt, ist dies gelungen, in bezug auf den Preis jedoch trotz bedeutender Kostensenkungen in den letzten Jahren nur sehr unvollkommen. Es ist deshalb unökonomisch, Silicone einzusetzen, wo andere preisgünstigere Produkte gleich gute Ergebnisse liefern. Silicone rechtfertigen und lohnen einen Einsatz dort und nur dort, wo sie infolge einiger ihrer besonderen Eigenschaften das einzig mögliche Material sind. Deshalb gilt es, alle Zusätze und Verarbeitungsbedingungen so zu wählen, daß diese Eigenschaften auf keinen Fall geschmälert werden. Mir kommt es darauf an, diesen Punkt am Anfang meines Referates besonders herauszustellen, weil er die ganze Problemstellung für die Technologie der Silicone und insbesondere der hier ausführlicher zu besprechenden Siliconharze beleuchtet:

Als einsatzbestimmende Eigenschaften für Siliconharze kommen in erster Linie Wärmebeständigkeit und Trennwirkung, daneben in einigen Fällen Wetterbeständigkeit und Hydrophobie in Frage. Für Siliconöle sind

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

es neben ihrer Wärmebeständigkeit die meist geringe Temperaturabhängigkeit ihrer Eigenschaften, die Kompressibilität und in vielen Fällen ihre Oberflächenaktivität. Für den Anwendungstechniker liegt der wesentliche Unterschied zwischen den Siliconölen und -fetten einerseits und den Siliconharzen andererseits darin, daß er die ersteren als Fertigprodukte vorfindet, letztere aber noch weiterverarbeiten muß. Bei der Besprechung der Siliconöle können wir uns deshalb auf die Aufzählung einiger wichtiger Eigenschaften und daraus abzuleitender Einsatzgebiete beschränken, während wir bei der Behandlung der Siliconharze auch auf die Verarbeitung eingehen müssen.

### I. Siliconöle und -fette

Es bedarf noch einer Klärung des Begriffes Siliconfett: Es handelt sich hier nicht um wohldefinierte chemische Verbindungen, wie man nach der Bezeichnung wohl vermuten könnte, sondern um Siliconöle, die durch Einverleibung von Kieselsäure oder Seifen, wie Lithiumstearat, auf Fettkonsistenz gebracht wurden. Wegen des relativ geringen Schmiervermögens haben bis heute Siliconfette normale Schmierfett-Typen in ihren Schmiereigenschaften nicht erreicht. Ihr Einsatzgebiet liegt vielmehr bei Temperaturbereichen – sehr hohen oder auch sehr niedrigen –, wo normale Schmierfette versagen. Sie werden ferner verwendet als Gleitmittel, Hahnfette oder als Oberflächenschutz, z. B. bei Glas- oder Keramikhochspannungsisolatoren. Die technisch interessant gewordenen Siliconöle sind in Abb. 1 skizziert.

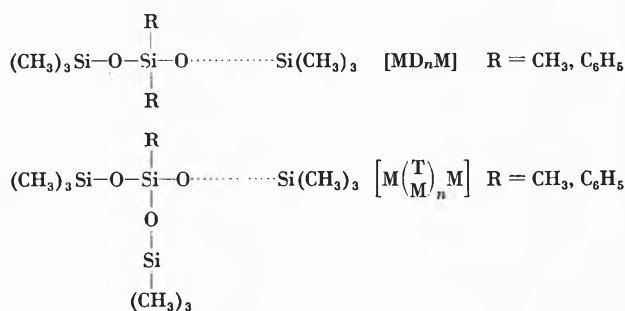


Abb. 1. Siliconölytypen

M = monofunktionell, D = difunktionell, T = trifunktionell

Hiervon zeigen die reinen Methylöle ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) die typischsten Siliconeigenschaften, da bei ihnen die Eigenschaften der Siloxanbindung am stärksten hervortreten. Ihre zwischenmolekularen Bindungskräfte sind sehr klein; als direkte Folge davon erstreckt sich der Flüssigkeitsbereich dieser Produkte von kleinsten bis zu sehr hohen Molekulargewichten. Bei diesen Produkten ist auch die geringste Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften zu finden. Sie weisen ferner eine mit etwa  $100 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}^1$  hohe Kompressibilität auf, die sie zu

idealen Hydraulikdämpfungsölen für weite Temperaturbereiche macht. Der Haupteinsatz der Methylöle dürfte jedoch ihren oberflächenaktiven Eigenschaften zu verdanken sein. Seien sie als 100prozentiges Material oder in Zusätzen von nur Bruchteilen von Prozenten verwendet, immer reichern sie sich an den Phasengrenzflächen an und prägen diesen ihre Eigenschaften auf. So dienen sie als Formtrennmittel in der Kautschuk- und Kunststoffindustrie, als Hydrophobierungsmittel in der Textil- und Lederindustrie, als Zusatz zu Polituren, als Entschäumer usw.

Wird nun ein Teil der Methylgruppen durch Phenylgruppen substituiert, steigt die Wärmebeständigkeit der Öle; dabei nehmen die zwischenmolekularen Bindungskräfte zu.

Die Eigenschaften der Öle ändern sich wesentlich, wenn man nun zur zweiten Gruppe der in Abb. 1 dargestellten Siliconölytypen übergeht, bei denen die Difunktionalität durch Kombination einer mono- und einer trifunktionellen Einheit erreicht wird. Diese Öle zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit mancher Eigenschaften, z. B. des Dampfdruckes, so daß sie als Treibmittel für Diffusionspumpen besonders geeignet sind<sup>2</sup>.

In jüngster Zeit haben nun noch organofunktionelle Siliconöle einige technische Bedeutung erlangt, weil sie neben einigen charakteristischen «Siliconeigenschaften» infolge ihres mehr oder weniger hohen Gehaltes an organofunktionellen Gruppen – in einigen Referaten dieser Tagung wurde über die Konstitution solcher Silicone ausführlich berichtet – typische Eigenschaften rein organischer Produkte aufweisen. So können diese Siliconöle sehr gut verträglich mit organischen Hochpolymeren sein oder gar wasserlöslich eingestellt werden.

### II. Siliconharze

#### 1. Zur Verfügung stehende Produkte

Die Siliconharze kommen im Gegensatz zu den Siliconölen bzw. -fetten meist in Form von löslichen Vorprodukten in den Handel und werden erst nach der Vermischung mit Zusatzstoffen, wie Füllstoffen, Pigmenten, Katalysatoren usw., zu unlöslichen Endprodukten ausgehärtet. Obwohl durch die verschiedenen Herstellungsverfahren Siliconharze mit beliebigen Organosubstitutionen am Si-Atom zugänglich sind, finden in der Praxis fast ausschließlich methyl- und phenylsubstituierte Polysiloxane Verwendung. Methylsiliconharze sind die Siliconharze mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt. Es wird daraus häufig gefolgert, daß sie auch die wärmebeständigsten sein müßten. Daß dies nicht der Fall ist, sondern daß z. B. phenylsubstituierte Polysiloxane infolge der Resonanzstabilisierung im Kern weniger oxydationsanfällig sind, wurde in einem der vorangegangenen Referate erläutert. Der geringe organische Anteil und der kleine Raumbedarf der Methylgruppe ist jedoch

<sup>1</sup> W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 293.

<sup>2</sup> W. SIMMLER und W. BÄCHLER, *Vakuumtechn.* 6 (1959) 155.

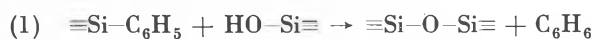
für die gute Härte und die verhältnismäßig geringe Thermoplastizität reiner Methylsiliconharze verantwortlich. Ferner verleiht die Anhäufung von unpolaren Methylgruppen dem Molekül eine extrem hohe Unverträglichkeit mit anderen Substanzen. Die Einführung der deutlich polarerer Phenylgruppen mit erhöhtem Raumbedarf bewirkt eine Steigerung der Elastizität und der Verträglichkeit mit Fremdprodukten; nachteilig macht sich eine erhöhte Thermoplastizität bemerkbar. Es ist verständlich, daß man in der Praxis die Vorteile der Phenyl- und Methylsubstitution zu kombinieren versucht und deshalb in erster Linie gemischtsubstituierte Methyl-Phenyl-Siliconharze verwendet. Harze mit anderen Organogruppen, insbesondere mit höheren aliphatischen Gruppen, haben keine technische Bedeutung erlangt. Zwar wirken höhere Alkylgruppen ähnlich wie die Phenylgruppe als innere Weichmacher, so daß zur Erzielung gleicher Elastizität um so weniger organische Gruppen erforderlich sind, je länger die Alkylgruppe ist, jedoch nimmt die Wärmebeständigkeit solcher Harze mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkylrestes sehr rasch ab. Diese Tatsache muß man sich auch bei der Verwendung von organofunktionellen Polysiloxanen immer wieder vor Augen halten; jede Einführung einer organofunktionellen Einheit bringt in den meisten Fällen eine wesentliche Verlängerung der Substituenten am Si-Atom und damit eine Verringerung der Wärmebeständigkeit mit sich. Wenn demnach ein Siliconharz in erster Linie als wärmebeständiges Material Einsatz finden soll, kann die Einverleibung organofunktioneller Gruppen zwar in verarbeitungstechnischer Hinsicht Vorteile bieten, in der Qualität aber zwangsläufig Nachteile mit sich bringen. Neben reinen Kostenfragen dürfte dies ein Hauptgrund sein, warum man sich in der Auswahl der Siliconharze von den nun schon seit Jahren bekannten und erprobten Produkten wenig entfernt hat.

Verhältnismäßig häufig werden neben den reinen Siliconharzen Mischkondensationsprodukte mit organischen Harzen verwendet. In diesen Mischkondensationsprodukten will man die günstigen Eigenschaften sowohl der Polysiloxane als auch der organischen Komponenten vereinigen. Je nach dem gewünschten Zweck werden in der Praxis Harze mit 5% Siliconanteil bis zu solchen mit mehr als 90% verwendet. Von der Seite der Siloxane her gesehen bringt die Kombination eine Verbesserung der Kondensationsbedingungen, der Härte, der Lösungsmittelbeständigkeit und eine Erniedrigung der oft störenden Thermoplastizität. Von der Seite der organischen Harze aus betrachtet liegt der Vorteil einer Kombination mit Siliconen in der Verbesserung der Wärmebeständigkeit und der Wetterfestigkeit, einer Steigerung des hydrophoben Verhaltens und der Unverträglichkeit mit anderen organischen Materialien. Im allgemeinen prägt der im Mischkondensat überwiegende Partner dem Gesamtprodukt sein Eigenschaftsbild auf. Die meist verwendeten Produkte dieser Art sind

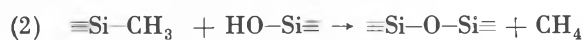
Mischkondensate aus hydroxylgruppenhaltigen Polysiloxanen mit hydroxylgruppenreichen Polyestern, Alkydharzen oder auch Epoxyharzen.

## 2. Kondensation

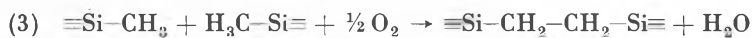
Alle technischen Siliconharze enthalten, soweit sie noch in organischen Lösungsmitteln löslich sind, kleinere Anteile an Hydroxylgruppen, die direkt an die Si-Atome gebunden sind. Für die technologische Verarbeitung des Harzes ist dies von großer Bedeutung, da sie die reaktiven Zentren darstellen, an denen sich die zur Härtung der Harze führenden Kondensationsreaktionen abspielen. Bei der Härtung von Harzen, sei es nun zur Herstellung von Preßmassen, Schichtpreßstoffen, Anstrichen oder Elektrotränklacken, ist das Bestreben natürlich, möglichst schnell zu unlöslichen Produkten mit guten technologischen Eigenschaften zu gelangen. Im Gegensatz zur spontanen unter intermolekularer Wasserabspaltung verlaufenden Kondensation der niedermolekularen Silanole handelt es sich hierbei um eine erzwungene Kondensation, die der Zufuhr von Energie oder der Anwesenheit von Katalysatoren bedarf. Die Reaktionsfähigkeit der Silanolgruppe ist besonders stark von sterischen Faktoren abhängig, so daß die Kondensation mit zunehmendem Aushärtungsgrad immer langsamer verläuft, bis die Abspaltung der letzten OH-Gruppe durch eine reine Wasserabspaltung überhaupt nicht mehr möglich ist; denn infolge des immer starrer werdenden Netzwerkes wird ein Zweierstoß zwischen zwei OH-Gruppen immer unwahrscheinlicher. In diesem Stadium tritt eine zweite zur Vernetzung führende, allerdings sehr langsam verlaufende Reaktion zwischen Hydroxylgruppen und benachbarten Organogruppen auf, die folgendermaßen geschrieben werden kann:



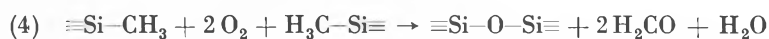
bzw.



Deutlich wird dies auch durch die Bilder 2 a und 2 b, in denen die Reaktionsmöglichkeiten der  $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppe bei verschiedenem Kondensationsgrad des Harzmoleküles angedeutet sind. Ist der Abb. 2 b zuzuordnende Kondensationsgrad erreicht, findet eine Wasserabspaltung nicht mehr statt, die Reaktion (1) bzw. (2) ist jetzt die vorherrschende. In einem späteren, hier nicht mehr gezeichneten Stadium können dann noch Vernetzungen durch oxydative Verknüpfung benachbarter Organogruppen (3) stattfinden.



oder bei stärkerem Sauerstoffangebot auch



und



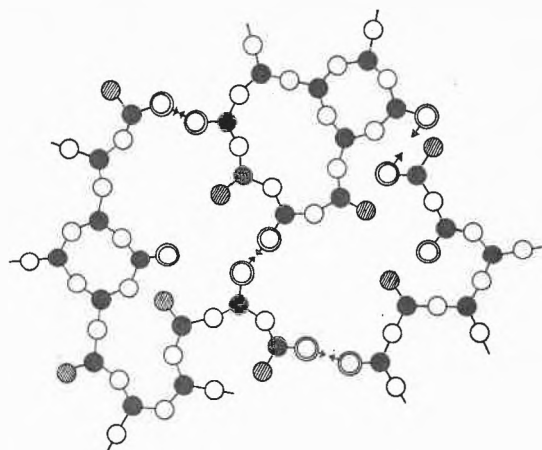


Abb. 2a

Struktur eines Siliconharzmoleküls im noch löslichen Zustand

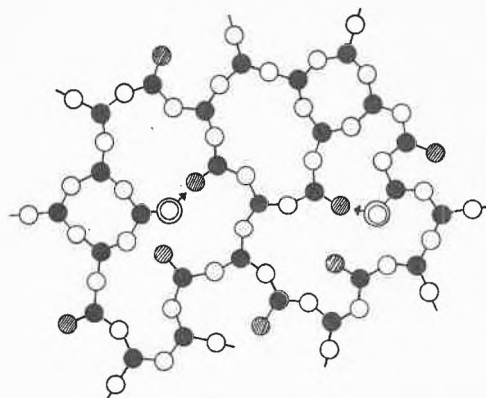
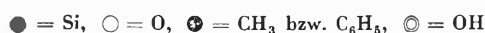


Abb. 2b

Struktur eines Siliconharzes nach Beendigung der Kondensation durch Wasserabspaltung



Von den hier beschriebenen Vernetzungsreaktionen läßt nur die Wasserabspaltung aus zwei benachbarten OH-Gruppen das Verhältnis R/Si im Harzmolekül unverändert.

Alle anderen bringen eine Elimination von Organogruppen mit sich und bewirken so eine immer weitergehende Annäherung des Harzes an die SiO<sub>2</sub>-Struktur. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß von einem gewissen Stadium an die weitere Erhärtung eines Siliconharzes gleichbedeutend mit einer Versprödung ist. Ein genau definiertes Endprodukt der Kondensation läßt sich so nicht festlegen. Der phänomenologische Endpunkt, der sich je nach dem vorgesehenen Verwendungszweck durch Unlöslichwerden des Harzes oder durch Erreichung bestimmter Festigkeiten anzeigt, stimmt nun keineswegs überein mit dem Verschwinden der OH-Gruppen. Messungen an verschiedenen Siliconharztypen zeigten<sup>3</sup>, daß bereits ein für viele Zwecke ausreichender Härtezustand erreicht wird, wenn ein Viertel der OH-Gruppen in Reaktion gebracht ist. Abb. 3 gibt diese Befunde für drei verschiedene Harztypen wieder, die sich durch ihren OH-Gehalt sehr stark unterscheiden. Als Kri-

terium für die Härtung wurde hierbei die Klebfreiheit durch Aufpressen von Filterpapierscheiben unter genau festgelegten Bedingungen gemessen.

Härtungszeiten von 10 Stunden, wie sie in der letzten Tabelle angegeben sind, erschweren natürlich eine praktische Verwendung außerordentlich, so daß man bemüht sein muß, durch weitere Temperaturerhöhung oder durch Katalysatorzusätze eine Verkürzung dieser Zeiten zu erreichen. Eine Erhöhung der Temperatur über 250 °C verbietet sich wegen der sonst einsetzenden Aboxydation der Organogruppen. Es sind jedoch sehr viele kondensationsfördernde Zusätze gefunden worden<sup>4</sup>, die es heute gestatten, auch sehr schwer härtbare hochelastische Siliconharze innerhalb kurzer Zeiten auszuhärten. Ihrer Wirkungsweise nach sind solche Substanzen nur zum Teil Katalysatoren; zum Teil wirken sie auch einfach dehydratisierend, oder aber sie reagieren mit Hilfe eigener funktioneller Gruppen mit den Silanolgruppen und bauen sich so in die Siloxanketten ein. Einer der bekanntesten Kondensationsbeschleuniger dieser Art ist Tetrabutyltitanat. Es führt sehr rasch zu unlöslichen Produkten, weil es vier reaktionsfähige Silanolgruppen miteinander

Harztyp	Härtungszeit bei 230 °C in Minuten	Mittleres Molgewicht	% OH vor der Härtung etwa	OH-Gruppen pro Molekül vor der Härtung	Durch Härtung abkondensierte OH-Gruppen pro Molekül
A sehr hart, spröde	20	1250	4	3	1
B noch hart und relativ spröde	90	1250	1	0,7	0,2
C hochelastisch, weich	600	1500	0,5	0,4	0,1

Abb. 3. Härtungszeiten und OH-Verlust bei Siliconharzen

<sup>3</sup> W. NOLL, K. DAMM und W. KRAUSS, *Farbe u. Lack* 65 (1959) 20.

<sup>4</sup> Eine Patentübersicht findet man in *Farbe u. Lack* 62 (1956) 374.

verknüpft und so die Netzstruktur des Harzes verdichtet<sup>5</sup>. Deutlich sieht man dies bei der Messung der Thermoplastizität von Siliconharzen, einer Eigenschaft, deren Beseitigung für die Brauchbarkeit von Siliconharzlacken eminent wichtig ist; denn ein bei Normaltemperatur harter Lack, z. B. für elektrische Heizgeräte, der beim Erhitzen auf Gebrauchstemperaturen weich oder gar klebrig wird, ist nicht brauchbar. Abb. 4 zeigt diesen günstigen Einfluß von Tetrabutyltitanat.

Siliconharztyp	Zusatz an Tetrabutyltitanat	Oberflächenhärte* bei 20°C	Oberflächenhärte* bei 180°C
Weiches Methylphenyl-Siliconharz	—	B	6 B
	5%	B	3 B
	10%	HB	2 B
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Silicon	—	H-2 H	2 B
	5%	2 H	B
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Silicon	—	2 H	HB
	5%	3 H	H
	10%	3 H-4 H	H-2 H

\* Gemessen nach der Bleistifhärteskala: sehr weich 6 B → B, H → 6 H sehr hart

Abb. 4. Der Einfluß von Tetrabutyltitanat auf die Thermoplastizität von Siliconharzen

Überraschenderweise ergeben Orthokieselsäureester einen gleichartigen Effekt nicht, so daß neben dieser rein vernetzenden Wirkung des Tetrabutyltitanates doch noch ein irgendwie spezifischer Effekt diskutiert werden muß.

Als dehydratisierend wirkende Agenzien lassen sich Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bortrifluorid, Isocyanate und andere auffassen. Aus verständlichen Gründen sind der Verwendung solcher Materialien in der Praxis jedoch enge Grenzen gesetzt. Katalytisch auf die Abspaltung der OH-Gruppen vom Si-Atom schließlich wirken Säuren wie HCl, HBr oder Basen, von denen die Amine eine größere praktische Anwendung gefunden haben.

Besonders in der Lackindustrie werden daneben Schwermetallsalze als Katalysatoren eingesetzt. Da sie meist auch als Sauerstoffüberträger wirken können, katalysieren sie nicht nur die Silanolkondensation, sondern auch die Aboxydation organischer Gruppen, was zu zusätzlichen Vernetzungsstellen und damit Versprödungen führt. Fast alle Schwermetallverbindungen haben daher die unangenehme Eigenschaft, daß sie die Wärmebeständigkeit der mit ihnen ausgehärteten Siliconharzfilme ungünstig beeinflussen. Die wirksamsten Katalysatoren zeigen diesen Effekt am stärksten. So sind z. B. mit Bleiverbindungen ausgehärtete Siliconharzfilme schon nach wenigen Tagen Alterung bei 200 bis 250°C vollkommen versprödet, während katalysatorfreie Filme mehrere Monate bei diesen Temperaturen beansprucht werden können, ohne daß irgendwelche Filmschäden auftreten.

<sup>5</sup> W. NOLL, a. a. O., S. 305.

Ihrer Wirksamkeit nach lassen sich die Metallkatalysatoren in eine Gruppe der stark wirkenden Beschleuniger mit den Metallen Pb, Sn, Zr, Ca, Al und in eine Gruppe der schwach härtenden mit Mn, Fe, Co, Zn, Ti einordnen. Die Wirkung dieser Katalysatoren ist stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu. Dennoch können besonders einige aus der Gruppe der stark wirkenden Beschleuniger auch schon bei Normaltemperatur eine Polymerisation beschleunigen. Sehr überraschend war nun die Beobachtung<sup>6</sup>, daß man durch Kombination je eines Metallkatalysators aus der Gruppe der schwach- und der starkwirkenden Beschleuniger Ansätze mit guter Haltbarkeit, kurzer Trockenzeit und Siliconharzfilme mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit erhält. Abb. 5 zeigt diesen Einfluß auf die Viskosität einer Siliconharzlösung.

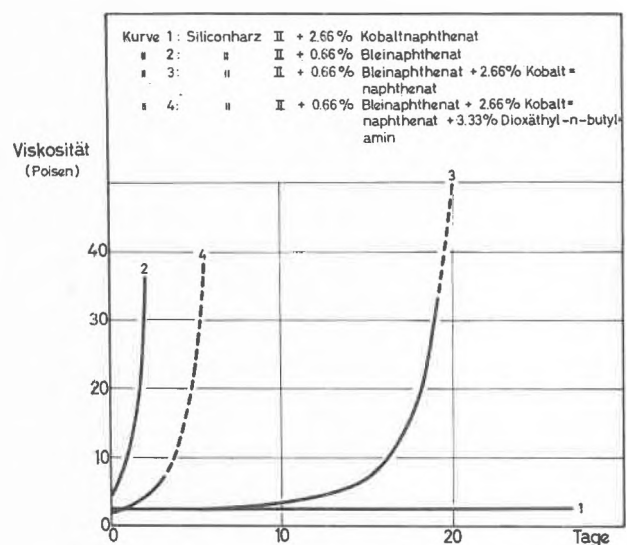


Abb. 5. Der Einfluß von Katalysatoren auf die Viskosität von Siliconharzlösungen in Abhängigkeit von der Zeit

Eine Erklärung für diese wechselseitige Beeinflussung verschiedener Katalysatoren läßt sich bisher noch nicht geben. Sie wird auch außerordentlich schwer zu finden sein, da die Herstellungsart und der Aufbau des Siliconharzes einen zusätzlichen, wesentlichen Einfluß ausüben.

Der Härtungsvorgang ist von der Verarbeitung der Siliconharze her betrachtet der wichtigste Schritt. Bei seiner Beherrschung ist es einfach, die außerdem notwendigen Manipulationen, wie Verdünnen der Harze mit Lösungsmitteln, Vermischen mit Füllstoffen und Pigmenten usw., auszuführen. Bei Kenntnis der verschiedenen, auf die Härtung katalytisch wirkenden Substanzen lassen sich leicht geeignete Pigmente und Füllstoffe finden und die Verarbeitung erschwerende vermeiden. Durch die vielen Arbeiten über den Härtungsmechanismus und die Wirksamkeit von Katalysatoren ist es möglich geworden, Silicone nach bekannten Verfahren ohne wesentliche Zeitverluste zu verarbeiten, wie es einleitend

<sup>6</sup> W. KRAUSS und R. KUBENS, *Disch. Farben-Z.* 10 (1956) 1.

gefordert wurde. Im Sinne der dort gegebenen Fragestellung ist nun noch zu klären, ob von ausgehärteten Siliconharzen auch wirklich überlegene, einen Einsatz rechtfertigende Eigenschaften erwartet und Einsatzgebiete, die solche Eigenschaften fordern, angegeben werden können.

### 3. Wärmebeständigkeit

Ausgehärtete Siliconharze findet man als Anstrichmaterialien meist in Verbindung mit Pigmenten und Füllstoffen, als Elektroisoliermaterialien, als Siliconharz-Preßmassen, -Schichtpreßstoffe und -Schaumstoffe. Da in Deutschland die letztgenannten noch nicht sehr verbreitet sind, möchte ich mich bei der Beschreibung des Eigenschaftsbildes in erster Linie den Siliconharzfilmen, also den auf einer Unterlage ausgehärteten Siliconharzschichten, zuwenden. Im Prinzip gelten die herauszustellenden Eigenschaften auch für Preßmassen usw., doch werden hierbei meist andere Meßmethoden verwandt, so daß direkte Vergleiche nicht oder nur schwer möglich sind. In einem anderen Referat dieser Tagung wurde bereits ein anschauliches Bild charakteristischer Eigenschaften der Silicone entworfen. Hier sollen nun noch die Wärmebeständigkeit, Wetterbeständigkeit, Hydrophobie und Trennwirkung eingehender betrachtet werden.

Eine Aussage über die Wärmebeständigkeit der Siliconharze oder gar Vergleiche mit rein organischen Harzen sind in allgemeiner Form nicht möglich, da sie durch zu viele Parameter beeinflusst werden können. Zumindest erfordert eine Beständigkeitsangabe neben der Angabe einer Temperatur eine Zeitangabe, während der die besagte Temperatur eingewirkt hat. Darüber hinaus spielen Umwelteinflüsse, wie Zusammensetzung der umgebenden Luft, mechanische Beanspruchungen während des Alterns und viele andere Faktoren eine Rolle, so daß es äußerst schwierig ist, die von verschiedenen Autoren gemessenen Beständigkeitseigenschaften zu vergleichen. Die Wärmebeständigkeit ist ferner, wie ja anfangs bei der Besprechung der Organosubstituenten schon erwähnt wurde, nicht für alle Siliconharze gleich groß. Darüber hinaus haben der Vernetzungsgrad und insbesondere das Verhältnis von di- und trifunktionellen Gruppen einen bedeutenden Einfluß. Theoretisch ist dies leicht einzusehen; denn das Endprodukt jeder Temperaturalterung von Siliconharzfilmen ist Kieselsäureglas, und je näher ein Siliconharz dieser Struktur ist, desto eher wird es diese erreichen.

Hochvernetzte, wenig elastische Siliconharze enthalten mehr Siloxanbindungen als weniger vernetzte, werden also den Endzustand eher erreichen, also weniger wärmebeständig sein.

Welche Wärmebeständigkeit nun mit guten Siliconharzen im Vergleich zu organischen Bindemitteln erzielt werden kann, zeigen die Abbildungen 6 bis 8. Als Kriterium für die Beurteilung der Beständigkeit dienen Elastizität (Abb. 6), Vergilbungsneigung (Abb. 7) und Glanzhaltung (Abb. 8).

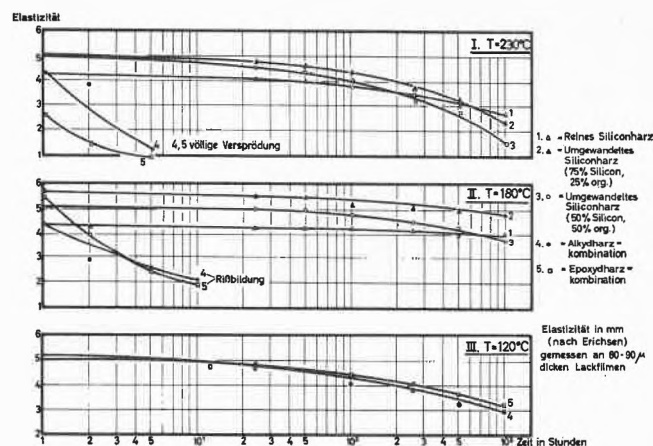


Abb. 6. Elastizität von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit



Abb. 7. Vergilbungsneigung von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

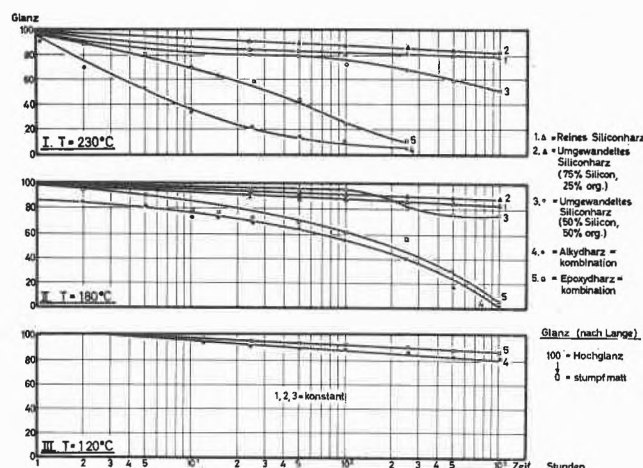


Abb. 8. Glanzhaltung von Lackfilmen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Von den hier betrachteten Eigenschaften gilt besonders die Vergilbungsbeständigkeit in der Lackindustrie häufig als sehr empfindliches Kriterium für die Wärmebeständigkeit eines Lackes. Daß dies für Siliconharze si-

cher nicht gilt, zeigt deutlich Abb. 7. Aber auch wenn man bedenkt, daß als Oxydationsprodukte der Methylsiliconharze z. B. Wasser, Formaldehyd und eventuell Ameisensäure auftreten, die sicher keine Vergilbung verursachen können, ist es verständlich, daß weißpigmentierte Siliconharzfilme nach mehrstündiger Alterung bei 400 °C zwar vollkommen versprödet sind, aber ihren Weißton noch nicht verändert haben.

In Abb. 9 ist der Versuch gemacht, die Aussagen der Abbildungen 6 bis 8 zusammenzufassen. Die Abbildung gibt ein anschauliches Bild von der Leistungsfähigkeit von Siliconharzen im Vergleich zu organischen Harzen.

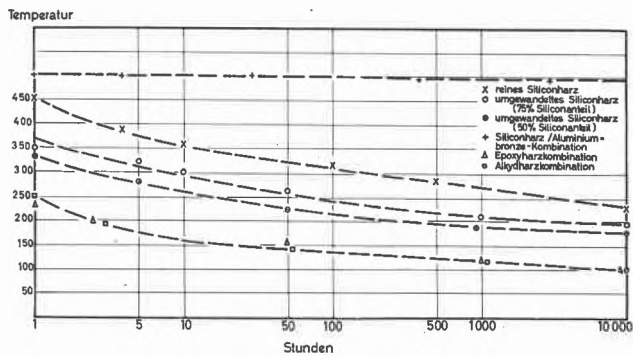


Abb. 9. Wärmebeständigkeit verschiedener Anstriche

Neben Katalysatoren können Pigmente einen entscheidenden Einfluß auf die Wärmebeständigkeit von Siliconharzen haben. Besonders Zinkstaub, Aluminium und einige Eisenoxide ergeben in bestimmten Kombinationen mit Siliconharzen Filme, die bei 500 oder gar 600 °C ihre Eigenschaften über 10000 Stunden nicht verändern. Es wäre irreführend, hieraus zu schließen, daß Siliconharze in solchen Kombinationen eine Dauerwärmebeständigkeit von 500 °C hätten; alle bekannten Siliconharze werden bei der genannten thermischen Beanspruchung zerstört und zu Kieselsäure abgebaut. Anscheinend geht aber die Kieselsäure mit oberflächlichen Oxydhäuten der Metallpulver Reaktionen ein, so daß ein verhältnismäßig gut zusammenhängender, die Unterlage korrosionshemmend abdeckender Schutzfilm erzeugt wird. Diesem Befund trägt die in Abb. 9 waagrecht verlaufende oberste Kurve Rechnung. Bei Elektroisolerlacken werden als Kriterien für die Wärmebeständigkeit elektrische Werte, wie z. B. die Dielektrizitätskonstante und der spezifische Widerstand, herangezogen. Daß auch bei diesen Messungen die Siliconharze beachtliche Vorteile erkennen lassen, zeigen die beiden Bilder 10 und 11.

Schließlich seien noch zum Vergleich einige dem amerikanischen Schrifttum<sup>7</sup> entnommene Werte über die Beständigkeitseigenschaften von Schichtpreßstoffen in Bild 12 angegeben. Hierbei wird eine «kritische thermische Instabilitätstemperatur» definiert, die etwa besagt, daß bei Überschreitung dieser Temperatur um

<sup>7</sup> L. E. SIEFERT und E. M. SCHOENBORN, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 496.

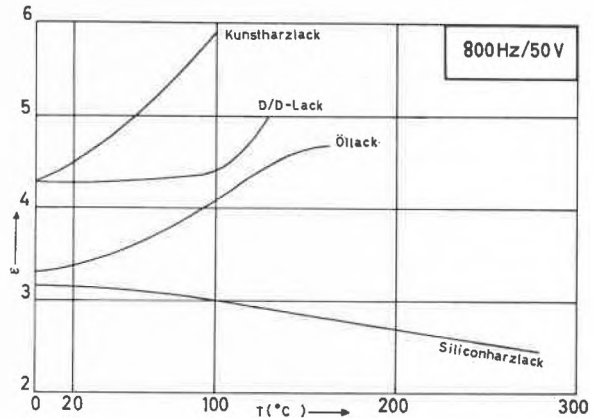


Abb. 10. Dielektrizitätskonstante von Elektroisolerlacken

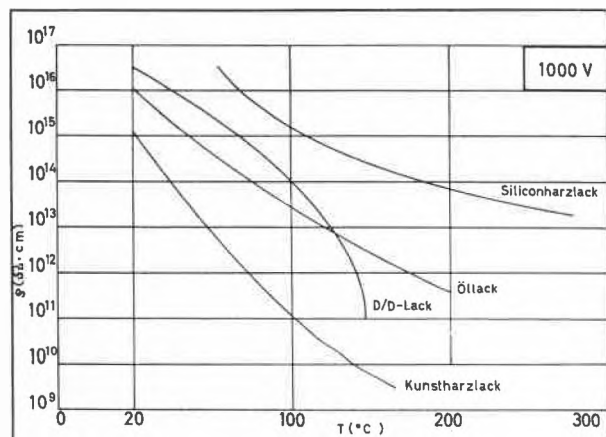


Abb. 11. Spezifischer Widerstand verschiedener Elektroisolerlacke

25 °C der Gewichtsverlust der Preßmasse nicht mehr als etwa 5 % betragen darf.

Im Zusammenhang mit der Wärmebeständigkeit von Siliconharzen taucht häufig die Frage auf, ob es nicht durch einfaches Mischen von im Prinzip leicht herstell-

Material	Harzgehalt	CTIT(°C)	
Papier/Phenolharz	50%	160	
Baumwollgewebe/ Phenolharz	50%	145	$\frac{W(t+25) - W_t}{B} \cdot 100 \leq C$ , worin $t =$ CTIT in °C
Glasfaser/Melaminharz	40%	240	$W_t =$ Gewichtsverlust in % bei $t$ °C
Glasfaser/Phenolharz (Niederdrucklaminat)	28%	210	$W(t+25) =$ Gewichtsverlust bei $(t+25)$ °C
Glasfaser/Siliconharz	52%	350	$B =$ Bindemittelgehalt der Preßmasse
Glasfaser/Siliconharz	40%	355	$C =$ willkürlich gewählte Konstante, meist $C = 4$

Abb. 12. Temperaturbeständigkeit von Schichtpreßstoffen

baren, verträglichen Siliconharzen mit den üblichen organischen Bindemitteln möglich ist, den preisgünstigen, rein organischen Harzen die Wärmebeständigkeit der Siliconharze mitzuteilen. Leider geht dies in den meisten Fällen nicht. Bemerkenswerte Fortschritte sind nur bei Cokondensationen von Siliconharzvorstufen mit ausgewählten Polyestern, z. B. Terephthalsäurepolyestern, gemacht worden.

#### 4. Wetterbeständigkeit

Die Wetterbeständigkeit spielt nur bei reinen Siliconharzlacken eine unter Umständen einsatzbestimmende Rolle. Nachdem langjährige Erfahrungen durch Bewitterungsversuche gesammelt werden konnten, läßt sich heute mit einiger Bestimmtheit sagen, daß die Wetterbeständigkeit von Siliconharzlacken von keinem organischen Bindemittel auch nur annähernd erreicht wird. Siliconharze sind auch bei starker Einwirkung von UV-Strahlen vergilbungsbeständig, so daß der Farbton derartiger Lacke bei Verwendung lichtechter Pigmente sich über Jahre hinaus nicht ändert. Im Gegensatz zur Beeinflussung der Wärmefestigkeit durch Zusätze organischer Bindemittel wird die Wetterbeständigkeit von Mischharzen nicht im gleichen Maße verringert, wie ihr Gehalt an organischem Bindemittel steigt<sup>8</sup>. Man hat sogar festgestellt, daß Zusätze von nur etwa 10% bestimmter Siliconharztypen die Witterungsbeständigkeit von Alkydharzen wesentlich zu steigern vermögen.

In Abb. 13 sind die Ergebnisse einer Bewitterungsreihe, die ein Jahr in Miami (USA) ausgelegt war, zusammengestellt.

Bindemittel	Eigenschaften nach einjähriger Bewitterung		
	Glanz	Vergilbung	Kreidung
Reines Siliconharz	0	0	0
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 75% Silicon	0,1	0,1	0
Silicon-Polyester-Kombinationsharz mit 50% Silicon	0,3	0,3	0
Organisches Bindemittel A	2,5	2,5	2,5
Organisches Bindemittel B	2,5	2,5	2,5
Organisches Bindemittel C	2,0	1,5	2,0
Organisches Bindemittel D	1,5	1,5	0,5
	0 = Hochglanz → → 4 = vollkommen matt	0 = rein weiß → → 4 = braun	0 = keine Kreidung → 4 = sehr stark kreidend

Abb. 13. Wetterbeständigkeit verschiedener Bindemittel

#### 5. Hydrophobie

Die theoretischen Zusammenhänge zwischen der Hydrophobie der Silicone und ihrer Konstitution wurden in einem der vorangegangenen Referate ausführlich erörtert. Hier soll deshalb nur die Hydrophobie, soweit sie die Siliconharze betrifft, behandelt werden. Man sollte annehmen, daß durch eine steigende Vernetzung, also bei einem Übergang vom Siliconöl zum Siliconharz, durch

die Abnahme der Organogruppen als Hydrophobieträger auch die Hydrophobie zurückgeht. Praktisch sind aber die Unterschiede so gering, daß auch Siliconharze ausgezeichnete Hydrophobierungsmittel darstellen. Sie haben gegenüber Siliconölen sogar den Vorteil, daß sie infolge ihres größeren Gehaltes an Siloxanbindungen besonders auf silicatischen Unterlagen, wie sie die verschiedensten Baustoffe darstellen, eine vorzügliche Haftfestigkeit aufweisen, die ein Einbrennen oder Altern bei erhöhter Temperatur unnötig macht. Diese Eigenschaft war ausschlaggebend für den erfolgreichen Einsatz der Siliconharze als Bautenschutzmittel. Ein solches Einsatzgebiet erscheint nach den anfangs gemachten Ausführungen befremdlich, da doch immer wieder die Notwendigkeit betont wurde, Siliconharze durch Temperatureinwirkung zu vernetzen. Es ist jedoch zu bedenken, daß die auf Baustoffen erzeugten Siliconfilme extrem dünn sind, ja sogar sein müssen, um die charakteristischen Eigenschaften des Baumaterials nicht zu verändern, sondern nur eine zusätzliche Hydrophobie zu verleihen.

Bei Siliconharzen erfüllen bereits monomolekulare oder wenige Moleküle starke Schichten ihren Zweck, die natürlich die mechanischen Eigenschaften des Untergrundes noch nicht verändern. Die Technologie der Siliconbautenschutzmittel ist demnach denkbar einfach. Ein geeignet verdünntes Methylsiliconharz wird auf den zu hydrophobierenden Untergrund aufgetragen und entfaltet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels seine hydrophobe Wirkung. Die im Harz noch vorhandenen Silanolgruppen kondensieren im Laufe der Zeit unter Bil-

dung neuer Siloxanbindungen, so daß sich der Harzfilm dauernd weiter verfestigt. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln beim Aufbringen des Siliconharzes kann vermieden werden, wenn das Harz erst quasi auf dem zu hydrophobierenden Untergrund erzeugt wird. Das ist möglich, wenn man von Alkalimethylsiliconaten ausgeht, die durch Einwirkung der Luftkohlendensäure schnell hydrolysieren und zu Siliconharzen vernetzen. Schematisch wird dieser Vorgang im nächsten Bild wiedergegeben:

<sup>8</sup> H. KRESS und H. A. HOPPENS, *Paintindia* 2 (1952) Heft 9. S. 35.



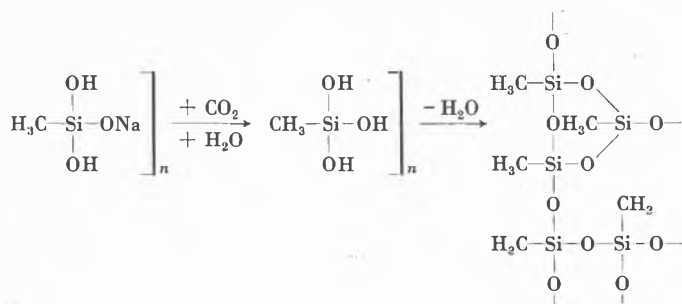


Abb. 14. Bildung von Polysiloxanen aus Natriummethylsiliconat

Beide Verfahren haben bestimmte Vor- und Nachteile, doch würde eine eingehende Besprechung hier zu weit führen<sup>9</sup>. Festgehalten werden muß aber, daß durch den extrem dünnen Siliconfilm, der infolge seiner hohen Spreitungstendenz tief in die Kapillaren des imprägnierten Baumaterials eindringt und die Kapillarwandungen belegt, der Porenquerschnitt nicht verändert wird. Diese Tatsache bedeutet, daß 1. die Atmungsaktivität des Baumaterials nicht negativ beeinflusst wird, und daß 2. der Hydrophobie gewisse Grenzen gesetzt sind durch den Druck des auftreffenden Wassers.

Die Steighöhe  $H$  in einer Kapillare errechnet sich nach folgender Formel:

$$H = \frac{2\sigma}{d \cdot r} \cdot \cos \vartheta,$$

worin bedeutet:  $H$  = Steighöhe,  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung,  
 $d$  = Dichte,  
 $r$  = Radius der Kapillare,  
 $\vartheta$  = Randwinkel der Benetzung.

Hiernach wird  $H$  negativ, wenn der Benetzungswinkel größer als  $90^\circ$ , also der Untergrund hydrophob ist. Eine starke Hydrophobie bedeutet eine negative Steighöhe, die man einer das Eindringen von Wasser verhindernden Kraft gleichsetzen könnte. Wenn nun der Radius der Kapillare sehr groß ist, die Kapillare also zum Riß oder Spalt wird, wird diese Kraft sehr klein, die Hydrophobierung also wirkungslos. Wegen der unterschiedlichen Größe der Kapillaren in Baustoffen ist die erforderliche Höhe dieses Gegendruckes einer rechnerischen Erfassung nur schwer zugänglich, so daß man auf Modellvorstellungen und -versuche angewiesen ist. Recht gut sind diese Verhältnisse in Abb. 15 zu erkennen, wo die Wasseraufnahme siliconimprägnierter Ziegelsteine in Abhängigkeit von Zeit und Wasserdruck aufgetragen wurde.

Genauso, wie das Eindringen von Wasser in die Kapillaren durch eine Siliconisierung verhindert wird, unterbleibt auch das Austreten von Wasser aus siliconisierten Materialien. Es muß immer wieder betont werden, daß diese Betrachtungen nur für flüssiges Wasser gelten, Wasserdampf kann – das ist ja gerade der charakteri-

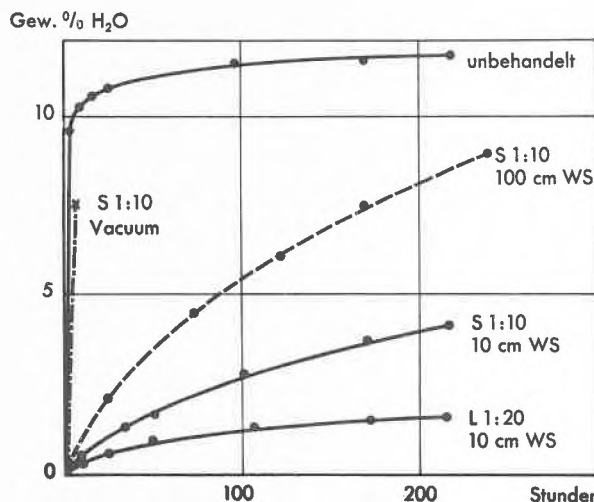


Abb. 15. Wasseraufnahme von Ziegelsteinen bei verschiedenen Wasserdrücken (10 cm Wassersäule, 100 cm Wassersäule, Vakuum entsprechend etwa 10 m Wassersäule)

$L$  = in Lösungsmittel gelöstes Material (Verdünnung wie angegeben)  
 $S$  = wasserlösliches Material (Verdünnung wie angegeben)

stische Vorteil einer hydrophoben Belegung im Gegensatz zu einer Beschichtung – ungehindert die Kapillaren passieren. Als wesentliche vorteilhafte Folgeerscheinungen einer Siliconhydrophobierung ergeben sich hieraus: ungehinderte Atmungsfähigkeit, Abgabe von Bau- und Wohnfeuchtigkeit über die Dampfphase, Verhinderung von Ausblühungen, erhöhte Frostbeständigkeit von Baumaterialien und Staub- und Schmutzabweisung.

#### 6. Antihafwirkung und Unverträglichkeit

In engem Zusammenhang mit der Hydrophobie der Silicone steht ihre Trennwirkung gegenüber klebenden Materialien, wie z. B. organischen Hochpolymeren, Klebstoffen, Lebensmitteln usw. Der Grund für dieses Verhalten ist wieder der nach außen hin völlig unpolare Aufbau des Siliconmoleküls und das damit verbundene Fehlen jeglicher Affinität zu artfremden Substanzen.

Neben den für solche Zwecke verwendeten Siliconölen setzen sich neuerdings immer stärker die Siliconharze durch, da sie nach einer entsprechenden Aushärtung nicht mehr auf das entformte Material übergehen und so eine spätere Bearbeitung durch Verkleben oder Lackieren nicht erschweren. Außerdem ist auch ihre Haltbarkeit größer. Als Anwendungen sind hier besonders zu nennen: Lackierung von Bratpfannen, Kuchen- und Brotformen, Lawinengleitbahnen, Vulkanisierformen, Formen für den Metallgenguß (sogenanntes Croning-Verfahren), Beschichtung von Farbstofftrockenblechen u. ä.

#### Schlußbemerkung

Ein erschöpfendes Referat über die Technologie der Siliconharze würde weit über die mir zur Verfügung stehende Zeit hinausgehen. Ich war deshalb gezwungen, einen Kompromiß zu schließen zwischen Vollständigkeit einerseits und Ausführlichkeit andererseits. Ich habe dies

<sup>9</sup> Eine ausführliche Darstellung findet man bei L. HAVENITH, *Baugewerbe* 1961, Hefte 20 und 22.

versucht, indem ich in einem ersten Teil bewußt nur wenige Punkte, wie Auswahl der Harze und Härtung, deren Kenntnis meiner Ansicht nach von ausschlaggebender Wichtigkeit für die erfolgreiche Verwendung der Siliconharze ist, herausgegriffen und in einem zweiten Abschnitt dann versucht habe, einige einsatzbestimmende Eigenschaften zu besprechen. Zur Erläuterung wurden dem dann noch einige Colorbilder von charakteristischen Einsatzgebieten der Siliconharze angefügt, auf deren Wiedergabe hier aber verzichtet werden soll. Ich bin von dem

Gedanken ausgegangen, daß es gelungen ist, die Siliconharze nach klassischen Verfahren zu verarbeiten, daß aber der Preis gebietet, die Materialien in erster Linie da einzusetzen, wo sie infolge ihrer besonderen Eigenschaften das einzig mögliche Material sind. Ich glaube, daß die wenigen beschriebenen Eigenschaften gezeigt haben, daß die sich anbietenden Einsatzmöglichkeiten sehr groß sind, so daß wir mit großer Berechtigung eine weitere steile Aufwärtsentwicklung der technischen Siliconchemie erwarten können.